

Prof. dr hab. inż. Jolanta Biegańska
Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica w Krakowie
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
Wydział Energetyki i Paliw
Katedra Energetyki Wodorowej
e-mail: biega@agh.edu.pl

Kraków, 18.10.2024 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Mateusza POLISA

pt.: „*Hybrydowe nanotermyty (NSTEX) jako środki inicjowania specjalnego przeznaczenia*”
„*Hybrid nanothermites (NSTEX) as special purpose initiators*”

Promotorem rozprawy jest dr hab. inż. Agnieszka Stolarczyk, profesor Politechniki Śląskiej, a opiekunem ze strony zakładu dr Barbara Lisiecka.

1. Podstawa opracowania recenzji

Podstawą opracowania recenzji jest Pismo prof. dr hab. inż. Doroty Neugebauer, Przewodniczącej Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej w Gliwicach z dnia 18 września 2024 roku, dotyczące wykonania recenzji wspomnianej rozprawy.

2. Celowość podjęcia tematu

Podjęcie tematu „Hybrydowe nanotermyty (NSTEX) jako środki inicjowania specjalnego przeznaczenia” jest ważne i celowe z uwagi na potrzebę opracowania materiałów wysokoenergetycznych w takich zastosowaniach – dotychczas stosowane związki należą do grupy metali ciężkich a ich wyeliminowanie jako składnika nanotermitów wpisuje się w politykę Unii Europejskiej.

Doktorant zauważa, że nanotermyty, będące tematem badań, opisane szeroko w literaturze przedmiotu, należą do grupy: tzw. aluminotermitów – paliwem jest glin (Al/CuO, Al/WO₃, Al/MnO₃, Al/I₂O₅, Al/Fe₂O₃, Al/MnO₂), układów wielopaliwowych (Ti/Al/I₂O₅), układów z domieszką: węgla – tlenku grafenu (Al/Cu/GO), nitrocelulozy: (Al/CuO/NC), polifluorku winylidenu (Mg/CuO/PVDF). Z kolei układy zawierające jako główne paliwo nanoproszek tytanu (Ti/WO₃, Ti/CuO, kompozycje hybrydowe) nie są tematem szerszego zainteresowania badaczy i stanowią lukę.

Słusznie dostrzega problem poprawnego wymieszania (homogenizacji) składników kompozycji mikrometrycznych przy wykorzystaniu standardowych technik i mieszalników; nie zapewnia to oczekiwanych parametrów wysokoenergetycznych.

Te spostrzeżenia zainspirowały Doktoranta do zaprojektowania aparatury badawczej.

Doktorant sformułował problem badawczy i naświetlił cel i zakres rozprawy.

Głównym celem było:

- opracowanie kompozycji nanostrukturalnej mieszaniny termitu i materiału wybuchowego (NanoStructured Thermite and Explosive – NSTEX),
- zbadanie możliwości zastosowania hybrydowych nanotermitów w roli materiału wysokoenergetycznego w zastosowaniach specjalnych,
- opracowanie modelowego urządzenia inicjującego wykorzystującego kompozycję hybrydową i zweryfikowanie parametrów pracy.

Zadania badawcze nakreślone przez Doktoranta obejmowały:

- analizę obecnego stanu wiedzy o preparatyce kompozycji nanotermitowych,
- zaprojektowanie układów do prowadzenia depozycji poprzez elektrorozpylanie,
- przebadanie bezpieczeństwa badanych kompozycji,
- ocenę parametrów wysokoenergetycznych otrzymanych kompozycji w oparciu o:
 - zaprojektowaną bombę manometryczną (możliwość wyznaczenie czasu palenia, nadciśnienia, szybkości narastania ciśnienia i impulsu ciśnienia),
 - test spalania na otwartym powietrzu (rejestracja procesu zapłonu i palenia kompozycji z wykorzystaniem kamery szybkoklatkowej),
 - badanie prędkości spalania w zaprojektowanym układzie pomiarowym,
 - badanie siły ciągu i impulsu właściwego (układ pomiarowy umożliwił, na podstawie zarejestrowanych danych, wyliczenie badanych parametrów),
 - różnicową kalorymetrię skaningową (Differential Scanning Calorimetry – DSC) – badanie efektów termicznych ogrzewaniu lub chłodzeniu próbki,
- badania strukturalne otrzymanych kompozycji i produktów spalania przy użyciu:
 - skaningowej mikroskopii elektronowej (Scanning Electron Microscope – SEM) – analiza jakościowa, ilościowa i rozmieszczenie pierwiastków,
 - dyfraktometrii rentgenowskiej (X-ray diffraction – XRD) – weryfikacja jakościowa surowców i analiza składu chemicznego produktów spalania,
 - spektrometrii Ramana – analiza składu chemicznego produktów spalania.

