



Katedra Chemii Fizycznej i Fizykochemii Polimerów

Sterowanie właściwościami materiałowymi i transportowo-separacyjnymi poprzez modyfikację nanoarchitektury powierzchni materiałów ceramicznych i polimerowych

Autoreferat

dr Joanna Agnieszka Kujawa

Obszar nauk ścisłych
Dziedzina *nauk chemicznych*
Dyscyplina: *chemia*

Toruń 2019

1. Dane Personalne

Imię i Nazwisko: **Joanna Agnieszka Kujawa**

Miejsce zatrudnienia: Katedra Chemii Fizycznej i Fizykochemii Polimerów
Wydział Chemii
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
ul. Gagarina 7
87-100 Toruń

2. Informacje o posiadanych dyplomach i uzyskanych stopniach naukowych:

05.2015	Doktor nauk chemicznych w zakresie chemii Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Katedra Chemii Fizycznej i Fizykochemii Polimerów Tytuł rozprawy doktorskiej: <i>Właściwości hydrofobizowanych powierzchni proszków tlenków metali i membran ceramicznych z Al_2O_3, TiO_2 i ZrO_2</i> Promotor: dr hab. Wojciech Kujawski, prof. UMK praca doktorska z wyróżnieniem (<i>magna cum laude</i>), obrona: 6.05.2015
06.2010	Magister w zakresie chemii, specjalność chemia ogólna Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Katedra Chemii Nieorganicznej i Koordynacyjnej Tytuł pracy magisterskiej: „ <i>Nieoczekiwana reakcja izomeru $mer-[Ru(pic)_3]^0$ w roztworach alkalicznych</i> ” Promotor: prof. dr hab. Przemysław Kita praca magisterska z wyróżnieniem (<i>magna cum laude</i>), obrona: 17.06.2010
07.2008	Licencjat w zakresie chemii, specjalność chemia środowiska Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Zakład Chemicznych Procesów Proekologicznych Tytuł pracy licencjackiej: „ <i>Metody pozyskiwania biogazu z roślin energetycznych</i> ” promotor: dr Bartłomiej Igliński praca nagrodzona przez Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego , obrona 17.07.2008

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

10.2017 - obecnie	Adiunkt Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Katedra Chemii Fizycznej i Fizykochemii Polimerów
10.2015 – 09.2017	Asystent Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Katedra Chemii Fizycznej i Fizykochemii Polimerów

4. Wskazanie osiągnięć wynikających z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311) stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego

- a) tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego,

Sterowanie właściwościami materiałowymi i transportowo-separacyjnymi poprzez modyfikację nanoarchitektury powierzchni materiałów ceramicznych i polimerowych

- b) wykaz publikacji naukowych stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa, recenzenci wydawniczy),

Zestawienie obejmuje 10 publikacji w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Report (JRC)

- [H1] **J. Kujawa***, W. Kujawski, *Functionalization of ceramic metal oxide powders and ceramic membranes by perfluoroalkylsilanes and alkylsilanes possessing different reactive groups - physicochemical and tribological properties*, ACS Applied Materials & Interfaces, 8 (2016) 7509-7521

Mój udział: zaprojektowanie badań i wykonanie modyfikacji ceramicznych proszków metali i membran ceramicznych, przeprowadzenia charakterystyki materiałowej natywnych i zmodyfikowanych materiałów ceramicznych. Przygotowanie manuskryptu. **Wkład w autorstwo: 70%**.

IF₂₀₁₆ = 7,504, IF₂₀₁₇ = 8,097, IF₅ = 8,284; MNiSW = 40; liczba cytowań: WoS = 23, Scopus = 22

- [H2] **J. Kujawa**, S.Cerneaux, W. Kujawski, M. Bryjak, J. Kujawski, *How to functionalize ceramics by perfluoroalkylsilanes for membrane separation process? Properties and application of hydrophobized ceramic membranes*, ACS Applied Materials & Interfaces, 8 (2016) 7565-7577

Mój udział: zaprojektowanie badań i wykonanie modyfikacji membran ceramicznych, przeprowadzenia charakterystyki materiałowej natywnych i zmodyfikowanych materiałów ceramicznych. Charakterystyka membran ceramicznych w procesach separacji. Przygotowanie manuskryptu. **Wkład w autorstwo: 60%**

IF₂₀₁₆ = 7,504, IF₂₀₁₇ = 8,097, IF₅ = 8,284; MNiSW = 40; liczba cytowań: WoS = 20, Scopus = 21

- [H3] **J. Kujawa**, S. Al-Gharabli, W. Kujawski, K. Knozowska, *Molecular grafting of fluorinated and non-fluorinated alkylsiloxanes on various ceramic membrane surfaces for the removal of VOCs applying vacuum membrane distillation*, ACS Applied Materials & Interfaces, 9 (2017) 6571-6590

Mój udział: wykonanie modyfikacji membran ceramicznych, przeprowadzenia charakterystyki materiałowej natywnych i zmodyfikowanych materiałów ceramicznych. Charakterystyka

membran ceramicznych w procesach separacji. Przygotowanie manuskryptu. **Wkład w autorstwo: 75%.**

IF₂₀₁₇ = 8,097, IF₅ = 8,284; MNiSW = 40; liczba cytowań: WoS = 14, Scopus = 15

- [H4] **J. Kujawa** S. Cerneaux, W. Kujawski, K. Knozowska, *Hydrophobic Ceramic Membranes for Water Desalination*, Applied Sciences 7 (2017) 402 (1-11). (Cover Page) (Cited 5 times)

Mój udział: wykonanie modyfikacji membran ceramicznych, przeprowadzenia charakterystyki materiałowej natywnych i zmodyfikowanych materiałów ceramicznych. Charakterystyka membran ceramicznych w procesach separacji – proces odsalania w destylacji membranowej. Przygotowanie manuskryptu. **Wkład w autorstwo: 65%.**

IF₂₀₁₇ = 1,689, IF₅ = 1,855; MNiSW = 25; liczba cytowań: WoS = 8, Scopus = 8

- [H5] **J. Kujawa***, *From nanoscale modification to separation - The role of substrate and modifiers in the transport properties of ceramic membranes in membrane distillation*, Journal of Membrane Science 580 (2019) 296-306

Mój udział: zaplanowanie i realizacja eksperymentów, modyfikacja membran ich charakterystyka materiałowa przed i po procesie modyfikacji, ocena membran w procesach separacyjnych, interpretacja wyników, przygotowanie manuskryptu.

Wkład w autorstwo: 100%.

IF₂₀₁₇ = 6,578, IF₅ = 6,656; MNiSW = 45; liczba cytowań: WoS = 0, Scopus = 0

- [H6] S. Al-Gharabli, **J. Kujawa**, M.O. Mavukkandy, H. Arafat, *Functional groups docking on PVDF membranes: Novel Piranha approach*, European Polymer Journal 96 (2017) 414-428

Mój udział: przeprowadzenie aktywacji i modyfikacji membran polimerowych, zoptymalizowanie procesu aktywacji, dobór warunków eksperymentalnych. Charakterystyka materiałowej natywnych, aktywowanych i zmodyfikowanych materiałów polimerowych. Charakterystyka i opis właściwości mechanicznych. Przygotowanie manuskryptu związanego ze zrealizowanymi badaniami. **Wkład w autorstwo: 70%.**

IF₂₀₁₇ = 3,741, IF₅ = 3,795; MNiSW = 35; liczba cytowań: WoS = 5, Scopus = 6

- [H7] S. Al-Gharabli, **J. Kujawa**, M.O. Mavukkandy, T. Agbaje, E. Hamad, H.A. Arafat, *Covalent surface entanglement of polyvinylidene fluoride membranes with carbon nanotubes*, European Polymer Journal 100 (2018) 153-164

Mój udział: przeprowadzenie aktywacji i modyfikacji membran polimerowych. Charakterystyka materiałowej natywnych, aktywowanych i zmodyfikowanych materiałów polimerowych. Charakterystyka i opis właściwości mechanicznych. Przygotowanie manuskryptu związanego ze zrealizowanymi badaniami. **Wkład w autorstwo: 65%.**

IF₂₀₁₇ = 3,741, IF₅ = 3,795; MNiSW = 35; liczba cytowań: WoS = 2, Scopus = 2

- [H8] S. Al-Gharabli, W. Kujawski, H. A. Arafat, **J. Kujawa***, *Tunable separation via chemical functionalization of polyvinylidene fluoride membranes using piranha reagent*, Journal of Membrane Science (2017) 541 (2017) 567-579

Mój udział: przeprowadzenie aktywacji membran polimerowych. Charakterystyka materiałowej natywnych, aktywowanych materiałów polimerowych. Charakterystyka i opis właściwości transportowych i separacyjnych w procesie destylacji membranowej. Przygotowanie manuskryptu. **Wkład w autorstwo: 75%.**

IF₂₀₁₇ = 6,578, IF₅ = 6,656; MNiSW = 45; liczba cytowań: WoS = 5, Scopus = 5

- [H9] S. Al-Gharabli, W. Kujawski, Z.A. El-Rub, E.M. Hamad, **J. Kujawa***, *Enhancing membrane performance in removal of hazardous VOCs from water by modified fluorinated PVDF porous material*, Journal of Membrane Science 556 (2018) 214-226

Mój udział: przeprowadzenie aktywacji i modyfikacji membran polimerowych. Charakterystyka materiałowej natywnych, aktywowanych i poddanych funkcjonalizacji materiałów polimerowych. Charakterystyka i opis właściwości transportowych i separacyjnych w procesie destylacji membranowej. Przygotowanie manuskryptu. **Wkład w autorstwo: 65%.**

IF₂₀₁₇ = 6,578, IF₅ = 6,656; MNiSW = 45; liczba cytowań: WoS = 3, Scopus = 5

- [H10] S. Al-Gharabli, E. Hamad, M. Saket, Z.A. El-Rub, H. Arafat, W. Kujawski, **J. Kujawa***, *Advanced material-ordered nanotubular ceramic membranes covalently capped with single-wall carbon nanotubes*, Materials 11(5) (2018) 739

Mój udział: przeprowadzenie materiałów ceramicznych. Charakterystyka materiałowej natywnych i poddanych funkcjonalizacji membran. Charakterystyka i opis właściwości trybologicznych, fizykochemicznych i materiałowych. Przygotowanie manuskryptu. **Wkład w autorstwo: 65%.**

IF₂₀₁₇ = 2,467, IF₅ = 3,325; MNiSW = 35; liczba cytowań: WoS = 1, Scopus = 1

*Autor korespondencyjny

WoS – Web of Science

Podsumowanie

Publikacje tworzące osiągnięcie habilitacyjne charakteryzują się następującymi wskaźnikami bibliometrycznymi (stan na 29.03.2019):

- sumaryczny współczynnik oddziaływania IF: **55,663 – obecnie, 54,477 – wg roku wydania (5-letni 57,590)**
- średnia wartość IF: **wg obecnego IF 5,56 (wg IF₅ 5,76)**
- sumaryczna punktacja MNiSW: **385 (za lata 2015-2019: 385)**
- średnia liczba punktów MNiSW: **38,5 (za lata 2015-2019: 38,5)**
- całkowita liczba cytowań na dzień 29.03.2019 (Web of Science/Scopus): **81/88**
- liczba cytowań obcych na dzień 29.03.2019 (Web of Science/Scopus): **52/58**
- średni udział % habilitantki: **71% (od 60% do 100%)**

- c) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Cel badań realizowanych w ramach habilitacji

Kontrolowany i selektywny transport przez membrany jest czynnikiem kluczowym w membranowych procesach separacyjnych, a oddziaływania pomiędzy rozdzielaną mieszaniną i membraną wpływają w istotny sposób na transport [1-3]. Poprawę efektywności transportu i rozdzielania można realizować na wiele sposobów, między innymi poszukując rozwiązań inspirowanych naturą [4, 5]. Obecnie bardzo wiele uwagi poświęca się modyfikacjom materiałów separacyjnych na zróżnicowanym podłożu, w celu wytworzenia powierzchni bardziej odpornych mechanicznie, termicznie, będących mniej podatnymi na zarastanie/blokowanie (właściwości anty-foulingowe) oraz wykazujących lepszą separację i transport. Rozwiązania proponowane w literaturze są bardzo często skomplikowane, kosztowne i związane z wieloetapową procedurą modyfikacji. Kolejnym problemem jest brak w literaturze przedmiotu dostatecznych badań dotyczących korelacji pomiędzy sposobem prowadzenia procesu funkcjonalizacji, doboru odpowiednich warunków, a otrzymaniem membran o zamierzonych właściwościach. Wynika to z faktu, iż efektywność rozdzielcza membran nie jest korelowana czy dyskutowana z poziomu ich właściwości materiałowych. Problem ten naświetlałam początkowo w moich pracach dotyczących modyfikacji materiałów ceramicznych [H1-H5]. W pracach [H1-H5] postawiłam nowe hipotezy, których udowodnienie było punktem przełomowym i umożliwiło poszerzenie badań. Mianowicie, biorąc pod uwagę istotność zagadnienia dla chemii materiałowej rozszerzyłam badania na podłoża polimerowe [H6-H9]. Należy podkreślić, że modyfikowanie materiałów ceramicznych jest znacznie uproszczone ze względu na obecność reaktywnych, labilnych (efektywnie reagujących) grup hydroksylowych (OH). W przypadku materiałów polimerowych często brak jest takich grup i wymagany jest dodatkowy proces aktywacji, w takim przypadku materiał określa się jako inertny (niereagujący).

Tematykę modyfikacji-funkcjonalizacji materiałów ceramicznych rozpoczęłam na studiach doktoranckich, realizując badania w ramach projektu z Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego jako wykonawca (NN 209 255138) oraz kierując grantem Preludium NCN (2012/07/N/ST4/00378 – „Hydrofobizacja membran ceramicznych i proszków metali metodą szczepienia powierzchniowego alkilosilanami i fluoroalkilosilanami - badania podstawowe mechanizmu modyfikacji i właściwości fizykochemiczne i transportowe zmodyfikowanych powierzchni”). Efektem pracy doktorskiej było opracowanie wydajnej i powtarzalnej metody modyfikacji materiałów ceramicznych, tlenków proszków metali [6, 7] i membran o zróżnicowanej geometrii (płaskich dysków i membran rurowych) i morfologii [8-11] przy pomocy perfluoroalkilosilanów. Membrany ceramiczne wykonane z różnych materiałów (tlenki tytanu – TiO_2 , glinu – Al_2O_3 i cyrkonu – ZrO_2) zostały poddane najpierw szczegółowej charakterystyce materiałowej, następnie modyfikacji i w końcowym etapie wykorzystane były w membranowych procesach rozdzielczych. Badania te były źródłem bardzo ciekawych i wartościowych

wyników [6-15], które przyczyniły się do zdefiniowania nowych kierunków badań, jak również umożliwiły postawienie nowych hipotez badawczych.

