

**INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ im. Ignacego Mościckiego
w Warszawie**

ul. Rydygiera 8
01-793 Warszawa
Tel.: (22) 568 20-63
E-mail: Urszula.Domanska-Zelazna@ichp.pl

Prof. zw. dr hab. inż. Urszula Domańska-Żelazna

Warszawa, dn. 22 lutego 2019 r.

**Ocena rozprawy doktorskiej mgr Małgorzaty Musiał na temat
„Właściwości akustyczne i termodynamiczne cieczy jonowych -
wpływ budowy, temperatury i ciśnienia”**

Praca doktorska Pani mgr Małgorzaty Musiał jest kolejnym obszernym dziełem związanym z właściwościami fizykochemicznymi cieczy jonowych, wykonana w znanej na świecie i w kraju grupie badawczej Uniwersytetu Śląskiego, Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii.

Celem recenzowanej pracy było opracowanie właściwości cieczy jonowych, (ILs), obejmującym wpływ temperatury, ciśnienia oraz budowy cieczy jonowych na właściwości termodynamiczne oraz akustyczne, jak również utylitarnym, pod kątem potencjalnych zastosowań badanych substancji. Obszernie opisano: wpływ długości łańcucha węglowego podstawnika w kationie cieczy jonowych na właściwości akustyczne i termodynamiczne, wpływ zmiany struktury cieczy jonowych z globularnej na gąbczastą na właściwości termodynamiczne, efekt wpływu długości łańcucha węglowego podstawnika w kationie na prędkość ultradźwięków, efekt wpływu długości łańcucha węglowego podstawnika w kationie na właściwości powierzchniowe, wpływ temperatury i ciśnienia na właściwości akustyczne i termodynamiczne, opisano izobaryczną rozszerzalność termiczną, izobaryczną oraz izochoryczną pojemność cieplną, opisano ciśnienie wewnętrzne jako kryterium

klasyfikacji cieczy jonowych pod względem występujących w nich oddziaływań wodorowych, opisano metodę akustyczną jako narzędzie do poszukiwania nowych zastosowań ILs, głównie jako ciekłe nośniki ciepła oraz jako płyny hydrauliczne.

W części literaturowej rozprawy, napisanej ładnym językiem polskim, opisano definicję ILs, przybliżono ich właściwości oraz możliwe zastosowania. Część literaturowa zawiera wnikliwy przegląd literatury w dziedzinie wybranych ILs i ich zastosowań (18 stron) oraz cel pracy wraz z wykazem 30 aprotycznych ILs, zastosowanych w tej pracy (7 stron). Część teoretyczna obejmuje cztery rozdziały poświęcone kolejno: charakterystyce ILs, właściwościom akustycznym cieczy, badaniom akustycznym ILs, oraz wysokociśnieniowym badaniom własności ILs. Jest to opis obszernych badań fizykochemicznych w układach z ILs, prowadzonych w oparciu o wnikliwą analizę literatury tematycznej i wcześniejszych badań, prowadzonych przez innych pracowników Zakładu przez wiele lat. ILs w zależności od długości łańcucha, stopnia rozgałęzienia łańcucha węglowego oraz liczby grup polarnych i ich położenia wykazują zmieniające się właściwości termodynamiczne i akustyczne. W części teoretycznej pracy autorka wprowadza zagadnienia budowy w zależności od rodzaju łańcucha w danej cząsteczce, sił wzajemnego oddziaływania; definiuje czynniki wpływające na gęstość oraz izobaryczny współczynnik rozszerzalności termicznej oraz współczynnik ściśliwości termicznej w funkcji temperatury i ciśnienia.

W części doświadczalnej (67 stron) opisano charakterystykę odczynników i zakres badań. Opisano prędkość propagacji fali dźwiękowej, gęstość, izobaryczną pojemność cieplną, przewodnictwo właściwe, lepkość, napięcie powierzchniowe, kąty zwilżania, cytotoksyczność, stabilność termiczną oraz badania ^1H NMR. Istotnym celem badań eksperymentalnych było potwierdzenie przydatności stosowanej metody do badań nieliniowych właściwości ośrodków ciekłych oraz analiza nieliniowych właściwości ILs, związanych z propagacją fali ultradźwiękowej.

