

Ocena rozprawy doktorskiej Pani magister Olgi Laury Stolarskiej pt.:**„Mieszaniny soli organicznych – analiza termiczna,
charakterystyka i zastosowania”****wykonanej pod kierunkiem dr. hab. inż. Marcina Śmigłaka**

Recenzowana praca dotyczy ustalenia zależności pomiędzy strukturą związków o budowie jonowej a właściwościami fazowymi i termofizycznymi ich mieszanin dwuskładnikowych. Przedmiotem pracy są dwuskładnikowe mieszaniny soli organicznych, wśród których można wyróżnić ciecze jonowe, z kationami imidazoliowymi z podstawnikami zawierającymi od jednego do osiemnastu atomów węgla, pirolidyniowymi z podstawnikami zawierającymi od jednego do czterech atomów węgla oraz *N*-etylopirydyniowym i *N*-butylopirydyniowym oraz anionami chlorkowym, bromkowym, tetrafluoroboranowym, heksafluorofosforanowym, azotanowym(V) oraz bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym. W szczególności Doktorantka skupiła się na wyznaczeniu i analizie diagramów fazowych ciało stałe - ciecz oraz wyznaczeniu przedziału temperatury w którym mieszaniny eutektyczne są ciekłe pod ciśnieniem atmosferycznym. Uzyskane wyniki stały się punktem wyjścia do badań o charakterze aplikacyjnym obejmujących opracowanie składu jakościowego i ilościowego mieszanin o optymalnych właściwościach pod kątem ich zastosowania do rozpuszczania celulozy oraz elektrolitów w barwnikowych ogniwach słonecznych. Jako ekstrahent celulozy zaproponowana została mieszanina chlorków z kationami alkiloimidazoliowymi oraz mieszanina chlorku i octanu z kationem 1-etylo-3-metyloimidazoliowym dodatkowo zmodyfikowana dimetylosulfotlenkiem. Jako elektrolity zaproponowane zostały układy dwu- i trójskładnikowe składające się z soli organicznych z anionem jodkowym oraz cieczy jonowych z anionem cyjanodifluoro(trifluorometylo)boranowym.

Praca ma zatem walor zarówno poznawczy, obejmujący badania podstawowe, jak i użyteczny.

Formalna ocena rozprawy

Rozprawa doktorska mgr Olgi Stolarskiej liczy 259 stron i jest podzielona na osiem części (Wstęp, Przegląd literatury, Cel i zakres pracy, Metodyka pracy, Prezentacja wyników, Podsumowanie i wnioski oraz Wykaz osiągnięć naukowych i Literatura). Bibliografia liczy 366 pozycji. Praca zawiera również podziękowania, spis treści, spis ilustracji oraz spis tabel. W pracy zamieszczono także streszczenie w języku polskim i angielskim.

Doktorantka jest współautorką sześciu prac opublikowanych w bardzo dobrych czasopismach z listy filadelfijskiej. Pięć z nich dotyczy zagadnień, będących przedmiotem rozprawy doktorskiej. Doktorantka jest również współautorką trzech patentów. Wygłosiła dziewięć referatów na konferencjach krajowych, jest współautorką dwudziestu dwóch posterów. Doktorantka brała udział w czterech projektach badawczych oraz odbyła cztery staże, w tym dwa zagraniczne. Co warto podkreślić, badania będące przedmiotem pracy doktorskiej finansowane były przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektów Sonata oraz Etiuda oraz przez Unię Europejską za pośrednictwem Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój ze środków projektu INNChem. Ponadto część badań Doktorantka wykonała w ramach zagranicznych staży na Wydziale Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu w Santiago de Compostela (program Cost) oraz w Laboratorium Fotoniki i Interfejsów na Wydziale Nauk Podstawowych Politechniki Federalnej w Lozannie (grant Etiuda).

Dorobek naukowy mgr Olgi Stolarskiej jest imponujący.

