

dr hab. inż. Piotr Mertuszka
KGHM CUPRUM Sp. z o.o.
Centrum Badawczo-Rozwojowe
53-659 Wrocław
ul. gen. Wł. Sikorskiego 2-8
e-mail: piotr.mertuszka@kghmcuprum.com

Wrocław, 2 sierpnia 2024 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Klaudii Pawlus na temat:

„Synteza i badanie właściwości wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych”

„Synthesis and investigation of the properties of energetic coordination compounds”

1. Podstawa recenzji

Recenzja pracy doktorskiej wykonana została na zlecenie Przewodniczącego Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej w Gliwicach – prof. dr hab. inż. Doroty Neugebauer – pismo z dnia 19 czerwca 2024 r. dostarczone wraz z rozprawą doktorską jak w tytule recenzji.

2. Przedmiot recenzji

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska autorstwa mgr inż. Klaudii Pawlus, która była realizowana na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Promotorem rozprawy był prof. dr hab. inż. Mieczysław Łapkowski, a promotorem pomocniczym dr hab. inż. Tomasz Jarosz. Rozprawa ujęta jest na 180 stronach druku komputerowego A4. Spis literatury obejmuje 223 pozycje.

3. Charakterystyka rozprawy

Zasadniczym celem przedłożonej rozprawy była weryfikacja możliwości opracowania nowych związków koordynacyjnych, które mogą znaleźć zastosowanie do produkcji zapalników. Założono, że związki te mogą stanowić bardzo dobrą alternatywę dla stosowanego obecnie pentrytu i azydku ołowiu, głównie ze względów środowiskowych, ponieważ nie będą zawierały metali ciężkich. Przykładem takich związków mogą być wysokoenergetyczne związki koordynacyjne zawierające ligandy w postaci amin alifatycznych, które Doktorantka wykorzystała i przebadła szczegółowo

z punktu widzenia parametrów bezpieczeństwa i możliwości praktycznego ich zastosowania jako ekologicznej alternatywy dla stosowanych obecnie związków. Należy więc stwierdzić, że wybrane zagadnienie badawcze jest szczególnie istotne z punktu widzenia trwającej transformacji ekologicznej w krajach Unii Europejskiej. Problem ten dotyczy przede wszystkim górnictwa podziemnego, w którym zużywa się ogromne ilości środków strzałowych, w tym zapalników. Ograniczenie toksycznych produktów gazowych powstających w wyniku detonacji zapalnika może wpłynąć istotnie na poprawę warunków klimatycznych pod ziemią.

Dlatego też uważam, że temat, jakiego podjęła się Doktorantka, obejmujący opracowanie nowych, wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych, które mogłyby stanowić ekologiczną alternatywę dla stosowanego obecnie w zapalnikach pentrytu i azydku ołowiu jest bardzo aktualny, wartościowy i przyszłościowy.

Część merytoryczna pracy ujęta jest w 8 rozdziałach, w których Doktorantka wprowadza kolejno w problematykę rozprawy oraz omawia stan zagadnienia w oparciu o bardzo obszerny i szczegółowy przegląd literatury. Praktycznie wszystkie odwołania do materiałów źródłowych stanowią publikacje zagraniczne, w zdecydowanej większości z ostatnich lat. Uzupełnieniem części merytorycznej jest załącznik zawierający dodatkowe, nieprzytoczone w zasadniczej części pracy wyniki.

W pracy wydzielić można trzy zasadnicze obszary. Pierwszy obejmuje szeroko pojęty przegląd literatury oraz teoretyczne podstawy wykorzystanych do badań metod pomiarowych. Drugi obszar to część eksperymentalna. Część trzecia natomiast przedstawia uzyskane wyniki badań połączone z dyskusją i zakończona jest podsumowaniem i wnioskami.

We wprowadzeniu do rozprawy Doktorantka przedstawiła syntetycznie problematykę stosowanych obecnie do produkcji zapalników materiałów wybuchowych inicjujących, głównie z punktu widzenia bezpieczeństwa i szkodliwego wpływu na organizm człowieka. Założono, że alternatywę dla tego typu materiałów wybuchowych mogą potencjalnie stanowić wysokoenergetyczne związki koordynacyjne, ponieważ w procesie ich rozkładu wytwarzane są nietoksyczne produkty gazowe, przy czym związki te powinny charakteryzować się porównywalnymi parametrami energetycznymi, jak pentryt czy azydek ołowiu.

