



QUEEN'S UNIVERSITY  
IONIC LIQUID  
LABORATORIES  
**QUILL**

The QUILL Research Centre  
School of Chemistry and Chemical Engineering  
David Keir Building  
Stranmillis Road  
Belfast, BT9 5AG

Email: m.swadzba-kwasny@qub.ac.uk  
Tel: +44 28 9097 4682

Data: 22 styczeń 2025

### Recenzja

rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Bartłomieja Gaida,

zatytułowanej:

*„Ciecze jonowe pochodzenia naturalnego jako prekursory zrównoważonych materiałów funkcjonalnych”*

### Ocena Formalna

Praca doktorska złożona przez Pana mgr inż. Bartłomieja Gaidę, zatytułowana „*Ciecze jonowe pochodzenia naturalnego jako prekursory zrównoważonych materiałów funkcjonalnych*”, przedstawia wyniki badań przeprowadzonych na Wydziale Chemicznym, w Katedrze Chemicznej Technologii Organicznej i Petrochemii Politechniki Śląskiej w Gliwicach, pod kierunkiem prof. Anny Chrobok oraz dr Aliny Brzęczek-Szafran. Na podstawie długoletniej znajomości wiem że ta grupa badawcza jest zarówno kreatywna jak i produktywna, co z przyjemnością dostrzegłem również w przedstawionej pracy.

Trzon pracy stanowią: krótki wstęp, obejmujący cel pracy, przegląd literatury, wyniki i dyskusja, podsumowanie oraz część eksperymentalna, które zostały szczegółowo omówione w poniższej ocenie naukowej. Sekcje pomocnicze, takie jak wykazy tabel, rycin i skrótów, są zgodne z przyjętymi standardami publikacji naukowych.

Publikacje są istotnym wskaźnikiem sukcesu rozprawy doktorskiej. Artykuły recenzowane, szczególnie te opublikowane w renomowanych czasopismach, potwierdzają jakość naukową badań, ponieważ przeszły już proces recenzji. Postery i prezentacje, zwłaszcza na międzynarodowych konferencjach, dodatkowo potwierdzają, że wyniki badań zostały odpowiednio rozpowszechnione w środowisku badawczym, z korzyścią dla całej społeczności naukowej.

Autor tej pracy doktorskiej opublikował cztery artykuły bezpośrednio z nią związane, w czasopismach *Molecules*, *Int. J. Mol. Sci.*, *ACS Sustain. Chem. and Eng.* oraz *Sep. Purif. Technol.*

Oprócz *Molecules*, wszystkie te czasopisma mają współczynniki wpływu powyżej 6 oraz punktację MNISW równą 140, co świadczy o wysokiej jakości publikacji. Pan Gajda był również współautorem artykułu w *Sci. Rep.*, poza tematyką pracy doktorskiej, a także opublikował dwie monografie jednoautorskie.

Inne osiągnięcia naukowe świadczą o zdolności Autora do współpracy międzynarodowej i prezentacji swoich badań w międzynarodowym środowisku naukowym. Pan Gajda odbył trzy międzynarodowe staże w renomowanych instytucjach: Monash University w Australii, Queen's University Belfast w Wielkiej Brytanii oraz Institute Charles Gerhardt we Francji. Wygłosił siedem prezentacji ustnych, z których cztery miały miejsce na międzynarodowych konferencjach: 6<sup>th</sup> International Conference on Ionic Liquid-Based Materials (ILMAT VI) we Francji, 10<sup>th</sup> Australasian Symposium on Ionic Liquids (ASIL10) w Australii, 9<sup>th</sup> Congress on Ionic Liquids (COIL9) we Francji oraz 3<sup>rd</sup> Advances in Green Chemistry Conference (3rd AGChem) w Polsce. Należy podkreślić, że te międzynarodowe spotkania to istotne wydarzenia naukowe w dziedzinie cieczy jonowych – np. seria COIL jest największym na świecie kongresem poświęconym cieczom jonowym, a ASIL – największym takim wydarzeniem w Australii. Zaakceptowane prezentacje ustne na takich konferencjach są wskaźnikiem jakości pracy Doktoranta. Prezentacje konferencyjne zostały uzupełnione przez dwa postery, oba na krajowych wydarzeniach (jedno stacjonarne i jedno wirtualne).