Merytoryczna ocena pracy

Pracę rozpoczyna wstęp, który zawiera kontekst badań ze szczególnym uwzględnieniem właściwości cieczy jonowych oraz rysu historycznego dotyczącego badań nad cieczami jonowymi. Rozdział ten kończy krótkie przedstawienie przedmiotu badań, zarysu pracy oraz celu pracy. W części drugiej, dotyczącej przeglądu literatury, Doktorantka opisała właściwości soli organicznych i cieczy jonowych oraz metody klasyfikacji cieczy jonowych. Omówiła również metody syntezy związków o budowie jonowej. W tym podrozdziale sporo uwagi poświęciła ważnemu zagadnieniu dotyczącemu oczyszczania tego typu związków. Wyraźnie widać, że

Doktorantka dobrze czuje się w obszarze syntezy i zagadnień z nią związanych. Następnie w zwięzły sposób omówiła zastosowania cieczy jonowych. Kolejny podrozdział Doktorantka poświęciła wybranym właściwościom fizycznym soli organicznych. Podała definicje oraz metody pomiaru przewodnictwa jonowego i wielkości z nim związanych, lepkości, gęstości oraz napięcia powierzchniowego. Kontynuacją tych zagadnień jest kolejny podrozdział dotyczący właściwości termicznych soli organicznych, w którym Doktorantka omówiła przemiany fazowe I rodzaju, wybrane przemiany fazowe II rodzaju, związane z tematem rozprawy, oraz metody ich wyznaczania, ze szczególnym uwzględnieniem skaningowej kalorymetrii różnicowej. Doktorantka poruszyła również zagadnienia dotyczące wpływu budowy jonów na właściwości fizyczne soli. Drugi rozdział Doktorantka poświęciła mieszaninom soli organicznych. Przedstawiła formalizm dotyczący właściwości termodynamicznych układów idealnych i rzeczywistych. Przedstawiła klasyfikację układów na podstawie przemian fazowych ciało stałe - ciecz. Wyprowadziła równanie Schrödera-van Laara opisujące właściwości fazowe układów, których składniki charakteryzuje całkowita niemieszalność w fazie stałej. Dla układów z całkowitą mieszalnością w fazie stałej i ciekłej podała zależności opisujące odpowiednio krzywą likwidus i solidus przy założeniu doskonałego zachowania fazy ciekłej i stałej. Przedstawiła stan wiedzy na temat właściwości fazowych dwuskładnikowych mieszanin cieczy jonowych oraz dwu- i trójskładnikowych mieszanin soli wykorzystywanych w syntezie cieczy jonowych. Rozdział trzeci Doktorantka poświęciła problemowi rozpuszczalności celulozy i wykorzystaniu do tego celu cieczy jonowych. Jest to szczególnie istotne w przetwarzaniu biomasy lignocelulozowej. W czwartym rozdziale Doktorantka opisała zasadę działania barwnikowych ogniwo słonecznych w kontekście wykorzystania cieczy jonowych lub ich mieszanin jako elektrolitów. W części trzeciej Doktorantka sformułowała hipotezę badawczą oraz szczegółowe cele pracy. Doktorantka postawiła sobie dwa główne cele. Pierwszy ma charakter poznawczy i dotyczy zbadania wpływu budowy soli organicznych na właściwości fazowe oraz termofizyczne ich mieszanin dwuskładnikowych. Drugi cel ma charakter użytkowy i dotyczy zastosowania mieszanin soli organicznych jako efektywnych ekstrahentów celulozy oraz jako stabilnych termicznie i elektrochemicznie, niepalnych, nielotnych o optymalnej lepkości elektrolitów w barwnikowych ogniwach słonecznych. Cel pracy został sformułowany bardzo konkretnie i bardzo trafnie. Doktorantka bardzo elegancko przedstawiła

istotę badań naukowych, które obejmują badania podstawowe, dające wiedzę o istocie zjawisk, która to wiedza następnie jest wykorzystywana w ściśle określonych aplikacjach. Kolejna część rozprawy została poświęcona metodyce pracy. Doktorantka przedstawiła charakterystykę związków wykorzystywanych w badaniach. Spośród trzydziestu związków sześć z nich Doktorantka zsyntezowała i oczyściła. W części tej omówiła również metody badawcze wykorzystywane w pracy, obejmujące skaningową kalorymetrię różnicową łącznie ze szczegółowym opisem przygotowania próbek do badań równowag fazowych, analizę termograwimetryczną, spektroskopię NMR, chromatografię jonową, pomiar gęstości i lepkości. Przedstawiła także metodykę badań aplikacyjnych obejmujących rozpuszczanie i regenerację celulozy, charakterystykę celulozy, przygotowanie i charakterystykę barwnikowego ogniwa słonecznego z charakterystyką barwników oraz stosowanych autorskich elektrolitów na bazie anionu cyjanodifluoro(trifluorometylo)boranowego. Najobszerniejszą część pracy stanowi prezentacja wyników. Pani mgr Olga Stolarska zbadła osiem mieszanin dwuskładnikowych soli organicznych o wspólnym kationie, dziewięć mieszanin o wspólnym anionie oraz trzy mieszaniny dwuskładnikowe czterojonowe. Dla wszystkich układów doktorantka wyznaczyła diagramy fazowe opisujące równowagi ciało stałe - ciecz w warunkach izobarycznych. Oszacowała składy mieszanin eutektycznych oraz ich temperatury topnienia. Zauważyła, że układy składające się z tego samego kationu i większego od halogenkowego przynajmniej jednego anionu są eutektykami. Zatem uzyskała pożądane obniżenie temperatury topnienia. Wykazała, że pozostałe układy zawierające wspólny kation oraz aniony chlorkowy i bromkowy charakteryzuje całkowita mieszalność zarówno w fazie ciekłej jak i stałej. Z kolei układy składające się z tego samego anionu niezależnie od jego wielkości i kationów nieznacznie różniących się budową to znaczy nie więcej niż o cztery atomy węgla w podstawniku alkilowym są eutektykami, przy czym największe obniżenie temperatury zaobserwowała dla układów najmniej różniących się budową kationu. Natomiast układy składające się z tych samych anionów, niezależnie od ich wielkości i kationów znacznie różniących się długością łańcucha podstawnika alkilowego, nawet o szesnaście atomów węgla, charakteryzuje całkowita mieszalność zarówno w fazie ciekłej jak i stałej. Doktorantka w dalszej części pracy opisała odpowiednio linie likwidus oraz likwidus i solidus korzystając z prostych modeli zakładających idealne zachowanie mieszanin ciekłych oraz odpowiednio całkowitą