Szczegółowy przegląd literaturowy obejmuje około 50% pracy, co wskazuje, że Doktorantka dokonała w sposób bardzo rzetelny weryfikacji stanu wiedzy w obszarze prowadzonych badań naukowych. Przegląd ten obejmował zasadniczo związki koordynacyjne, a także wysokoenergetyczne związki koordynacyjne, w tym zawierające amoniak i hydrazynę jako ligand, wysokoenergetyczne związki koordynacyjne zawierające ligand alifatyczny, ligandy heterocykliczne oraz oksadiazole. W kolejnej części Doktorantka omawia szczegółowo metody badawcze, jakie zastosowała podczas realizacji części eksperymentalnej, które obejmują spektroskopię w podczerwieni, spektroskopię Ramana, skaningową mikroskopię elektronową, dyfraktometrię rentgenowską, analizę elektrochemiczną, określenie wrażliwości na bodźce mechaniczne, badania termochemiczne oraz określenie parametrów energetycznych.

Opisany szczegółowo w rozdziale 5 przebieg badań eksperymentalnych omówionych we wcześniejszym rozdziale potwierdza, że Doktorantka przeprowadziła samodzielnie lub pod swoim nadzorem wszystkie zamieszczone w pracy badania. Wskazuje to na bardzo wysokie umiejętności eksperymentalne Doktorantki i rzetelne przygotowanie do samodzielnego prowadzenia badań naukowych.

Część trzecia pracy, w której Doktorantka przedstawiła wyniki badań eksperymentalnych, stanowi zasadniczą część rozprawy. Przeprowadzone badania pozwoliły na uzyskanie szeregu nowych wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych, które – jak dotąd – nie zostały opisane w literaturze. W celu określenia struktury chemicznej otrzymanych związków, Doktorantka wykorzystwała techniki spektroskopowe, tj. spektroskopię w podczerwieni i spektroskopię Ramana. Z kolei dla określenia morfologii otrzymanych związków zastosowała technikę skaningowej mikroskopii elektronowej i wykonała analizę proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej. Ponadto określiła właściwości redoks, dzięki czemu otrzymała informacje o zachodzących procesach elektrochemicznych. W oparciu o przeprowadzone badania eksperymentalne Doktorantka wybrała sześć wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych do zbadania ich właściwości energetycznych przy użyciu testu wybuchu podwodnego. Dla wybranych związków przeanalizowane zostały dwa warianty: w pierwszym zapalniki zawierały azydek ołowiu jako materiał wybuchowy inicjujący i wysokoenergetyczne związki koordynacyjne jako materiał wybuchowy kruszący, w zamian za pentryt, w drugim natomiast zawierały one pentryt oraz określoną masę

związku koordynacyjnego, który stanowił materiał wybuchowy inicjujący. W wyniku przeprowadzonych badań Doktorantka wykazała, że przy stosowaniu w zapalnikach wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych jako zamienników azydku ołowiu nie dochodzi do zjawiska detonacji, pomimo zwiększonego ładunku związków koordynacyjnych. Związki te ulegają jedynie deflagracji, a co za tym idzie – przebadane związki koordynacyjne klasyfikować należy jako materiały wybuchowe kruszące, a nie materiały wybuchowe inicjujące. Dlatego też możliwe jest ich stosowanie w zapalnikach, jako zamiennik pentrytu i/lub azydku ołowiu.

4. Uwagi krytyczne i dyskusyjne

Recenzowana praca doktorska została przygotowana na bardzo wysokim poziomie, zarówno merytorycznym, jak i od strony redakcyjnej. Rozprawa napisana została poprawnym językiem i spełnia wszelkie wymogi formalne stawiane tego typu pracom. Doktorantka w prawidłowy sposób przedstawiła założenia, metodykę i wyniki pracy, prowadząc krytyczną analizę dostępnych źródeł i umiejętnie korzystając z literatury naukowej. Trudno doszukiwać się formalnych lub merytorycznych błędów czy innych uchybień. Niemniej po szczegółowej analizie pracy, wyjaśnień wymagają poniższe kwestie:

