



Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera
Polskiej Akademii Nauk



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Kraków, 26 sierpnia 2024 r.

dr hab. Magdalena Oćwieja prof. IKiFP PAN
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera PAN
email: magdalena.ocwieja@ikifp.edu.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Niny Borzęckiej

„Numerical and Experimental Studies on Kinetics of Sol-gel Transition during the Synthesis of Organoalkoxysilane-based Alcogels”

Praca doktorska została wykonana na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem Pana dr hab. Jakuba Gaca prof. PW.

Wybór tematyki badawczej

Tematyka rozprawy doktorskiej bez wątpienia wpisuje się w światowe trendy badawcze dotyczące optymalizacji metod otrzymywania cząstek nieorganicznych oraz ilościowego opisu procesów towarzyszących wytwarzaniu materiałów o kontrolowanej morfologii oraz właściwościach powierzchniowych. W jednej z najstarszych metod otrzymywania nanocząstek w fazie ciekłej, określanej mianem metody zol-żel, wytwarzanie pożądaných nanostruktur opiera się o ciąg reakcji chemicznych, które w sposób nieodwracalny doprowadzają do zmian homogenicznego roztworu substratów w nieskończony trójwymiarowy polimer, który zajmuje tę samą objętość, co zol, z którego powstał. Cały proces związany jest również z reakcją hydrolizy, po której następuje polimeryzacja, a ciąg reakcji jest ściśle zależny zarówno od właściwości i stężenia użytych prekursorów jak i zastosowanych rozpuszczalników, pH mieszaniny reakcyjnej oraz temperatury. Główną zaletą metody zol-żel jest możliwość otrzymania pożądaných materiałów o wysokiej czystości i jednorodności już w bardzo niskich temperaturach, a ponadto w różnej formie, np. cząstek o kontrolowanej wielkości oraz warstw naniesionych na podłożach stałych. Z żelów można również wyciągać włókna o określonej grubości oraz długości. Struktura oraz porowatość otrzymanego produktu końcowego ściśle zależą od m.in. wybranej techniki przygotowania i suszenia, zaś sama metoda zol-żel jest szeroko stosowana do produkcji materiałów o znaczeniu przemysłowym i komercyjnym, m.in. absorbentów do pochłaniania zanieczyszczeń, membran lub filtrów do pochłaniania gazów odlotowych, nośników katalizatorów, materiałów izolacyjnych, szkła i ceramiki, powłok ochronnych, a także nanokompozytów.



Metod zol-żel z dużym powodzeniem jest stosowana do otrzymywania, znanych już od lat trzydziestych ubiegłego wieku, materiałów określanych mianem aerożeli posiadających unikalną nanostrukturyzowaną sieć porowatą. Aerożele, będące rodzajem sztywnej piany, są obecnie najlżejszymi znanymi substancjami stałymi, o gęstości niewiele większej od gęstości powietrza. Aerożele będące materiałami nanostrukturalnymi, oprócz niskiej gęstości oraz dużej powierzchni właściwej charakteryzują się również niską stałą dielektryczną oraz doskonałymi właściwościami termoizolacyjnymi. Prace naukowe w zakresie aerożeli krzemionkowych zostały zapoczątkowane przez Samuela Stephensa Kistlera, ale obecnie coraz więcej danych literaturowych wskazuje na rozwój nowych metod otrzymywania aerożeli m.in. na bazie zeolitów, nanorurek węglowych, grafenu oraz aerożeli tlenkowo-tytanowych i metalowo-tytanowych.

Pani mgr inż. Nina Borzęcka bardzo słusznie zauważyła, że mimo dobrze ugruntowanej wiedzy na temat preparatyki aerożeli o ściśle zdefiniowanych właściwościach fizykochemicznych, niewątpliwie szerokiego spektrum zastosowania tych materiałów w wielu dziedzinach nauki i przemysłu, bardzo niewiele wiadomo na temat kinetycznych aspektów powstawania tych struktur. Wnikliwa analiza danych literaturowych doprowadziła Doktorantkę do zdiagnozowania braku modeli matematycznych odzwierciedlających w sposób poprawny dane eksperymentalne w zakresie kinetyki kondensacji podczas syntezy zol-żel wykorzystywanej do otrzymywania alkożeli na bazie organoalkoksylanów. Doktorantka postanowiła uzupełnić tę lukę przeprowadzając odpowiednio zaplanowane badania, które realizowała w ramach pracy doktorskiej.

