

### **Recenzja**

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Mateusza Polisa zatytułowanej:  
**„Hybrydowe nanotermity (NSTEX) jako środki inicjowania specjalnego  
przeznaczenia”**

#### **Podstawa wykonania recenzji**

Podstawa prawna: zgodna ze stanem prawnym, określonym w art. 13 ust. 1 Ustawy z dn. 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (t. J. Dz. U. z 2017 r., poz. 1789 z późn. zm).

Recenzja została sporządzona na zlecenie Przewodniczącej Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej, prof. dr hab. inż. Doroty Neugebauer z dn. 18 września 2024 r.

#### **Przedmiot recenzji**

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska autorstwa mgr inż. Mateusza Polisa, która była realizowana na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej i w Sieci Badawczej Łukasiewicz - Instytucie Przemysłu Organicznego w Krupskim Młynie. Promotorem rozprawy jest dr hab. inż. Agnieszka Stolarczyk, prof. Politechniki Śląskiej, a opiekunem ze strony zakładu dr Barbara Lisiecka. Rozprawę doktorską stanowi cykl sześciu publikacji w języku angielskim, czterech zgłoszeń patentowych oraz trzech zgłoszeń wzorów użytkowych, które zostały poprzedzone autoreferatem w języku polskim.

#### **Wybór tematu i określenie problematyki badawczej**

Obecny kierunek rozwoju materiałów wysokoenergetycznych zarówno w sektorze cywilnym jak i wojskowym to otrzymywanie materiałów przyjaznych dla środowiska, bezpieczniejszych i posiadających coraz lepsze parametry użytkowe. Rozwój nauki w dziedzinie nanotechnologii wykorzystywany jest również w przemyśle obronnym. Nowe materiały nanoenergetyczne, zawierające cząstki nanometryczne lub mające cechy strukturalne w skali nanometrycznej, wzbudziły znaczne zainteresowanie badawcze.

Nanotermity są jednym z ostatnio odkrytych typów materiałów energetycznych. W porównaniu do mikrometrycznych termitów, nanotermity charakteryzują się wysokim stosunkiem powierzchni do objętości, wysoką gęstością energii, szybkim uwalnianiem energii i wysoką wrażliwością na bodźce inicjujące. Nanotermity otwierają nowe perspektywy projektowania urządzeń wybuchowych i pozwalają na wykorzystanie materiałów wysokoenergetycznych w zastosowaniach, w których do tej pory nie było to możliwe. Jednakże poprawa parametrów wysokoenergetycznych w porównaniu do składów mikrometrycznych wiąże się ze wzrostem kosztów, wrażliwości na bodźce inicjujące, złożonością procesów technologicznych i pojawieniem się wielu nowych problemów zarówno natury naukowej, jak i technicznej. Zastosowanie nanomateriałów wymaga rozwiązania problemów związanych z aglomeracją, piroforycznością, wysoką reaktywnością i toksycznością zarówno składników, jak i samych formułacji nanotermitu, a także zrozumienia mechanizmów zapłonu i spalania czy odporności na starzenie. Z kompozycji nanotermitowych wywodzą się kompozycje hybrydowe, którymi są kompozycje nanotermitowe dotowane innym materiałem wysokoenergetycznym



zazwyczaj kruszącym materiałem wybuchowym. Efektem tego, jest uzyskanie materiału wysokoenergetycznego o unikalnych właściwościach. Należy jednak pamiętać o mnogości wyzwań naukowych, które należy pokonać, aby w pełni zrozumieć, scharakteryzować i wykorzystać potencjał tej grupy materiałów wysokoenergetycznych.

