



Dr hab. inż. Przemysław Jodłowski, prof. PK

07.10.2024

Email: przemyslaw.jodlowski@pk.edu.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Mateusza Polis „Hybrydowe nanotermity (NSTEX) jako środki inicjowania specjalnego przeznaczenia”

Podstawa wykonania recenzji

Podstawą wykonania recenzji rozprawy doktorskiej mgr inż. Mateusza Polis „*Hybrydowe nanotermity (NSTEX) jako środki inicjowania specjalnego przeznaczenia*”, wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Agnieszki Stolarczyk, profesor Politechniki Śląskiej oraz opiekuna pracy ze strony zakładu - dr Barbary Lisieckiej, jest decyzja Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej z dnia 18.09.2024.

Cel i zakres rozprawy doktorskiej

Nanotermity stanowią stosunkowo młodą grupę materiałów wybuchowych, która prężnie rozwija się od 2005 roku. Materiały te charakteryzują się wysokimi efektami egzotermicznymi w reakcji ich spalania, a ponadto cechują się dużymi prędkościami liniowymi spalania, wysoką wrażliwością na stymulację, niską temperaturą zapłonu oraz możliwością tworzenia kompozytów z innymi materiałami wysokoenergetycznymi. Wymienione właściwości nanotermitów przyczyniły się na ich szerokiego zastosowania w postaci zapalników, detonatorów, mikrodetonatorów, mikrosilników, detektorów czy elementów łańcucha detonacyjnego umożliwiającego samozniszczenie systemów.



Celem rozprawy doktorskiej mgr inż. Mateusza Polis była weryfikacja możliwości zastosowania hybrydowych nanotermitów jako materiałów wysokoenergetycznych specjalnego zastosowania oraz opracowanie urządzenia inicjującego.

Badania prowadzone w ramach pracy doktorskiej obejmowały następujące zagadnienia:

- opracowanie metody preparatyki kompozycji nanotermitów jak Ti/WO₃, Ti/CuO oraz układów hybrydowych ze zmienną zawartością NC oraz NTO,
- opracowanie aparatury do prowadzenia depozycji poprzez elektrorozpylanie,
- badania bezpieczeństwa opracowanych kompozycji w tym opracowanie układu do badania wrażliwości na promieniowanie laserowe, badanie parametrów wysokoenergetycznych przy zastosowaniu bomby manometrycznej, testy spalania na otwartym powietrzu, badanie prędkości spalania, badanie siły ciągu i impulsu właściwego, oraz
- charakterystykę otrzymanych materiałów metodami fizykochemicznymi jak: TGA/DSC, SEM/EDS, XRD czy spektroskopia Ramana.

Ocena formalna pracy

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Mateusza Polis przygotowana została w postaci przewodnika do sześciu publikacji naukowych z listy Journal Citation Reports (JCR), w skład których wchodzi następujące prace:

- [T1] **Polis M.**, Stolarczyk A., Glosz K., & Jarosz T., *Quo Vadis, Nanothermite? A review of recent progress*, **Materials**, 2022, 15(9), 3215, DOI:10.3390/ma15093215, IF=3,4 (140 pkt MNSiW), opublikowana 29 kwietnia 2022;
- [E1] **Polis, M.**, Stolarczyk, A., Szydło, K., Jarosz, T., Procek, M., Sławski, S., & Hawełek, L., *Ti/WO₃, a nanothermite for special purposes: An experimental study*. **Defence Technology**, 2024, 10, 1064, DOI:10.1016/j.dt.2024.06.010, IF=5,0 (100 pkt MSWIA), opublikowana 20 czerwca 2024;



- [E2] **Polis M.**, Stolarczyk A., Szydło K., Jarosz T., Procek M., Sławski S., Gołofit T., Lisiecka B., & Hawełek Ł., *Ti/CuO and Ti/CuO/Cellulose Nitrate Nanothermites: An Early Insight into Their Combustion Mechanism*, **Energies**, 2024, 17(17); 4333, DOI:10.3390/en17174333, IF=3.0 (140 pkt MNSiW), opublikowana 29 sierpnia 2024;
- [E3] **Polis, M.**, Szydło, K., Lisiecka, B., Procek, M., Gołofit, T., Jarosz, T., Hawełek, Ł., & Stolarczyk, A., *Ti/CuO Nanothermite-Study of the Combustion Process*. **Molecules**, 29(16), 3932, DOI:10.3390/molecules29163932, IF=4,2 (140 pkt MNSiW), opublikowana 20 sierpnia 2024;
- [E4] **Polis, M.**, Stolarczyk, A., Szydło, K., Lisiecka, B., Procek, M., Sławski, S., Gołofit, T., Hawełek, Ł., & Jarosz, T., *Novel NSTEX System Based on Ti/CuO/NC Nanothermite Doped with NTO*. **Energies**, 2024, 17(15): 3675, DOI: 10.3390/en17153675, IF=3,0 (140 pkt MNSiW), opublikowana 25 lipca 2024;
- [E5] **Polis, M.**, Stolarczyk, A., Szydło, K., Lisiecka, B., Procek, M., Sławski, S., Domagała, W., Iksal, J., & Jarosz, T., *Ti/CuO Nanothermite Doped with Secondary Energetic Materials: A Study of Combustion Parameters*. **Molecules**, 29(15), 3664, DOI:10.3390/molecules29153664, IF=4,2 (140 pkt MNSiW), opublikowana 2 sierpnia 2024.