Uważam, że badania przeprowadzone przez Doktorantkę, które bezpośrednio związane są z tematyką badawczą rozwijaną przez Pana dr hab. Jakuba Gaca prof. PW, w bardzo wielu aspektach wykazują charakter nowości naukowej. Podjęte i opisane w pracy doktorskiej badania są aktualne i niezwykle istotne dla ogółu społeczeństwa zarówno w odniesieniu do aspektów poznawczych jak i aplikacyjnych. Po dogłębnym zapoznaniu się z pracą doktorską uważam, że Doktorantka bardzo dobrze rozpoznaje współczesne potrzeby naukowe oraz środowiskowe, potrafi konfrontować wyniki badań eksperymentalnych z wynikami uzyskanymi na drodze modelowania, a przede wszystkim zastosować swoją wiedzę i umiejętności do realizacji nowych wyzwań stawianych przez dynamiczny rozwój takich dziedzin nauki jak nanoinżynieria i nanotechnologia.

Ocena formalna pracy i jej edycji

Praca doktorska Pani mgr inż. Niny Borzęckiej została napisana w języku angielskim. Praca rozpoczyna się krótkim streszczeniem napisanym w języku angielskim oraz polskim, w którym Autorka formułuje cele badań, wśród których znajdują się m.in. badania kinetyki kondensacji podczas syntezy zol-żel wykorzystywanej do otrzymywania alkożeli na bazie organoalkoksylanów oraz opracowanie analitycznego opisu kinetyki żelowania metylotrimetoksylanu. Kolejny fragment pracy to bardzo pomocny spis symboli i skrótów, po którym następuje część właściwa pracy złożona z siedmiu, odpowiednio zatytułowanych rozdziałów. W pierwszym rozdziale Autorka szczegółowo przedstawia cel badań oraz



formułuje cztery główne hipotezy badawcze, w których weryfikacji mają pomóc planowane prace eksperymentalne oraz obliczenia teoretyczne. Na kolejnych szesnastu stronach pracy, czytelnik w sposób lapidarny zostaje wprowadzony w podejmowaną tematykę badawczą. Cztery następne rozdziały pracy, poświęcone kolejno: kinetyce i mechanizmowi hydrolizy metylotrimetoksylanu, modelowi analitycznemu kinetyki żelowania organoalkoksylanów, kinetyce żelowania oraz separacji faz w czasie formowania żelów organoalkoksylanów oraz agregacji cząstek wtórnych, przedstawiają wyniki badań własnych Pani mgr inż. Borzęckiej. Każdy z ww. rozdziałów zwiera podrozdziały opisujące: cele szczegółowe badań, opis metodologii badań, wyniki oraz wnioski z przeprowadzonych eksperymentów. W rozdziale siódmym Autorka przedstawiła dyskusję i wnioski ostateczne z przeprowadzonych badań.

Praca doktorska zawiera również rozdział przedstawiający syntetyczne zestawienie osiągnięć naukowych Pani mgr inż. Niny Borzęckiej, zestawienie tabel oraz rysunków, spis cytowanej literatury oraz dodatkowe załączniki w liczbie dwunastu, które przedstawiają otrzymane wyniki badań.