Po doktoracie, kontynuowałam temat modyfikacji materiałów ceramicznych poszerzony o nowe modyfikatory (niefluorowane alkilosilany oraz związki o zróżnicowanych grupach reaktywnych i ich ilości – podczas doktoratu parametry te były niezmiennie – 3 etoksyłowe grupy reaktywne) oraz o dokładniejsze badania materiałowe z bezpośrednim monitorowaniem zmian we właściwościach transportowych i separacyjnych. **Analiza materiałowa została rozszerzona o badania nanoindentacji, charakteryzujące właściwości tribologiczne (odporności mechaniczne) otrzymanych wysoce hydrofobowych materiałów ceramicznych.** Otrzymane wyniki pozwoliły nie tylko na bardzo dokładny opis procesu funkcjonalizacji pefluoroalkilosilanów oraz dodatkowo niefluorowanych analogów (mechanizmu) [H1,H2], ale również na korelację pomiędzy warunkami eksperymentalnymi modyfikacji i właściwościami (materiałowymi, fizykochemicznymi, trybologicznymi, transportowymi i separacyjnymi) wygenerowanych silnie hydrofobowych materiałów ceramicznych [H3,H4]. **Przełomowym etapem było wskazanie, iż poprzez odpowiednie sterowanie procesem szczepienia możliwe jest wytworzenie materiałów ceramicznych o określonych właściwościach w zależności od ich finalnego przeznaczenia. Ponadto, odpowiedni dobór warunków daje możliwość sterowania ich właściwościami transportowo-separacyjnymi. Najciekawszym wynikiem było wytworzenie materiału silnie hydrofobowego z użyciem modyfikatora niefluorowanego.** Wynik taki był możliwy do otrzymania poprzez odpowiednie sterowanie warunkami funkcjonalizacji i wytworzenie materiału o pożądanej chropowatości, hydrofobowości i zwilżalności, charakteryzujący się lepszym transportem niż materiał modyfikowany fluorowanym odpowiednikiem [H3]. Opracowane wyniki zostały opublikowane na łamach prestiżowego czasopisma z dziedziny inżynierii materiałowej - ACS Applied Materials & Interfaces (IF = 8,05) [H1-H3]. Prace te były punktem startowym i motywacją do poszerzenia i ukierunkowania tematyki badań habilitacyjnych, określenia nowych kierunków badań i postawienia kolejnych hipotez badawczych. Studiując najnowszą literaturę i śledząc dokonania naukowe w tematyce modyfikacji materiałów separacyjnych zidentyfikowałam braki w dziedzinie naukowej, które chciałam uzupełnić. Obecnie pracuję nad rozwiązaniem wyżej wymienionych problemów w ramach projektu Sonata NCN ("*Smart materials*" - *magnetyczne hybrydowe materiały separacyjne o kontrolowanych właściwościach - wytwarzanie, biomimetyzm, charakterystyka i zastosowanie*, 2017/26/D/ST4/00752), którego jestem kierownikiem.

Nowy obszar badań realizowanych w ramach rozprawy habilitacyjnej jest związany z modyfikacją materiałów ceramicznych i polimerowych poprzez zmiany ich nanoarchitektury powierzchni włączając rozwiązania inspirowane naturą, a następnie kontrolowanie i poprawę ich właściwości materiałowych oraz transportowo-separacyjnych. Ponadto motywacją do pracy w tej tematyce była chęć wypełnienia luki w literaturze fachowej dotyczącej korelacji między prowadzeniem funkcjonalizacji, doboru warunków, a otrzymaniem membran o zdefiniowanych właściwościach.

Wspólnym mianownikiem całego cyklu prac zaprezentowanych jako osiągnięcia naukowe [H1-H10] jest modyfikacja powierzchni materiałów separacyjnych poprzez ingerencję w jej nanoarchitekturę powierzchni w celu wytworzenia materiałów o zaplanowanych właściwościach.

Biorąc pod uwagę dynamicznie rozwijającą się dziedzinę inżynierii materiałowej związaną z materiałami separacyjnymi oraz zapotrzebowanie na nowatorskie materiały spełniające coraz to większe wymagania wytrzymałości, odporności, polepszonoego transportu i separacji oraz ich szczegółowy opis, podjęłam badania, których celem była:

- I. funkcjonalizacja materiałów ceramicznych modyfikatorami niefluorowanymi i fluorowanymi o zróżnicowanej budowie i reaktywności – badanie wpływu modyfikacji na właściwości materiałowe i transportowo-separacyjne [H1-H5]
- II. aktywacja i funkcjonalizacja podłoży polimerowych na bazie fluorku poliwinylidenu (PVDF) – sterowanie procesem modyfikacji w celu wytworzenia materiałów o pożądanych właściwościach – opracowanie nowej metody aktywacji PVDF [H6-H9]
- III. sterowanie właściwościami tribologicznymi i fizykochemicznymi podłoży ceramicznych poprzez chemiczne przyłączanie materiałów na bazie węgla (nanorurki węglowe) – generowanie materiałów o asymetrycznej fobowości tzw. materiały Janus [H10]
- IV. wytwarzanie innowacyjnych separacyjnych materiałów hybrydowych, organiczno-nieorganicznych inspirowanych naturą o właściwościach magnetycznych – przykłady trójwymiarowej modyfikacji nano-architektury powierzchni.

4.1 Funkcjonalizacja materiałów ceramicznych modyfikatorami niefluorowanymi i fluorowanymi o zróżnicowanej budowie i reaktywności – badanie wpływu modyfikacji na właściwości materiałowe i transportowo-separacyjne

Badania właściwości powierzchni materiałów, w tym ich zwilżalności i swobodnej energii powierzchniowej są szczególnie istotne w analizie zmodyfikowanych powierzchni. Parametry te uważa się również za ważne elementy oceny właściwości adhezyjnych materiałów [16]. Zmiany zwilżalności często związane są ze zmianami w chemii nanowarstwy - zjawisko to określane jest jako zachowanie dynamiczne powierzchni [16, 17].

Membrany ceramiczne, wytwarzane z ceramicznych proszków tlenków metali (m.in. Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 czy SiO_2), wykorzystywane są coraz częściej w procesach rozdzielczych w technologii żywności [18, 19], biotechnologii [20], ochronie środowiska [21, 22] czy produkcji paliw odnawialnych [23, 24]. Oryginalnie materiały ceramiczne, proszki i membrany, wykazują hydrofilowy charakter, co związane jest z obecnością grup hydroksylowych (OH) na ich powierzchni i w porach materiału [7, 25-27]. Dzięki obecności grup OH i zastosowaniu odpowiednich związków modyfikujących [7, 11, 25, 26] można przeprowadzić proces szczepienia powierzchniowego mający na celu zmianę charakteru z hydrofilowego na hydrofobowy. Nadanie hydrofobowego charakteru materiałom ceramicznym otwiera nowe możliwości ich stosowalności, włączając w to zastosowania niszowe m.in. jako element czujnika chemicznego do wykrywania węglowodorów z wodzie [28] czy w mikro-przepływowych urządzeniach, i hodowli komórek [29].

Od lat 90. XX wieku prowadzone są badania w tematyce hydrofobizacji powierzchni ceramiek. Miller i Koros prowadzili modyfikację mikroporowatych (4nm) membran z Al_2O_3 przy pomocy trichlorosilanów [30]. Paterson i współpracownicy [31, 32] modyfikowali membrany z TiO_2 i ZrO_2 kwasem fosforowym i alkilofosforowym, czego efektem był wzrost hydrofobowości powierzchni i zmiana właściwości transportowych badanych membran. Zespół Cohena [33-35] pracował nad modyfikacją membran z ZrO_2 poliwinylpyrrolidonem [36] oraz nad szczepieniem membran krzemionkowych (SiO_2) octanem winylu. Schondelmaier [37] skupiał się na badaniu orientacji cząsteczek 1H,1H,2H,2H-perfluorooktylotrietoksylsilanu zaszczipionych na powierzchni krzemionki i Al_2O_3 metodami spektroskopowymi XPS (spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego) i XANES (spektroskopia promieniowania rentgenowskiego w pobliżu krawędzi absorpcji). Autor [37] stwierdził, iż efektem szczepienia powierzchniowego jest utworzenie monomolekularnej warstwy perfluoroalkilosilanów zorientowanej prostopadle do podłoża, a warstwy kolejne są tylko adsorbowane na powierzchni i łatwo usuwalne przy pomocy wody lub etanolu.

Dostępna literatura skupiała się tylko na procesie modyfikacji podłoża ceramicznych lub tylko na zastosowaniu już zhydrofobizowanych membran w procesach rozdzielczych.

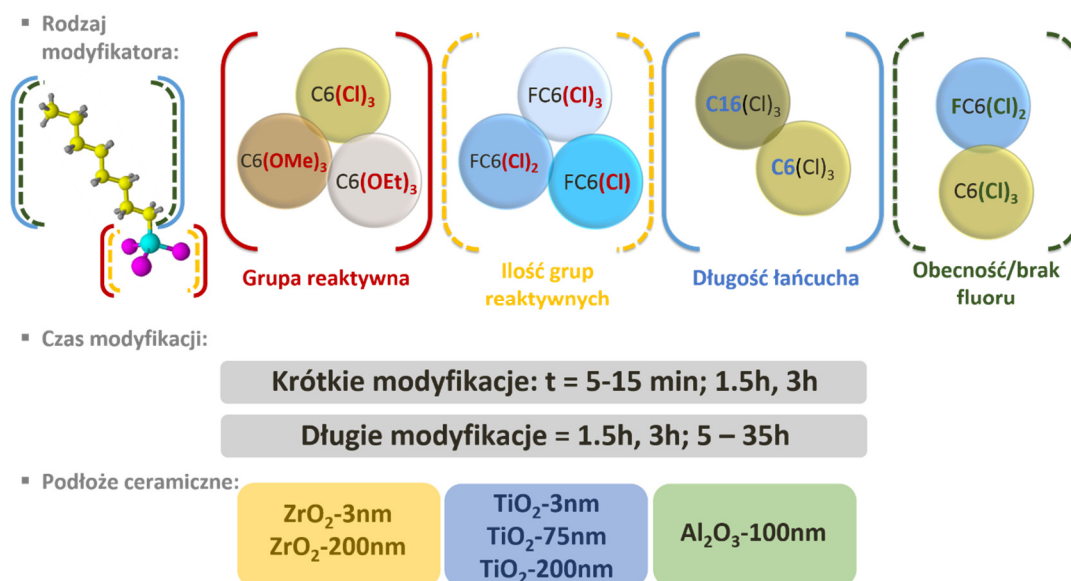
Ideą przewodnią prac [H1-H5] była funkcjonalizacja materiałów ceramicznych związkami z grupy perfluoroalkilosilanów i ich niefluorowanych analogów posiadających zróżnicowaną budowę (długość łańcucha, obecność fluoru, ilość grup reaktywnych od 1 do 3) oraz reaktywność (grupa

etoksylowa, metoksylowa i atomy chloru), w celu kontrolowania ich właściwości. Przedstawione prace stanowią opracowanie metod modyfikacji-funkcjonalizacji oraz jej modulowania, wskazanie protokołu opisu materiałowego ceramiek natywnych i zhydrofobizowanych, a następnie powiązanie otrzymanych rezultatów z właściwościami transportowo-separacyjnymi. Należy wspomnieć, że jest to oryginalny cykl prac i wcześniej pozycje takie nie były dostępne w literaturze fachowej.

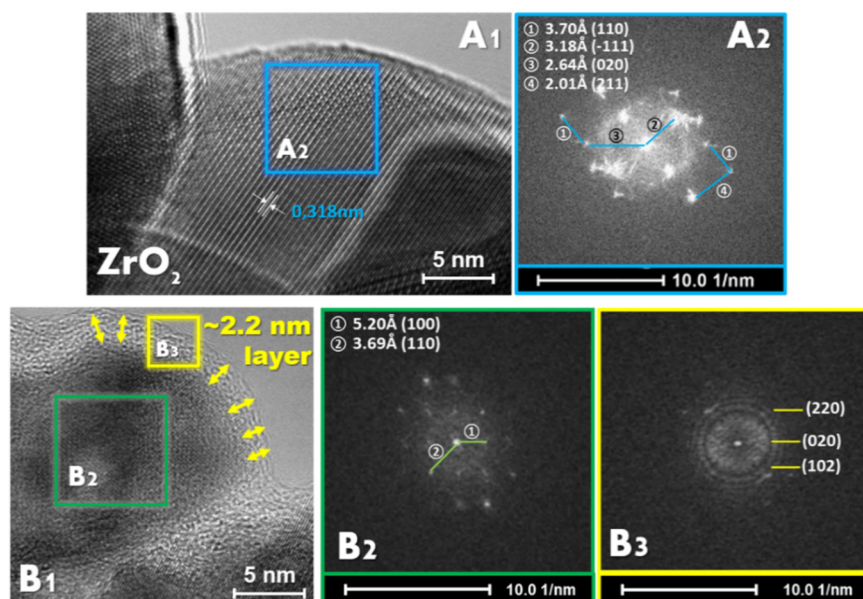
Poszczególne prace [H1-H5] przedstawiają metody modyfikacji szerokiego spektrum materiałów ceramicznych (TiO_2 , ZrO_2 i Al_2O_3) o zróżnicowanej morfologii (Rys. 1). Punktem startowym do zaprezentowanych badań była wiedza i doświadczenie zdobyte podczas realizacji pracy doktorskiej [6-15]. Nowe badania rozpoczęłam od modyfikacji proszków tlenków metali (ZrO_2 i TiO_2) z użyciem modyfikatorów niefluorowanych (zawierających zróżnicowane grupy reaktywne: chlor - n-oktylotrichlorosilan $\text{C6}(\text{Cl})_3$, metoksylową – n-oktylotrimetoksylsilan $\text{C6}(\text{OMe})_3$ i etoksylową - n-oktylotrietoksylsilan $\text{C6}(\text{OEt})_3$) oraz związków zawierającymi zróżnicowaną ilość grup reaktywnych (1,2, i 3 grupy reaktywne) [H1-H5].

