

Szczecin, 21.08.2024 r.

dr hab. inż. Elżbieta Gabruś, prof. ZUT
Al. Piastów 42, 71-065 Szczecin
e-mail: Elzbieta.Gabrus@zut.edu.pl
telefon służbowy: 91 449 49 25

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Niny Heleny BORZĘCKIEJ
„Numerical and experimental studies on kinetics of sol-gel transition during the synthesis of organoalkoxysilane-based alcogels” (*Numeryczne i eksperymentalne badania kinetyki przemiany zol-żel podczas syntezy alkożeli na bazie organoalkoksylanów*)
wykonanej pod kierunkiem naukowym Pana dr hab. inż. Jakuba Gaca, prof. uczelni

1. Podstawa oceny

Recenzja została przygotowana na wniosek Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna w Politechnice Warszawskiej zgodnie z uchwałą nr RNDICH.6-4.2024 podjętą w dniu 18 czerwca 2024 roku.

2. Informacje o Doktorantce

Pani mgr inż. Nina H. Borzęcka jest absolwentką Politechniki Warszawskiej Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej, gdzie w 2017 roku uzyskała tytuł zawodowy inżyniera, w 2018 roku stopień naukowy magistra, a następnie roku podjęła studia doktoranckie. W okresie od stycznia 2020 do grudnia 2022 pracowała jako wykonawca w projekcie na macierzystej Uczelni, a od maja 2023 jest zatrudniona jak badacz naukowy w Niemieckiej Agencji Kosmicznej (German Aerospace Center).

Wyniki prac badawczych Doktorantka opublikowała w 4 współautorskich artykułach w czasopiśmie z tzw. listy filadelfijskiej oraz przedstawiła na 16 międzynarodowych konferencjach naukowych. Doktorantka odbyła staże naukowe na Węgrzech i w Japonii oraz uczestniczyła w szkoleniach w Niemczech i Wielkiej Brytanii. Oprócz działalności naukowej, Doktorantka wykazała się aktywnością organizacyjną na rzecz Wydziału i Uczelni uczestnicząc w organizacji konferencji 8th European Young Engineers Conference oraz pracach Rad Doktorantów. Za swoje osiągnięcia była kilkakrotnie wyróżniana i nagradzana przez Rektora Politechniki Warszawskiej.

3. Ocena formalna rozprawy doktorskiej

Przedstawiona do recenzji rozprawa została napisana w języku angielskim i zawiera streszczenia w języku polskim i angielskim oraz spisy: treści, rysunków, tabel, wykresów, symboli, cytowanej literatury i osiągnięć własnych. We wstępie został przedstawiony aktualny stan wiedzy w tematyce aerożeli, a w szczególności aerożeli krzemoorganicznych jako materiałów o ogromnym potencjale aplikacyjnym. W głównej części pracy, Doktorantka postawiła cztery hipotezy badawcze i zweryfikowała je w kolejnych rozdziałach, zawierających: cel, metodykę, analizę wyników i wnioski. Całość rozprawy podsumowana została krótką dyskusją i wnioskami. Kompozycja rozprawy jest przejrzysta, dobrze przemyślana i ułatwia zaprezentowanie złożonej problematyki podjętej w pracy. Praca jest obszerna - liczy 174 stron, bogato ilustrowana - zawiera 75 rysunków i 12 tabel w tekście głównym oraz 2 tabele i 31 rysunków w 12 załącznikach. Tabele i rysunki są wstawione we właściwych miejscach i przywołane w tekście.

W rozprawie wykorzystano 124 pozycje literaturowe, głównie artykuły naukowe z XXI wieku, a w szczególności z ostatnich 10 lat. Piśmiennictwo zostało wybrane i zastosowane poprawnie. Rozprawa została opracowana starannie, a język dysertacji jest generalnie poprawny. Pani mgr inż. Nina Borzęcka wykazała się umiejętnością redagowania tekstów naukowych, posługiwania się odnośnikami i analizowania prezentowanych wyników.

4. Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Pani mgr inż. Nina Borzęcka podjęła tematykę związaną z wytwarzaniem aerożeli, które są uznawane za jedne z najłżejszych materiałów stałych ze względu na ich wysoką porowatość oraz niską gęstość. Te wyjątkowe właściwości fizyczne aerożeli, umożliwiają im różnorodne aktualne i potencjalne zastosowania w wielu dziedzinach np. w budownictwie, lotnictwie oraz technologiach kosmicznych jako izolacje termiczne i akustyczne, w przemyśle biomedycznym jako rusztowania do celów inżynierii tkankowej lub jako systemy dostarczania leków, a także w przemyśle chemicznym, m.in. jako nośniki katalizatorów.

Do badań w ramach rozprawy doktorskiej wybrane zostały aerozele krzemoorganiczne. Na podstawie przeglądu literatury, Doktorantka szczególne zainteresowanie skierowała na etap tworzenia alkożelu, który zwykle jest przeprowadzany w warunkach otoczenia i jest najbardziej czasochłonnym etapem procesu produkcji aerożelu. Zarówno przebieg reakcji hydrolizy, jak i szybkość kondensacji wpływają na stopień jego usieciowania, a w rezultacie na porowatość produktu, czyli na objętość porów i ich rozkład, powierzchnię właściwą oraz stabilność termiczną żelu po wysuszeniu. Doktorantka zaplanowała i wykonała szeroko zakrojone badania

doświadczalne, które obok walorów poznawczych posłużyły również do walidacji modeli matematycznych, opracowanych dla układów agregatów cząsteczek wytwarzanych podczas żelowania organoalkoksylianów.

We wprowadzeniu do rozprawy, omówiona została historia, znaczenie, schemat struktury, a także metodyka oraz istota reakcji i procesów, prowadzących do wytworzenia materiałów aerożelowych. Na podstawie aktualnego stanu wiedzy, Doktorantka wskazała nierozpoznane wystarczająco dobrze obszary, uzasadniając podjęcie badań własnych. Wskazała, że skład chemiczny układu zol-żel jest czynnikiem decydującym o termodynamice danego układu, szybkości tworzenia się struktury i morfologii produktu końcowego. Natomiast, dla zrozumienia kinetyki żelowania kluczowe jest dogłębne przeanalizowanie zjawisk zachodzących podczas syntezy zol-żel materiałów na bazie organoalkoksylianów oraz identyfikacja dominujących mechanizmów występujących podczas poszczególnych faz kondensacji. Dla zagłębienia się w struktury i kinetykę przejścia zol-żel, gdzie wielu zjawisk nie można zmierzyć bezpośrednio, Doktorantka wykazała zasadność wsparcia swoich badań modelowaniem numerycznym bazującym na adekwatnych modelach, a w szczególności modelu agregacji i zastosowaniu automatu komórkowego. Głównym celem Jej pracy było dogłębne zbadanie przejścia zol-żel dla lepszego zrozumienia wpływu reakcji chemicznych i zjawisk fizycznych zachodzących podczas syntezy alkożeli (na bazie organoalkoksylianu) na kinetykę formowania i ewolucję mikrostruktury żelu w oparciu o eksperymenty i modelowanie, uwzględniające rozdział faz wynikający z luk mieszalności, polimeryzacji i agregacji spowodowanej ruchami Browna.

Pani mgr inż. Nina Borzęcka zaplanowała i zrealizowała dość ambitny program badawczy zarówno ze względu na aspekt naukowy, jak i użytkowy. Doktorantka postawiła w swojej rozprawie cztery hipotezy badawcze i poddała je weryfikacji w kolejnych rozdziałach (3-6) przedstawiając każdorazowo: (i) uzasadnione merytorycznie i poprawnie sformułowane cele, (ii) szczegółowo opisaną metodologię stosowaną do realizacji celu, (iii) poprawnie przeprowadzoną pogłębioną analizę wyników oraz (iv) poprawne konkluzje w postaci wniosków z danego zakresu badań. Pierwszy z nich (Chapter 3) dotyczy hydrolizy wybranego do badań metylotrimetoksylianu (MTMS). Doktorantka założyła, że w środowisku kwaśnym proces hydrolizy opiera się na mechanizmie protonowania i przebiega bardzo szybko, co pozwala na pominięcie jego wpływu na kolejny etap syntezy zol-żel - proces żelowania. Wykonane badania doświadczalne potwierdziły założenie o szybkim procesie protonowania oraz pozwoliły na określenie wartości stałej tej reakcji. Ponadto wykazano, że mieszaniny reakcyjne osiągają maksymalny stopień konwersji reakcji hydrolizy, co potwierdza tezę o braku