niemieszalność w fazie stałej jak i całkowitą mieszalność w fazie stałej, przyjmując w tym przypadku opis termodynamiczny równowag ciało stałe - ciecz taki jak ciecz - para. Doktorantka przedstawiła również wyniki obliczeń modelowych z wykorzystaniem modelu MQMQA (ang. Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation) dla mieszanin czterojonowych. Otrzymane mieszaniny eutektyczne Doktorantka poddała kolejnym badaniom obejmującym ich stabilność termiczną oraz gęstość, napięcie powierzchniowe i lepkość. Doktorantka określiła zakres temperatury w jakim otrzymane mieszaniny eutektyczne są ciekłe pod ciśnieniem atmosferycznym definiowany jako różnica pomiędzy temperaturą rozkładu a temperaturą topnienia. W kilku przypadkach zakres ten był szerszy dla mieszaniny eutektycznej niż obu czystych jej składników, co jest korzystne pod kątem aplikacji. Korzystając z doświadczalnych gęstości Doktorantka policzyła nadmiarową objętość molową wybranych mieszanin eutektycznych, otrzymując zarówno dodatnie jak i ujemne odchylenia od doskonałości. W drugiej części swojej pracy badawczej Doktorantka, bazując na zdobytych doświadczeniach, zaprojektowała mieszaniny soli organicznych pod kątem ich zastosowania jako ekstrahentów celulozy z biomasy oraz elektrolitów w barwnikowych ogniwach słonecznych. Do rozpuszczania celulozy doktorantka zastosowała dwie mieszaniny. Pierwsza, składająca się z chlorku 1-etylo-3-metyloimidazoliowego oraz chlorku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego, została wybrana spośród zbadanych wcześniej układów o najlepszych parametrach do tego typu zastosowań. Drugi układ został zaprojektowany na potrzeby rozpuszczania celulozy i składał się z chlorku 1-etylo-3-metyloimidazoliowego oraz octanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego. Dla tego układu Doktorantka wyznaczyła diagram fazowy oraz oszacowała skład mieszaniny, charakteryzującej się wyłącznie temperaturą zeszklenia, dla której wyznaczyła lepkość w funkcji temperatury. Następnie określiła rozpuszczalność celulozy w otrzymanych mieszaninach oraz przedyskutowała mechanizm rozpuszczania celulozy posiłkując się obserwacjami obrazów mikroskopowych próbek w jasnym polu widzenia oraz w świetle spolaryzowanym. Doktorantka otrzymała bardzo dobre wyniki w szczególności z wykorzystaniem mieszaniny zawierającej octan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy. Rozpuszczalność celulozy Doktorantka zwiększyła poprzez dodatek dimetylosulfotlenku do układu chlorek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy + octan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, który obniżył lepkość mieszaniny. Wyekstrahowaną celulozę Doktorantka odzyskiwała stosując wodę jako