- Doktorantka przedstawiła cel pracy, ale nie przedstawiła tezy, która – dla lepszego zrozumienia podjętego problemu badawczego – powinna zostać zweryfikowana w oparciu o przyjęte hipotezy badawcze;
- problemy, które Doktorantka opisuje we wprowadzeniu (str. 4) nie występują już w zmontowanym zapalniku, które potrafią zadziałać po kilkudziesięciu latach od ich produkcji; azydek ołowiu jest obecnie bardzo dobrze rozpoznany związkiem, w przeciwieństwie do nowych proponowanych związków;
- na str. 9 Doktorantka przedstawia etapy i sposoby otrzymywania związków koordynacyjnych, które są zdecydowanie bardziej skomplikowane, jak w przypadku wytwarzania azydku ołowiu; w mojej ocenie produkcja powinna być możliwie jak najbardziej uproszczona; jak w takim przypadku zachować powtarzalność parametrów proponowanych związków?
- parametry zamieszczone w tabelach 21–22 na str. 70–71 są prawdopodobnie danymi obliczeniowymi; co prawda Doktorantka wskazuje odnośnik literaturowy, ale warto by było zaznaczyć, w jaki sposób parametry te były wyznaczone lub też jakie oprogramowanie zostało w tym celu wykorzystane;

- w tabeli 23 na str. 85 Doktorantka wymienia zestawienie surowców, które wykorzystane były w dalszych syntezach; należałoby dodać kilka zdań komentarza o ich dostępności na rynku, szczególnie przy takiej czystości;
- na str. 91–92 Doktorantka wskazuje, że masa ładunku w zapalniku referencyjnym wynosiła 1000 mg, jednak na kolejnej stronie przy rozbiciu tej masy na 3 dozy, wartość ta wynosi 1100 mg (400 mg + 400 mg + 300 mg);
- Doktorantka wskazuje wielokrotnie, że do badań wykorzystywano 300-miligramowe ładunki azydku ołowiu; obawiam się, że przy takiej masie cena produktu końcowego może nie mieć szans na konkurowanie ze stosowanymi obecnie rozwiązaniami; czy to nie pomyłka o rząd wielkości?
- w tabeli 31 pojawiają się nawet ładunki o masie 600 mg i 900 mg; czy Doktorantka zweryfikowała, czy tak długi ładunek zmieści się w łusce w przypadku wyższych czasów opóźnienia zapalników?
- na str. 119 Doktorantka wskazuje, że przy zastosowaniu wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych o masie w zakresie od 300 mg do 900 mg nie doszło do zjawiska detonacji; jaka w takim razie jest minimalna masa, przy której dojdzie do detonacji i jak rozwiązać kwestię produkcji zapalników o wyższym czasie opóźnienia?
- dlaczego Doktorantka wybrała jako referencyjny zapalnik zawierający 800 mg pentrytu, skoro standardowe zapalniki wykorzystywane w górnictwie zawierają 650 mg pentrytu?

Powyższe uwagi należałoby uwzględnić podczas publikowania kolejnych prac opierających się na wynikach i rezultatach przeprowadzonych badań. Uwagi te jednak nie wpływają na ocenę metodycznej i merytorycznej strony rozprawy. Mimo wskazanych powyżej wątpliwości uważam, że rozprawa zasługuje na wysoką ocenę, a otrzymane rezultaty są interesujące zarówno z poznawczego, jak i aplikacyjnego punktu widzenia.

5. Ogólna ocena rozprawy

Doktorantka podjęła nowatorskie badania w kierunku określenia możliwości otrzymania nowych, wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych zawierających ligandy, a następnie zbadanie ich pod kątem parametrów bezpieczeństwa i możliwości praktycznego zastosowania jako ekologicznych alternatyw dla pentrytu i azydku ołowiu stosowanych w zapalnikach. Doktorantka przedstawiła kilka warunków, jakimi

powinny charakteryzować się te zamienniki, tj. powinny być niewrażliwe na wilgoć i światło, powinny wykazywać się łatwą zdolnością inicjacji, a jednocześnie być bezpieczne w obsłudze, powinny wykazywać dobrą stabilność termiczną, a także być stabilne chemicznie. Ponadto, jak zaznacza, znalezienie alternatywnych związków dla pentrytu i azydku ołowiu jest wyzwaniem, gdyż związki takie powinny charakteryzować się wysokimi parametrami bezpieczeństwa, tj. uderzenie i tarcie, wysokimi parametrami fali uderzeniowej oraz niezwykle szybkim przejściem od deflagracji do detonacji. Podjęty przez Doktorantkę temat rozprawy wymaga zarówno szerokiego zakresu wiedzy, jak też determinacji jej poszerzenia poza zakres określony kierunkiem studiów oraz dużej systematyczności i dużego nakładu pracy.