Celem recenzowanej pracy było zbadanie właściwości akustycznych i termodynamicznych wybranych ILs w aspekcie wpływu temperatury i ciśnienia. Do badań zastosowano unikalną metodę akustyczną. Badano wpływ długości łańcucha alifatycznego, położenie grup polarnych i ich ilość. Wyznaczono doświadczalnie nadmiarowe, molowe pojemności cieplne, gęstość, izobaryczny współczynnik rozszerzalności termicznej, współczynnik ściśliwości termicznej, właściwości akustyczne. Stosowane metody akustyczne są unikalne w Polsce i na skalę światową. Jedynie cztery ośrodki na świecie wykonują podobne badania akustyczne. Badania prowadzi się przy niskich częstotliwościach i małej amplitudzie poza obszarami relaksacyjnymi. Częstotliwości muszą jednak zapewnić adiabatyczne warunki propagacji. Badania prowadzono w szerokim zakresie temperatur, najczęściej w granicach 285-353 K oraz ciśnień do 101MPa.

Zakres badań pod ciśnieniem atmosferycznym obejmował:

- fazową prędkość propagacji fali ultradźwiękowej w funkcji temperatury ($T = 293 - 323$ K);
- grupową prędkość propagacji fali ultradźwiękowej w funkcji temperatury ($T = 293,15 - 343,15$ K);
- gęstość w funkcji temperatury ($T = 283,15 - 363,15$ K);
- izobaryczną pojemność cieplną w funkcji temperatury ($T = 293,15 - 323,15$ K);
- lepkość w funkcji temperatury ($T = 293,15 - 343,15$ K; $T = 293,2 - 323,2$ K);
- przewodnictwo właściwe w funkcji temperatury ($T = 273,2 - 353,2$ K);
- napięcie powierzchniowe w funkcji temperatury ($T = 293,2 - 323,2$ K);
- kąty zwilżania ($T = 298$ K) na stali nierdzewnej (AISI OH18N9);
- cytotoksyczność ($T = 310,15$ K);
- stabilność termiczną (TGA);
- widma ^1H NMR.

Działanie cytotoksyczne cieczy jonowych określono na ludzkich prawidłowych komórkach skóry (NHDF, ang. *Normal Human Dermal Fibroblasts*, fibroblasty skóry pobrane od niemowląt, zakupione w PromoCell). Ocenę toksyczności badanych związków przeprowadzono przy pomocy kolorymetrycznego testu MTS (ang. *TheCellTiter 96®Aqueous One Solution*). W tym celu komórki wysiano na 96-dółkowe płytki, a następnie inkubowano przez 24 godziny (310,15 K, 5% CO₂). Po tym czasie, wzrastające stężenia badanych związków podano na płytki, a komórki poddano 72 lub 96 – godzinnej inkubacji. Ciecze jonowe rozpuszczano w dimetylosulfotlenku (DMSO), a następnie rozcieńczono medium hodowlanym, tak aby końcowe stężenie DMSO nie przekroczyło 0,2%. Komórki w medium hodowlanym, które nie były traktowane cieczami jonowymi przyjęto jako kontrolne.

W rozdziale „prezentacja wyników” (38 stron) omawiano kolejne, wymienione powyżej właściwości a następnie ich opracowanie. Pomiar pod wysokimi ciśnieniami opisano w oddzielnym rozdziale. Celem było uzyskanie informacji na temat wpływu wzrostu ciśnienia na zmiany strukturalne związane z większym upakowaniem i zmianą oddziaływań międzycząsteczkowych. Uzyskane informacje mogły wskazać na możliwość zastosowania wybranych mediów jako środków w urządzeniach chłodniczych i hydraulicznych lub dodatków do paliw ciekłych i cieczy roboczych. Dla 15 ILs z 30 badanych nie znaleziono danych prędkości ultradźwięków pod ciśnieniem atmosferycznym do porównań. W przypadku [C₄C₁im][OAc] oraz [C₄py][NTf₂] znaleziono tylko po jednym zestawie danych prędkości ultradźwięków pod ciśnieniem atmosferycznym. Uzyskana zgodność prędkości ultradźwięków pod ciśnieniem atmosferycznym z literaturą była dobra i w granicach 0,02%–0,06%. W przypadku badań wysokociśnieniowych nie było danych literaturowych na temat wpływu ciśnienia na dyspersję prędkości czy tłumienie fal ultradźwiękowych przez ILs. W przedstawianej mi pracy po raz pierwszy na świecie zmierzono bezpośrednio prędkość

ultradźwięków przy dwóch częstotliwościach (1,95 oraz 6,25 MHz) w funkcji ciśnienia. Pomiarów te były tylko możliwe dla cieczy o małym, bądź średnim tłumieniu i wykonano je dla $[C_4C_1im][BF_4]$, $[N_{4111}][NTf_2]$, oraz $[C_6py][NTf_2]$.