antyrozpuszczalnik, a proces ten kontrolowała analizując widma FT-IR. Zastosowanie spektroskopii FT-IR, rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej oraz mikroskopii optycznej pozwoliło na określenie struktury celulozy odzyskanej po procesie ekstrakcji. Doktorantka wykazała, że po ekstrakcji struktura krystaliczna odzyskanej celulozy uległa zmianie z celulozy typu I na celulozę typu II. Doktorantka porównała także stabilność termiczną oraz stopień polimeryzacji celulozy przed i po procesie rozpuszczania. Wykazała, że rozpad termiczny celulozy po rozpuszczaniu rozpoczyna się w niższej temperaturze jednak całkowity jej rozkład następuje w temperaturze wyższej niż celulozy przed rozpuszczaniem. Wykazała również, że stopień polimeryzacji celulozy po rozpuszczaniu jest mniejszy, co jest istotne w dalszym jej przetwarzaniu. W ostatniej części pracy Doktorantka zaprojektowała dwu- i trójskładnikowe mieszaniny o właściwościach korzystnych z punktu widzenia zastosowania jako elektrolity w barwnikowych ogniwach fotowoltaicznych. Mieszaniny składały się z soli jodkowych oraz cieczy jonowych z anionem cyjanodifluoro(trifluorometylo)boranowym zsyntezowanych przez Doktorantkę. Zaproponowane przez Doktorantkę, nowe, po raz pierwszy stosowane w barwnikowych ogniwach słonecznych związki były hydrofobowe, stabilne elektrochemicznie o optymalnej temperaturze topnienia i lepkości. W sumie Doktorantka przetestowała osiem nowych układów, które zastosowała w ogniwach barwnikowych, dla których przeprowadziła charakterystykę prądowo-napięciową, obejmującą napięcie obwodu otwartego, gęstość prądu zwarcia i współczynnik wypełnienia. Doktorantka wytworzone nowe ogniwa poddała testom przyspieszonego starzenia. Doktorantka wykazała, że barwnikowe ogniwa słoneczne z elektrolitami zawierającymi związki z anionem cyjanodifluoro(trifluorometylo)boranowym są stabilne i bardzo wydajne.

Zatem Doktorantka przeprowadziła systematyczne badania równowag fazowych ciało stałe - ciecz i właściwości termofizycznych, o charakterze poznawczym, których wyniki pozwoliły na zoptymalizowanie warunków ekstrakcji celulozy oraz skomponowanie efektywnych elektrolitów w barwnikowych ogniwach słonecznych w postaci mieszanin soli organicznych.

Za najważniejsze osiągnięcia pracy uważam:

- Otrzymanie mieszaniny bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-metylo-3-tetradecyloimidazoliowego z bis(trifluorometylosulfonylo)imidkiem 1-heksadecylo-3-metyloimidazoliowym, ciekłej i stabilnej termicznie w szerokim zakresie temperatury wynoszącym 375 °C, szerszym niż dla obu czystych składników.
- Skomponowanie mieszaniny eutektycznej dwóch soli organicznych o wspólnym 1-butylo-1-metylopirolidyniowym kationie oraz anionie chlorkowym i tetrafluoroboranowym, którą charakteryzuje obniżenie temperatury o 108 °C w stosunku do czystego chlorku.
- Skomponowanie mieszaniny eutektycznej dwóch soli organicznych o czterech różnych jonach, składającej się z tetrafluoroboranu 1-butylo-1-metylopirolidyniowego oraz bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-etylo-1-metylopirolidyniowego, którą charakteryzuje obniżenie temperatury aż o 151 °C w stosunku do czystego tetrafluoroboranu. Co ważne pod względem aplikacyjnym mieszanina ta jest ciekła w temperaturze pokojowej.
- Zaprojektowanie dwuskładnikowej mieszaniny zawierającej chlorek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy oraz octan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, która pozwala na rozpuszczenie największej jak dotąd ilości celulozy w tego typu rozpuszczalnikach w temperaturze 100 °C (40 g celulozy w 100 g rozpuszczalnika).
- Zaprojektowanie trójskładnikowej mieszaniny zawierającej dimetylosulfotlenek, chlorek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy oraz octan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, która pozwala na rozpuszczenie największej jak dotąd ilości celulozy w tego typu rozpuszczalnikach w temperaturze 100 °C (43 g celulozy w 100 g rozpuszczalnika).
- Zaprojektowanie stabilnej trójskładnikowej mieszaniny zawierającej cyjanodifluoro(trifluorometylo)boran 1-etylo-2,3-dimetyloimidazoliowy, jodek 1,3-dimetyloimidazoliowy oraz jodek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy o niespotykanej dotąd wydajności barwnikowego ogniwa słonecznego wynoszącej 96% po 1000 godzinach testu starzeniowego.