Pierwotną motywacją do opracowania nanotermitów było zastąpienie materiałów energetycznych na bazie ołowiu w spłonkach, ze względu na ich toksyczność i szkodliwość dla środowiska. Wysiłki te są kontynuowane i stały się pilną kwestią, szczególnie w odniesieniu do stosowania inicjujących materiałów wybuchowych na bazie ołowiu. Ponadto nanotermyty i nanotermyty dotowane materiałem wybuchowym mogą znaleźć zastosowanie w zapalnikach, zapłonnikach, mikrozapalnikach, mikrosilnikach, spłonkach, silnikach korekcyjnych, systemach opóźniających i generatorach gazu, układach do zgrzewania i spawania czy w układach biobójczych.

W tym właśnie obszarze wpisuje się recenzowana rozprawa, w której Doktorant podjął się tematu weryfikacji możliwości zastosowania hybrydowych nanotermitów w roli materiału wysokoenergetycznego w zastosowaniach specjalnych, wraz z opracowaniem modelowego urządzenia inicjującego.

Ze względu na wagę omawianego zagadnienia, wybór tematu opiniowanej rozprawy doktorskiej należy więc uznać za w pełni prawidłowy. W opinii recenzenta tematyka niniejszej pracy jest aktualna i ważna z uwagi na potencjał aplikacyjny.

W mojej ocenie przyjęte przez Doktoranta główne założenia pracy były w pełni słuszne, zaś podstawowy cel i teza zostały sformułowane prawidłowo. Zdaniem recenzenta problematyka badawcza pracy jest ważna ze względu na poruszone w niej nowe aspekty poznawcze i aplikacyjne.

### **Struktura i strona edytorska rozprawy**

Pod względem formalnym praca ma klasyczny układ treści. Rozprawa doktorska zawiera stronę tytułową ze wszystkimi istotnymi danymi, spis treści, wykaz skrótów, wykaz publikacji będących podstawą rozprawy doktorskiej z podaniem wkładu własnego w tych publikacjach.

Pierwsza część rozprawy doktorskiej, licząca 34 strony, stanowi przewodnik do umieszczonych w dalszej części sześciu publikacji, czterech zgłoszeń patentowych oraz trzech zgłoszeń wzorów użytkowych. W części tej przedstawiono najważniejsze wyniki i wnioski z realizowanych badań i opisanych w wyżej wymienionych publikacjach.

Struktura pracy jest przejrzysta i spójna, dobrze koreluje z koncepcją i zakresem wykonywanych badań. Pod względem redakcyjnym rozprawa doktorska przygotowana została bardzo starannie, a występujące w pracy usterki edytorskie są nieliczne i nie umniejszają wartości pracy. Podsumowując, zaprezentowana struktura pracy w pełni odpowiada oczekiwaniom stawianym rozprawom doktorskim.

### **Ocena merytoryczna pracy**

Tytuł rozprawy doktorskiej odpowiada zaprezentowanym wynikom badań. Rozprawę doktorską stanowi cykl sześciu publikacji T1 i E1-E5 w języku angielskim, opublikowanych w czasopiśmie z listy filadelfijskiej (o łącznym współczynniku wpływu  $IF = 22,8$ ), czterech zgłoszeń patentowych oraz trzech zgłoszeń wzorów użytkowych. Prace zostały opublikowane w latach 2022-2024. Czasopisma są związane z dziedziną badań objętych rozprawą doktorską czyli naukami chemicznymi. Zamieszczone publikacje są wieloautorskie, mające od czterech do dziewięciu współautorów. Doktorant we wszystkich publikacjach jest pierwszym autorem, w dwóch publikacjach jest autorem korespondencyjnym. Według oświadczenia, udział Doktoranta w publikacjach wynosił od 40 do 85%. Deklarowany opis wkładu własnego w publikację wskazuje bez wątplenia na wiodącą rolę Doktoranta w przygotowaniu tych prac. W



skład rozprawy doktorskiej wchodzi następujące artykuły, zgłoszenia patentowe i zgłoszenia wzoru użytkowego:

- [T1] M. Polis, A. Stolarczyk, K. Glosz, T. Jarosz; *Quo Vadis, Nanothermite? A Review of Recent Progress*; *Materials*, 2022, 15(9), 3215.
- [E1] M. Polis, A. Stolarczyk, K. Szydło, T. Jarosz, M. Procek, S. Sławski, Ł. Hawełek; *Ti/WO<sub>3</sub>, a nanothermite for special purposes: An experimental study*; *Defence Technology*, 2024, 10, 1064.
- [E2] M. Polis, A. Stolarczyk, K. Szydło, T. Jarosz, M. Procek, S. Sławski, T. Gołofit, B. Lisiecka, Ł. Hawełek; *Ti/CuO and Ti/CuO/Cellulose Nitrate Nanothermites: An Early Insight into Their Combustion Mechanism*; *Energies*, 2024, 17(17), 4333.
- [E3] M. Polis, K. Szydło, B. Lisiecka, M. Procek, T. Gołofit, T. Jarosz, Ł. Hawełek, A. Stolarczyk; *Ti/CuO Nanothermite—Study of the Combustion Process*; *Molecules*, 29(16), 3932.
- [E4] M. Polis, A. Stolarczyk, K. Szydło, B. Lisiecka, M. Procek, S. Sławski, T. Gołofit, Ł. Hawełek, T. Jarosz; *Novel NSTEX System Based on Ti/CuO/NC Nanothermite Doped with NTO*; *Energies*, 2024, 17(15), 3675.
- [E5] M. Polis, A. Stolarczyk, K. Szydło, B. Lisiecka, M. Procek, S. Sławski, W. Domagała, J. Iksal, T. Jarosz; *Ti/CuO Nanothermite Doped with Secondary Energetic Materials: A Study of Combustion Parameters*; *Molecules*, 29(15), 3664.
- [P1] Zgłoszenie patentowe nr P.449405, M. Polis, A. Stolarczyk, T. Jarosz, *Układ do badania materiałów wybuchowych* z dnia 30.07.2024.
- [P2] Zgłoszenie patentowe nr P.449409, M. Polis, A. Stolarczyk, T. Jarosz, *Układ do badania materiałów wybuchowych* z dnia 30.07.2024.
- [P3] Zgłoszenie patentowe nr P.449410, M. Polis, A. Stolarczyk, T. Jarosz, *Układ do badania materiałów wybuchowych* z dnia 30.07.2024.
- [P4] Zgłoszenie patentowe nr P.449206, M. Polis, A. Stolarczyk, k. Szydło, T. Jarosz, *Inicjator oddziaływający bodźcem zapalającym wyzwany promieniowaniem laserowym* z dnia 11.07.2024.
- [W1] Zgłoszenie wzoru użytkowego nr W.132302, M. Polis, A. Stolarczyk, T. Jarosz, *Dysza cylindryczna do badania materiałów wybuchowych* z dnia 30.07.2024.
- [W2] Zgłoszenie wzoru użytkowego nr W.132303, M. Polis, A. Stolarczyk, T. Jarosz, *Dysza zbieżna do badania materiałów wybuchowych* z dnia 30.07.2024.
- [W3] Zgłoszenie wzoru użytkowego nr W.132304, M. Polis, A. Stolarczyk, T. Jarosz, *Dysza zbieżno-rozbieżna do badania materiałów wybuchowych* z dnia 30.07.2024.

Publikacja T1 jest pracą przeglądową, w której zawarto najważniejsze informacje na temat nanotermitów i nanotermitów dotowanych materiałem wybuchowym NSTEX. Praca liczy 38 stron, oparta jest na 263 odnośnikach literaturowych opublikowanych w większości po roku 2010. W pracy tej przedstawiono ogólne wiadomości na temat nanotermitów oraz omówiono metody ich otrzymywania. Opisano i scharakteryzowano najważniejsze metody badawcze, które pozwalają na możliwie najpełniejszą charakterystykę kompozycji nanotermitów i NSTEX. Opisano metody badań wrażliwości nanotermitów na bodźce mechaniczne, promieniowanie elektromagnetyczne, wyładowania elektryczne czy na bodźce termiczne. Opisano metody wyznaczania niektórych parametrów nanotermitów i NSTEX jak: ciepło wybuchu, prędkość spalania i innych parametrów balistycznych oraz w jaki sposób scharakteryzować nanotermity pod względem morfologii i składu. Przedstawiono kierunki przyszłego rozwoju nanotermitów, wyzwania i problemy z tym związane oraz możliwości zastosowań tych kompozycji.