Funkcjonalizacja ceramicznych proszków tlenków metali – charakterystyka materiału i opis mechanizmu modyfikacji

Podstawą powtarzalnej produkcji funkcjonalizowanych materiałów jest szczegółowa znajomość sposobu przyłączania się modyfikatorów (mechanizm funkcjonalizacji), co zostało zdefiniowane i potwierdzone w moich wcześniejszych pracach [6, 7]. Biorąc pod uwagę, gamę zupełnie nowych związków, konieczne było przeprowadzenie bardzo szczegółowej charakterystyki materiałowej, przed i po procesie modyfikacji. W badaniach wykorzystano spektroskopię w podczerwieni (FT-IR), wysokorozdzielczą mikroskopię transmisyjną (HR-TEM) wraz z analizą wybranego pola dyfrakcji elektronów (SEAD), w celu stwierdzenia efektywności modyfikacji oraz określenia grubości zaszczeplonej nanowarstwy (Rys. 2), która w zależności od użytego modyfikatora wynosiła od 1,5 do około 2,8 nm.



Rysunek 1. Parametry zmienne, mające wpływ na właściwości materiałowe (fizykochemię i trybologię) oraz jakość (stabilność) hydrofobowych powierzchni materiałów ceramicznych.



Rysunek 2. Obrazy HR-TEM ZrO_2 niemodyfikowanego (A) oraz modyfikowanego 1H,1H,2H,2H-perfluorooktylotrietoksylanem $\text{FC6}(\text{OEt})_3$, (B). A2, B2 and B3 – SEAD analiza wybranego pola dyfrakcji elektronów.

Na podstawie analizy HR-TEM potwierdzono naturę krystaliczną nanoproszków [H1]. Na zaprezentowanym przykładzie (Rys. 2), ZrO_2 był głównie w układzie jednoskośnym (96,4%), a odległości między rzędami atomowymi wynosiły około 0,32 nm (Rys. 2A1,A2). Jest to wartość charakterystyczna dla odległości międzypłaszczyznowej układu jednoskośnego w kierunku (111) [38]. Należy pamiętać, że w porównaniu do dyfrakcji rentgenowskiej, z analizy TEM-SEAD możliwa jest tylko interpretacja jednej płaszczyzny krystalicznej. Obrazowanie i analiza dla zmodyfikowanego tlenku wskazała bardzo istotne zmiany (Rys. 2B1-B3). Zaszczepiona nanowarstwa organiczna była przyłączona trwałymi wiązaniami kowalencyjnymi, w przypadku adsorpcji fizycznej molekuly zostałyby usunięte (spalone) przez koherentną wiązkę elektronów HR-TEM. Obecność warstwy organicznej jednoznacznie stwierdzono poprzez pojawienie się kręgów charakterystycznych dla układów amorficznych (Rys. 2B2) oraz zmniejszeniu krystaliczności układu (mniejsza intensywność sygnałów na obrazie dyfrakcyjnym – Rys. 2B2). Bardzo istotnym było stwierdzenie, iż funkcjonalizacja nie zmienia struktury krystalicznej układu, monitorowane odległości międzypłaszczyznowe w kierunku (110), nie uległy zmianie (Rys. 2A2 i 2B2). W kolejnym etapie, korzystając z analizy termicznej (TGA) i spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego w ciele stałym (MAS-NMR), określono ilość grup hydroksylowych dostępnych na powierzchni oraz wykorzystanych podczas procesu modyfikacji. Porównując do proszków szczepionych perfluorowanymi modyfikatorami [6, 7], funkcjonalizacja alkilosilanami niezawierającymi fluoru była bardziej efektywna i wykorzystanie grup OH było w przedziale 70% ($\text{C6}(\text{OEt})_3$) - 90% ($\text{C6}(\text{Cl})_3$) w zależności od rodzaju grupy reaktywnej [H1]. W

przypadku modyfikacji z $\text{FC6}(\text{OEt})_3$ tylko 60% grup OH było użytych do wytworzenia wiązań kowalencyjnych. W pracach [H1,H4,H5] wskazano jak istotny wpływ na efektywność funkcjonalizacji ma reaktywność grup biorących udział w modyfikacji. Zjawisko to związane jest z energią dysocjacji wiązań. Najbardziej labilna i reaktywna ze względu na niską wartość dysocjacji wiązań jest grupa $-\text{Cl}$, energia dysocjacji połączenie $\text{Si}-\text{Cl}$ wynosi 253 kJ mol^{-1} , natomiast wartości dla połączeń $\text{Si}-\text{O}$ (Me/Et) około 452 kJ mol^{-1} [39]. Ponadto, materiały modyfikowane związkami zawierającymi atomy chloru jako grupy reaktywne posiadały większe stężenie powierzchniowe modyfikatora na powierzchni, co potwierdzało jego znaczną reaktywność i tłumaczone było sposobem przyłączania do powierzchni [H1]. Wskazano, iż modyfikatory niezawierające fluoru przyłączane były głównie przez 2 i 3 wiązania ($-\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ -podłoże ceramiczne) kowalencyjne, monitorowane na widmach ^{29}Si MAS-NMR jako tzw. struktury T^2 i T^3 [H1][6, 7]. W przypadku związków fluorowanych $\text{FC6}(\text{OEt})_3$ molekuły przyłączane były głównie przez 2 wiązania (struktury T^2), natomiast połączenia między łańcuchami były nieznaczne $< 3\%$ wszystkich połączeń. Wiązania pomiędzy łańcuchami określane jako struktury Q^n na widmach ^{29}Si MAS-NMR, mogą pojawiać się w przypadku reakcji między sobą wolnych grup reaktywnych, które nie wzięły udziału w tworzeniu wiązania kowalencyjnego z ceramicznym podłożem (ich grupami OH) oraz w przypadku obecności wody podczas reakcji, co prowadzi do tzw. bocznej polimeryzacji grup silanolowych. Tendencja do generowania połączeń typu Q^n jest związana również z wielkością cząstek, fluorowane alkylsilany posiadają większą średnicę ($5,90 \text{ \AA}$) łańcuchów w porównaniu do niefluorowanych analogów ($4,97 \text{ \AA}$) [40] i dlatego ilość przyłączanych cząstek jest mniejsza, a oddziaływanie między sobą ograniczone. Ze względu na bardziej efektywną modyfikację z molekułami posiadającymi reaktywne grupy $-\text{Cl}$, do dalszych badań związanych z funkcjonalizacją powierzchni związkami o zróżnicowanej ilości grup reaktywnych skupiłam się tylko na związkach posiadających różną ilość grup $-\text{Cl}$ (od 1 do 3). Największą efektywność przyłączania zaobserwowano dla związków posiadających tylko 1 grupę reaktywną, ponadto modyfikacja taka skutkowała wytworzeniem jednorodnej stabilnej monowarstwy o wysokiej organizacji, dając bardzo ciekawe dalsze możliwości modyfikacji materiału. Zjawisko to zostało wykorzystane w znacznie szerszym zakresie przy modyfikacji nanoarchitektury powierzchni materiałów polimerowych [H6,H7] oraz anodowych membran izotropowych z tlenku glinu tzw. dysków anodowych [H10], zaprezentowanych w dalszej części autoreferatu.

Funkcjonalizacja membran ceramicznych – wpływ na właściwości materiałowe

Dalsze badania dotyczyły funkcjonalizacji membran ceramicznych wykonanych z Al_2O_3 TiO_2 i ZrO_2 [H1-H5], o zróżnicowanej wielkości porów i geometrii (Rys. 1). W początkowym etapie przeprowadziłam szczegółową charakterystykę właściwości materiałowych, fizykochemicznych i trybologicznych, natywnych podłoży ceramicznych (Tabela 1) uwzględniając ich:

- morfologię (wielkość porów - d_p , chropowatość - R_q),

- zdolność do funkcjonalizacji (stała równowagi adsorpcji i stopień interakcji między adsorbentem a adsorbentem - C),
- zwilżalność (kąt zwilżania – CA i swobodna energia powierzchniowa – SEP wraz ze składową polarną – SEP^p i dyspersyjną – SEP^d, krytyczne napięcie powierzchniowe - σ_{kr} , ciśnienie rozprzestrzeniania cieczy- S),
- adhezję (siła adhezji – F_a i praca adhezji - W_a),
- trybologię (moduł Younga – E, nanotwardość – H i moduł elastyczności – H/E).

Tabela 1. Właściwości materiałowe i fizykochemiczne niemodyfikowanych membran ceramicznych.

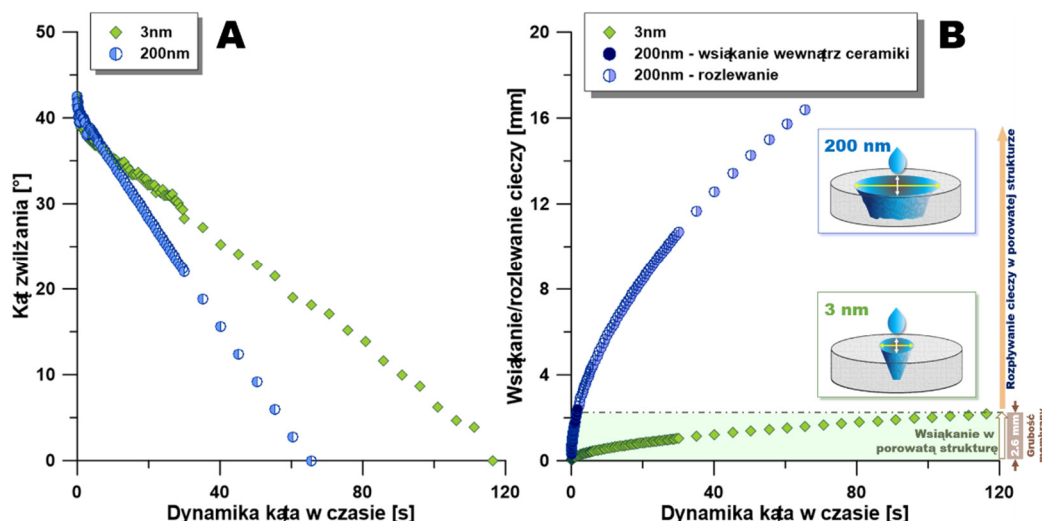
Parametr	ZrO ₂ -3nm	ZrO ₂ -200nm	Al ₂ O ₃ -100nm	TiO ₂ -75nm
d _p [nm]	3,6 ± 0,1	186,8 ± 3,2	98,5 ± 1,9	74,5 ± 1,3
R _q [nm]	39,9 ± 1,2	58,9 ± 1,7	42,3 ± 1,3	45,2 ± 1,4
C [-]	22,6 ± 0,4	58,4 ± 1,1	85,1 ± 1,6	74,3 ± 1,4
CA-woda [°]	39,6 ± 0,8	32,7 ± 0,8	21,2 ± 0,6	29,0 ± 0,6
SEP [mN m ⁻¹]	168,7 ± 5,1	175,8 ± 5,2	185,0 ± 5,5	180,3 ± 5,4
SEP ^d [mN m ⁻¹]	124,5 ± 3,7	129,6 ± 3,8	136,1 ± 4,0	131,9 ± 3,9
SEP ^p [mN m ⁻¹]	44,2 ± 1,3	46,2 ± 1,3	48,9 ± 1,4	48,3 ± 1,4
σ_{kr} [mN m ⁻¹]	30,6 ± 0,9	35,5 ± 1,1	41,3 ± 1,2	38,4 ± 1,1
S [mN m ⁻¹]	-16,7 ± 0,5	-11,5 ± 0,3	-4,9 ± 0,2	-9,1 ± 0,3
W _a [mN m ⁻¹]	128,6 ± 3,8	134,1 ± 3,9	140,7 ± 4,2	136,5 ± 4,1
F _a [nN]	25,1 ± 0,8	29,6 ± 0,9	32,5 ± 1,0	30,4 ± 0,9
H/E [-]	0,061 ± 0,001	0,062 ± 0,001	0,016 ± 0,001	0,041 ± 0,001

Celem tego elementu badań była ocena, w jaki sposób cechy materiału - podłoża mogą wpływać na proces funkcjonalizacji. Wszystkie podłoża charakteryzowały się stosunkowo gładką powierzchnią, parametr chropowatości (R_q) był w przedziale 39,9 ± 1,2 nm (ZrO₂-3nm) do 58,9 ± 1,7nm (ZrO₂-200nm) i wzrastał wraz z wielkością porów membran, co tłumaczone było poprzez zwiększenie ilości porów na jednostkę powierzchni i generowanie większej heterogeniczności materiału. Parametrami mającymi najistotniejsze znaczenie dla dalszej efektywności modyfikacji ceramiki była ilość grup OH dostępnych na natywnym materiale (wyznaczona z pomiarów analizy termicznej TGA oraz ²⁹Si MAS-NMR) oraz wartość parametru C (wyznaczonego z izoterm niskotemperaturowej adsorpcji-desorpcji azotu) [H5]. Ilość dostępnych grup OH na poszczególnych materiałach była następująca 3,15 × 10⁻³ mol g⁻¹ (Al₂O₃), 2,06 × 10⁻³ mol g⁻¹ (TiO₂), i 0,29 × 10⁻³ mol g⁻¹ (ZrO₂). Al₂O₃ posiadał największą ilość grup OH i jednocześnie największą wartość parametru C, zapewniającą silną adsorpcję gazu, wyższą hydrofilowość, a w efekcie bardziej wydajną funkcjonalizację [H3]. Ilość dostępnych grup OH miała bezpośrednie przełożenie w stopniu hydrofilowości materiałów (Tabela 1). Wartości krytycznego napięcia powierzchniowego (σ_{kr}) i ciśnienie rozprzestrzeniania cieczy (S) wskazywały że zdeponowana

kropla wody będzie zwilżała powierzchnię, przy czym najintensywniej na powierzchni membrany z tlenku glinu – największa wartość S. Wyniki te zostały potwierdzone przez dynamiczne pomiary kąta zwilżania i zarejestrowany profil wsiąkania cieczy w materiał ceramiczny (Rys. 3). Zjawisko intensywnego wsiąkania i rozlewania wody wewnątrz materiału (Równanie 1) zostało wytłumaczone przez pryzmat właściwości adhezyjnych [41] obserwowanej największej wartości pracy adhezji $140.7 \pm 4.2 \text{ mN m}^{-1}$ (Tabela 1). Na przykładzie membran z TiO_2 o zróżnicowanej wielkości porów zaprezentowano zmiany w szybkości wsiąkania wody w zależności od morfologii ceramiki (3nm i 200nm średnica porów). Wszystkie badane podłoża wykazywały bardzo dobre właściwości trybologiczne co przekłada się na ich dużą odporność mechaniczną.

$$\chi = \sqrt{\frac{d_p \cdot \gamma_{LV} \cdot t \cdot \cos \theta}{4\eta}} [m] \quad //$$

gdzie: χ – głębokość wsiąkania cieczy [m]; d_p – średnica porów [m]; γ_{LV} – napięcie powierzchniowe [mN m^{-1}]; θ – kąt zwilżania [deg]; t – czas [s]; η – lepkość [Pa s].