Wyznaczanie lepkości pod wysokimi ciśnieniami realizowano z pomiarów przewodnictwa molowego w funkcji ciśnienia. W przypadku wysokociśnieniowych lepkości dostępna baza danych dla ILs jest bardzo ograniczona. Pomiarów przewodnictwa w zakresie ciśnienia do 100 MPa wykonano dla trzech cieczy jonowych o różnych lepkościach pod ciśnieniem atmosferycznym: $[C_4C_1im][NTf_2]$, $[C_4C_1im][BF_4]$ oraz $[C_6C_1im][PF_6]$. Uzyskana zgodność wartości przewidywanych i eksperymentalnych była bardzo dobra, w szczególności dla $[C_4C_1im][NTf_2]$ oraz $[C_4C_1im][BF_4]$, gdzie różnice nie przekraczają 2%. Do badań przewodnictwa właściwego, wybrano dwie cieczy jonowe o największej lepkości: $[C_4C_1im][OAc]$, $[C_2C_1im][DEP]$ oraz jedną o średniej lepkości: $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$.

Absorpcję klasyczną pod wysokim ciśnieniem obliczono dla $[C_2C_1im][DEP]$, $[C_4C_1im][OAc]$, $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$, $[C_4C_1pyr][NTf_2]$, $[C_4C_1im][NTf_2]$, $[C_4C_1im][BF_4]$. Wzrost absorpcji klasycznej przy wzroście ciśnienia do 100 MPa wynosi 40–50% w temperaturze 313,15 K dla tych ILs, co jest większą wartością od zmierzonej dla gliceryny (30%).

Prędkość propagacji fali ultradźwiękowej w obszarze wysokich ciśnień została zmierzona w 17 cieczach jonowych i porównana z danymi literaturowymi, które w/g autorki są w większości mało wiarygodne.

Pomiary właściwej izobarycznej pojemności cieplnej wykonano w zakresie temperatury 293,15 – 323,15 K dla 13 ILs poza $[C_3C_1pyr][NTf_2]$ oraz $[C_4C_1pyr][NTf_2]$, dla których wyniki opublikowano wcześniej w tym samym Zakładzie. W przypadku izobarycznej pojemności cieplnej tylko dla $[C_1OC_2C_1im][NTf_2]$, $[C_{10}C_1im][TFO]$ i $[C_2C_2im][C_2SO_4]$ nie

znaleziono danych literaturowych do porównań. W pozostałych przypadkach zgodność z literaturą była zadowalająca.

Pomiary lepkości pod ciśnieniem atmosferycznym wykonano w zakresie temperatury 293,15 – 343,15 K dla trzech ILs ($[C_4C_1C_1im][NTf_2]$, $[C_2C_1im][DEP]$ oraz $[C_4C_1im][OAc]$), dla których przewidywano lepkość w funkcji ciśnienia z pomiarów przewodnictwa właściwego. Pomiary lepkości wykonano również dla ILs o możliwych zastosowaniach jako płyny hydrauliczne ($[C_2C_1im][SCN]$, $[C_2C_1im][C_2SO_4]$, $[C_2C_2im][C_2SO_4]$) w zakresie temperatury 293,15 – 343,15 K oraz czterech komercyjnych olejów hydraulicznych Specol (Specol L-HV 22, 32, 46 oraz Specol L-HL 150) w zakresie temperatury 293,2 – 323,2 K.

Pomiary napięcia powierzchniowego wykonano dla trzech szeregów homologicznych ILs ($[C_npy][NTf_2]$, $[C_nC_1pyr][NTf_2]$, $[C_nC_1im][TFO]$) oraz dla trzech ILs o możliwym zastosowaniu jako płyny hydrauliczne ($[C_2C_1im][SCN]$, $[C_2C_1im][C_2SO_4]$, $[C_2C_2im][C_2SO_4]$) jak również czterech komercyjnych olejów hydraulicznych Specol (Specol L-HV 22, 32, 46 oraz Specol L-HL 150). Pomiary wykonano w zakresie temperatury 293,2 – 323,2 K.