3. Ogólna charakterystyka rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowi cykl sześciu publikacji (jedna praca przeglądowa i pięć prac eksperymentalnych) oraz siedmiu zgłoszeń patentowych o łącznej liczbie 353 stron. Zawiera również 35-stronicowy opis, będący przewodnikiem do opublikowanych wyników badań oraz 8-stronicowy opis wykazu dorobku i działalności dodatkowej Doktoranta niezwiązanej z rozprawą doktorską.

W części opisowej zamieszczono 18 rysunków i 7 tabel, natomiast publikacje zawierają w sumie 207 rysunków (192 rysunki zamieszczono w artykułach, 15 w patentach) i 34 tabele (27 zawierają artykuły, a 7 patenty). W bibliografii zawierającej w sumie 562 pozycje (503 cytowane w publikacjach i 59 przytoczonych w części opisowej) to, w większości, publikacje obcojęzyczne z ostatnich lat. Doktorant wykorzystał również 6 pozycji literaturowych własnych jako współautor i 7 zgłoszeń patentowych.

We wszystkich publikacjach Doktorant figuruje jako pierwszy współautor. Nadmienić należy, że łączny IF publikowanych materiałów to 51,246 a sumaryczna punktacja ministerialnych czasopism wynosi 1 780 (w tym 12 prac o punktacji 140 pkt.). W przypadku jednej publikacji udział Doktoranta wynosi 85%, w sześciu 60% a w pozostałych jest na poziomie 45-50%.

4. Ocena merytoryczna rozprawy

Metodyka pracy

Doktorant wymienił, w oparciu o dane literaturowe, kompozycje pirotechniczne zdolne do samopodtrzymującej reakcji spalania wyszczególniając grupę nanotermitów (kompozycje na bazie: tytanu, tlenku(II) miedzi) i kompozycje hybrydowe (z dodatkiem: azotanu(V) celulozy – NC i/lub: 3-nitro-1,2,4-triazol-5-on – NTO).

Po zaprojektowaniu i wykonaniu aparatury badawczej realizował badania wykonując kompozycje pirotechniczne z udziałem ww. związków w oparciu o mieszanie mokre wspomagane ultradźwiękami. Następnie po wysuszeniu otrzymanych kompozycji prowadził badania nakierowane na:

- pomiar bezpieczeństwa w oparciu o ocenę:
 - wrażliwości na tarcie wg normy PL-EN 13631-3:2006,
 - wrażliwości na uderzenie wg normy PL-EN 13631-4:2004,
 - wrażliwości na promieniowanie laserowe – opracowany układ wyposażono w fotodetektory pracujące w UV-VIS (300-850 nm) i IR (900-1700 nm), sprzężone z oscyloskopem cyfrowym Rigol MS05104,
- badania parametrów wysokoenergetycznych:
 - pomiar na bombie manometrycznej zaopatrzonej w czujnik ciśnienia (PCB Piezotronics 102B), kondycjoner sygnału (PCB Piezotronics 480E09) i oscyloskop cyfrowy (Tektronix TBS2401B),
 - test spalania na otwartym powietrzu z użyciem kamery Phantom 9,1 o szybkości nagrywania 1250-6400 klatek/s,
 - badanie prędkości spalania w układzie z fotodetektorami (Thorlabs DET025AFC) sprzężonymi z oscyloskopem cyfrowym (Tektronix TBS2401B),
 - badanie siły ciągu i impulsu właściwego w układzie z czujnikiem siły (PCB Piezotronics 208C02), kondycjonerem sygnału (PCB Piezotronics 480E09) i oscyloskopem cyfrowym (Tektronix TBS2401B),
 - badanie podstawowych właściwości termochemicznych na aparacie TA Instruments SDT Q600 dla szybkości nagrzewania 5-20 K/min, w atmosferze argonu i masy próbki 1-10 mg,