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska liczy 174 strony. Krótka część literaturowa pracy została napisana w przemyślany i klarowny sposób w oparciu o 98 pozycji literaturowych. Autorka prezentuje nieustannie rosnące zainteresowanie naukowców pozyskiwaniem różnego rodzaju materiałów w oparciu o proces zol-żel, przybliży wieloetapowość oraz złożoność tego procesu, a także przybliży obecny stan wiedzy w zakresie syntezy żeli krzemionkowych przy użyciu prekursorów alkoksylanowych. Autorka poświęca również szczególną uwagę aerożelom opisując ich właściwości fizykochemiczne, szerokie spektrum zastosowań oraz dane literaturowe w zakresie modelowania procesów ich formowania. Uważam, że ta część pracy została bardzo dobrze przygotowana, ale powinna ona jednak poprzedzać rozdział opisujący cel i zakres badań obejmujących pracę doktorską. Wcześniejsze wprowadzenie czytelnika pracy w podejmowaną tematykę z ukazaniem obszarów, gdzie znajdują się luki i niedociągnięcia w stanie wiedzy, a dopiero późniejsze sformułowanie celów badań i hipotez badawczych pozwala lepiej zrozumieć motywację do podjęcia prac badawczych.

Część pracy obejmująca wyniki badań własnych wraz z ich interpretacją oraz dyskusją liczy 100 stron. Bardzo licznie otrzymane wyniki badań własnych zostały zaprezentowane m.in. w postaci widm NMR, mikrografii SEM, trójskładnikowych diagramów fazowych, tabel, rysunków i schematów. Ogólnie, ta część pracy zawiera 12 tabel oraz 58 rysunków. Omawiając rezultaty przeprowadzonych prac badawczych Autorka rozprawy odniosła się do danych literaturowych, dlatego też spis literatury liczy ostatecznie aż 124 pozycje. W tym miejscu należy podkreślić, że cytowana literatura opiera się na artykułach naukowych opublikowanych zarówno w ostatnim dwudziestolecu jak i starszych, np. z lat pięćdziesiątych ubiegłego wieku. Na tej podstawie stwierdzić można, że Pani mgr inż. Borzęcka bardzo dobrze potrafi wyszukiwać, analizować oraz interpretować uzyskane wyniki badań w oparciu o dostępne dane literaturowe. Uważam, że literatura została dobrana i zacytowana w poprawny sposób, bez znacznej przesadności, ale z uwzględnieniem nieco starszych, klasycznych prac (np. Lamer et al. 1950, Brinker et al. 1990).



Bez wątplenia praca została napisana poprawnym i jasnym językiem. Jest ona zredagowana w przemyślany i staranny sposób. Na szczególną uwagę zasługują bardzo starannie i estetycznie przygotowane rysunki, tabele i wszelkie inne zestawienia wyników badań własnych. W pracy pojawiło się jednak również kilka niedociągnięć i błędów edytorskich. Dla przykładu brakuje rysunku o numerze 33, a w spisie obrazów pod tym numerem znajduje się zdublowany opis rysunku 32. Można również zauważyć dużą niekonsekwencję w stosowaniu zestawionych skrótów, np. o metylotrimetoksylanie, oznaczonym skrótem MTMS, Autorka pisze już na stronie 25 nie wprowadzając tego skrótu. Zostaje on wprowadzony dopiero na stronie 47, a na stronie 55 znów użyta zostaje pełna nazwa związku. Podobnie przedstawia się kwestia innych skrótów, np. PIPS (*polymerization induced phase separation*), skrót zostaje wprowadzony na stronie 34, a później raz jeszcze na stronie 41. Moją szczególną uwagę zwrócił również rysunek 20 przedstawiający zależność czasu żelowania od temperatury. Choć wyniki badań zostały przedstawione w przystępny sposób, to w rozprawie brakuje dokładnego opisu wykonanych prac eksperymentalnych dzięki, którym pozyskano prezentowane dane. Mam też uwagę do prezentacji hipotez badawczych – zostały one sformułowane w sposób poprawny, ale niepotrzebnie są powtórzone w tej samej formie, aż kilkakrotnie w pracy, m.in. przed rozpoczęciem każdego rozdziału głównego oraz w ostatecznej dyskusji badań.