Pomiary kąta zwilżania na stali nierdzewnej wykonano dla ILs o możliwym zastosowaniu jako płyny hydrauliczne ($[C_2C_1im][SCN]$, $[C_2C_1im][C_2SO_4]$, $[C_2C_2im][C_2SO_4]$) oraz dla czterech komercyjnych olejów hydraulicznych Specol (Specol L-HV 22, 32, 46 oraz Specol L-HL 150). Pomiary wykonano w temperaturze 298 K. Odnotowano brak danych literaturowych.

Pomiary cytotoksyczności wykonano dla 13 ILs, stanowiących przedmiot badań oraz dodatkowo dla $[C_3C_1im][NTf_2]$ oraz $[C_4C_1im][NTf_2]$, porównywanych w kontekście zastosowania jako ciekłe nośniki ciepła. Pomiary wykonano w temperaturze 310,15 K. Odnotowano brak danych literaturowych.

W dalszej części pracy na podstawie wykonanych pomiarów gęstości, prędkości ultradźwięków oraz izobarycznej pojemności cieplnej w funkcji temperatury pod ciśnieniem

atmosferycznym obliczono współczynniki ściśliwości izotermicznej i izobarycznej rozszerzalności termicznej oraz współczynnik ściśliwości izoentropowej, izochoryczną pojemność cieplną i ciśnienie wewnętrzne. Przewidziano również przewodnictwo cieplne na podstawie gęstości i prędkości ultradźwięków.

W oparciu o prędkość propagacji fali ultradźwiękowej i gęstość wyznaczono z równania Newtona-Laplace'a współczynnik ściśliwości izoentropowej. Różnice pomiędzy współczynnikami ściśliwości izoentropowej oraz izotermicznej obliczonymi z grupowej i fazowej prędkości propagacji fali ultradźwiękowej są niewielkie i wynoszą 0,001% - 0,39%.

Obliczono wartości ciśnienia wewnętrznego w funkcji temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym. Różnice pomiędzy ciśnieniem wewnętrznym, obliczonym z grupowej i fazowej prędkości propagacji fali ultradźwiękowej, wynoszą odpowiednio od 0,002% – 0,34%.

Obliczono przewodnictwo cieplne z równania Wu i współl. i porównano z wartościami eksperymentalnymi w temperaturze 313,15 K. Odchylenia w zasadzie były niewielkie.

Na podstawie wykonanych pomiarów fazowej prędkości ultradźwięków w funkcji temperatury i ciśnienia oraz gęstości i właściwej izobarycznej pojemności cieplnej w funkcji temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym obliczono wykorzystując metodę akustyczną gęstość, izobaryczną pojemność cieplną, współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej, współczynniki ściśliwości izoentropowej oraz izotermicznej, izochoryczną pojemność cieplną, ciśnienie wewnętrzne dla poszczególnych cieczy jonowych w zakresie (temperatury i ciśnienia) odpowiadającym termodynamicznie poprawnej prędkości propagacji fali ultradźwiękowej.

Wpływ budowy anionu został zbadany na podstawie ILs z kationem $[C_2C_1im]^+$ i anionami: $[DEP]^-$, $[SCN]^-$, $[N(CN)_2]^-$, $[C(CN)_3]^-$, $[C_1SO_3]^-$, $[C_2SO_4]^-$, $[TFO]^-$, $[NTf_2]^-$. Do porównań wybrano też $[C_4C_1im][OAc]$. Wybrane aniony charakteryzują się różną strukturą, gęstością ładunku, symetrią oraz zdolnością do tworzenia wiązań wodorowych. Opisano szczegółowo wszystkie, możliwe oddziaływania: wiązania wodorowe, kulombowskie, van der Waalsa, oddziaływania π , dla poszczególnych anionów i stwierdzono, że temat jest trudny do analizy. Wyniki badań wskazały, że prędkość propagacji fali ultradźwiękowej maleje w szeregu $[C_2C_1im][SCN] > [C_2C_1im][N(CN)_2] > [C_2C_1im][C_1SO_3] > [C_2C_1im][C_2SO_4] > [C_2C_1im][C(CN)_3] > [C_2C_1im][TFO] > [C_2C_1im][NTf_2]$, co jakościowo odwzorowuje malejącą entalpię parowania, ΔH_{par} oraz gęstość energii kohezji D_{CE} , obliczonej przy użyciu entalpii parowania.