Główną tezę badań była synteza nowych, wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych zawierających aminy alifatyczne jako ligandy, a także zastosowanie wybranych związków koordynacyjnych w postaci wtórnych materiałów wybuchowych jako zamienników pentrytu w zapalnikach. Teza ta została potwierdzona przez Doktorantkę w oparciu o szereg przeprowadzonych badań laboratoryjnych, a uzyskane wyniki pozwoliły na wybór związku koordynacyjnego, oznaczonego w rozprawie jako Cu-L2-C, który może stanowić alternatywę jako zamiennik pentrytu w zapalnikach. Końcowe wnioski właściwie podsumowują przeprowadzone badania stanowiskowe.

Sposób realizacji pracy świadczy o bardzo dużej wiedzy praktycznej Autora rozprawy, w szczególności w zakresie prowadzenia badań eksperymentalnych. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że Doktorantka przeprowadziła samodzielnie wszystkie badania stanowiskowe przedstawione w pracy. Co więcej, samodzielnie prowadziła operacje prasowania (elaboracji) zapalników wzorcowych oraz zapalników zawierających wysokoenergetyczne związki koordynacyjne. Autor pracy wykazał, że potrafi prawidłowo analizować wyniki badań i wyciągać z nich właściwe wnioski. Na uwagę zasługuje także strona metodologiczna pracy, z której wynika, że Doktorantka dołożyła wszelkich starań, aby uzyskać jak największą precyzję i powtarzalność wyników badań.

Odnosząc się do uzyskanych wyników z przekonaniem mogę stwierdzić, że Doktorantka wypełniła w swojej rozprawie warunek samodzielnego i oryginalnego rozwiązania określonego zagadnienia naukowego. Posiada również znaczące zasoby wiedzy specjalistycznej z zakresu chemii i technologii materiałów wybuchowych. Opiniowana rozprawa ma również duże znaczenie aplikacyjne, ponieważ istnieje możliwość wykorzystania uzyskanych wyników w celu ograniczenia toksycznych produktów

gazowych powstających w trakcie detonacji zapalnika, co jest szczególnie ważne w przypadku górnictwa podziemnego, gdzie używa się ogromne ilości zapalników każdego dnia.

Rozprawa jest napisana w sposób przejrzysty i czytelny. Zamieszczone rysunki trafnie uzupełniają treść pracy. Układ rozdziałów, a także ujęte w nich zagadnienia zostały opracowane prawidłowo.

6. Wniosek końcowy

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Klaudii Pawlus prezentuje bardzo wysoki poziom merytoryczny, a przedstawione wyniki badań świadczą o dużym potencjale aplikacyjnym. Praca jest oryginalnym opracowaniem dotyczącym zagadnień związanych z możliwością otrzymania nowych wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych zawierających ligandy, jako alternatywy dla obecnie stosowanego w zapalnikach pentrytu i azydku ołowiu. Uzyskane wyniki mają niewątpliwie znaczenie zarówno poznawcze, jak i utylitarne. Doktorantka przeprowadziła samodzielnie wszystkie zamieszczone w pracy badania, co wskazuje na bardzo wysokie umiejętności eksperymentalne i rzetelne przygotowanie do samodzielnej pracy naukowej. Podjęta problematyka pracy mieści się ściśle w obszarze dyscypliny Nauki Chemiczne.

Przedłożona praca doktorska nt. „*Synthesis and investigation of the properties of energetic coordination compounds*” (pol. *Synteza i badanie właściwości wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych*) spełnia warunki określone w art. 191 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2022 r. poz. 574 z późn. zm.) i wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej w Gliwicach o dopuszczenie jej Autora do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