Wskazuję na te wybrane, nieliczne niedociągnięcia z obowiązku pełnionej funkcji recenzenta, ale jednocześnie pozwalam sobie zaznaczyć, że nie wpływają one w sposób istotny na moją wysoką ocenę pracy oraz uznanie dla osiągnięć naukowych Pani mgr inż. Borzęckiej.

Ocena merytoryczna pracy

Autorka rozprawy za cel prac postawiła sobie weryfikację czterech głównych hipotez badawczych, które sformułowane zostały już w początkowym rozdziale pracy. W pierwszej kolejności założone zostało, że mechanizm protonacji towarzyszy hydrolizie metylotrimetoksylanu (MTMS) w warunkach kwasowych, a przebieg tego etapu nie wpływa na etap żelowania w procesie zel-żół. W celu sprawdzenia poprawności teorii, Pani mgr inż. Borzęcka przeprowadziła szereg eksperymentów hydrolizy MTMS kontrolując skład mieszaniny reakcyjnej oraz warunki prowadzenia procesu. Pomiar kinetyczny procesu hydrolizy zostały przeprowadzone z użyciem spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), a na podstawie zarejestrowanych widm Pani mgr inż. Borzęcka wyznaczyła m.in. zmiany intensywności rejestrowanych pików w czasie, a następnie zmiany szybkości reakcji początkowej od stężenia jonów H^+ i stałą szybkości protonowania. W mojej ocenie szczególnie interesujące są spostrzeżenia wpływu stężenia kwasu siarkowego(VI) na intensywność pasm rejestrowanych w widmach NMR. Żałuję, że Autorka dla porównania widma na rysunku 16 nie przedstawiała w rozprawie żadnego wybranego widma, dla produktu reakcji otrzymanego po danym czasie, np. po 5 lub 10 minutach. Myślę, że warto również podjąć dyskusję nad możliwością określenia optymalnego stężenia kwasu siarkowego(VI) dla zadanych pozostałych warunków eksperymentu podanych w Tabeli 1 w odniesieniu do zagadnienia tzw. obciążenia katalizatora reakcji. Jeśli to możliwe



sugerowałabym, aby dane zawarte w tej tabeli uzupełnić o dane dotyczące zmian pH mieszaniny reakcyjnej, na skutek dodatku różnych ilości kwasu.

W podsumowaniu rozdziału 3, Autorka w sposób niezbyt dla mnie zrozumiały próbuje udowodnić powołując się na wykres przedstawiony na rysunku 20, że etap hydrolizy nie wpływa na etap żelowania. Przede wszystkim pochodzenie wspomnianego wykresu należy dokładnie wytłumaczyć opisując metodologię przeprowadzonych badań, które doprowadziły do prezentowanych zależności. Szczególnie istotne jest pytanie o skład mieszaniny reakcyjnej (dane na Rysunku 20) w korelacji do danych zawartych w Tabeli 1.

W rozdziale 4 pracy, Autorka przedstawiła zestawienie otrzymanych danych eksperymentalnych i teoretycznych pomocnych w weryfikacji kolejnej hipotezy, która zakładała, że przebieg etapu kondensacji MTMS można badać eksperymentalnie w oparciu o pomiary spektroskopowe w zakresie UVvis oraz pomiary grawimetryczne. Ponadto, Autorka podaje, że szybkość kondensacji jest zależna od stężenia prekursora oraz zasadowego katalizatora.

Na tym etapie prac, Pani mgr inż. Borzęcka przeprowadziła szereg syntez i analiz, które doprowadziły do kluczowej zależności przedstawionej na Rysunku 21, która obrazuje bardzo dobrą zgodność danych kinetycznych uzyskanych z pomiarów grawimetrycznych i spektroskopowych. Odnosząc się do tej części badań eksperymentalnych moje żywe zaniepokojenie wzbudził fakt, że pierwotnie stosowany kwas siarkowy(VI) został zastąpiony kwasem szczawiowym. Myślę, że warto też wytłumaczyć dlaczego wartość absorbancji była odczytywana dla długości fali 633 nm.