Wpływ długości łańcucha węglowego podstawnika w kationie w ILs na ich właściwości interpretowany jest często w literaturze w oparciu o efekt zmiany struktury z globularnej na gąbczastą. Przełomowy jest podstawnik butylowy- pojawia się wyraźna segregacja na domeny polarne i niepolarne. Obszernie omówiono literaturę w tym zakresie, jak również o budowie anionów ILs. Analizując wpływ omawianego efektu na właściwości ILs, będących przedmiotem badań, przejścia między strukturą globularną a gąbczastą nie obserwuje się w przypadku gęstości, molowej izobarycznej pojemności ciepłej, czy współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej, co potwierdzają dane literaturowe a nie potwierdzają wyniki omawianej pracy. Uzyskane prędkości ultradźwięków wyraźnie maleją z wydłużaniem łańcucha węglowego podstawnika w kationie, ale nie jest bez znaczenia również wpływ anionu. Obserwowano dwa wyraźne obszary: pierwszy obszar, z wyraźnym zaznaczeniem zmniejszenia napięcia powierzchniowego związany ze zmniejszeniem oddziaływań elektrostatycznych i drugi obszar o stałym napięciu

powierzchniowym, z wartościami odpowiadającymi napięciu powierzchniowemu alkanów o długim łańcuchu.

Obszerne wyniki pracy miały służyć możliwości poszukiwania nowych zastosowań badanych ILs. Należałoby przy tym unikać toksycznych ILs. W tym celu wykonano badania cytotoksyczności na prawidłowych komórkach skóry ludzkiej, a wyniki przedstawiono w formie wartości IC_{50} , czyli stężenia związku, które redukuje odsetek żywych komórek o 50%. Uzyskane wyniki pokazują, że zdecydowanie najmniej cytotoksyczne są ciecze jonowe z anionem etylosiarczanowym ($[C_2C_nim][C_2SO_4]$) oraz kolejno z anionem dietylofosforanowym ($[C_2C_1im][DEP]$). Pośród cieczy jonowych z anionem $[NTf_2]^-$ najmniejszą cytotoksyczność wykazują pirolidyniowe ciecze jonowe z niearomatycznym pierścieniem pięciocłonowym, a największą cytotoksyczność (ponad 20 razy większą od $[C_2C_1im][C_2SO_4]$) wykazuje $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$.

Dokonano analizy użytych ILs pod względem zastosowań jako ciekłe nośniki ciepła. Analizowano izobaryczną pojemność cieplną i przewodnictwo cieplne, właściwości termofizyczne takie jak temperatura topnienia, zeszklenia i rozkładu, lepkość, gęstość, liczba Prandtla ($Pr = c_p \cdot \eta_{0,1} / \lambda$) i iloraz molowej pojemności cieplnej i objętości molowej ($C_p / V_m = c_p \cdot \rho$). Właściwości cieczy jonowych porównane zostały z właściwościami komercyjnych płynów do wymiany ciepła na bazie związków aromatycznych, takich jak Therminol VP-1, Therminol VP-3, Therminol 66 i Marlotherm SH. Uzyskane wyniki prowadzą do wniosku, że spośród badanych cieczy jonowych, $[C_nC_1pyr][NTf_2]$ ($n = 3, 4$) oraz $[C_nC_1C_1im][NTf_2]$ ($n = 2, 4$) najlepiej spełniają wymagania stawiane nośnikom ciepła. Ponadto potencjał aplikacyjny w tym kierunku wykazują również pozostałe ILs z anionem $[NTf_2]^-$ ($[C_4py][NTf_2]$, $[C_4C_1py][NTf_2]$, $[C_1OC_2C_1im][NTf_2]$). Biorąc pod uwagę również badania cytotoksyczności, najbardziej obiecujące są te zawierające w swojej strukturze kation pirolidyniowy. Ostatecznie stwierdzono, że tylko ciecze jonowe z anionem $[NTf_2]^-$ wykazują

optymalne przewodnictwa cieplne charakterystyczne dla wysokotemperaturowych płynów przenoszących ciepło.