Ponadto, w skład rozprawy doktorskiej wchodzi również następujące zgłoszenia patentowe i zgłoszenia wzorów użytkowych:

- [P1] Zgłoszenie patentowe nr P.449405, **Polis, M.**, Stolarczyk, A., & Jarosz, T., Układ do badania materiałów wybuchowych z dnia 30.07.2024
- [P2] Zgłoszenie patentowe nr P.449409, **Polis, M.**, Stolarczyk, A., & Jarosz, T., Układ do badania materiałów wybuchowych z dnia 30.07.2024
- [P3] Zgłoszenie patentowe nr P.449410, **Polis, M.**, Stolarczyk, A., & Jarosz, T., Układ do badania materiałów wybuchowych z dnia 30.07.2024



- [P4] Zgłoszenie patentowe nr P.449206, **Polis, M.**, Stolarczyk, A. Szydło, K., & Jarosz, T., Inicjator oddziaływający bodźcem zapalającym wyzwalany promieniowaniem laserowym z dnia 11.07.2024
- [W1] Zgłoszenie wzoru użytkowego nr W.132302, **Polis, M.**, Stolarczyk, A., & Jarosz, T., Dysza cylindryczna do badania materiałów wybuchowych z dnia 30.07.2024
- [W2] Zgłoszenie wzoru użytkowego nr W.132303, **Polis, M.**, Stolarczyk, A., & Jarosz, T., Dysza zbieżna do badania materiałów wybuchowych z dnia 30.07.2024
- [W3] Zgłoszenie wzoru użytkowego nr W.132304, **Polis, M.**, Stolarczyk, A., & Jarosz, T., Dysza zbieżno-rozbieżna do badania materiałów wybuchowych z dnia 30.07.2024

Do rozprawy doktorskiej dołączone zostały wydruki prac opublikowanych w czasopismach z listy JCR oraz teksty zgłoszeń patentowych i zgłoszeń wzorów użytkowych. Ponadto, w przygotowanej rozprawie doktorskiej, na stronach 39 i 40, doktorant zamieścił opis swojego wkładu w powstanie poszczególnych publikacji oraz zgłoszeń patentowych i zgłoszeń wzorów użytkowych. Z analizy opisu załączonego wkładu w powstanie publikacji oraz zgłoszeń patentowych i zgłoszeń wzorów użytkowych wynika, że mgr inż. Mateusz Polis odpowiedzialny był m.in. za opracowanie koncepcji prac, opracowanie metodyki i aparatury pomiarowej, preparatykę materiałów, realizację badań wraz z przygotowaniem dokumentacji technicznej jak również wykonanie projektu wraz z prototypami i testami opracowanych urządzeń. W przypadku publikacji wkład autorski doktoranta kształtuje się na poziomie 40-85%, zaś dla zgłoszeń patentowych i zgłoszeń wzorów użytkowych wynosi on 60%. Zadeklarowany przez doktoranta wkład autorski w powstanie prac i zgłoszeń, tworzących rozprawę doktorską, wskazuje bez wątpienia na dominujący charakter udziału Pana mgra inż. Mateusza Polis w powstanie prezentowanego cyklu prac.