Rysunek 3. A – zmiany kąta zwilżania w czasie pomiarów dynamicznych, B – dynamika kąta zwilżania względem profilu wsiąkania dla natywnych membran TiO_2 o wielkości porów 3nm i 200nm.

Wskazano, że szybkość wsiąkania zależy w istotny sposób od morfologii materiału, dla ceramiki 3nm potrzebne było około 120 sekund, żeby cała ciecz wsiąknęła w powierzchnię membrany. W przypadku bardziej otwartej struktury próbek 200nm, czas potrzebny do wsiąknięcia wynosił ca. 60 sekund. Ponadto morfologia miała znaczenie w zachowaniu się penetrującej wody. Na powierzchni materiału 3nm woda rozprzeczowała się, a większość cieczy penetrowała materiał, co związane było z siłami kapilarnymi (Rys. 3A). W przypadku 200nm próbek, obserwowano, w szczególności rozprzeczanie po powierzchni (Rys. 3B).

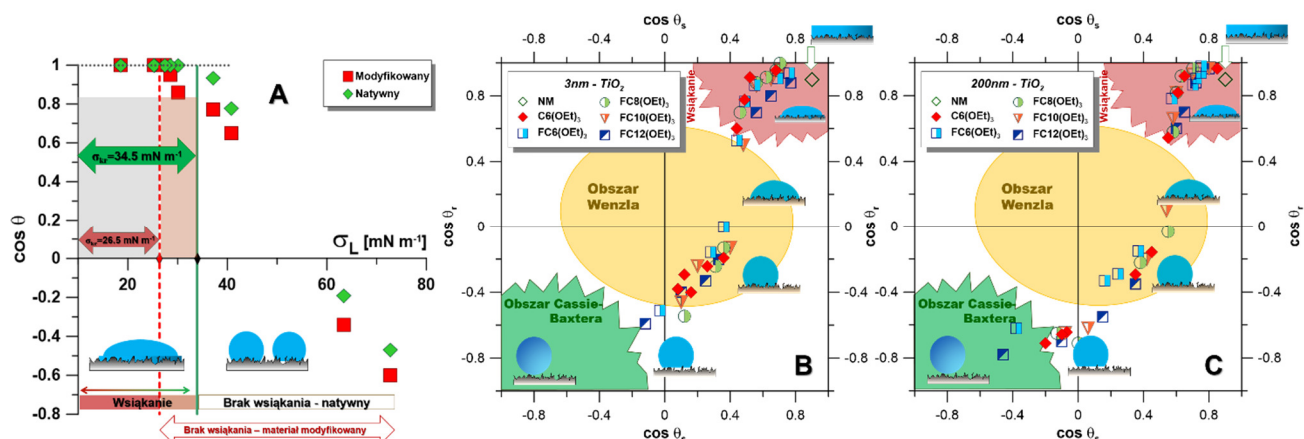
Scharakteryzowane materiały ceramiczne, poddano następnie funkcjonalizacji stosując modyfikatory niezawierające fluoru [H1, H4] oraz fluorowane analogi [H2, H3, H5] (Rys. 1) ponadto zbadano wpływ długości łańcucha i ilość grup reaktywnych na efektywność funkcjonalizacji.

Najistotniejszym elementem i otrzymanym wynikiem z naukowego i aplikacyjnego punktu widzenia było opracowanie metody umożliwiającej otrzymanie materiałów o bardzo zbliżonych właściwościach materiałowych (do powierzchni wygenerowanych przez fluorowane modyfikatory) i polepszonych właściwościach transportowo-separacyjne stosując jednak modyfikator niezawierający fluoru. Wyeliminowanie fluoru jest niezwykle istotne, jeżeli wytworzone materiały mają być wykorzystywane dalej w procesach oczyszczania wody, przemyśle spożywczym czy farmaceutycznym. Biorąc pod uwagę reaktywność grup terminalnych, użycie $C6(Cl)_3$ zamiast $FC6(OEt)_3$ dało bardzo dobre wyniki [H1, H5]. Wartości kątów zwilżania dla wody na powierzchni ZrO_2 -3nm modyfikowanej $C6(Cl)_3$ były zawarte w przedziale $108,2^\circ$ - $130,8^\circ$ w zależności od czasu modyfikacji (15 min - 15h). Stosując podłoże o bardziej heterogenicznej powierzchni (200nm) kąty zwilżania były znacznie większe $130,8^\circ$ - $136,3^\circ$. Natomiast, kąty zwilżania dla powierzchni ZrO_2 -3nm modyfikowanej fluorowanym modyfikatorem $FC6(OEt)_3$ wynosiły $112,0^\circ$ - $124,1^\circ$ i $130,0^\circ$ - $134,1^\circ$ dla ZrO_2 -200nm (takie same warunki modyfikacji jak przy $C6(Cl)_3$). We wszystkich przykładach stosując materiał ZrO_2 -200nm oraz TiO_2 -200nm nie obserwowano znacznego wpływu czasu modyfikacji na stopień hydrofobowości. Najistotniejsze znaczenie, jak zostało podkreślone przy modyfikacji proszków, miała ilość dostępnych grup OH, która determinowała kąt zwilżania. Obserwacje te potwierdziłam stosując podłoże z tlenku glinu posiadające największą ilość grup hydroksylowych. Zmiana podłoża i zastosowanie stosunkowo krótkiego czasu 1,5-3h pozwoliło na wytworzenie powierzchni charakteryzujących się kątem zwilżania odpowiednio $145,3^\circ$ i $149,7^\circ$ ($C6(Cl)_3$) oraz $141,2^\circ$ i $145,4^\circ$ ($FC6(OEt)_3$). Należy podkreślić, iż powierzchnie te posiadały dodatkowo niską wartość histerezy kąta zwilżania $16,3^\circ$ i $14,3^\circ$ ($C6(Cl)_3$) oraz $14,5^\circ$ i $13,0^\circ$ ($FC6(OEt)_3$) [H5]. **Na powierzchni Al_2O_3 , wytworzono materiał wysoce hydrofobowy stosując krótki czas modyfikacji i niefluorowany modyfikator.** W przypadku TiO_2 -75nm, który również był bogaty w grupy OH zaobserwowano taką samą tendencję jak w Al_2O_3 , a mianowicie stosując krótki czas modyfikacji (1,5-3h) wytworzono bardzo hydrofobowe membrany ceramiczne, kąt zwilżania dla wody wynosił $139,5^\circ$ i $143,7^\circ$ ($C6(Cl)_3$). Wartości dla TiO_2 -75nm szczepionego fluorowanym analogiem wynosiły $135,5^\circ$ (1,5h) i $139,6^\circ$ (3h).

Najważniejszym wnioskiem był fakt, iż sterując czasem modyfikacji i składem mieszaniny reakcyjnej, a przede wszystkim dobierając podłoże bogate w grupy hydroksylowe można wytworzyć wysoce hydrofobowy materiał ceramiczny, niezawierający fluoru odpowiedni do wykorzystania w procesach separacyjnych (np. spełniający wymagania materiałów do destylacji membranowej – porowaty, hydrofobowy, niezwilżalny w trakcie procesu).

Sformułowanie powyższego wniosku, było możliwe po przeprowadzaniu modyfikacji oraz monitorowaniu innych właściwości materiałowych, m.in chropowatość czy adhezja. W tym celu wykorzystano dwa narzędzia inżynierii materiałowej: wykres Zismana i diagram Kao (Rys. 4). Zaprezentowanie tych elementów było bardzo pozytywnie ocenione w procesie recenzji publikacji naukowych [H1,H3,H5] jako innowacyjne podejście do charakterystyki membran ceramicznych. Wykres Zismana (Rys.4A) prezentuje zwilżalność materiałów cieczami o zróżnicowanym napięciu

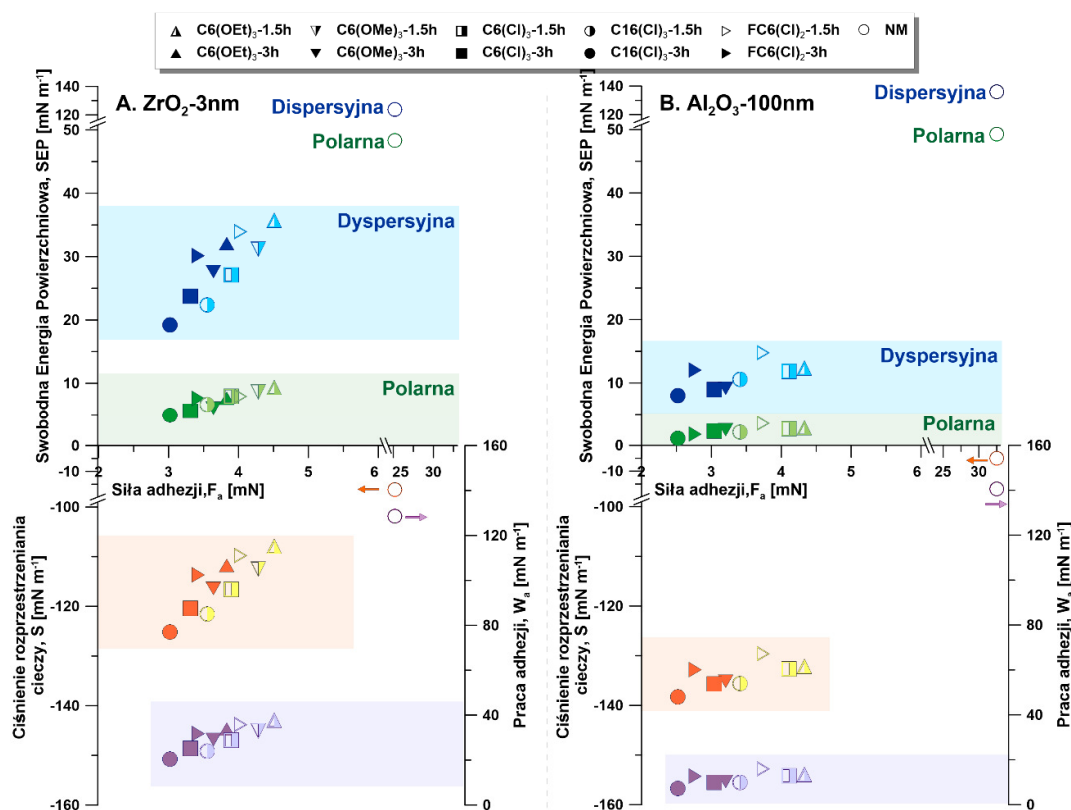
powierzchniowym i umożliwia określenie granicznej wartości – krytycznego napięcia powierzchniowego (σ_{kr}), po przekroczeniu której materiał będzie zwilżany. Parametr ten jest niezwykle istotny z aplikacyjnego punktu widzenia, m.in. doboru mieszanin myjących membrany w procesach technologicznych. Użycie mieszanki, która zwilży materiał spowoduje zniszczenie membrany – utratę jej właściwości separacyjnych. Diagram Kao (Rys. 4B,C) jest bardziej rozbudowanym elementem i koreluje zwilżalność, chropowatość oraz umożliwia przewidzieć zmiany we właściwościach transportowych membran ceramicznych. Na zaprezentowanym przykładzie (Rys. 4) zebrano wyniki dla modyfikacji TiO_2 o różnej morfologii szczepionej przy pomocy szeregu fluorowanych związków i niefluorowanego analogu (najkrótszej cząsteczki C6). Grupy reaktywne były takie same dla wszystkich użytych związków. Najistotniejszym wynikiem tak jak w poprzednim przykładzie było wygenerowanie materiału o podobnej zwilżalności stosując $C6(OEt)_3$ i $FC6(OEt)_3$. Oba zhydrofobizowane materiały były zawarte lub znajdowały się na granicy obszaru Cassie-Baxtera, skupiającego superhydrofobowe i silnie hydrofobowe powierzchnie, o rozwiniętej morfologii (duża chropowatość) [H5]. Charakterystyczne dla tego materiału jest to, że krople wody są osadzone na wypukłościach i nie stykają się bezpośrednio z powierzchnią podwyższając dodatkowo wartość kąta zwilżania.



Rysunek 4. A – Wykres Zismana, B, C – diagram Kao dla membran TiO_2 .