Podsumowując, objętość i struktura pracy, jak również liczba i jakość rezultatów naukowych są na poziomie zgodnym z wymaganiami stawianymi pracy doktorskiej. Należy docenić że Pan Gajda wykorzystał czas studiów doktoranckich nie tylko na pracę naukową, ale również na zdobycie doświadczenia międzynarodowego w Australii, Wielkiej Brytanii i Francji oraz prezentację swoich badań na prestiżowych konferencjach międzynarodowych. Wartościowo wpływa to zarówno na jego rozwój zawodowy, jak i na dorobek jego macierzystej grupy badawczej oraz instytucji.

#### Ocena naukowa

Wstęp oraz rozdział o celu badań to krótka, dwustronicowa sekcja, która przedstawia uzasadnienie przeprowadzonych badań. Omówiono korzystne właściwości konwencjonalnych cieczy jonowych oraz zestawiono je z ich wadami, takimi jak cytotoksyczność i potencjał do bioakumulacji. Ciecze jonowe oparte na cukrach przedstawiono jako alternatywę nietoksyczną, opartą na tanich i przyjaznych środowisku materiałach, z potencjałem do łączenia właściwości cukrów i cieczy jonowych, co jest uzasadnieniem dla ich eksploracji. Trudności w syntezie i oczyszczaniu, związane z chemią cukrów, są opisane jako wyzwanie które zmotywowało Autora do poszukiwania prostych i niedrogich dróg syntezy i oczyszczania cukrowych cieczy jonowych.

Przegląd literatury liczy 35 stron, co mieści się w oczekiwanym zakresie objętości wprowadzenia literaturowego do rozprawy doktorskiej. Obejmuje wprowadzenie do cieczy jonowych (historia i struktura), a następnie szczegółowe sekcje dotyczące cieczy jonowych bio-pochodnych, z wyszczególnieniem tych opartych na węglowodanach. Szczegółowo opisano ich syntezę i charakterystykę, a także znane zastosowania takich systemów w: (i) organokatalizie, (ii)

biomedycynie, (iii) jako rozpuszczalniki oraz (iv) w zastosowaniach dotyczących konwersji i magazynowanie energii.

Struktura wstępu jest bardzo dobrze zaplanowana. Czytelnik jest najpierw wprowadzony w ogólną tematykę cieczy jonowych, aby później przejść do bardziej szczegółowych aspektów tej dziedziny, istotnych dla badań przedstawionych w pracy. Pierwsze strony świadczą o solidnym ugruntowaniu Autora w dziedzinie badawczej, na co wskazuje znajomość dwóch równoległe opublikowanych artykułów na temat cieczy jonowych stabilnych na utlenienie i hydrolizę (Wilkes i Zaworotko vs. Cooper i O'Sullivan) – ten drugi raport często jest pomijany, gdyż opublikowano go w materiałach konferencyjnych. Świadczy to o wysokiej jakości opieki naukowej, jaką otrzymują studenci w grupie badawczej Chrobok/Brzęczek-Szafran. Poza tym, szczególnie doceniam podział kationów na te, które posiadają atomy przenoszące ładunek o hybrydyzacji  $sp^2$  lub  $sp^3$ .

Z drugiej strony, nie zgadzam się z twierdzeniem, że „termin ciecze jonowe na stałe zastąpił wcześniej używaną nazwę 'sole stopione'”. Badania nad wysokotemperaturowymi solami stopionymi poprzedzają rozwój cieczy jonowych. Podczas gdy dziedzina niskotemperaturowych soli stopionych (obecnie cieczy jonowych) wyłoniła się i rozwinęła z tego nurtu, badania nad wysokotemperaturowymi nieorganicznymi solami stopionymi wciąż istnieją jako odrębny obszar (np. prof. George Chen z Uniwersytetu w Nottingham, który działa w obu dziedzinach). Chociaż niektóre zastosowania soli stopionych pokrywają się z tymi dla cieczy jonowych (elektrodepozycja, płyny przenoszące ciepło), praca z solami stopionymi wymaga innego zestawu umiejętności i wyposażenia, ze względu na konieczność pracy z bardzo korozyjnymi mediami w wysokich temperaturach (400 - 2000 °C).