Ocena merytoryczna pracy

Nadesłana do recenzji rozprawa doktorska przygotowana została w formie przewodnika do publikacji naukowych opublikowanych w czasopismach z listy JCR oznaczonych jako T1, E1-



E5 oraz czterech zgłoszeń patentowych P1-P4 i zgłoszeń wzorów użytkowych W1-W3. Rozprawa doktorska ma formę typową dla tego typu prac i składa się z wstępu opisującego cel i zakres pracy, stosowanej metodologii badawczej, przedstawienia najważniejszych wyników badań obecnych w publikacjach naukowych, podsumowania z wnioskami, opisu znaczenia pracy wraz z jej wpływem na rozwój nauki i techniki oraz opisu wdrożeniowego potencjału uzyskanych wyników. W dalszej części dysertacji przedstawiono wykaz publikacji oraz zgłoszeń patentowych i zgłoszeń wzorów użytkowych z uwzględnieniem szczegółowego opisu wkładu Doktoranta na powstanie poszczególnych prac naukowych tworzących rozprawę doktorską. Ponadto, w prezentowanej pracy, doktorant zamieścił zestawienie zastosowanych akronimów wraz z ich objaśnieniem jak również spis zacytowanej literatury.

Przedstawiony do recenzji cykl prac naukowych wraz ze zgłoszeniami patentowymi oraz zgłoszeniami wzorów użytkowych tworzy spójną i logiczną całość, która rozpoczyna się przeglądem literaturowym opublikowanym w czasopiśmie *Materials* (praca T1) pod tytułem „*Quo Vadis, Nanothermite? A review of recent progress*”. W tej pracy, autorzy wprowadzają czytelnika w świat materiałów wysokoenergetycznych, opisując genezę nanotermitów, ich preparatykę i charakterystykę oraz możliwe kierunki zastosowań tej grupy materiałów. Na moje uznanie zasługuje fakt, że autorzy badając aktualny stan wiedzy nie ograniczyli się na klasycznych metodach preparatyki i charakterystyki materiałów wysokoenergetycznych, ale również zaprezentowali najnowocześniejsze techniki, takie jak syntezę z zastosowaniem druku 3D czy metodę charakterystyki TOFMS. W pracy przeglądowej, autorzy przytaczają również schematy układów badawczych, stosowanych typowo do pomiarów parametrów wrażliwości na: bodźce mechaniczne, promieniowanie elektromagnetyczne, wyładowanie elektryczne, czy wrażliwość na ciepło. W pracy tej dokonano również przeglądu literaturowego, dotyczącego pomiaru takich parametrów jak temperatura reakcji spalania nanotermitów, szybkości spalania, czy pomiarów parametrów ciśnienia. Większość informacji zawartych w tym artykule ma swoje odzwierciedlenie w kolejnych publikacjach jak również w zgłoszeniach patentowych i zgłoszeniach wzorów użytkowych. Całość przeglądu literaturowego oparta została na 263 pozycjach literaturowych, głównie zagranicznych. Warto nadmienić, że oprócz przeglądu prac



naukowych, autorzy dokonali również przeglądu rozwiązań patentowych, co wskazuje na wysoki potencjał wdrożeniowy przedstawionej tematyki badawczej.

W kolejnych pracach, [E1-E5], autorzy stopniowo przedstawiają szerokie studium nad poszukiwaniem nanotermitów, obejmujące zagadnienia związane z ich syntezą i charakterystyką fizykochemiczną przy zastosowaniu takich metod jak XRD, TG/DSC, SEM/EDS oraz spektroskopii Ramana. Inne właściwości nanotermitów, opisane w tych pracach obejmowały parametry bezpieczeństwa (wrażliwość na tarcie i na uderzenia), badania wrażliwości na promieniowanie, czy badania parametrów wysokoenergetycznych.

W pracy E1 zaprezentowano wyniki badań dla serii próbek nanotermitów oznaczonych W1-W5, dla zmiennego stosunku ϕ wynoszącego 1.0-1.8, o zmiennym stosunku Ti/WO₃. Wykazano, że otrzymane nanotermyty Ti/WO₃ charakteryzują się lepszymi parametrami bezpieczeństwa w stosunku do referencyjnego układu WO₃. Jednocześnie, otrzymane materiały Ti/WO₃ wykazują niską gazotwórczość oraz charakteryzują się relatywnie niskim ciepłem spalania. Wielkości uzyskanych parametrów dla otrzymanych nanotermitów pozwalają na ich zastosowanie w systemach spawalniczych lub wykorzystujących zgrzewanie wybuchowe, termicznych aktywatorach baterii lub bezgazowych urządzeniach dla przemysłu lotniczego.