Opracowany protokół opisu właściwości materiałowych ceramiek uwzględniał również właściwości adhezyjne (praca i siła adhezji, W_a i F_a) przedyskutowane z punktu widzenia odporności materiału na zwilżanie (swobodna energia powierzchniowa - SEP i ciśnienie rozprzestrzeniania cieczy - S). Najciekawszym wynikiem była istotna zmiana w swobodnej energii powierzchniowej, a w szczególności w składowej polarnej (Rys. 5) po procesie modyfikacji. Wartości SEP^p na powierzchni Al_2O_3 -200nm były < 3 mN m⁻¹ dla modyfikacji z niefluorowanymi związkami oraz w przedziale 1,8 – 3,7 mN m⁻¹ dla modyfikacji $FC6(Cl)_2$ (Rys. 5). Bardzo istotne było również obniżenie wartości siły i pracy adhezji w przypadku zmiany podłoża z ZrO_2 -3nm na Al_2O_3 -100nm (Rys. 5) [H5]. Parametry te mają bardzo istotne przełożenie w zastosowaniu membran w procesach rozdzielczych, eliminując potencjalne zwilżanie materiału. Otrzymane wyniki potwierdziły jak istotna jest reaktywność grupy terminalnej biorącej udział w procesie funkcjonalizacji. Powierzchnie szczepione cząstkami z grupami

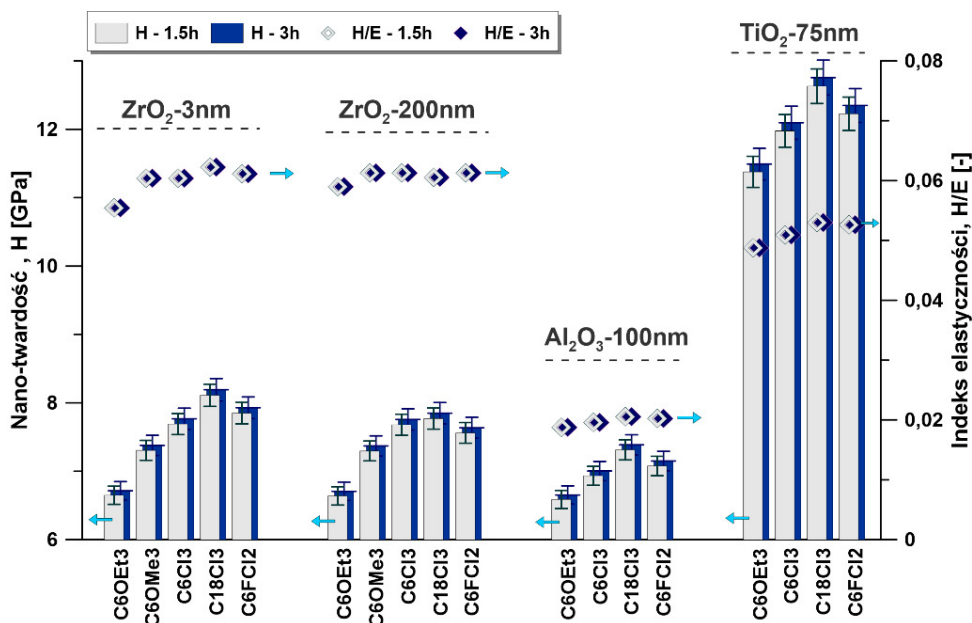
-Cl posiadały najlepsze właściwości tj. najmniejsze wartości adhezji (W_a i F_a), SEP, oraz S. Należy podkreślić, że w zaprezentowanych badaniach wybrano 2 rodzaje związków z grupami -Cl o zróżnicowanej długości łańcucha alkilowego, zawierające odpowiednio 6 ($C6(Cl)_3$) i 16 ($C16(Cl)_3$) atomów węgla (Rys. 5), jednakże długość łańcucha nie miała istotnego znaczenia w zaprezentowanych właściwościach. Zaskakującym było otrzymanie stosunkowo słabej odporności na zwilżanie i dużej wartości adhezji dla materiałów modyfikowanych fluorowanym związkiem $FC6(Cl)_2$, niezależnie od rodzaju podłoża. Biorąc pod uwagę obecność fluoru i najbardziej reaktywną grupę terminalną (-Cl) można było spodziewać się bardzo dobrych właściwości wodoodpornych. W tym przypadku, istotniejszym parametrem okazała się ilość dostępnych grup reaktywnych (Rys. 5). Na podstawie wcześniejszych badań stwierdzono, że związki z 2 grupami są najmniej efektywne podczas procesu modyfikacji [H1,H5].



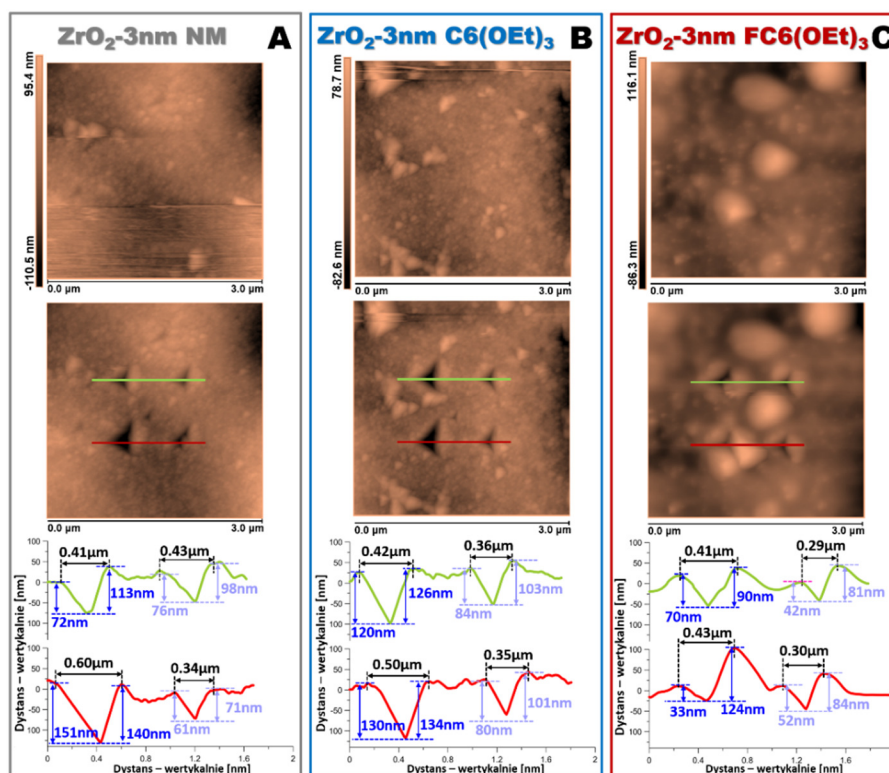
Rysunek 5. Korelacja między swobodną energią powierzchniową, ciśnieniem rozprzestrzeniania cieczy i właściwościami adhezyjnymi dla membran ZrO_2-3nm (A) i $Al_2O_3-100nm$ (B).

Na Rysunkach 6 i 7 przedstawiono wybrane wyniki z charakterystyki nanoindentacyjnej opisującej właściwości mechaniczne materiałów. Analizę wykonałam z użyciem mikroskopii sił atomowych (moduł kontaktowy) z igłą diamentową. Porównałam jak rodzaj modyfikatora oraz rodzaj podłoża wpływał na właściwości mechaniczne wyrażone jako nano-twardość oraz indeks elastyczności, będący stosunkiem nano-twardości do wartości modułu Younga (Rys. 6). Poprawę właściwości mechanicznych obserwowano wraz ze wzrostem reaktywności modyfikatora, przy takiej samej długości łańcucha. Biorąc pod uwagę wielkość cząstki modyfikującej, przy stałej reaktywności, lepsze rezultaty otrzymano

dla powierzchni szczepionych $C16(Cl)_3$ niż $C6(Cl)_3$. Tę samą tendencję zmian obserwowano w nano-twardości oraz indeksie elastyczności materiału. Zastosowanie fluorowane modyfikatora $FC6(OEt)_3$, po raz kolejny potwierdziło jego słabą efektywność funkcjonalizacji (Rys. 6). Dodatkowo zaprezentowałam wyniki z nanoindentacji membran z ZrO_2 -3nm, natywnej i zmodyfikowanej 2 związkami posiadającymi taką samą długość łańcucha i grupy reaktywne, wskazując jak obecność fluoru zmienia odporność mechaniczną materiału. Nano-wgniecenia na powierzchni modyfikowanej $C6(OEt)_3$ były najmniejsze. We wszystkich próbkach stosowano takie same siły nacisku igły.



Rysunek 6. Właściwości mechaniczne zmodyfikowanych ceramiek ZrO_2 -3nm, ZrO_2 -200nm, TiO_2 -75nm i Al_2O_3 -100nm – zmiany w nano-twardości i indeksie elastyczności materiału.



Rysunek 7. Analiza nanoindentacyjna natywnej (A) i modyfikowanej (B,C) powierzchni ceramiek $\text{ZrO}_2\text{-3nm}$.

Ostatnim etapem charakterystyki, właściwości materiałowych membran przed ich aplikacją w procesach rozdzielczych, było określenie ich stabilności [H5]. Ten element badań jest bardzo istotny przy długotrwałych zastosowaniach, wskazujący przydatność sfunkcjonalizowanych materiałów. Stabilność określiłam poprzez pomiary kątów zwilżania dla wody (CA) przed i po kontakcie z testowanym medium. Wszystkie materiały charakteryzowały się bardzo dobrą stabilnością chemiczną po kontakcie z rozpuszczalnikami organicznymi (wodne roztwory max. 10% organiki) oraz mechaniczną po działaniu ultradźwiękami. Układy pomiarowe zostały wybrane w sposób analogiczny do wybranych separowanych układów w procesie destylacji membranowej, aby uzyskać pełny obraz właściwości materiałowych oraz w dokładniejszy sposób skorelować opisywane parametry z wydajnością w separacji.

Funkcjonalizacja membran ceramicznych – wpływ na właściwości transportowo-separacyjne

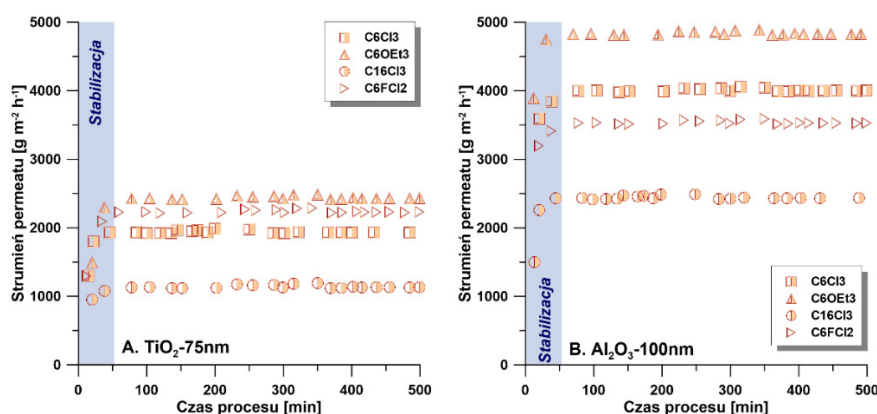
Ocenę przydatności wytworzonych materiałów separacyjnych testowałam w dwóch odmianach destylacji membranowej: próżniowej (VMD) i z przerwą gazową (AGMD). W AGMD oceniano wydajność membran w procesie odsalania [H2,H4,H5], a w VMD hydrofobowe materiały ceramiczne użyłam do usuwania lotnych związków organicznych z wody [H2,H3,H5]. W badaniach stosowano materiały ceramiczne wykonane z Al_2O_3 , TiO_2 i ZrO_2 o różnej morfologii (Rys. 1), poddane funkcjonalizacji szeregu modyfikatorów:

- niefluorowanych $\text{C6}(\text{Cl})_3$, $\text{C6}(\text{OEt})_3$, $\text{C6}(\text{OMe})_3$ [H1,H4,H5]

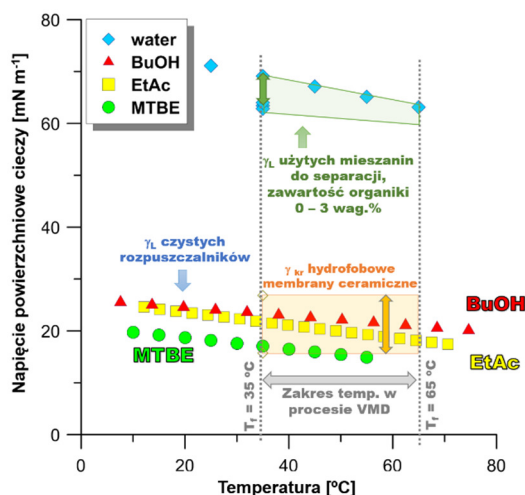
- fluorowanych $\text{FC6}(\text{OEt})_3$, $\text{FC8}(\text{OEt})_3$, $\text{FC10}(\text{OEt})_3$, $\text{FC12}(\text{OEt})_3$, [H2,H3]
- o zróżnicowanych długościach łańcucha alkilowego $\text{C6}(\text{Cl})_3$ i $\text{C16}(\text{Cl})_3$ [H4,H5]
- o różnicowanych ilościach grup reaktywnych 2 i 3 grupy reaktywne [H5]

Elementem nowości w pracach było wykorzystanie tak szerokiego spektrum modyfikatorów i podłoży umożliwiających dobranie w sposób precyzyjny układów dających zaplanowane rezultaty co miało następnie odzwierciedlenie w transporcie i separacji. Przykładowo zastosowanie modyfikatorów o dłuższych łańcuchach ($\text{C16}(\text{Cl})_3$) pozwoliło na wytworzenie wysoce hydrofobowej warstwy posiadającej znacznie wyższe parametry chropowatości co zmniejszało fouling przy separacji komponentów mleka [42]. Z drugiej strony wykorzystanie niefluorowanych, wysoce reaktywnych związków modyfikujących ($\text{C6}(\text{Cl})_3$) pozwoliło przygotować wysoce przepuszczalne membrany, wykazujące bardzo dobre właściwości separacyjne, nie podlegające zwilżaniu podczas procesu destylacji membranowej.

W początkowym etapie membrany testowałam tylko w kontakcie z czystą wodą jako nadawą (roztwór zasilający) (Rys. 8), następnie, w zależności od procesu, z wodnym roztworem NaCl lub wodnym roztworem rozpuszczalników organicznych octanu etylu (EtAc), eteru metyloowo-*tert*-butylowego (MTBE) oraz butanolu (BuOH) w zakresie stężeń wagowych 0-5% składnika organicznego. Wszystkie materiały były stabilne, a w kontakcie z wodą nie obserwowano zwilżania materiału, co potwierdzało wyniki otrzymane podczas analizy materiałowej. Ponadto, wyznaczyłam wartości napięcia powierzchniowego (na podstawie równania Szyszkowskiego [43] oraz bardziej precyzyjnej metody zaprezentowanej przez Meissner'a i Michaels'a [44]) cieczy (γ_L) dla stosowanych mieszanin i porównałam je z wartościami krytycznego napięcia przygotowanych materiałów ceramicznych. Obliczenia zaprezentowane w postaci wykresu na Rysunku 9 jednoznacznie wskazują, że w zakresie stosowanych stężeń rozpuszczalników organicznych, nie ma ryzyka zwilżenia materiału. Zakres wartości (γ_L) był zlokalizowany daleko od krytycznych napięć powierzchniowych membran (Rys. 9).



Rysunek 8. Zmiany strumienia permeatu w procesie AGMD w kontakcie z wodą dla membran TiO_2 -75nm (A) i Al_2O_3 -100nm (B).



Rysunek 9. Zmiany napięcia powierzchniowego cieczy (γ_L) czystych rozpuszczalników i mieszanin w funkcji temperatury prowadzenia procesu VMD oraz krytyczne napięcie powierzchniowe (γ_{kr}) zmodyfikowanych membran.