Sugerowałbym również, że sekcja „Bio-pochodne ciecze jonowe” może być nieodpowiednio nazwana. Jej zawartość, choć interesująca, nie odpowiada tytułowi. Większość tej krótkiej sekcji dotyczy wyzwań i sukcesów we wdrażaniu cieczy jonowych w przemyśle; żaden z wymienionych procesów przemysłowych (BASIL™, Hycapure™ Hg, SILP hydroformylacji ani ISOALKY™) nie opiera się na systemach bio-pochodnych. Postęp w kierunku bio-pochodnych cieczy jonowych został omówiony w dwóch zdaniach na końcu sekcji.

Rozdział zawierający omówienie badań (Results and Discussion) obejmuje trzy zastosowania cieczy jonowych na bazie węglowodanów w obszarze zrównoważonych materiałów funkcjonalnych: (i) materiały zmienno fazowe (PCM), (ii) prekursorzy materiałów węglowych domieszkowanych azotem oraz (iii) środki powierzchniowo czynne, z naciskiem na pierwsze z tych zastosowań.

Sekcja dotycząca materiałów zmienno fazowych (PCM) jest podzielona na dwie części: pierwsza dotyczy cieczy jonowych otrzymanych poprzez derywatyzację glukozy, a druga – mannitolu. Obie części rozpoczynają się od wprowadzenia o odpowiednim zakresie informacji, po czym następuje opis syntezy, badania właściwości termicznych metodami DSC i TGA oraz badania strukturalne z wykorzystaniem rentgenowskiej analizy strukturalnej monokryształów, uzupełnionej analizą powierzchni Hirshfelda.

W każdej z dwóch rodzin cieczy jonowych starannie dobrano zakres testowanych próbek, wybierając cztery aniony o różnych geometriach i rodzaju/liczbie wiązań wodorowych: bromek, azotan,

mesylan i tetrafluoroboran. Część dyskusyjna mogłaby być wzbogacona o dalszą dyskusję tego tematu, zawierającą porównanie zasadowości i geometrii tych anionów. Ponadto, z perspektywy zastosowań, warto byłoby skomentować stabilność anionu  $[\text{BF}_4]^-$ , który jest podatny na hydrolizę w warunkach zarówno kwaśnych jak i zasadowych, co w praktycznym użytkowaniu może prowadzić do uwalniania HF i stwarzać zagrożenia dla zdrowia oraz środowiska.

Część dotycząca cieczy jonowych na bazie glukozy zawiera dwa kationy: posiadające chronione lub wolne grupy OH, odpowiednio:  $[\text{TMGlu}]^+$  i  $[\text{Glu}]^+$ . Jak już wspomniałam, wprowadzenie do tej części jest bardzo dobre, ale chciałbym zakwestionować stwierdzenie, że PCM-y mają „unikalną zdolność do magazynowania energii cieplnej w formie ciepła utajonego podczas przemian fazowych i uwalniania zgromadzonej energii podczas odwrotnej przemiany”. W rzeczywistości każda przemiana fazowa kryształ-ciecz (topnienie) jest endotermiczna i „magazynuje energię”, a każda przemiana ciecz-kryształ (krystalizacja) jest egzotermiczna i „uwalnia energię”. Materiały zmiennofazowe muszą spełniać szereg dodatkowych kryteriów, które zostały poprawnie wymienione we wprowadzeniu, takich jak niewielkie zmiany objętości czy duże entalpie topnienia.

W części dyskusyjnej znajdują się interesujące obserwacje dotyczące entalpii topnienia, tendencji do przechładzania i krystalizacji na zimno, związane z wiązaniami wodorowymi, co naturalnie prowadzi czytelnika w stronę badań krystalograficznych. Choć zaprezentowano wykresy DSC, pewnym brakiem jest brak wykresów TGA, a także wyjaśnienia, jak określono  $T_d$ .