W kolejnych pracach, E2-E5, autorzy opisali badania nad układami Ti/Cu z uwzględnieniem domieszek. W pracy E2, autorzy skupili się ośmiu układach Ti/CuO o zmiennych stosunkach tytanu do tlenku miedzi (II). Określono również wpływ dodatku nitrocelulozy na właściwości fizykochemiczne otrzymanych nanotermitów. Wykazano m.in., że dodatek nitrocelulozy działa jako spoiwo i rezerwuar tlenu oraz udowodniono, że dodatek nitrocelulozy do mieszanin Ti/CuO zapobiega pasywacji ziaren Ti, generując mikropęknięcia i tunele w warstwie tlenku tytanu. Otrzymane materiały charakteryzowały się średnio-wysoką wrażliwością na tarcie i na uderzenia jak również podatne były na zmianę wrażliwości na promieniowanie monochromatyczne.

Szczegółowe badania nad procesami spalania układów Ti/CuO oraz układów dotowanych NC opublikowano w pracy E3. W pracy podjęto próbę wyjaśnienia procesu spalania nanotermitów



stosując metody TGA/DSC, SEM/EDS oraz XRD. Wyniki zaprezentowane w tej pracy dają pewne informacje na temat możliwych mechanizmów spalania nanotermitów zachodzących w wysokich temperaturach. Niemniej, według mojej oceny kluczowym byłoby określenie parametrów badanych materiałów w atmosferze tlenu. Tymczasem pomiary nanotermitów prowadzone były w atmosferze argonu. Ponadto, nie znalazłem w pracy informacji na temat transferu wyników uzyskanych w argonie na warunki rzeczywiste tj. na spalanie w tlenie. Ze względu na specyfikę badanych materiałów, pewną próbą byłaby charakterystyka parametrów otrzymanych układów osobno zamiast w postaci mieszaniny. Inne podejście wymagałoby zastosowania technik *in situ*, przykładowo oznaczenia centrów aktywnych na powierzchni z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni lub Ramana. Takie działanie miałoby na celu określenie części utlenionej powierzchni, ponieważ w przypadku gdy paliwo i utleniacz są postaci tlenkowej, mechanizm gwałtownego utleniania prawdopodobnie może być inny niż sugerowany w pracach E2-E3.

W kolejnej pracy, E4, zaprezentowano wyniki badań nad układami Ti/CuO/NC/NTO o stałej zawartości NC i zmiennej ilości NTO. Wykazano, że badane układy NSTEX posiadają wysokie parametry bezpieczeństwa. Opracowane materiały charakteryzują się całkowitą odpornością na uderzenia, niewielką wrażliwością na tarcie oraz umiarkowaną wrażliwością na promieniowanie. Dla otrzymanych materiałów, ich wrażliwość na promieniowanie jest odwrotnie proporcjonalna do zawartości NTO, zaś najwyższe ciepło reakcji spalania posiadają materiały zawierające 3 %wag. NTO. Ponadto, wzrost zawartości NTO w badanych materiałach skutkował zwiększoną liniową prędkością ich spalania. Pozytywnie oceniam umieszczenie w przewodniku rozwiązań patentowych zaczerpniętych ze zgłoszeń patentowych i zgłoszeń wzorów użytkowych.

W ostatniej z prac wchodzących w skład rozprawy doktorskiej, E5, opisano wyniki badań wpływu dodatków innych materiałów energetycznych na parametry układów opartych na Ti/CuO w kontekście potencjalnych zastosowań napędowych. W pracy zaprezentowano wyniki badań dla takich materiałów jak NTO (5-Nitro-1,2-dihydro-3H-1,2,4-triazin-3-on), PETN



(2,2-Bis[(nitrooksy)metylo]propano-1,3-diolodizotan), RDX (1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinan) czy HMX (1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazokan). W pracy wykazano, że wprowadzenie dodatków innych materiałów wysokoenergetycznych do nanotermitu Ti/CuO, znacząco wpływa na zmianę parametrów wysokoenergetycznych. Wykazano, że mimo faktu, że wprowadzane do nanotermitów Ti/CuO dodatki nie wykazują wrażliwości na promieniowanie, natomiast otrzymane materiały hybrydowe taką wrażliwość posiadają. Ponadto, Autorzy wskazali na możliwości dopasowywania parametrów wysokoenergetycznych otrzymanych materiałów hybrydowych w zależności od stosowanego dodatku, zmieniając takie parametry jak np. czułość na bodźce mechaniczne. W mojej opinii najważniejszym osiągnięciem pracy było wykazanie, że hybrydowe materiały NSTEX wykazują stabilne szybkie spalanie bez detonacji, przy zachowaniu relatywnie wysokich liniowych prędkości spalania.