Wysoco hydrofobowe membrany ceramiczne, przygotowane według opracowanej metody, testowane w próżniowej destylacji membranowej były selektywne na składniki organiczne [H3, H5]. Najważniejszym wynikiem tych prac było wskazanie, iż przez zmianę morfologii podłoża i rodzaju związku modyfikującego możliwe jest nie tylko kontrolowanie transportu i separacji, ale całego mechanizmu rozdziału [45]. Pokazano, że w przypadku membran o wielkości porów kilka nm (3nm), poddanych hydrofobizacji, membrana staje się częściowo gęstym materiałem. Transport w takim przypadku jest kontrolowany przez mechanizm rozpuszczania-dyfuzji, nanowarstwa organiczna bierze aktywny udział w separacji i w zależności od modyfikatora widać różnice na diagramie separacyjnym McCabe-Thele'go. Membrany o średnicy ok. 200nm, nie wykazują takich właściwości. Bardziej otwarta struktura membrany (~200 nm) po procesie modyfikacji nadal zostaje bardzo porowata. Membrana jest natomiast hydrofobowa w całej swojej objętości (potwierdzone pomiarami EDX - dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego dla przełomu membrany ceramicznej) [H3] co zapewnia odporność na wsiąkanie. Jest ona jedynie bierną barierą w procesie destylacji membranowej, w której transport jest kontrolowany przez równowagę ciec-z-para. Kolejnym bardzo ważnym wynikiem były rezultaty wydajności transportu i separacji dla membran szczepionych niefluorowanymi związkami C6(OEt)₃, C6(OMe)₃ i C6(Cl)₃, które były lepsze niż dla materiałów zhydrofobizowanych perfluorowanymi molekułami. Wyniki takie otrzymano na wszystkich rodzajach podłoża ceramicznych, Al₂O₃, TiO₂ i ZrO₂. W pracach związanych z procesem odsalania w destylacji membranowej z przerwą gazową [H2,H4,H5], określałam jak parametry membrany (rodzaj podłoża ceramicznego, modyfikator, czas szczepienia) oraz parametry procesu (stężenie roztworu zasilającego, temperatura, siła napędowa) wpływają na jego efektywność. Wszystkie materiały charakteryzowały się bardzo wysokim stopniem zatrzymania soli (ok.100%). Obserwowany spadek strumieni permeatu ze wzrostem zawartości soli w nadawie związany był ze spadkiem siły napędowej procesu. W przypadku podwyższenia siły napędowej

obserwowano znaczną poprawę. W pracy [H5] przedstawiłam wyniki dla AGMD realizowane w różnych konfiguracji, najciekawszym były pomiary w zakresie siły napędowej 105-685 mbar, gdzie wskazałam, że taka sama wartość siły napędowej może być wygenerowana w różny sposób poprzez sterowanie temperaturą nadawy/permeatu. Wniosek ten został sformułowany przy realizacji innej mojej pracy [15], która dotyczyła charakterystyki membran polimerowych w procesie AGMD.

Osiągnięcia:

- efektywna modyfikacja i wytworzenie stabilnych, silnie hydrofobowych materiałów ceramicznych (ceramiczne proszki tlenków metali, membrany ceramiczne o zróżnicowanej morfologii i symetrii);
- modyfikacja właściwości materiałowych podłoży ceramicznych w sposób kontrolowany, w zależności od finalnego zastosowania materiału;
- opracowanie metody modyfikacji związkami niezawierającymi fluoru, umożliwienie wytworzenia powierzchni o analogicznych lub polepszonych właściwościach materiałowych i separacyjnych w porównaniu do fluorowanych analogów;
- opracowanie procedury prowadzenia szczegółowej charakterystyki materiałów ceramicznych biorąc pod uwagę, zwilżalność, morfologię, adhezję i trybologię materiału a następnie korelując te parametry z wydajnością w separacji.

4.2. Aktywacja i funkcjonalizacja podłoży polimerowych na bazie fluorku poliwinylidenu (PVDF) – sterowanie procesem modyfikacji w celu wytworzenia materiałów o pożądanych właściwościach – opracowanie nowej metody aktywacji PVDF [H6-H9]

Fluorek poliwinylidenu (PVDF) jest bardzo dobrze znanym, chemicznie, termicznie i mechanicznie odpornym materiałem, stosowanym w procesach membranowych, elektronice, medycynie, oraz farmacji [46]. Szeroka aplikacyjność PVDF jest związana z jego unikatowymi właściwościami będącymi konsekwencją budowy, obecności bardzo silnych wiązań węgiel-fluor (C-F). Ponadto, występowanie kilku faz PVDF (najważniejsze α – niepolarna oraz polarne β i γ), umożliwia sterowanie jego właściwościami. Z drugiej strony, jego negatywną cechą jest niezwykle wysoka inertność, która ogranicza bardziej zaawansowane aplikacje. W zaprezentowanych badaniach skupiłam się na rozwiązaniu tego bardzo istotnego problemu, i opracowaniu metody efektywnej aktywacji PVDF [H6-H9], poprzez wygenerowanie na powierzchni i w porach reaktywnych grup hydroksylowych, przekształcając intymny materiał w wysoce labilny. W literaturze przedmiotu można było znaleźć dotychczas kilka metod aktywacji, jednakże żadna z nich nie dawała zadowalających wyników. Głównymi sposobami aktywacji było użycie plazmy [47], promieniowania UV [48], promieniowania rentgenowskiego [49], użycie ozonu [50] oraz mediów silnie alkalicznych [51, 52]. Zaproponowane metody charakteryzowały się bardzo niską wydajnością, materiały zawierały niewielką ilość grup OH

zlokalizowanych w sposób losowy, często powstawały tylko aglomeraty w kilku miejscach, a większość materiału była nadal nieaktywna. Najistotniejszym problemem była jedna bardzo niska odporność mechaniczna materiału po aktywacji, który stawał się bardzo kruchy i łamliwy, nienadający się do dalszej modyfikacji i aplikacji.

Efektom moich badań było opracowanie prostej, innowacyjnej i efektywnej metody aktywacji PVDF, umożliwiającej dalsze modulowanie właściwościami materiału.

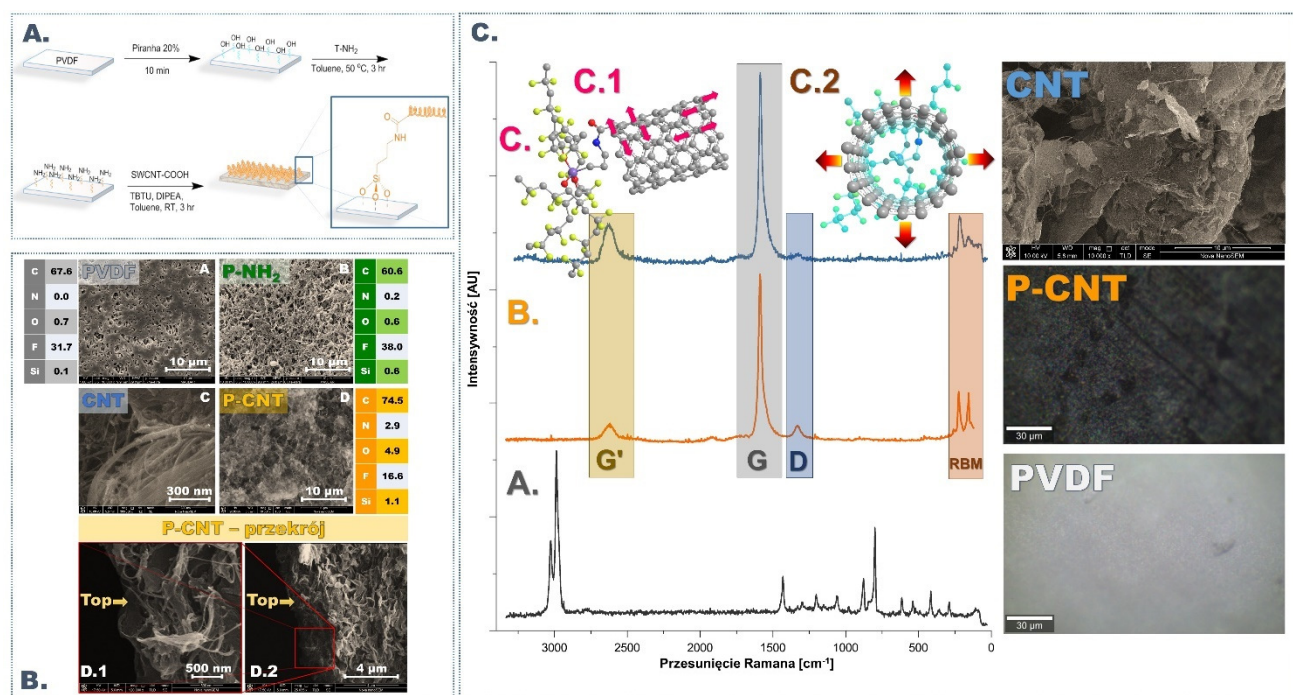
W początkowym etapie wskazano jakie są najistotniejsze problemy aktywacji PVDF [53], w celu ich wyeliminowania i opracowania wydajnej metody. Innowacyjnym rozwiązaniem było zastosowanie roztworu piranii kwasowej jako aktywatora, będącego mieszaniną kwasu siarkowego (VI) i nadtlenu wodoru [H6-H9]. W trakcie 2-etapowej reakcji, najpierw tworzony jest kwas Caro (H_2SO_5), który następnie ulega degradacji generując rodniki hydroksylowe. Wykorzystanie tej siły utleniającej roztworu było wystarczające do rozerwania wiązań C-F w PVDF i wygenerowanie grup OH.

W pracy [H6] przedstawiono optymalizację metody aktywacji, poprzez dobranie odpowiedniego czasu procesu (0,5; 5; 10; 20 i 30 min) i stężenia aktywatora (20% roztwór wodny oraz stężony). Stosując szereg metod instrumentalnych (metoda goniometryczna, SEM-EDX, spektroskopia Ramana, AFM, ATR, TGA sprzężone ze spektrometrią mas i FTIR) opisałam w bardzo szczegółowy sposób mechanizm aktywacji jak również zmiany we właściwościach materiałowych. Ze względu na trudną detekcję grup hydroksylowych zastosowano metodę pośrednią, a mianowicie aktywowaną membranę poddano procesowi funkcjonalizacji z silanami posiadającymi terminalne grupy aminowe (3-aminopropylo)trietoksylsilan. W przypadku nieefektywnej aktywacji - braku grup OH na powierzchni PVDF, funkcjonalizacja byłaby niemożliwa. Do detekcji pierwszorzędowych grup aminowych ($-\text{NH}_2$), które potwierdziłyby efektywność aktywacji jak i dalszej funkcjonalizacji, wybrałam bardzo czułą metodę ninhydrynową tzw. Test Kaisera [54] stosowaną powszechnie w syntezie peptydów w fazie stałej. Otrzymano pozytywny efekt testu, potwierdzając działanie opracowanej metody. Proces aktywacji miał istotny wpływ na zwilżalność, chropowatość i odporności membran. Wraz z wydłużaniem czasu procesu aktywacji (stałe stężenie 20%) obserwowano wzrost wartości kąta zwilżania, co początkowo było zaskakującym wynikiem, ponieważ na całej powierzchni i w porach PVDF wygenerowane zostały grupy hydroksylowe. Dopiero po wnikliwej analizie materiałowej (chropowatość, siła adhezji, SEP i ciśnienie rozprzestrzeniania cieczy) potwierdzono, że zmiany hydrofobowości materiału pochodziły od wytworzenia bardziej chropowatej powierzchni. Należy pamiętać, że kąt zwilżania jest bardzo złożonym parametrem, zależnym zarówno od chemii jak i morfologii materiału. Najbardziej optymalne warunki, otrzymano dla 10 min procesu aktywacji i 20% roztworu piranii. W przypadku zastosowania stężonego roztworu obserwowano pogorszenie właściwości mechanicznych. Do kolejnego etapu badań, funkcjonalizacji, użyto membrany aktywowanej w optymalnych warunkach. Spadek kąta zwilżania (z 130° na 121°) i parametrów chropowatości (z 347nm na 188nm) dla powierzchni zmodyfikowanej (3-aminopropylo)trietoksylsilanem w porównaniu do aktywowanej, związany był z obecnością grup

aminowych, natomiast spadek chropowatości materiału był związany z efektywnym procesem silanizacji. Właściwości fizykochemiczne materiału zaprezentowano na wykresie Zismana oraz diagramie Kao. Dynamiczne pomiary kątów zwilżania dla wody (z jednoczesnym monitorowaniem objętości, wysokości kropli jej podstawy i siły adhezji) potwierdziły wytworzenie bardzo stabilnego, wodoodpornego materiału, na którym miało miejsce tylko odparowanie cieczy pomiarowej i brak zwilżaniem, odpowiedniego do dalszych aplikacji. Dla natywnego PVDF czas potrzebny do odparowania wody z powierzchni wynosił 13,3 min, po aktywacji i dodatkowej funkcjonalizacji czas ten wydłużył się odpowiednio do 21 i 28 min. **Efektem pracy [H6] było opracowanie nowatorskiej metody aktywacji PVDF oraz jej optymalizacja.**

W kolejnej pracy [H7] zaprezentowałam bardzo ciekawy przykład możliwości sterowania właściwościami powierzchni, jej nanoarchitektury, poprzez chemiczne przyłączenie nanorurek węglowych (CNT) do PVDF. Była to pierwsza praca, traktująca o stabilnym, chemicznym połączeniu CNT do PVDF, ze względu na brak dostępnej metody aktywacji, wcześniejsze prace dostępne w literaturze wskazywały możliwości modyfikacji PVDF z zastosowaniem CNT tylko przez fizyczne ich mieszanie z roztworem polimeru [55, 56]. Autorzy podkreślali jednak, że w trakcie użytkowania membran w separacji obserwowano usuwanie CNT z matrycy polimerowej.

W pracy [H7], efektywność funkcjonalizacji powierzchni nanorurkami (Rys. 10A) potwierdziłam poprzez implementację transmisyjnej i elektronowej mikroskopii skaningowej z detektorem EDX (Rys. 10B) oraz spektroskopii Ramana (Rys. 10C). Otrzymany materiał zawierał trwale przyłączone nanorurki węglowe, które w istotny sposób zmieniły nie tylko nanoarchitekturę powierzchni, ale również właściwości fizykochemiczne, mechaniczne i elektryczne PVDF. Potwierdzenie kowalencyjnego przyłączenia CNT do PVDF otrzymano na podstawie wyników ze spektroskopii Ramana (Rys. 10C). Wzrost intensywności pasma D z 1320 cm^{-1} dla natywnego materiału do 1325 cm^{-1} , zmiana stosunku intensywności pasm D/G z 0,22 (dla czystych CNT) do 1,40 (dla membrany PVDF z CNT) związane z generowaniem dodatkowych miejsc aktywnych, zużyciem ścianki grafitowej, generowaniem wolnych miejsc w płaszczyźnie grafitowej, a także zmianą hybrydyzacji atomów węgla od sp^2 do sp^3 , były efektem kowalencyjnego połączenia CNT do matrycy PVDF. Wyniki z TEM wskazały dodatkowo na zwiększenie uporządkowania struktury i obecność struktur krystalicznych, których brakowało w przypadku natywnego materiału (obserwowano tylko okręgi od amorficznej struktury polimeru). Poprawę odporności na zwilżanie, ze względu na obecność warstwy silanu a następnie CNT, potwierdzono na diagramie Kao i Zismana. Zmiany hydrofobowości i chropowatości wyglądały następująco: CA: 110° (PVDF), 120° (P-NH₂) i 131° (P-CNT), chropowatość: 145nm (PVDF), 183nm (P-NH₂) i 260nm (P-CNT). Przyłączenie CNT poprawiło właściwości mechaniczne, moduł Younga (E) i nanotwardość (H) materiału wzrosły z $E_{\text{PVDF}} 2,10\text{ GPa}$ do $E_{\text{P-NH}_2} 2,62\text{ GPa}$ oraz z $H_{\text{PVDF}} 0,11\text{ GPa}$ do $H_{\text{P-NH}_2} 0,31\text{ GPa}$.