Dokonano również analizy o możliwości zastosowania badanych ILs jako płyny hydrauliczne, których zadaniem jest przenoszenie energii z napędu hydraulicznego do odbiorników (cylindry i silniki hydrauliczne). Najważniejsze cechy to mała ściśliwość oraz możliwie małe zależności od temperatury i ciśnienia. Preferowane są także płyny hydrauliczne o małej izobarycznej rozszerzalności termicznej. Stwierdzono, że $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$, $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_1\text{SO}_3]$ oraz $[\text{C}_2\text{C}_n\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ ($n = 1, 2$) charakteryzują się najmniejszą ściśliwością izotermiczną i izobaryczną rozszerzalnością termiczną. Ponadto wyżej wymienione ILs charakteryzują się znacznie mniejszą ściśliwością oraz rozszerzalnością cieplną od referencyjnych płynów hydraulicznych MIN-H02, oraz SYN-2T i biodegradowalnego płynu BIO-H. Wiadomym jest, że $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ jest już wykorzystywany jako płyn hydrauliczny, znany pod komercyjną nazwą ECOENGTM 212. Dodatkowe badania napięcia powierzchniowego i zwilżalności stwierdziły, że najbardziej zbliżone właściwości powierzchniowe do olejów hydraulicznych Specol ma $[\text{C}_2\text{C}_2\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$, który ma najniższe napięcie powierzchniowe i najlepiej zwilża stal nierdzewną AISI OH18N9. Potwierdzono, że $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ jest dobrym płynem hydraulicznym, a $[\text{C}_2\text{C}_2\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ wydaje się mieć również zastosowanie aplikacyjne.

Opis pracy kończy podsumowanie i bibliografia zawierająca ponad 300 pozycji literaturowych. Do pracy dołączono wielostronicowy Dodatek A zawierający szczegółowe wyniki badań, tablice, wykresy oraz Dodatek B, gdzie zamieszczono porównanie prędkości propagacji fali ultradźwiękowej w funkcji temperatury i ciśnienia, gęstości, pojemności cieplnej, lepkości i napięcia powierzchniowego w funkcji temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym oraz współczynnika załamania światła w temperaturze 298,15 K z danymi literaturowymi.

Praca zawiera cenne informacje na temat właściwości akustycznych ILs, które w głównej mierze zależą od temperatury, ciśnienia i budowy cząsteczki. Istotny jest też podstawnik węglowodorowy, stwarzający zawadę przestrzenną. Praca jest obszerna i ma bardzo ładną szatę graficzną. Jest to praca doktorska w „starym stylu”, poruszająca wszelkie aspekty związane z tematem o ogromnej liczbie cytowanych, porównywanych wartości dla różnych parametrów fizykochemicznych.

Podsumowując należy stwierdzić, że praca zawiera nowe, oryginalne wyniki eksperymentalne w klasie roztworów trudnych do badania ze względu na oddziaływania specyficzne. Praca jest uporządkowaniem stanu wiedzy w tej dziedzinie i tej grupie związków.

Wyniki badań właściwości akustycznych i termodynamicznych potwierdzają, że ILs są układami skomplikowanymi. Właściwości ILs są determinowane strukturą anionu i kationu. Ponadto subtelna równowaga między siłami kulombowskimi, wiązaniami wodorowymi i oddziaływaniami van der Waalsa ma ogromne znaczenie dla poznania właściwości cieczy jonowych. Należy podkreślić, że wiązanie wodorowe odgrywa ważną rolę we właściwościach ILs dlatego też w tak wielu aspektach udział wiązań wodorowych był opisywany.

W niniejszej pracy skupiono się na dokonaniu pełnej charakterystyki termodynamicznej aprotycznych cieczy jonowych stosując metodę akustyczną. Wyznaczono wiarygodne temperaturowe i ciśnieniowe zależności wielkości termodynamicznych, takich jak gęstość, molowa izobaryczna pojemność cieplna, ściśliwość izotermiczna, izobaryczna rozszerzalność termiczna jak i ściśliwość izoentropowa, izochoryczna pojemność cieplna, ciśnienie wewnętrzne.

Określono wpływ budowy cieczy jonowych (struktura anionu i kationu) na wartości prędkości ultradźwięków oraz na zmiany prędkości propagacji fali ultradźwiękowej oraz innych wielkości wywołane zmianami ciśnienia.