Posiadając szereg danych eksperymentalnych Pani mgr inż. Borzęcka skupiła się na wyjaśnieniu dynamiki powstawania aerożelu w oparciu o rozwinięty numeryczny model wzrostu aerożelu, którego wynikiem jest zmiana masy w czasie. Zgodność danych eksperymentalnych oraz obliczonych z użyciem modelu została przez Autorkę przedstawiona na rysunku 25. Ponadto, Doktorantka określiła zależność masy aerożelu od czasu dla zadanych stężeń prekursora i zidentyfikowała dwa mechanizmy kinetyki kondensacji. Dla niskiego początkowego stężenia prekursora, reakcja zachodzi między wolnymi cząsteczkami prekursora lub agregatami zawierającymi niewiele cząsteczek, zaś przy wyższych stężeniach dominuje mechanizm, gdzie w reakcji udział biorą cząsteczki prekursora i kulki aerożelu. Warto również wspomnieć, że Doktorantka na podstawie opracowanych metod eksperymentalnych pomiaru masy wyznaczyła właściwą stałą szybkości reakcji. Choć wyznaczone wartości różniły się nieco między sobą, Pani mgr inż. Borzęcka stwierdziła, że dobrze odzwierciedlają one dane o dynamice reakcji kondensacji.

Kontynuując badania etapu kondensacji metody zol-żel, Doktorantka postanowiła zbadać wpływ struktury chemicznej prekursora oraz skład mieszaniny reakcyjnej na kinetykę procesu oraz zjawisko separacji faz w badanych układach. Metylotrimetoksylan (MTT), winylotrimetoksylan (VTMS), dimetylodimetooksylan (DMDMS) zostały wybrane do prac eksperymentalnych, których wyniki zostały szczegółowo opisane w rozdziale 5 oraz przedstawione w odpowiednich załącznikach. W tym miejscu należy szczególnie podkreślić ogromną liczbę przeprowadzonych i zbadanych reakcji chemicznych, których parametry zostały szczegółowo tabelaryzowane w załącznikach A1 i A2. Warto też podkreślić, że



Doktorantka badała nie tylko kinetykę procesu żelowania stosując wcześniej opracowaną metodologię opartą o pomiary spektrofotometryczne, ale również określała morfologię syntezowanych preparatów, wyznaczała rozkłady wielkości otrzymywanych struktur w oparciu o zarejestrowane mikrofotografie SEM oraz sporządzała tzw. diagramy trójkowe dla badanych układów. Otrzymane na tym etapie prac wyniki mają bardzo istotne znaczenie poznawcze bowiem na ich podstawie, dla zadanych warunków syntezy aerożelu, można przewidywać jego właściwości strukturalne, rozkład wielkości, porowatość, a także i kinetykę żelowania, co ma istotne znaczenie szczególnie w procesach skalowania syntez dla celów przemysłowych.

Ostatni rozdział pracy został poświęcony opisowi metodologii opracowania i walidacji modelu numerycznego opartego na agregacji dyfuzyjno-reakcyjnej (klastry), umożliwiającego śledzenie zarówno kinetyki tworzenia struktury alkożelu, jak i morfologii finalnego żelu. Pani mgr inż. Borzęcka badała numerycznie powstawanie aerożeli krzemionkowych i kinetykę kondensacji biorąc pod uwagę zarówno wpływ przejścia agregacji ograniczonej reakcją (RLA) i dyfuzją (DLA) na krzywe kinetyki reakcji oraz rozkład wielkości agregatów powstających w czasie kondensacji. Opracowany model numeryczny agregacji cząstek został zaimplementowany przez automat komórkowy. Doktorantka sprawdziła jego stosowalność w odniesieniu do informacji na temat kinetyki żelowania oraz procesu formowania mikrostruktur podczas przejścia zolu w żel. Ponadto, Pani Borzęcka zaproponowała innowacyjną metodę korelacji parametrów modelu z warunkami syntezy w oparciu o równanie Arrheniusa. Otrzymane wyniki badań dowiodły, że opracowany model wskazuje bardzo obiecujący potencjał do dalszych badań syntezy aerożeli bądź innych układów koloidalnych ulegających agregacji.