Publikację można uznać za część literaturową rozprawy doktorskiej. Oceniając ją w ten sposób z całym przekonaniem stwierdzam, że dobór materiału w tej części pracy został



przeprowadzony właściwie, a sposób jej przedstawienia oceniam jako klarowny i jasny. Publikacja zawiera najistotniejsze informacje, które pozwalają umieścić tematykę pracy na tle aktualnego stanu wiedzy. Omawia ona wszystkie tematy istotne dla pracy w odpowiednich proporcjach.

Publikacje E1-E5 stanowią dokumentację prac badawczych wykonanych w ramach doktoratu, wraz z ich wynikami, dyskusją i interpretacją.

Celem pracy, przedstawionej w publikacji E1, było zbadanie kompozycji składającej się z tytanu oraz z tlenku wolframu(VI). Kompozycję tą otrzymano techniką mokrą z następczą depozycją poprzez elektrorozpylanie, dla składów różniących się stosunkiem paliwo/utleniacz. Uzyskane kompozycje badano pod kątem parametrów bezpieczeństwa (wrażliwość na tarcie, uderzenie oraz promieniowanie laserowe), właściwości wysokoenergetycznych (badania w bombie manometrycznej, badania kalorymetryczne, test spalania na otwartym powietrzu) oraz strukturalnym (badania techniką XRD, SEM-EDS oraz spektrometrii Ramana). Wyniki tych prac wykazały następujące właściwości otrzymanych kompozycji: niską wrażliwość na bodźce mechaniczne, możliwą do regulacji poprzez zmianę stosunku paliwa do utleniacza wrażliwość na promieniowanie laserowe i czas zapłonu, silną zależność parametrów ciśnieniowych od stosunku równowagowego, wysokie rzeczywiste ciepło reakcji oraz długi czas palenia na otwartej przestrzeni. Pomimo tego, że parametry kompozycji Ti/WO<sub>3</sub> pozwalają na jej zastosowanie w pewnych systemach, Doktorant zdecydował się zrezygnować z dalszych badań tej kompozycji ze względu na jej długi czas palenia i zamianę utleniacza WO<sub>3</sub> na CuO.

Celem pracy przedstawionej w publikacji E2 było zbadanie zachowania się układów Ti/CuO i Ti/CuO/NC w procesie spalania. Kompozycje otrzymano w procesie mieszania na mokro i sonifikacji, a następnie poddano technice elektrorozpylania. Następnie zbadano je pod kątem wrażliwości na bodźce mechaniczne i promieniowanie, parametrów energetycznych i morfologii. Wyniki wykazały, że kompozycje charakteryzują się umiarkowaną lub wysoką wrażliwością na tarcie i uderzenia, sterowalną w szerokim zakresie wrażliwością na promieniowanie laserowe i szerokim zakresem prędkości spalania, do prawie 600 m/s. Zwrócono uwagę na obiecujące wartości parametrów ciągu i impulsu właściwego, które wraz z niską temperaturą zapłonu ułatwiają zastosowanie układu Ti/CuO w mikronapędach i urządzeniach inicjujących. Zaobserwowano również występowanie innego mechanizmu spalania niż ten dla nanotermitów na bazie Al. Wyniki eksperymentów wskazały na wieloetapowy mechanizm palenia, zbliżony do mechanizmu reakcyjnego spiekania, który jest ograniczony przez dyfuzję utleniacza i produktów jego rozkładu do aktywnego złoża paliwa. W pracy wykazano również silny wpływ dodatku NC zarówno na parametry wysokoenergetyczne, morfologię jak i mechanizm palenia.