- badania strukturalne z wykorzystaniem:
 - aparatu FEI Inspect S50, sprzężonego z detektorem (EDS Octane Elect Plus) i analizatorem (EDAX Z2-i7),
 - aparatu Rigaku D/teX Ultra 250 wyposażonego w lampę $\text{CuK}\alpha$,
 - mikroskopu Ramana Renishaw InVia Raman, sprzężonego z mikroskopem konfokalnym (DM 2500 Leica), detektorem (RenCAM CCD) i laserem diodowym o długości fali równej 532 nm.

Zastosowane metody badawcze są adekwatne do zakresu poszczególnych zadań.

W celu uwypuklenia różnic wynikających z właściwości zastosowanych dodatków wysokoenergetycznych, prowadzono weryfikację poprawności ich doboru. Badane kompozycje zawierały: 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacykloheksan – RDX (heksogen), 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetracyklooktan – HMX (oktogen), 3-nitro-1,2,4-triazol-5-on – NTO oraz azotan(V)tetra-(2-hydroksymetylo)metan – PETN (pentryt).

Zagadnienia naukowe rozwiązane samodzielnie przez Doktoranta

Praca przeglądowa stanowi 85% udział Doktoranta – jest ważną częścią rozprawy, bo ukierunkowuje na badania stanowiące lukę w tym obszarze. Doktorant dokonał przeglądu literatury w zakresie preparatyki kompozycji nanotermitowych, co pozwoliło na wyciągnięcie konstruktywnych wniosków i przeprowadzenie prac eksperymentalnych.

Prace eksperymentalne, których wyniki zamieszczono w kolejnych publikacjach to najważniejsza część rozprawy. Udział Doktoranta na poziomie 40% i 50% w tych pracach dowodzi sporej samodzielności i dojrzałości badawczej.

Podkreślenia wymaga też fakt 60% udziału w zaprojektowaniu wdrożeniowych urządzeń, wykorzystanych do badań, które stały się podstawą 3 patentów i 3 wzorów użytkowych. Doktorant opracował koncepcję urządzeń, brał udział w weryfikacji ich działania. Jego udział przedkłada się też na analizę wyników badań, sformułowanie wniosków i przygotowanie manuskryptów. Posiada duże umiejętności prowadzenia prac naukowych.

Ocena znajomości przedmiotu zagadnienia przez Doktoranta

W rozprawie (w części opisowej) wykazano się przeglądem literatury obejmującym 59 pozycji – publikacje zagraniczne z ostatnich lat. Dotyczą stricte kompozycji nanotermitowych i prowadzonych badań z tego zakresu.

Doktorant opisuje szczegółowo przedstawiane w literaturze techniki ich preparatyki zauważając, że dotyczą w większości nanotermitów wykorzystujących glin w roli paliwa.

Wyszczególnia również dane odnośnie urządzeń stosujących nanotermity, zwracając uwagę na istotne parametry niezawodnego działania i wykorzystania w zastosowaniach specjalnych.

W zamieszczonych artykułach przytacza wyniki badań, wykazując ich praktyczne znaczenie. Wyciąga rzeczowe wnioski i dostrzega możliwości wdrożeniowe opracowanej hybrydowej kompozycji nanotermitowej oraz urządzenia do jej wykorzystania, co było zamiarem podejmowanych badań i realizacji doktoratu.

Uważam, że recenzowana rozprawa jest dowodem na eksperymentalne umiejętności Doktoranta i przygotowanie do prowadzenia prac naukowych.

5. Uwagi dyskusyjne i wątpliwości

Po przeczytaniu ocenianej rozprawy doktorskiej nasuwają mi się pewne pytania.