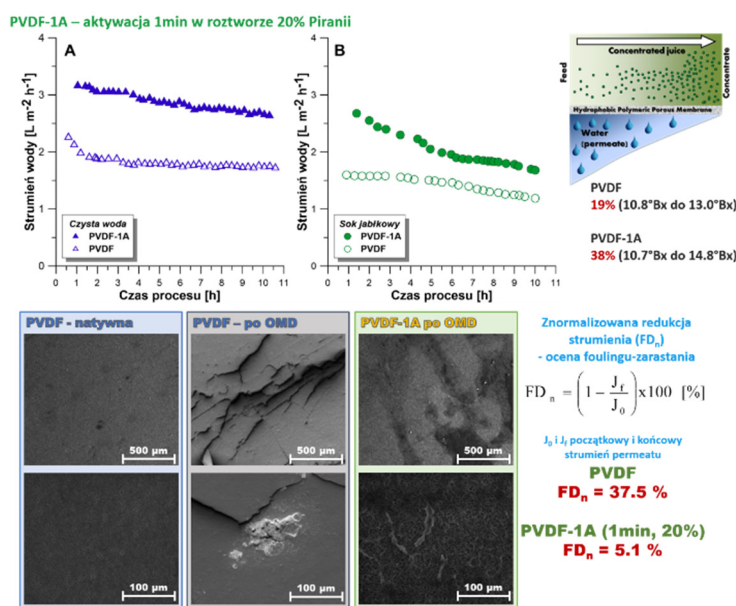
Rysunek 10. A – mechanizm aktywacji i modyfikacji membran PVDF, B – zdjęcia SEM i wyniki z analizy EDX, C – widma Ramana i zdjęcia zarejestrowane po otrzymaniu widma Ramana.

Poza standardowym protokołem charakterystyki parametrów materiałowych, opracowanym podczas pracy z materiałami ceramicznymi, dokonano charakterystyki prądowo-napięciowej oraz określono właściwości transportowe materiału w transporcie gazów. Krzywa prądowo-napięciowa pokazała idealną korelację między prądem transportowanym przez membranę i przyłożonym napięciem, ukazując przewodnościowy charakter materiału P-CNT. Wyznaczono rezystywność w stosunku do pola zerowego (3.89×10^4 ohm/sqr), rezystywność dla arkusza materiału (3.53×10^4 ohm/sqr), gęstość nośnika (4.25×10^{11} cm⁻¹) i napięcie Halla (3.79×10^2 cm/Vs). Otrzymane wyniki wskazały, że tak przygotowany materiał może być dalej stosowany nie tylko w procesach separacji membranowej (poprawa właściwości transportowych i redukcja foulingu), ale również w sensorach i materiałach reagujących na bodźce (np. temperatura, pH). **Efektem pracy [H7] było, po raz pierwszy, przeprowadzenie chemicznej modyfikacji PVDF, poprzez kowalencyjne przyłączenie nanorurek węglowych, umożliwiając sterowanie nie tylko właściwościami fizykochemicznymi, materiałowymi i trybologicznymi, ale również elektrycznymi, tworząc możliwość generowania nowej klasy materiałów.**

Biorąc pod uwagę przeprowadzoną szeroką charakterystykę materiałową wskazującą jak proces aktywacji membran roztworem piranii kwasowe wpływa na powyższe właściwości [H6,H7], skupiłam się następnie na badaniach dotyczących określenia wpływu aktywacji na właściwości transportowo-selektywne [H8]. W pracy [H8] przeprowadziłam aktywację membran PVDF stosując zróżnicowane warunki czasu (1, 15 i 30min) i stężenia aktywatora (20% roztwór wodny oraz stężony). Następnie scharakteryzowałam właściwości materiałowe, stosując szereg technik analitycznych SEM, AFM,

spektroskopię w podczerwieni (FTIR) oraz spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni (ATR). Dodatkowo w tych badaniach, dyfrakcja rentgenowska (XRD) i skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC) zostały wykorzystane do określenia wpływu procesu aktywacji na skład fazowy PVDF. Po wnikliwej charakterystyce membran, zastosowałam je w procesach separacyjnych: destylacji membranowej z przerwą gazową do usuwania lotnych związków organicznych oraz do odsalania, jak również w osmotycznej destylacji membranowej do zagęszczania naturalnych, surowych soków owocowych skupiając się jednocześnie na monitorowaniu foulingu membran. Aktywacja z roztworami piranii kwasowej przyczyniła się do powiększenia średnicy porów w zależności od czasu i stężenia między o 44,6 – 53,5% w stosunku do natywnego materiału. Maksymalna wielkość porów aktywowanego materiału wynosiła 0,85µm (natywny 0,55µm). Analogicznie do wcześniejszych badań, wydłużenie czasu aktywacji generowało bardziej hydrofobowy materiał o większej heterogeniczności powierzchni. We wszystkich przypadkach mimo powiększenia porów, nie obserwowano zwilżania materiału w trakcie procesów separacji. W pracy otrzymano bardzo ciekawe wyniki z pomiarów XRD i DSC, wskazujące, że nie tylko wzrost chropowatości materiału powoduje wzrost hydrofobowości, ale następuje również zmiana układu faz PVDF. Mianowicie, reakcja z roztworem piranii kwasowej zwiększa ilość niepolarniej formy alfa odpowiedzialnej za hydrofobowy charakter. Aktywacja przyczynia się również do zmian w stopniu krystaliczności materiału. Istotnym wnioskiem było wskazanie, iż użycie aktywatora może być dobrym narzędziem do sterowania krystalicznością materiału PVDF przy jednoczesnej niewielkiej utracie stabilności termicznej (w przedziale 2,7 – 4,3°C). Działanie roztworem piranii poprawiło odporność materiału na zwilżanie oraz jego odporność mechaniczną zwiększając nanotwardość i moduł Younga. Istotną obserwacją było, że wraz z wydłużaniem czasu aktywacji 20% roztworem, zmiany właściwości zmieniały się analogicznie, jednakże w przypadku stężonego roztworu brak było korelacji między zmianami w charakteryzowanych właściwościach i czasie procesu. Potwierdziło to, że stosowanie rozcieńczonego roztworu daje możliwość pełnego kontrolowania właściwości (kąt zwilżania, chropowatość, adhezja, moduł Younga, nanotwardość). Takie same wnioski sformułowano dla właściwości separacyjno-transportowych. Tylko w przypadku membran aktywowanych 20% wskazano korelację między warunkami przygotowania membran, ich właściwościami materiałowymi i transportem. W początkowym etapie scharakteryzowano właściwości transportowe w kontakcie z czystą wodą, stosując ponadto 4 różne siły napędowe (60, 100, 120 i 160 mbar) wygenerowane przez różnice temperatur po stronie nadawy i permeatu, wyznaczono energie aktywacji (E_{akt}) dla poszczególnych membran. Znacznie lepsze efekty otrzymano dla membran traktowanych 20% roztworem, po 1 minucie kontaktu z roztworem piranii, wartość E_{akt} zmniejszyła się z 54,9 kJ mol⁻¹ dla natywnego PVDF do 48,2 kJ mol⁻¹ dla aktywowanej. Maksymalnie wartość E_{akt} spadła do 41,6 kJ mol⁻¹ (30min aktywacji 20% roztworem). Zastosowanie stężonego aktywatora obniżyło barierę energii aktywacji do zakresu 50,2 – 43,6 kJ mol⁻¹ (aktywacja 1 min i 30 min). Ważniejsze z punktu widzenia aplikacji w procesach rozdzielczych była efektywność materiałów separacyjnych w usuwaniu lotnych związków organicznych. W pracy jako roztwór modelowy

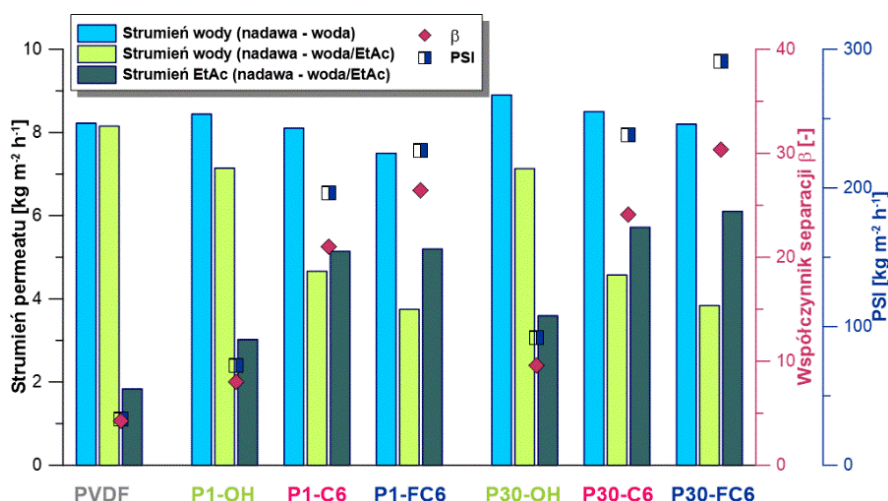
zastosowano mieszaninę woda-etanol (5 wag. %). Wartości strumieni etanolu i wody dla natywnej próbki wynosiły odpowiednio $0,74 \text{ kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$ i $8,51 \text{ kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$, natomiast współczynnik separacji beta (β) i procesowy indeks separacji (PSI) wynosiły 1,65 i $5 \text{ kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$. Zastosowanie bardzo krótkiego czasu aktywacji 1 minuty i 20% roztworu aktywatora polepszyło właściwości transportowe i separacyjne, otrzymując strumień etanolu i wody $0,85 \text{ kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$ i $10,04 \text{ kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$, oraz wartości $\beta=2,1$ i $\text{PSI}=9,0 \text{ kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$. Wydłużenie czasu do 30 min miało istotniejszy wpływ na transport (strumień etanolu i wody $1,55 \text{ kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$ i $12,84 \text{ kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$), dzięki wytworzeniu bardziej otwartej struktury, ale mniejszy na właściwości separacyjne ($\beta=2,3$). Zaskakującym wynikiem były parametry dla membran aktywowanych stężonym roztworem piranii. Strumień etanolu i wody wynosiły odpowiednio $0,88 \text{ kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$ i $12,10 \text{ kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$, oraz wartości $\beta=1,9$ i $\text{PSI}=5,0 \text{ kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$ (parametry dla 30 minutowej aktywacji).



Rysunek 11. Poprawa właściwości transportowo-separacyjnych i antifoulingowych po aktywacji PVDF.

W procesie odsalania z użyciem AGMD obserwowano znaczne polepszenie właściwości transportowych (28-48%) dla membran aktywowanych 20% roztworem piranii w stosunku do natywnego materiału. Poprawa tych właściwości dla materiałów aktywowanych stężonym roztworem była nieskorelowana z czasem aktywacji i wynosiła między 8 i 29%. Jednakże wszystkie materiały były stabilne i niezwilżalne przez ciecz pomiarową. Stabilność testowałam przez 5 dni prowadzenia procesu. Do dalszych zastosowań w procesach rozdzielczych, osmotycznej destylacji membranowej użyto membranę aktywowaną 1 min w 20% roztworze. Aktywowany materiał charakteryzował się poprawą właściwości transportowych o ok. 58%. Ponadto, otrzymano lepsze parametry zatężania soku, 19% dla natywnego PVDF i 25% dla aktywowanej membrany. Najistotniejszym wynikiem z aplikacyjnego punktu widzenia była redukcja foulingu. Natywny PVDF po ponad 10h procesie zagęszczania soku charakteryzował się współczynnikiem redukcji strumienia (FD_n) o 37,5%, natomiast w przypadku aktywowanego materiału, parametr ten wynosił tylko 5,1%, co związane było z obecnością grup hydroksylowych na powierzchni i w porach materiału (Rys. 11).

W kolejnej pracy [H9] z tego cyklu wykorzystałam materiały poddane aktywacji w optymalnych warunkach (tylko 20% roztwór piranii, czas 1 i 30 minut) do dalszego procesu modyfikacji (funkcjonalizacji z modyfikatorami silanowymi: $C6(OEt)_3$ i $FC6(OEt)_3$), a następnie oceniłam ich efektywność w procesie destylacji membranowej do usuwania lotnych związków organicznych. Była to pierwsza praca wykorzystująca aktywowane membrany roztworem piranii kwasowej i poddane funkcjonalizacji do separacji cieczy związków organicznych. Nowatorskim elementem było również wykorzystanie teorii parametrów rozpuszczalności Hansena [57] do opisu stabilności membran i korelacji ich właściwości z efektywnością w separacji. ATR, SEM-EDX i ^{29}Si MAS-NMR wykorzystano do potwierdzenia efektywności aktywacji oraz funkcjonalizacji. Na widmach ATR dla próbek aktywowanych zaobserwowano charakterystyczne poszerzenia pasma w okolicy 3240 cm^{-1} potwierdzające wygenerowanie grup OH, a pojawienie się pasm charakterystycznych w obszarze daktyloskopowym $1300 - 900\text{ cm}^{-1}$ potwierdziło przyłączenie się łańcuchów modyfikatorów krzemowych. Sposób przyłączania opisano wykorzystując ^{29}Si MAS-NMR. TGA wskazała poprawę stabilności termicznej membran po procesie funkcjonalizacji, temperatura rozkładu materiału wynosiła odpowiednio 488°C i 495°C po modyfikacji z $C6(OEt)_3$ i $FC6(OEt)_3$, dla natywnego PVDF temperatura ta wynosiła 471°C .