W publikacji E3 autorzy przedstawili wyniki badań procesów spalania nanotermitów Ti/CuO i Ti/CuO/NC. Otrzymane kompozycje poddano kondycjonowaniu termicznemu w temperaturach 350, 550 i 750 °C. Badane kompozycje analizowano pod kątem składu chemicznego i morfologii za pomocą SEM-EDS, spektroskopii Ramana i pomiarów XRD. Ponadto, przeprowadzono dodatkowe badania DSC/TG mające na celu oszacowanie energii aktywacji kolejnych etapów reakcji spalania. Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowano wieloetapowy mechanizm spalania, który w pewnym zakresie jest zgodny z ogólnym mechanizmem reakcyjnego spiekania (RS), jednak zaobserwowano nietypowy transfer masy, tj. do rdzenia paliwowego, a nie odwrotnie, co jest typowe dla nanotermitów na bazie Al. Dla składu domieszkowanego NC zaobserwowano zmiany w mechanizmie spalania wynikające z tworzenia się gorących gazów, które zakłócały proces spiekania. Sam proces spiekania został udokumentowany przez zmiany w morfologii próbki (SEM-EDS).

W kolejnej publikacji E4 autorzy przedstawili wyniki badań nad właściwościami nowego układu nanotermitu Ti/CuO domieszkowanego azotanem celulozy (NC) i 5-nitro-1,2-dihydro-3H-1,2,4-triazin-3-onem (NTO). Testowane kompozycje NSTEX wykazały wysokie parametry



bezpieczeństwa, tj. są całkowicie niewrażliwe na uderzenie, wykazują niewielką wrażliwość na tarcie a ich wrażliwość na promieniowanie jest umiarkowana i odwrotnie proporcjonalna do zawartości NTO. Dla otrzymanych kompozycji zmierzono prędkość spalania, parametry ciśnienia dla spalania w zamkniętym naczyniu, parametry ciągu i przeprowadzono obserwacje przebiegu spalania na wolnym powietrzu. Na podstawie uzyskanych wyników, wybrano jako optymalną do dalszych zastosowań kompozycję 3NTO, tj. kompozycję zawierającą Ti/CuO/NTO/NC w stosunku masowym 28/68/3/1.

Celem prac przedstawionych w publikacji E5 była weryfikacja poprawności doboru dodatku wysokoenergetycznego do kompozycji w celu zastosowania w urządzeniu inicjującym. W tej pracy przedstawiono badania modelowego nanotermitu Ti/CuO domieszkowanego czterema klasycznymi materiałami wybuchowymi i zbadano ich właściwości i wydajności spalania. Określono wrażliwość na bodźce mechaniczne i promieniowanie laserowe, a także temperatury zapłonu/wybuchu dla badanych układów w celu ustalenia ich cech bezpieczeństwa. Pod względem wydajności spalania określono parametry siły ciągu i liniową prędkość spalania, a strukturę rozwijającego się frontu płomienia zarejestrowano podczas eksperymentów spalania na wolnym powietrzu. Uzyskane wyniki wskazują, że opracowane formułacje domieszkowanego nanotermitu są niezwykle obiecującymi materiałami do przyszłych zastosowań.

W trakcie przygotowań do realizacji wyżej wymienionych prac, Doktorant uczestniczył w zaprojektowaniu i wykonaniu układu do badania wrażliwości na promieniowanie laserowe, który został opisany we wnioskach patentowych [P1], [P2], [P3] oraz wnioskach o przyznanie wzoru użytkowego [W1], [W2], [W3].