Omówił Pan i przedstawił możliwości aplikacyjne opracowanych nanotermitów i urządzeń do ich stosowania podając zyskowność takich zastosowań. Zauważa Pan potrzebę zwiększenia skali preparatyki z laboratoryjnej do wielkolaboratoryjnej. W związku z tym mam pytania:

1. Czy powiększenie skali nie spowoduje ryzyka niepowodzenia (czy nie ulegną zmianie zachodzące procesy jednostkowe)?
2. W jaki sposób rozwiązane będzie 48 h mieszanie zawiesiny?

6. Uwagi szczegółowe i redakcyjne

Rozprawa została bardzo starannie zredagowana przez Doktoranta. Znalazłam jednak błędy typu redakcyjnego:

- str. 4 – (wiersz 6d) jest „jako urządzenia oddziałujące...”, powinno być „jako urządzenia oddziałyujące...”,
- str. 18 – Tabela 2 – kolumna 1 – jest „W J”, powinno być „WU J”,
- str. 41 – [1] jest „..., Introducing advanced ... , 2018”, powinno być „..., Introducing advanced ..., *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 1:1-5, 2018.”
- str. 42 – [12] jest „... *International Journal* ..., 13(6), 2014.”, powinno być „... *International Journal* ..., 13(6):479-494, 2014.”
[17] jest „..., *Nanotechnology*, 137, 2010.”, powinno być „..., *Nanotechnology*, 1: 137-140, 2010.”
- str. 44 – [38] jest „..., *Applied Physics Letters*, 107(24), 2015”. powinno być „..., *Applied Physics Letters*, 107 (24): 243108, 2015”.
- str. 45 – [42] jest „..., *Review Scientific Instruments*, 92(2), 2021.” powinno być „..., *Review Scientific Instruments*, 92(2):025007, 2021.”

[44] jest „... Nano enenrgetic..., 09 2016.”, powinno być „... Nano enenrgetic..., Patent US 10421694B2, 09 2016.”

[48] jest „... Problemy Techniki Uzbrojenia, 35, 2006.”, powinno być „... Problemy Techniki Uzbrojenia, 35(97): 141-148, 2006.”

[49] jest „... Problemy Techniki Uzbrojenia, 47, 2018.”, powinno być „... Problemy Techniki Uzbrojenia, 47(145): 25-46, 2018.”

[53] jest „...Review Scientific Instruments, 91(1), 2020.” powinno być „... Review Scientific Instruments, 91(1): 01370, 2020.”

- str. 46 – [57] jest „... lmu, 2021.” powinno być: „...Der Ludwig-Maximilians-Universität München, Stuttgart, 2021.”

[58] jest „... UNIVERSITY OF PUERTO RICO, 2010.” powinno być „...University of Puerto Rico at Mayagüez, 2010.”

[59] jest „... (SNL), Albuquerque, NM, and Livermore, CA ..., 2005.” powinno być „... (SNL), New Mexico Institute of Mining and Technology Socorro, New Mexico, 2005.”

Wykazane uwagi nie pomniejszają wartości rozprawy i nie mają wpływu na ocenę końcową.

7. Podsumowanie i wnioski końcowe

Podjęcie tematu badawczego i założenia rozprawy doktorskiej uważam za celowe, prawidłowo uzasadnione. Doktorant wykazuje bardzo dobrą wiedzę na ten temat. Zaprojektował i opracował samodzielnie aparaturę badawczą.

Dowiodł umiejętności samodzielnego formułowania problemów naukowych oraz prowadzenia badań dla ich rozwiązania wraz z analizą i prezentowaniem wyników.

W moim przekonaniu, przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Mateusza POLISA pt.: „*Hybrydowe nanotermity (NSTEX) jako środki inicjowania specjalnego przeznaczenia*” (*Hybrid nanothermites (NSTEX) as special purpose inititors*), przygotowana pod opieką promotora – dr hab. inż. Agnieszki Stolarczyk, Profesor Politechniki Śląskiej i opiekuna ze strony zakładu dr Barbary Lisieckiej, spełnia wszystkie warunki i wymagania w rozumieniu Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2023 r., poz. 742 z późn. zm.).

Wnioskuje o przyjęcie rozprawy przez Radę Naukową Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej w Gliwicach i dopuszczenie jej Autora do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

Podpisano odręcznie przez autora