wpływu tego etapu na kinetykę żelowania. Następny rozdział rozprawy (Chapter 4) dotyczył właśnie kinetyki żelowania MTMS. Doktorantka zaproponowała tu niekonwencjonalny sposób kontroli przebiegu reakcji kondensacji wybranego organoalkoksyilanu za pomocą rejestracji bieżących pomiarów spektrofotometrycznych UV-Vis aż do momentu, w którym następowało całkowite usieciowanie próbki. Poprzez porównanie danych kinetycznych uzyskanych dwiema metodami: spektrofotometryczną i konwencjonalną poprzez zbieranie osadu produktu reakcji na filtrze celulozowym, stwierdzono, że masa produktu reakcji polikondensacji (żelu) jest wprost proporcjonalna do bieżącej absorbancji próbki. Wyniki badań kinetycznych wykonanych dla różnych proporcji reagentów w roztworach potwierdziły, że: (i) szybkość kondensacji zależy zarówno od stężeń prekursora (MTMS), jak i katalizatora zasadowego (wodny roztwór amoniaku) oraz (ii) można ją opisać za pomocą równania Arrheniusa. Na podstawie krzywych kinetyki kondensacji, Doktorantka zidentyfikowała trzy fazy żelowania i dla każdej z nich przypisała dominujący mechanizm lub mechanizmy. Dodatkowo, rozważania teoretyczne zilustrowane zostały w przejrzysty sposób na Rys. 22 na stronie 60. Na podstawie przyjętych założeń o pierwszorzędowym charakterze reakcji wyprowadzone zostało równanie opisujące szybkość wzrostu masy w rozważanym układzie, a stałe szybkości reakcji określono na podstawie obu metod doświadczalnych. Uzyskano wprawdzie różne wartości stałych kinetycznych, ale tego samego rzędu, co można uznać za wynik zadowalający dla uproszczonego podejścia teoretycznego, jak i zastosowanych metod badawczych. W trzeciej części rozprawy (Chapter 5), Doktorantka omawia wyniki badań kinetycznych i separacji faz podczas wytwarzania żelu organoalkoksyilanowego. Pomiarów doświadczalnych zrealizowane zostały dla trzech różnych prekursorów (w tym MTMS) oraz różnych składów chemicznych mieszanin reakcyjnych. Analizę wyników Doktorantka przeprowadziła w oparciu o wykresy trójkątne Gibbsa, na których zilustrowała położenie binody i spinody, odpowiadających zakresom metastabilnych i niestabilnych warunków termodynamicznych układów. Obszerny materiał badawczy miał na celu: uzyskanie wiarygodnych wyników do analizy teoretycznej badanych układów oraz utworzenie bazy do weryfikacji wyników modelowania. W czwartej części swojej dysertacji (Chapter 6), Pani mgr inż. Nina Borzęcka przedstawia oryginalne modelowanie numeryczne kinetyki kondensacji alkożeli na bazie organoalkoksyilanów z wykorzystaniem automatu komórkowego. Celem tych badań było poszerzenie wiedzy na temat przebiegu procesu żelowania aerożeli krzemionkowych oraz oszacowanie możliwości przewidywania kinetyki kondensacji ze względu na prawdopodobieństwo kolizji między sąsiednimi cząsteczkami. Ponadto, Doktorantka oceniła przydatność opracowanego modelu agregacji do określania istotnych właściwości strukturalnych produktu, takich jak: porowatość,