Informacje krystalograficzne zostały dobrze wykorzystane do zrozumienia natury i siły wiązań wodorowych oraz ich związku z entalpią krystalizacji i tendencją do przechłodzenia/krystalizacji. Przedstawiono interesujące i wiarygodne wyjaśnienie higroskopijności cieczy jonowych opartych na  $[\text{TMGlu}]^+$ , w przeciwieństwie do tych opartych na  $[\text{Glu}]^+$ , mimo że ten ostatni kation zawiera kilka wolnych grup hydroksylowych. Analiza powierzchni Hirshfelda została bardzo dobrze wykorzystana do ilościowego badania interakcji wiązań wodorowych.

Część dotycząca cieczy jonowych na bazie mannitolu jako PCM-ów zasługuje w dużej mierze na te same komentarze, co część dotycząca glukozy, co czyni powtarzanie tych uwag zbędnym. Dodatkowo, zawiera ona wartościową dyskusję na temat wyzwań syntetycznych, które były większe niż w przypadku cieczy jonowych opartych na glukozie. Niestety, dyskusja na temat analizy termicznej nie zawiera wykresów TGA ani DSC, które uważam za istotne przy analizie tych danych. Sekcja z wnioskami jest mocna i dobrze napisana – zawiera solidną, krytyczną ocenę wyników, podkreślając nowe odkrycia i identyfikując wyzwania, jednocześnie proponując rozsądny kierunek dalszych badań.

Sekcja dotycząca cieczy jonowych jako prekursorów materiałów domieszkowanych azotem jest znacznie krótsza niż poprzednia część. Zaznaczam, że nie jest to uwaga krytyczna – naturalnym jest, że w projekcie badawczym obejmującym kilka różnych zastosowań badacz skupi się bardziej na wybranych aspektach, poświęcając innym mniej czasu. Wprowadzenie jest dobrze napisane i obejmuje wszystkie istotne obszary. Wyrażony cel pracy jest niestety nieco mylący: pierwsze zdanie stwierdza, że celem było opracowanie cieczy jonowych opartych na metylu  $\alpha$ -D-glukopiranozydu i anionach zawierających grupę cyjankową. Jednakże wydaje się, że rzeczywistym celem była synteza

materiałów węglowych domieszkowanych azotem z tychże cieczy jonowych, co nie zostało odpowiednio sprecyzowane.

Jak w poprzedniej sekcji, wybór cieczy jonowych do eksperymentów był logicznie wyjaśniony. Syntezy wydają się stosunkowo proste i zostały dobrze opisane. Badania TGA, kluczowe w kontekście tej pracy, zostały odpowiednio przeanalizowane i omówione. Z przyjemnością odnotowałam fakt przedstawienia wykresów TGA.

Synteza materiałów porowatych została dobrze opisana, a materiały zostały scharakteryzowane za pomocą analizy elementarnej i porozymetrii. Do pełnego obrazu brakowało mi jednak charakteryzacja za pomocą mikroskopii elektronowej. Większość cieczy jonowych opartych na kationie [Glu]<sup>+</sup> wykazało niższą masę resztkową i niższe domieszkowanie azotem niż imidazoliowe ciecze jonowe (przy zachowaniu tych samych anionów), szczególnie przy wyższych temperaturach karbonizacji (800 °C). Niemniej jednak, nowe materiały węglowe okazały się aktywne w elektrochemicznej redukcji tlenu. Co ważne – najlepsze wyniki osiągnęły próbki wytworzone w najwyższej temperaturze. Wyniki badań zostały opublikowane w recenzowanym czasopiśmie, co jest bardzo pozytywnym rezultatem.

Ostatnia część badawcza dotyczy cieczy jonowych opartych na węglowodanach jako środków powierzchniowo czynnych. Cel badawczy, jasno sformułowany, polegał na opracowaniu nowych środków powierzchniowo czynnych opartych na cukrach, łączących kation węglowodanowy z anionem o właściwościach powierzchniowo czynnych. Aby osiągnąć ten cel, kationy oparte na cukrach zostały połączone z komercyjnymi surfaktantami anionowymi. Jak w poprzednich partiach tego doktoratu, struktury potencjalnych surfaktantów zostały racjonalnie zaprojektowane, co popiera odpowiednią argumentacją w tekście pracy.

