

Prof. dr hab. inż. Krzysztof Kupiec
Politechnika Krakowska
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
ul. Warszawska 24
31-155 Kraków
e-mail: krzysztof.kupiec@pk.edu.pl

Kraków, 6 września 2024 r.

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Niny Heleny Borzęckiej pt.

Numerical and Experimental Studies on Kinetics of Sol-gel Transition During the Synthesis of Organoalkoxysilane – Based Alcogels

Promotor: Dr hab. inż. Jakub Gac

1. Podstawa opracowania recenzji

Podstawą opracowania recenzji jest pismo prof. dr hab. inż. Tomasza Sosnowskiego, Przewodniczącego Rady Naukowej dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej, z dnia 24 czerwca 2024 r., dotyczące wykonania recenzji wspomnianej rozprawy.

2. Aerożele - celowość podjęcia tematu

Aerożele są materiałami o wyjątkowych właściwościach. Są rodzajem sztywnej piany o bardzo małej gęstości. Na ich masę składa się w 90–99,8% powietrze, resztę stanowi porowaty materiał tworzący jego strukturę. Te cechy powodują że zastosowanie aerożeli jest wszechstronne: jako materiał izolacyjny, materiał do budowy statków kosmicznych, podkład dla katalizatorów niektórych reakcji chemicznych i wiele innych.

Aerożele krzemionkowe zostały po raz pierwszy zsyntezowane w 1931 roku. Poszukiwanie lekkich materiałów sięga jednak co najmniej XIX wieku. Pewnych informacji dostarcza m.in. polska literatura (nienaukowa). W „Lalce” B. Prusa można znaleźć dialog wynalazcy z głównym bohaterem: „...W pełnym sześcianie jest najwięcej cząstek stali, w pustym mniej, a w drucianym najmniej...” oraz „...Udało mi się zamiast pełnych cząstek zbudować klatkowate cząstki ciał...”. Te cytaty świadczą, że poszukiwaniem lekkich materiałów interesowano się od dawna. Prowadzono je głównie w kierunku skonstruowania maszyn latających.

Synteza aerozoli krzemionkowych jest jednym z aktualnych kierunków inżynierii chemicznej. Celem pracy jest opracowanie analitycznego opisu kinetyki żelowania będącego etapem syntezy tych materiałów. Przeprowadzone badania mają aspekt zarówno poznawczy, jak również użytkowy.

3. Ogólna charakterystyka rozprawy

Przedstawiona rozprawa jest opracowana w postaci monografii. Jej zasadnicza część składa się z siedmiu rozdziałów:

1. Cel i zakres pracy,
2. Wprowadzenie i stan wiedzy,
3. Kinetyka i mechanizm hydrolizy metylotrimetoksyilanu,
4. Model analityczny kinetyki żelowania,
5. Kinetyka żelowania i rozdział faz podczas formowania żelu,
6. Agregacja cząstek wtórnych ograniczona dyfuzją/ reakcją chemiczną,
7. Dyskusja i wnioski.

Część zasadniczą uzupełniono wykazem osiągnięć naukowych oraz 12 załącznikami dotyczącymi wyników pomiarów. Całość liczy 174 strony i jest napisana po angielsku. Bibliografia liczy 124 pozycje i obejmuje głównie pozycje literaturowe z ostatnich lat.

W rozdziale drugim Doktorantka dokonała przeglądu literatury dotyczącej procesu żelowania. Opracowanie literaturowe zawiera najistotniejsze informacje dotyczące zagadnień analizowanych w dalszej części pracy.

Praca napisana jest bardzo starannie, a jej poziom naukowy jest wysoki. Jest oparta na trzech publikacjach z lat 2020-2023. We wszystkich Doktorantka jest pierwszą Autorką, zaś w dwóch jest Autorką korespondencyjną.

4. Osiągnięcia naukowe doktorantki

Dorobek naukowy Doktorantki obejmuje cztery publikacje w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym (jako pierwsza Autorka). Są to publikacje o wysokim IF (od 3,5 do 6,7), cytowane łącznie 29 razy i dające Autorce index $H=3$.

Doktorantka ma ponadto w dorobku udział w 16 konferencjach naukowych, w tym sześciu afiliowanych przez German Aerospace Center. Konferencje odbyły się m.in. w Niemczech, Francji i Hiszpanii, a Doktorantka była w wielu przypadkach osobą wygłaszającą prezentacje.