Podsumowując, za najważniejsze osiągnięcia opisane w pracy doktorskiej uważam:

- zastosowanie spektroskopii NMR do określenia kinetyki reakcji hydrolizy MTMS oraz wyznaczenia stałej szybkości tej reakcji
- zaimplementowanie pomiarów grawimetrycznych oraz spektrofotometrycznych w zakresie UVvis do wyznaczenia kinetyki żelowania wybranych organoalkoksysilanów oraz wyznaczania wzrostu masy w czasie
- wyznaczenie zależności masy aerożelu od czasu dla różnych stężeń prekursora i zidentyfikowanie mechanizmów kinetyki kondensacji aerożelu
- zbadanie termodynamiki wybranych układów organoalkoksysilanów wraz z wyznaczeniem trójskładnikowych diagramów fazowych i przeanalizowaniem występujących mechanizmów rozdziału faz na skutek polikondensacji-nukleacji i wzrostu (N&D) lub rozpadu spinodalnego (SP)
- opracowanie modelu analitycznego opisującego kinetykę kondensacji oraz identyfikację mechanizmów żelowania
- zweryfikowanie stosowalności opracowanego modelu pod kątem dostarczania informacji na temat kinetyki żelowania oraz procesu formowania mikrostruktur podczas przejścia zolu w żel



Ocena końcowa

W podsumowaniu stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Niny Borzęckiej, pt. „*Numerical and Experimental Studies on Kinetics of Sol-gel Transition during the Synthesis of Organoalkoxysilane-based Alcogels*” wnosi szereg istotnych elementów nowości naukowej, a jej wyniki zostały opublikowane w uznanych czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej. Warto nadmienić, że artykuły opublikowane w tych czasopismach, w latach 2020-2023, w krótkim czasie od daty ukazania się, zyskują coraz więcej cytowań, co dowodzi o zainteresowaniu naukowców otrzymanymi wynikami, a ponadto świadczy o aktualności podjętej przez Doktorantkę tematyki badawczej. Ponadto, Pani mgr inż. Borzęcka wykazała się dużą aktywnością w rozpowszechnianiu wyników badań na licznych konferencjach naukowych. O dużym zaangażowaniu Doktorantki w prace naukowe oraz otwartości na współpracę międzyinstytucjonalne świadczą również odbyte staże i pobyty w zagranicznych jednostkach naukowych.

Moim zdaniem założone cele badań zostały zrealizowane, a stawiane hipotezy badawcze poprawnie zweryfikowane. Doktorantka wykazała, że potrafi efektywnie prowadzić prace laboratoryjne i pozyskiwać wyniki badań z użyciem wielu technik eksperymentalnych, a ponadto z dużym powodzeniem wykonywać obliczenia i modelowania prowadzące do opracowania nowych modeli teoretycznych.

Praca doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego o dużym znaczeniu poznawczym i praktycznym. Zarówno wyniki badań eksperymentalnych jak i model numeryczny można zastosować do przewidywania m.in. masy aerożeli podczas preparatyki oraz modyfikacji materiałów o znaczeniu aplikacyjnym, np. nośniki katalizatorów, membrany i filtry do oczyszczania wód i powietrza czy separatory mikroorganizmów. Przedstawiona mi do recenzji praca dowodzi, że mgr inż. Nina Borzęcka posiada szeroką wiedzę oraz cenne umiejętności praktyczne z zakresu fizykochemii układów koloidalnych, inżynierii i technologii chemicznej, a także metod obliczeniowych. Uważam, że recenzowana praca spełnia kryteria stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tj. Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.) i wnioskuję o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów postępowania i do publicznej dyskusji nad rozprawą.

dr hab. Magdalena Oćwieja prof. IKiFP PAN