Wprowadzenie było zwięzłe i rzeczowe, a część syntetyczna została dobrze opisana. Syntezy były zauważalnie bardziej wymagające niż w poprzedniej sekcji. Główną część tej sekcji stanowiły badania CMC czterech nowych cieczy jonowych o właściwościach powierzchniowo czynnych. Teoria dotycząca pomiarów CMC została dobrze wyjaśniona, a wyniki porównano z komercyjnymi surfaktantami. W dyskusji brakowało nieco krytycznego komentarza na temat uzyskanych wyników. Czy uzyskane wartości CMC były satysfakcjonujące? Czy zwiększony wysiłek syntetyczny był wart uzyskanych rezultatów? Nie mniej jednak, wnioski z tej sekcji wyraźnie pokazują, że wstępne badania Autora przetrwały szklak dla nowych projektów. Wyniki wybranych projektów zostały już opublikowane, co pośrednio odpowiada na moje pytania, ukazując kilka potencjalnych zastosowań tych nowych materiałów.

Rozdział dotyczący części eksperymentalnej jest dobrze przedstawiony, z wystarczającą ilością szczegółów, aby można było odtworzyć eksperymenty. Rutynowe dane analityczne, takie jak charakterystyka spektroskopowa NMR, zostały przedstawione w odpowiednim formacie. Doceniam fakt, że struktury każdego związku opartego na cukrach zostały dodane do każdej sekcji, ułatwiając czytelnikowi przyswojenie tej części.

## Język

Praca doktorska została napisana po języku angielskim, w doskonałym stylu. Znalazłem drobne błędy, przykłady których są zilustrowane poniżej, ale ogólnie język jest jasny, precyzyjny i absolutnie spełnia standard pracy doktorskiej. Przykłady błędów obejmują:

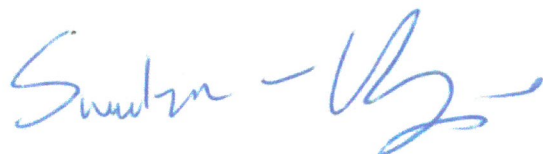
- Niezręczne sformułowania, np. str. 10 - „Liquid salts offer ability to dissolve substances, which are insoluble in conventional solvents, liquid state in a wide temperature range”
- Rzadkie błędne użycie słów, prawdopodobnie wynikające z literówek, np. str. 47 – „Striking to formulate” – powinno być „Striving to formulate”
- Błędy przetwarzania tekstu, np. – str. 167 - pozycja bibliograficzna nr 309 zawiera jedynie rok (2014), brakuje pozostałych danych bibliograficznych.

## Uwagi końcowe

Podsumowując, badania przedstawione w pracy zawierają istotne elementy nowości i kreatywności. Opracowano, zsyntetyzowano i scharakteryzowano szereg nowych cieczy jonowych. W każdym przypadku można było dostrzec logiczny zamysł, prowadzący do zaprojektowania nowych związków. Dla każdego zastosowania przedstawiono dobrze omówione uzasadnienie, wyjaśniające dlaczego Autor zdecydował się szukać alternatyw, i dlaczego cukrowe cieczy jonowe były odpowiednim rozwiązaniem. Badania przedstawione w tej pracy zostały opublikowane w kilku recenzowanych czasopismach i przyczyniły się do otwarcia nowych kierunków badawczych w grupie prof. Chrobok, co świadczy o nowatorskim charakterze i wartości przedstawionej pracy.

Z przyjemnością stwierdzam, że niniejsza praca doktorska spełnia kryteria określone w odpowiednich dokumentach prawnych (Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, j.t. Dz. U. z 2024 r. poz. 1571, z późn. zm.) i składam wniosek do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej w Gliwicach o dopuszczenie pracy do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

Z poważaniem,



Prof. Małgorzata Swadźba-Kwaśny

Director of the QUILL Research Centre