W recenzowanej rozprawie doktorskiej, oprócz artykułów naukowych zamieszczono cztery zgłoszenia patentowe i trzy zgłoszenia wzorów użytkowych. Warto jest zwrócić uwagę, że doktorant był głównym pomysłodawcą zgłoszeń, co potwierdzone zostało w oświadczeniach współautorów. Niewątpliwie, zaprojektowanie przez doktoranta aparatury badawczej do wykonania niezbędnych pomiarów do rozprawy doktorskiej, oraz opublikowanie badań uzyskanych z tych urządzeń świadczy o dojrzałości badawczej doktoranta, jak również o jego wszechstronności nie tylko jako naukowca ale również projektanta.

W związku z tym, że prace wchodzące w skład rozprawy doktorskiej zostały opublikowane w recenzowanych czasopismach, ciężko doszukać się w nich błędów zarówno merytorycznych jak również edytorskich

Obowiązkiem recenzenta jest zwrócenie uwagi na potencjalne wątpliwości, pytania, czy nawet niedociągnięcia nasuwające się w trakcie lektury ocenianej rozprawy doktorskiej. Z tego powodu załączam poniżej listę pytań i uwag, które z pewnością ożywią dyskusję podczas publicznej obrony pracy doktorskiej.



- W pracy E1, na rysunku 7 przedstawiono wyniki badań wrażliwości na promieniowanie. Proszę o informację ile pomiarów czasu zapłonu wykonano dla danej mocy promieniowania.
- W badaniach spektroskopii Ramana, widma nagrywano w zakresie 200-1400 cm^{-1} . Niewątpliwym atutem byłoby rozszerzenie tego zakresu do 4000 cm^{-1} , co pozwoliłoby na określenie zawartości pozostającego propan-2-olu z etapu syntezy oraz określenia jego wpływu na parametry otrzymanych nanotermitów.
- Czy badano wpływ zawartości TiO_2 na parametry wysokoenergetyczne otrzymanych nanotermitów?
- Czy normalizowano wielkość ziaren otrzymanych nanotermitów? Czy ten parametr jest optymalizowany w praktyce przemysłowej? Wielkość ziaren nanotermitów ma istotny wpływ na szybkość dyfuzji tlenu a tym samym na prędkość spalania kompozycji.
- Proszę o odniesienie się do kwestii, czy możliwy jest transfer wyników uzyskanych w ramach eksperymentów w przepływie do warunków rzeczywistych? Czy zaprezentowane w pracach mechanizmy spalania nanotermitów bazujące na tych wynikach będą takie same w warunkach bogatych w tlen?
- Czy wartości energii aktywacji otrzymane poprzez zastosowanie metod Kissingera oraz Ozawy z badań TGA/DSC w przepływie argonu mają odzwierciedlenie w procesach spalania w obecności tlenu?

Po analizie wyników badań zaprezentowanych w niniejszej pracy doktorskiej uważam, że do najważniejszych osiągnięć uzyskanych przez doktoranta można zaliczyć:

- opracowanie metody preparatyki układów Ti/WO_3 , które mogłyby znaleźć szerokie zastosowanie w układach bezgazowych w przemyśle kosmicznym i lotniczym jak również w układach do spawania,



- opracowanie metody preparatyki układów Ti/CuO dotowanych NC, które dzięki wysokim wartościom prędkości spalania i możliwości sterowania wrażliwością na promieniowanie mogłyby znaleźć zastosowanie w układach inicjujących i napędowych,
- opracowanie STEX zawierających NTO do zastosowań w układach przekaźnikowych czy gazotwórczych,
- podjęcie próby opracowania mechanizmu spalania opracowanych kompozycji nanotermitowych ze wskazaniem procesu dyfuzji tlenu jako etapu limitującego, oraz
- wykazanie wpływu formowania reaktywnych mikrosklastów na zwiększenie parametrów wysokoenergetycznych.

Wniosek końcowy

Stwierdzam, że Rozprawa doktorska Pana mgra inż. Mateusza Polis spełnia wymagania formalne i zwyczajowe w odniesieniu do prac doktorskich oraz odpowiada wymogom ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz.U. 2018 poz. 1668) z późniejszymi zmianami, dlatego wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę znaczący wkład merytoryczny pracy w rozwój dyscypliny, a w szczególności opracowanie nowych inicjatorów oddziałujących bodźcem zapalającym wyzwalanym promieniowaniem laserowych oraz szeregu rozwiązań technologicznych mających zastosowanie do badania materiałów wybuchowych, podpartych pięcioma zgłoszeniami patentowymi krajowymi oraz trzema wzorami użytkowymi, wnoszę o wyróżnienie pracy.

Przemysław Jodłowski