Z obowiązku recenzenta wypada mi zamieścić także kilka uwag krytycznych. W rozdziałach „Wybrane właściwości fizyczne soli organicznych” oraz „Właściwości termiczne soli organicznych” Doktorantka z powodzeniem mogła zrezygnować z omówienia podstawowych definicji oraz metod pomiaru wielkości fizykochemicznych. Ciekawsze byłoby bardziej szczegółowe przedstawienie stanu wiedzy na temat właściwości fizykochemicznych soli organicznych, cieczy jonowych, a w szczególności ich mieszanin. Omówienie metod badawczych można było ograniczyć tylko do tych wykorzystywanych w niniejszej pracy, zawartych w części dotyczącej metodyki pracy. W części pracy dotyczącej przeglądu literatury Doktorantka nie ustrzegła się nieścisłości w sformułowaniach takich jak np.: „...przejścia takie pochłaniają dużą część entalpii topnienia.” na str. 30, „Temperatura eutektyczna jest więc najniższą temperaturą jaką mogą osiągnąć dane dwa składniki.” na str. 53, czy w opisach symboli np. na str. 60. Niejasna jest dla mnie definicja mieszaniny zamieszczona na str. 40, zwłaszcza w kontekście twierdzeń dotyczących mieszanin zawartych na str. 43 i 60. W nieścisły sposób na str. 57 opisany został diagram fazowy zamieszczony na rys. 14. Równanie opisujące nadmiarową objętość molową zostało podane błędnie, dwukrotnie na str. 62 i na str. 197. Część wyników została opublikowana i poddana zewnętrznej recenzji. Podzielał ostrożność w szkicowaniu diagramów, która została zachowana w artykułach współautorstwa Doktorantki. Szkicowane w rozprawie diagramy sugerują, że są to układy eutektyczne proste, co nie zawsze w sposób jednoznaczny wynika z danych doświadczalnych. Doktorantka nie podaje informacji czy diagramy były powtarzane, począwszy od przygotowania mieszanin po wyznaczanie termogramów. Nie jest to proste zagadnienie i w literaturze przedmiotu można spotkać dyskusję na temat właściwości fazowych tego typu układów w stałym stanie skupienia, zakładającą zarówno częściową mieszalność w fazie stałej jak i całkowitą niemieszalność. Wyznaczanie gęstości mieszaniny, przyjmując addytywność gęstości po ułamku masowym może być tylko szacunkowe, ponieważ najmniejsza różnica pomiędzy wartościami doświadczalnymi a obliczonymi wynosząca 0,1% daje różnicę gęstości rzędu kilograma na metr sześcienny. W Tabelicy 19 na str. 205 błędnie podane zostały rozpuszczalności celulozy w octanie 1-etylo-3-metyloimidazoliowym. Rozpuszczalności celulozy podane w tekście na str. 209 nie zgadzają się z zamieszczonymi w Tabelicy 20 na str. 210 oraz na rys. 108 na str. 211. Praca zawiera nieco uchybień edytorskich. Diagram fazowy przedstawiony na rys. 13 na str. 57

został powtórzony na rys. 41 na str. 126. W całym tekście symbole wielkości fizykochemicznych oraz zmiennych nie zostały zapisane kursywą. W wielu miejscach błędne są odnośniki literaturowe, np. w tablicy 3, cytowanie [281] na str. 62, cytowanie Mirarabrazi i in. [261] na str. 165 i na str. 166. W pracy można znaleźć również błędy literowe (np. na str. 7, 69, 235).

Podane uwagi nie obniżają wysokiej oceny recenzowanej pracy. Wiadomo, że w tak obszernym tekście nie da się uniknąć pomyłek czy sformułowań dyskusyjnych.

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską Pani mgr Olgi Stolarskiej stwierdzam, że postawiony cel pracy został zrealizowany. Podjęty temat jest bardzo ciekawy, a jego rozwiązanie systematyczne i eleganckie. Podziw budzi ogromny materiał doświadczalny oraz szczegółowa jego analiza. Uzyskane wyniki mają wartość zarówno poznawczą jak i użyteczną. Oceniana praca stanowi zatem „...oryginalne rozwiązanie problemu naukowego...”, spełniając ustawowy wymóg stawiany pracom doktorskim.

Podsumowując, praca doktorska Pani mgr Olgi Laury Stolarskiej spełnia wymogi ustawy o stopniach i tytułach naukowych z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. 2017, poz. 1789 ze zmianami) zawarte w art. 13 ust.1. Zgodnie z ustawą z dnia 3 lipca 2018 r., Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018, poz. 1669) wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Olgi Laury Stolarskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Małgorzata Bida