średnia wielkość cząstek wtórnych i wskaźnik polidispersyjności. Doktorantka zastosowała w modelowaniu wymiary przestrzeni 2D oraz 3D, z których drugi okazał się bliższy rzeczywistych wyników uzyskanych doświadczalnie. Automat komórkowy okazał się efektywnym narzędziem do analizy i przewidywania morfologii tworzonej struktury cząsteczek na podstawie ewolucji i reguł przejścia komórek w strukturze sieci. Należy docenić wysoki poziom merytoryczny dyskusji wyników własnych konfrontowanych z aktualną literaturą tematu. Podsumowując, cele rozprawy doktorskiej zostały sformułowane zasadnie, a przedstawione do oceny opracowanie wykazało, że zostały również osiągnięte.

Część wyników etapowych prezentowanych w rozprawie doktorskiej, została już pozytywnie zweryfikowana poprzez publikacje w punktowanych czasopismach 3 współautorskich prac [115, 121, 122], uzyskując w sumie 17 cytowań (dane z dnia 9.08.2024). W tych artykułach, Doktorantka była pierwszą autorką, autorką korespondencyjną (w 2 pracach) oraz współautorką koncepcji, realizatorką badań, analiz wyników, a także redagowała teksty manuskryptów. Jej wiodąca rola w tych pracach jest istotna dla wykazania oryginalnego wkładu w rozwój dyscypliny inżynieria chemiczna.

Pani mgr inż. Nina Borzęcka zastosowała w swoich badaniach nowoczesne aparaty i techniki pomiarowe, takie jak: magnetyczny rezonans jądrowy ^1H NMR, spektroskopia UV-Vis, skaningowy mikroskop elektronowy SEM. Ponadto, Doktorantka wykazała się skrupulatnością w opisie procedur eksperymentalnych i obliczeniowych, co świadczy o dobrym opanowaniu technik badawczych i umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy badawczej.

Podjęcie badań przedstawionych w recenzowanej pracy doktorskiej, uważam za w pełni uzasadnione, zarówno z naukowego, jak i praktycznego punktu widzenia. Doktorantka uzyskała wartościowe wyniki, stosując m.in. oryginalne rozwiązania dotyczące: (i) akwizycji danych podczas prowadzenia badań doświadczalnych (zastosowanie spektroskopii UV-Vis do śledzenia postępów reakcji) oraz (ii) modelowania agregacji cząsteczek z automatem komórkowym. Obszar badawczy rozprawy prezentuje wysoki poziom merytoryczny oraz potencjał aplikacyjny. Tematyka jest aktualna i rozwojowa, a sposób jej prezentowania świadczy o głębokiej wiedzy Doktorantki w zakresie inżynierii chemicznej i procesowej.

Uwagi krytyczne i dyskusyjne

Ogólnie ocena strony formalna i merytoryczna pracy doktorskiej jest dobra, jednakże Autorka nie ustrzegła się pewnych błędów edytorskich i niedociągnięć, które z obowiązku Recenzenta wymieniam poniżej:

- s.19 i dalsze - brak jednostek przy symbolach, a w całej pracy podane wybiórczo, utrudnia analizę wyników.
- s.28 i dalsze – przy licznych odwołaniach, cytowanie literatury we wprowadzeniu powinno być umieszczone bezpośrednio przy nazwiskach,
- s.28 i dalsze - Innocenti nie jest cytowany, poz. [2] w spisie literatury niepełne dane bibliograficzne, [12] i [4] brak miejsca wydania,
- s.33 i dalsze - czytelność kilku rycin jest niezadowolająca (Rys. 7, 63, 65)
- s.37 Favvas et al. – brak cytowania, problemy z poprawnym cytowaniem książek
- s.36. liczba Damkohlera – brak opisu niektórych symboli i jednostek
- s.38/39 spinodal decomposition = SD? Brak wyjaśnienia w tekście,
- s.48 Tabela1 brak jednostek
- s.58 literówka „tor” zamiast „for”
- s.63 równania 13,15, 16 – numeracja bez „4.”
- s.63 4.4. Results – brak odnośników do rysunków ilustrujących omawiany kształt krzywych oraz brak wyjaśnienia PS w tekście „the PS mechanism”
- s.64 Rys.25 – różne zakresy na osi Y utrudniają porównanie,
- s.76 lub 77 – brak Rys. 33
- s.169 Attachment A10 – brak legendy
- s.92 SP secondary particles – niewyjaśnione w tekście
- s.97 zamienne stosowanie litery d i D
- s.101 skrót RVE nieopisane tekście (dobrym zwyczajem jest wprowadzanie skrótu po raz pierwszy raz z opisem)
- s.102 Przejście pomiędzy stronami 102 i 103 sugeruje niedokończenie zdania na dole strony 102 i urwanie wątku.
- s.106 zapisy 6.10 i 6.11 nie są równaniami pomimo zapisu w tekście Eq.6.10 i Eq.6.11 (s.105), brak „=”
- s. 106. W jakich warunkach temperatury prowadzono badania doświadczalne oraz symulacje czasu żelowania (w opisie Rys. 59 brak danych)
- s.114 Tabela 11 – brak informacji jaką metodą otrzymano ilustracje próbek eksperymentalnych.

W czasie **publicznej obrony pracy doktorskiej** chciałabym prosić Doktorantkę o wyjaśnienie następujących kwestii:

1. s.54 Na kinetykę reakcji wpływ ma temperatura, co pokazano na Rys. 20, ale brak komentarza do wykresów.
2. s.56 Doktorantka podaje, że do jednego z kluczowych badań doświadczalnych zastosowała metodę „tilting-test-tube”, pominęła jednak jej opis powołując się na literaturę [104-114],

w której nie jest współautorem. Moim zdaniem, procedura stosowana w tych badaniach powinna być przybliżona czytelnikowi, przynajmniej skrótowo.

3. s.56 Czy badano czas kondensacji w temperaturze 25 C i 70 C? Na Rys. 20 nie podano tych wyników.
4. s.65 Rys.26 Metodyka określania miejsca przejścia pierwszego mechanizmu w drugi powinna być przejrzysiej wyjaśniona. Jakie kryterium przyjęto dla wyboru punktu przegięcia?
5. s.89 Proszę o wyjaśnienie znaczenia badań własnych w kontekście możliwości polepszenia warunków zastosowania APD (ambient pressure drying).
6. s.103 Rys.56. Czy wyniki symulacji można miarodajnie wykorzystać do interpretacji i optymalizacji struktur aerożeli w kontekście rozbieżności przebiegu krzywych obliczeniowych?
7. Kluczowym aspektem rozprawy doktorskiej było numeryczne modelowanie, jednakże w pracy brak informacji o oprogramowaniu zastosowanym do symulacji.

Wymienione powyżej uwagi krytyczne nie obniżają merytorycznej wartości pracy, ale ich uwzględnienie podniosłoby walory poznawcze rozprawy.

Wnioski końcowe

Po dokładnym zapoznaniu się z pracą doktorską Pani mgr inż. Niny Heleny Borzęckiej uważam, że Doktorantka wykazała się zaawansowaną wiedzą teoretyczną i praktyczną w dyscyplinie inżynieria chemiczna oraz umiejętnością samodzielnego prowadzenia badań naukowych i korzystania z nowoczesnych technik badawczych. Rozprawę doktorską oceniam pozytywnie i uważam, że wnosi ona nową wiedzę do dziedziny nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

W związku z powyższym stwierdzam, że przedstawiona do oceny praca pt. „*Numerical and experimental studies on kinetics of sol-gel transition during the synthesis of organoalkoxysilane-based alcogels*” spełnia formalne oraz zwyczajowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą o tytule i stopniach naukowych z dnia 20 lipca 2018 roku – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2022 r. poz. 574, z późn. zm.) i wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Niny Heleny Borzęckiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Elżbieta Babus'