Odbyła dwa krótkoterminowe staże zagraniczne: w Debreczynie (Węgry) oraz w Nagoya i Kioto (Japonia). Brała udział w międzynarodowych warsztatach w 2023 roku: Summer School w Kolonii oraz Spring School w Londynie.

Mgr inż. Borzęcka posiada również dorobek organizacyjny związany z organizacją konferencji naukowej, pracami edytorskimi oraz udziałami w Radzie Doktorantów.

5. Główne osiągnięcia rozprawy doktorskiej

W pierwszym rozdziale rozprawy zatytułowanym *Cel i zakres pracy* sformułowano cztery hipotezy. Poniżej omówiono poszczególne działania Doktorantki mające na celu ich potwierdzenie.

5.1. Hipoteza 1

Pierwsza hipoteza brzmi: *Hydroliza metylotrimetoksylanu w środowisku kwaśnym opiera się na mechanizmie protonowania i etap ten zachodzi bardzo szybko, zatem czas prowadzenia hydrolizy nie ma wpływu na dalszy etap syntezy zol-żel.*

Do badania przebiegu reakcji hydrolizy wykorzystano metodę magnetycznego rezonansu jądrowego. Stwierdzono, że po zadanym czasie prowadzenia reakcji stopień przereagowania jest stały i nie ma wpływu na przebieg następnego etapu syntezy. Zatem dalsze badania skupiono na etapie kondensacji.

5.2. Hipoteza 2

Drugą hipotezę sformułowano następująco: *Reakcję kondensacji wybranego organoalkoksylanu (metylotrimetoksylanu) można śledzić za pomocą pomiarów spektrofotometrycznych UV-Vis. Szybkość kondensacji zależy od stężenia prekursora i katalizatora zasadowego.*

Etap kondensacji syntezy aerożelu ma istotny wpływ na końcową strukturę produktu, która jest głównym źródłem unikalnych właściwości aerożelu. Opracowano model analityczny opisujący kinetykę kondensacji oraz dominujące mechanizmy żelowania. Przedstawiono rozważania matematyczne dotyczące zależności pomiędzy masą otrzymywanego aerożelu, a czasem trwania procesu. Jednym z etapów tej analizy było obliczenie całki (stanowiącej lewą stronę zależności (4.9)) Mimo, że funkcja podcałkowa ma prostą postać, to jednak całkowanie było dość pracochłonne. Ostatecznie otrzymano dość złożony końcowy wzór w postaci uwikłanej. Wydaje się, że praktyczne wykorzystanie tego wzoru jest niewielkie ponieważ znacznie sprawniej można przeprowadzić obliczenia wyznaczając wartość całki metodą numeryczną. Niemniej należy pochwalić Autorkę za trud znalezienia analitycznego rozwiązania.

Zastosowano dwie alternatywne metody eksperymentalne określania kinetyki kondensacji – poprzez spektrofotometrię UV-Vis oraz poprzez filtrację roztworu żelującego. W pierwszym przypadku użyto spektrofotometru UV-Vis przy długości fali 633 nm. W drugim przypadku stosowano filtr celulozowy umieszczony na lejku Büchnera. Stwierdzono, że czasowe przebiegi

wyników doświadczeń przedstawiają sigmoidalny kształt krzywych kinetyki. Stwierdzono, że kształt krzywej kinetyki uzyskanej z modelu liczbowego był podobny do kształtu uzyskanego z badań eksperymentalnych.

5.3. Hipoteza 3

Na wykresie trójkątnym można ustalić zakres metastabilnych i niestabilnych warunków termodynamicznych. Można też określić wpływ struktury molekularnej prekursora i składu chemicznego mieszaniny reakcyjnej na kinetykę kondensacji oraz morfologię aerożelu.

Wyniki badań dotyczące rozdzielania faz przedstawiono na wykresie trójkątnym na którym poszczególnym wierzchołkom odpowiadały odpowiednio: prekursor, metanol jako rozpuszczalnik oraz woda jako antyrozpuszczalnik. Krzywa spinodalna oddziela obszar stabilny od niestabilnego w obszarze współlistnienia płynu binarnego.