Kolejnymi pracami przeprowadzonymi przez Doktoranta w ramach doktoratu było zaprojektowanie i wykonanie urządzenia inicjującego. Cykl prac obejmował następujące etapy: konceptualizacja, dobór metody wykonania i sposobu zadziałania, projektowanie, wykonanie wstępnych prototypów techniką druku 3D, wykonanie prototypów z materiałów docelowych, zaprojektowanie finalnego korpusu urządzenia, dobór parametrów produkcji urządzenia, badanie zadziałania i parametrów pracy urządzenia. Efektem prac było zgłoszenie patentowe [P4], w którym opisano konstrukcję urządzenia. Wytworzone urządzenie pozwala na zapłon kompozycji pirotechnicznych i paliw raketowych, cechując się jednocześnie podwyższonym bezpieczeństwem. Dodatkowo ze względu na planowane wdrożenie Doktorant przeprowadził badania mające na celu określenie wpływu zaburzeń parametrów procesu preparatyki kompozycji na parametry otrzymanej hybrydowej kompozycji oraz badania odporności kompozycji na skrajne temperatury.

Na zakończenie autoreferatu, podsumowaniu wyników badań, Doktorant sformułował wnioski. Zdaniem recenzenta są one sformułowane prawidłowo. Wyniki zawarte w rozprawie są dobrze opracowane i udokumentowane. Zawierają szereg interesujących i ważnych informacji, zarówno z technologiczno-aplikacyjnego jak i z naukowego punktu widzenia. Oceniając część doświadczalną rozprawy prezentowaną w cyklu publikacji z całym przekonaniem stwierdzam, że wykonane zostały badania, które pozwalają na wyciągnięcie głównych i bardzo dobrze udokumentowanych wniosków. Wszystkie eksperymenty zostały przeprowadzone bardzo starannie i prawidłowo, a interpretacja wyników nie budzi wątpliwości recenzenta. Zawarte we wstępie tezy badawcze zostały zweryfikowane poprawnie, a sposób opracowania wyników wskazuje na dużą wiedzę Doktoranta w zakresie tematyki, jaką poruszył w swoim doktoracie.

#### **Uwagi i pytania do Doktoranta**

- Jaka jest powtarzalność preparatyki kompozycji nanotermitowej?
- Czy rezygnacja z elektrorozpylania miała by duży wpływ na morfologię i końcowe parametry kompozycji?



- Dlaczego w autoreferacie na str. 10, na rys. 5 B przedstawiającym przykładowy przebieg ciśnienia w badaniach kompozycji 3NTO ciśnienie spada poniżej 0?
- Czy ze względu na planowane wdrożenie Doktorant przeprowadził badania otrzymanego urządzenia inicjującego według odpowiednich norm, które określają wymagania oraz sposób badań zapalników?

### **Wniosek końcowy**

Uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Mateusza Polisa zawiera obszerny materiał eksperymentalny. Stwierdzam, że przyjęty w pracy cel został osiągnięty i potwierdzony uzyskanymi wynikami. Końcowe wnioski trafnie opisują i podsumowują przeprowadzone prace. Doktorant uzyskał wyniki o znaczeniu poznawczym, które w mojej ocenie posiadają potencjał aplikacyjny. Doktorant wykazał się umiejętnością samodzielnego prowadzenia badań naukowych, eksperymentalnych i aplikacyjnych oraz korzystania z nowoczesnych narzędzi i metod badawczych, niezbędnymi w zakończonej sukcesem realizacji doktoratu.

Reasumując, uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa mgr inż. Mateusza Polisa pt.: „Hybrydowe nanotermy (NSTEX) jako środki inicjowania specjalnego przeznaczenia” spełnia wszystkie warunki stawiane przez art.13-ty ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dziennik Ustaw z dn. 14.03.2003 wraz z późniejszymi zmianami) oraz art. 187 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dn. 20 lipca 2018 r. (Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.), wnoszę więc do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr inż. Mateusza Polisa do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. inż. Paweł Maksimowski, prof. uczelni

*P. Maksimowski*