Potwierdzono obecność minimum prędkości ultradźwięków w funkcji długości łańcucha węglowego podstawnika w kationie w cieczach jonowych z anionem $[\text{NTf}_2]^-$ na przykładzie $[\text{C}_n\text{py}][\text{NTf}_2]$ oraz $[\text{C}_n\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$. Jednocześnie zaobserwowano brak minimum w następnym dostępnym (biorąc pod uwagę rozmiar anionu) szeregu $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{TFO}]$, dzięki czemu pewne jest, że minimum zależności $u_{0,1}(n)$ jest bezpośrednio związane z dużym, słabo koordynującym anionem $[\text{NTf}_2]^-$. Minimum ze wzrostem ciśnienia przesuwa się w kierunku krótszego łańcucha węglowego w kationie, co wiąże się ze wzrostem sił kohezji. Minimum pod ciśnieniem atmosferycznym dla cieczy jonowych z anionem $[\text{NTf}_2]^-$ (dla $n = 4 \div 6$ zależnie od kationu) zaobserwowano również w przebiegu entalpii powierzchniowej w funkcji długości łańcucha węglowego w kationie. Uzyskane wyniki dla entalpii powierzchniowej jakościowo są odwzorowaniem wyników uzyskanych dla prędkości propagacji fali ultradźwiękowej. W przypadku entropii powierzchniowej również widać różnice między szeregami $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$, $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ i $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$, pośrednim szeregiem $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{TFO}]$ oraz szeregami z anionem $[\text{NTf}_2]^-$. Jednocześnie warto byłoby zbadać szereg z jeszcze większym i słabiej koordynującym anionem tris(pentafluoroetylo)-trifluorofosforanowym czy bis(pentafluoroetylosulfonylo)imidkowym, jednak nie są to próbki dostępne komercyjnie.

Wykazano, że zależność ciśnieniowa i temperaturowa ciśnienia wewnętrznego zależy od struktury cieczy jonowych oraz charakteru oddziaływań międzycząsteczkowych; znaleziono analogie do molekularnych cieczy jonowych.

Znaleziono nowe zastosowania cieczy jonowych jako ciekłych nośników ciepła i płynów hydraulicznych. Wskazano, że najbardziej obiecującymi kandydatami są

$[C_3C_1pyr][NTf_2]$, $[C_4C_1pyr][NTf_2]$ jako ciekłe nośniki ciepła oraz $[C_2C_2im][C_2SO_4]$ jako płyn hydrauliczny.

Przedstawiona do recenzji praca jest obszerna i zawiera wszystkie, konieczne elementy: opracowanie i wykonanie pomiarów fizykochemicznych, porównanie z danymi literaturowymi oraz dyskusję wyników. Praca napisana jest poprawnym językiem. Wykonano staranną korektę.

Autorka wykazuje się dużą systematycznością i dokładnością w opisach i cytowaniach. Wykazuje dużą dojrzałość badawczą i znajomość pomiarów fizykochemicznych. Doktorantka otrzymała 2 nagrody Uniwersytetu Śląskiego za działalność naukową.

W zasadzie nie mam uwag merytorycznych do pracy, poza tym, że jest bardzo obszerna.

Podsumowując należy stwierdzić, że praca zawiera nowe, oryginalne wyniki eksperymentalne w klasie cieczy jonowych, a więc związków bardzo trudnych w badaniach. Praca jest uporządkowaniem stanu wiedzy w tej dziedzinie i tej grupie związków i stanowi postęp w ogólnej dyskusji, trwającej od lat, o budowie strukturalnej i właściwości zależnych od kationu i anionu. Wreszcie praca poszukiwała praktycznych zastosowań poprzez pełne porównania z płynami handlowymi. Praca jest ambitna i solidnie wykonana.

Uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa w pełni odpowiada warunkom określonym w Rozporządzeniu Prezesa Rady Ministrów z dnia 15 stycznia 2004 r. w sprawie warunków i trybu przeprowadzania przewodów doktorskich i habilitacyjnych (Dz. U. nr. 65, poz. 596 z 2004 r.) i wnioskuję o dopuszczenie tej pracy do publicznej obrony.

Ponadto wnioskuję o wyróżnienie przedstawionej mi pracy doktorskiej, podkreślając ogromną ilość eksperymentów w trudnych technikach pomiarowych, piękny opis pracy i grafikę oraz 14 publikacji w temacie w czasopismach o bardzo wysokich I.F. jak na prace fizykochemiczne o łącznym współczynniku $IF = 63,61$ plus zgłoszenie patentowe i 7 prezentacji konferencyjnych.