Sporządzano roztwory mieszając prekursor, metanol i wodę w różnych proporcjach. Próbki analizowano mikroskopowo kwalifikując je, jako otrzymane na skutek metastabilnych lub niestabilnych warunków termodynamicznych.

5.4. Hipoteza 4

Jest to, moim zdaniem, najistotniejsze zagadnienie rozważane w analizowanej pracy. Sformułowano je następująco: *Automaty komórkowe mogą być stosowane, jako uproszczona reprezentacja procesu żelowania, w szczególności agregacji cząstek wtórnych na bazie organoalkoksyloksanów. Parametry modelu można skorelować z wynikami pomiarów za pomocą równania Arrheniusa.*

Opracowano i zastosowano automat komórkowy 2D do odzwierciedlenia procesu agregacji cząstek wtórnych. Automaty komórkowe pozwalają poprawnie opisać statystykę lokalnych konfiguracji zmiennych, i to decyduje o zgodności wyników z doświadczeniem, natomiast wprowadzone przy tym uproszczenia opisu okazują się nieistotne.

Dwuwymiarowa domena obliczeniowa reprezentująca mieszaninę reakcyjną została podzielona na regularną siatkę komórek o okresowych warunkach granicznych. Każda komórka może być opisana przez jeden ze skończonej liczby stanów – (i) komórka była zajęta przez cząstkę wtórną lub (ii) komórka była pusta. Skorelowano parametry modelu z w warunkami syntezy. Rozważono dwa główne parametry modelu: koncentrację cząstek wtórnych w układzie oraz prawdopodobieństwo reakcji pomiędzy sąsiadującymi cząstkami.

Pierwszy parametr wyznaczono prostą metodą analityczną. W przypadku automatu komórkowego stężenie zinterpretowano, jako stosunek liczby cząstek wtórnych do całkowitej liczby komórek w

obrębie reprezentatywnego elementu objętości. Ponieważ jednak w rzeczywistym układzie nie ma komórek, więc to podejście wymagało przeliczenia z liczbowego na objętościowe. Zatem parametr stężenia wyrażono, jako stosunek ogólnej liczby komórek (cząstek) do objętości alkożelu. Ogólną objętość przedstawiono, jako iloczyn liczby cząstek oraz objętość pojedynczej cząstki. Liczbę cząstek wtórnych obliczono, jako iloraz ogólnej masy suchego alkożelu i masy pojedynczej cząstki. Tę masę z kolei wyznaczono, jako iloczyn gęstości szkieletu i objętości pojedynczej cząstki. Ostatecznie stężenie określono poprzez trzy wielkości: masę suchej próbki, gęstość szkieletu i objętość alkożelu.

Drugim parametrem modelu jest prawdopodobieństwo efektywnych zderzeń (prawdopodobieństwo reakcji). Zaproponowano korelację tego parametru z warunkami doświadczeń. W tym celu zastosowano równanie Arrheniusa. Równanie łączy szybkość reakcji z liczbą kolizji molekularnych o właściwym kierunku. Modelowym odpowiednikiem szybkości reakcji jest stała Arrheniusa, natomiast modelowym odpowiednikiem prawdopodobieństwa udanej kolizji jest człon wykładniczy w równaniu Arrheniusa. W celu ustalenia poszukiwanego parametru prawdopodobieństwa założono, że szybkość reakcji jest odwrotnie proporcjonalna do czasu reakcji (czas żelowania). Zatem równanie Arrheniusa (po zlogarytmowaniu) przekształcono do postaci liniowej w układzie współrzędnych, w którym oś poziomą stanowi odwrotność temperatury bezwzględnej, zaś oś pionową - logarytm z czasu reakcji.

Opracowany model prawidłowo odzwierciedla naturę procesu kondensacji i jego mechanizmy oraz wskazuje na znaczny potencjał dla dalszych badań syntezy aerożeli i przewidywania właściwości mokrego żelu w zależności od parametrów kondensacji.

6. Uwagi dyskusyjne

W pracy przedstawiono propozycję i weryfikację opisu żelowania organoalkoksylianów. Wyznaczono stałe kinetyczne reakcji hydrolizy i kondensacji. Niewątpliwie identyfikacja dominujących mechanizmów występujących w analizowanym procesie zapewnia lepsze zrozumienie kinetyki i termodynamiki układu. Ale nasuwają się też następujące pytania.

- Czy wyniki tej pracy spowodują zwiększenie niezawodności projektowania procesów otrzymywania aerożeli?
- Czy wyniki tej pracy zwiększą możliwość przewidywania przebiegu procesów żelowania w różnych warunkach, w tym w większej skali?
- Czy wyniki tej pracy dają podstawę do optymalizacji procesu?
- Jakie powinny być kierunki dalszych badań w tym zakresie?

7. Błędy i usterki

Poniżej przedstawiono błędy i usterki znalezione w tekście.

1. Strona 9 (tekst po angielsku) oraz 11-12 (tekst po polsku), trzeci akapit streszczenia.

Drugie zdanie tego akapitu brzmi:

Otrzymano analityczną zależność masy wyželowanego produktu od czasu w oparciu o dwie eksperymentalne metody pomiarowe: spektrofotometryczną oraz opartą o filtrację żelującej zawiesiny.

Pierwsza część tego zdania dotyczy modelu analitycznego, zaś druga - badań doświadczalnych.

Ta druga część powinna stanowić odrębny akapit.

2. Strona 35, wzór (2.10). Powinno być c zamiast C . Symbol C oznacza stałą całkowania, a nie stężenie.
3. Strona 36, wiersz 4 od góry. Powinno być $Da \ll 1$ (liczba Damköhlera, a nie współczynnik dyfuzji D).
4. Strona 47, wiersze 7-8 od dołu. "The precursor and methanol concentrations were constant". Nie sprecyzowano, że chodzi o stężenia początkowe.
5. Strona 52, Fig.19 lewy i prawy. Punkt o współrzędnych (0, 0) nie powinien być zaznaczony, jako wynik doświadczalny.
6. Strona 61, wzór (4.5). Powinno być k zamiast k_0 .
7. Strona 65, wiersz 11 od góry. „The solution of Eq.9...”. Powinno być Eq.4.21.
8. Strona 65, Fig.26. Przebieg zależności odpowiadających przedstawionemu modelowi składa się z dwóch linii. Brak jest komentarza dotyczącego współrzędnych punktu przecięcia tych linii.
9. Strona 102, wzór (6). Różniczka dt powinna zostać zastąpiona wielkością skończoną.

Przedstawione powyżej niedociągnięcia nie pomniejszają wartości wyników uzyskanych przez Doktorantkę. Są przedstawione w celu uwzględnienia/wyeliminowania ich przy redagowaniu prac związanych z kontynuacją rozważanej tematyki.

8. Podsumowanie i wnioski końcowe

Podjęty temat rozprawy jest interesujący i mieści się w dyscyplinie inżynieria chemiczna. Doktorantka wykazała się dobrą wiedzą ogólną, dobrą znajomością przedstawionych zagadnień, a ponadto znajomością nowoczesnych technik pomiarowych, umiejętnością modelowania procesów oraz redagowania tekstu o dużej objętości. Na podkreślenie zasługuje również podjęcie się napisania

pracy w języku angielskim, ułatwiającym szerokie rozpowszechnienie swojej pracy. Wyniki zawarte w rozprawie są dobrze opracowane i udokumentowane. Zawierają wiele ważnych informacji. Eksperymenty zostały wykonane starannie i prawidłowo. Tezy badawcze zostały zweryfikowane poprawnie, a sposób opracowania wyników wskazuje na dużą wiedzę Doktorantki w zakresie inżynierii chemicznej i procesowej. Należy też zauważyć istotny dorobek naukowy Doktorantki w postaci czterech publikacji oraz udział w licznych konferencjach naukowych.

Przedstawiona do recenzji praca mgr inż. Niny Heleny Borzęckiej pt. *“Numerical and Experimental Studies on Kinetics of Sol-gel Transition During the Synthesis of Organoalkoxysilane – Based Alkogels”* spełnia wymogi określone w Ustawie o stopniach i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 roku, wg Dz.U. nr 65 poz.595, wraz z późniejszymi zmianami, oraz w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 roku.

Wnioskuje o przyjęcie rozprawy przez Radę Naukową dyscypliny Inżynieria chemiczna Politechniki Warszawskiej i dopuszczenie jej Autorki do publicznej obrony.

Wnioskuje również o wyróżnienie tej pracy.