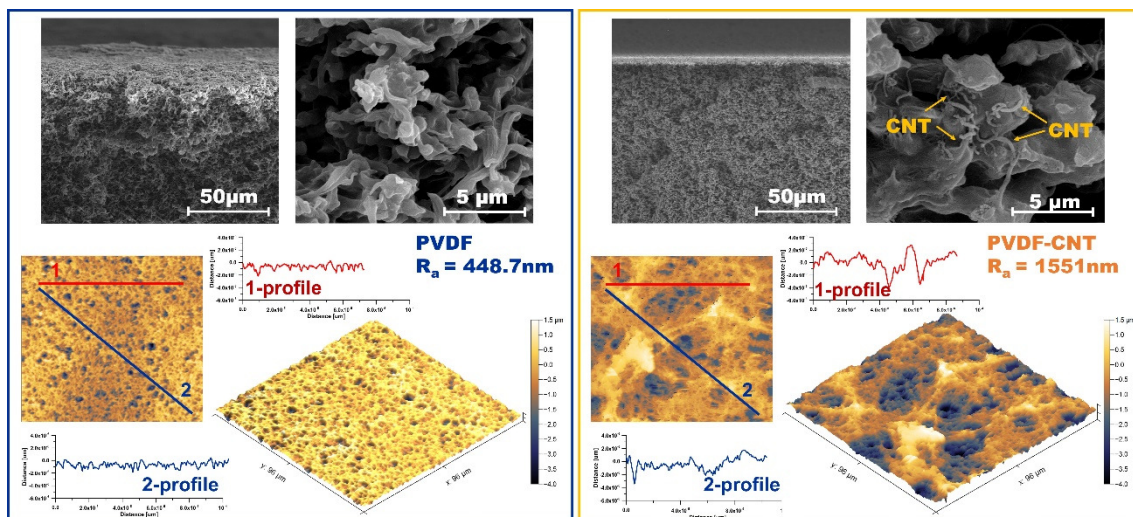
Rysunek 12. Poprawa właściwości transportowych i separacyjnych w AGMD w kontakcie z 5 wag. % roztworem wodnym EtAc. Aktywacja 1 i 30 minut (P1-OH, P30-OH), funkcjonalizacja z $C6(OEt)_3$ (-C6) i $FC6(OEt)_3$ (-FC6).

Charakterystykę zwilżalności materiałów oceniono stosując statyczną metodę goniometryczną z użyciem szeregu cieczy pomiarowych o zróżnicowanych napięciach powierzchniowych, wyznaczono wartości krytycznego napięcia powierzchniowego (najistotniejszego parametru przy ocenie przydatności membran do MD) i ciśnienia napływu cieczy. Funkcjonalizacja zwiększyła stopień hydrofobowości membran, po modyfikacji z $C6(OEt)_3$ i $FC6(OEt)_3$ kąt zwilżania dla wody wynosił odpowiednio 130° i 142° (aktywacja 1 min w 20% roztworze), natywny materiał charakteryzował się kątem zwilżania 116° . Zmodyfikowany materiał posiadał również znacznie mniejsze wartości swobodnej energii powierzchniowej, składowa polarna zmniejszyła się do 4,7 i 3,2 mNm^{-1} , względem

natywnego PVDF $9,2 \text{ mNm}^{-1}$. Aktywacja i modyfikacja zmieniły skład fazowy materiału PVDF oraz poprawiła właściwości mechaniczne. Stopień krystaliczności, stosunek faz β/α wyznaczony z XRD zmniejszył się z 0,500 dla PVDF do 0,361-0,375 po aktywacji, a następnie po funkcjonalizacji był w przedziale 0,271-0,318. Zaobserwowano zwiększenie wartości modułu Younga i nanotwardości oraz spadek siły adhezji, jako konsekwencja wprowadzenia materiału o niskim napięciu powierzchniowym. Wszystkie membrany były stabilne w procesie separacji w AGMD, stabilność sprawdzono w kontakcie z wodą > 12h. Następnie transport i separacja zostały określone w procesie usuwania lotnych związków organicznych, jako roztwór modelowy wybrałam 5 wag.% wodny roztwór octanu etylu. Wszystkie membrany były selektywne względem składnika organicznego (Rys. 12). Po procesie aktywacji, a następnie funkcjonalizacji membrany znacznie polepszyły swoje właściwości separacyjne, współczynnik β wzrósł z 4,3 dla natywnego PVDF, do 8,0, 21,0 i 26,4 odpowiednio dla aktywowanej 1 min, modyfikowaną C6 i FC6. W przypadku materiałów aktywowanych 30 min a następnie szczepionych, wartości β zmieniały się następująco: 9,6, 24,1 i 30,3 (Rys. 12). Tak duży wzrost współczynnika separacji został potwierdzony obliczeniami na podstawie parametrów rozpuszczalności Hansena. Wartości parametru odległości (Δ) w sferze Hansen oraz względna różnica energii (RED) potwierdziły znaczny wzrost powinowactwa zmodyfikowanego materiału do organicznego składnika. Ponadto wzrost RED potwierdził dużą stabilność i odporność materiału co jest zgodne z otrzymanymi parametrami z pomiarów nanoindentacji i poprawy właściwości mechanicznych.

Na podstawie zdobytego doświadczenia i niezwykle ciekawych wyników badań podczas realizacji opisanych prac [H6-H9], postanowiłam pójść krok dalej i rozwiązać problem braku możliwości kontrolowania właściwości membran w przypadku użycia stężonego roztworu piranii kwasowej. W tym celu zmieniałam rodzaj modyfikatora z piranii kwasowej na piranię zasadową (mieszaną wody amoniakalnej i nadtlenu wodoru). Zastosowanie piranii zasadowej jest bardzo ograniczone i w literaturze można było znaleźć jedynie informacje o jej zastosowaniu w mikroelektronice do usuwania pozostałości fotopowielacza z wafli krzemowych oraz dane, iż działa ona delikatniej niż pirania kwasowa. W literaturze dotyczącej materiałów membranowych oraz inżynierii materiałowej nie było żadnej pracy dotyczącej wykorzystania takiego roztworu do modyfikacji membran. Biorąc pod uwagę niezwykle istotny element nowości i dotychczasowe wyniki otrzymane dla piranii kwasowej, metoda aktywacji materiałów wykonanych z fluoropolimerów zasadową mieszaniną piranii była przedmiotem zgłoszenia patentu międzynarodowego. W zgłoszeniu przedstawiono wyniki badań wskazujące, że możliwe jest kontrolowanie właściwości materiałowych, a następnie separacyjnych w jeszcze bardziej precyzyjny sposób stosując jako aktywator piranię zasadową. W badaniach wskazano jak aktywacja, a następnie funkcjonalizacja (użyte były modyfikatory silanowe z aminowymi i epoksydowymi grupami terminalnymi oraz nanorurki węglowe) wpływa na właściwości materiałowe. Najważniejszą zaletą zastąpienia piranii kwasowej zasadową było mniej agresywne działanie na materiał membrany (mniejsza różnica wielkości porów między aktywowanym i natywnym materiałem), wytworzenie

znacznie większej ilości grup hydroksylowych i większa efektywność funkcjonalizacji oraz polepszenie właściwości separacyjnych (w destylacji membranowej i filtracji) i znacznie lepsza redukcja foulingu. Przykład modyfikacji chemicznej z CNT materiału PVDF aktywowanego piranią zasadową zaprezentowano na Rys. 13. W przypadku aktywacji piranii kwasowej i modyfikacji z CNT znacznie mniejsza ilość nanorurek była przyłączona, ze względu na mniejszą dostępną ilość grup OH. Chropowatość materiału z CNT wynosiła tylko 260nm. Stosując piranię zasadową do aktywacji, funkcjonalizowana membrana z CNT charakteryzowała się chropowatością na poziomie około 1550nm (Rys. 13).



Rysunek 13. SEM i AFM natywnej próbki i membrany po chemicznej modyfikacji z CNT.

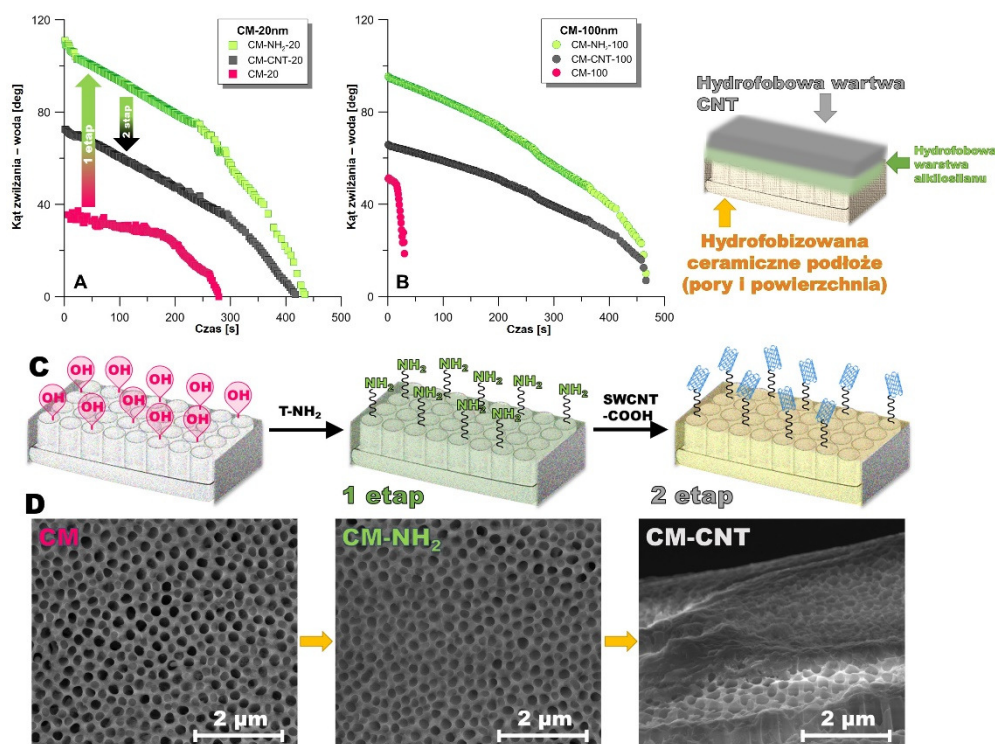
Osiągnięcia:

- opracowano i zoptymalizowano nowatorską metodę aktywacji membran z PVDF,
- wyznaczono szczegółową charakterystykę właściwości materiałowych, fizykochemicznych, trybologicznych i elektrycznych,
- skorelowano powyższe parametry z właściwościami transportowo-separacyjnymi,
- wyznaczono, iż stosując rozcieńczony roztwór aktywatora można sterować właściwościami separacyjno-transportowymi, oraz zredukować fouling,
- przygotowano bardzo wydajne i efektywne materiały do usuwania lotnych związków organicznych, odsalania i zateżnienia soków w procesie destylacji membranowej.

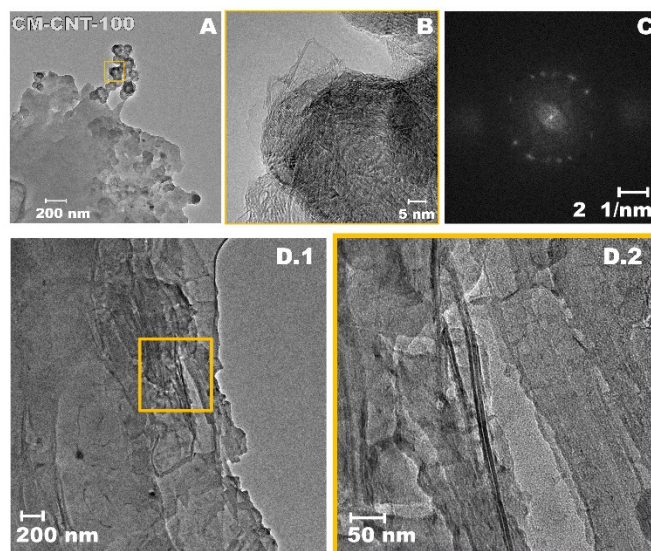
4.3. Modulowanie właściwościami trybologicznymi i fizykochemicznymi podłoży ceramicznych poprzez chemiczne przyłączanie materiałów na bazie węgla (nanorurki węglowe) – generowanie materiałów o asymetrycznej fobowości tzw. materiały Janus [H10]

Badania związane z funkcjonalizacją ceramicznych podłoży realizowałam wykorzystując również anodowe membrany izotropowe z tlenku glinu tzw. dyski anodowe, które stanowiły podstawę do przyłączania nanorurek węglowych. Efektem pracy było wytworzenie materiałów hybrydowych –

materiałów Janus [58], posiadających asymetryczne właściwości powierzchni (Rys. 14). W pierwszym etapie wygenerowano hydrofobowe materiały, a następnie poprzez modyfikację chemiczną (przez aktywowaną grupę estrową) przyłączono nanorurki węglowe. Efektywność wytworzenia poszczególnych warstw o zróżnicowanej fobowości potwierdzono dynamicznymi pomiarami goniometrycznymi (Rys. 14A,B). Ze względu na bardzo różną morfologię obydwu stron membran anodowych, możliwe było wytworzenie materiałów asymetrycznych. Hydrofilowe nanorurki węglowe przyłączone zostały do powierzchni jak również były zlokalizowane w porach membran (Rys. 15). Modyfikacja z CNT nie tylko w bardzo istotny sposób poprawia właściwości mechaniczne, ale również stabilność termiczną. Ponadto możliwe było kontrolowanie ich zwilżalności. Zmiany w wartościach krytycznego napięcia powierzchniowego, wyznaczone metodą Zismana, potwierdziły charakter asymetryczny materiału. Natiwna ceramika (100nm) charakteryzowała się krytycznym napięciem powierzchniowym $30,1 \text{ mNm}^{-1}$, po silanizacji została zredukowana do $27,3 \text{ mNm}^{-1}$ (tworząc materiał wodoodporny), a następnie wzrosła do $32,1 \text{ mNm}^{-1}$.



Rysunek 14. A,B – zmiany w zwilżalności materiału natiwnego i po 2-etapowej modyfikacji. C – schemat modyfikacji, D – zmiany w morfologii membran – analiza SEM.



Rysunek 15. Zdjęcia TEM i SEAD dla membrany 10nm z przyłączonymi nanorurkami.

Najważniejszym efektem wytworzenia hybrydowych materiałów ceramicznych było posiadanie z jednej strony odporności na zwilżanie, niezwykle istotnej właściwości podczas procesu separacji, a z drugiej strony CNT o niezwykle dużym powinowactwie do wody potęgując znacznie strumień nadawy. Obecność CNT przyczyniło się do poprawy ekonomiki procesu, ze względu na właściwości nanorurek węglowych mniejsza temperatura była konieczna do wygenerowania dużego strumienia.

Osiągnięcia:

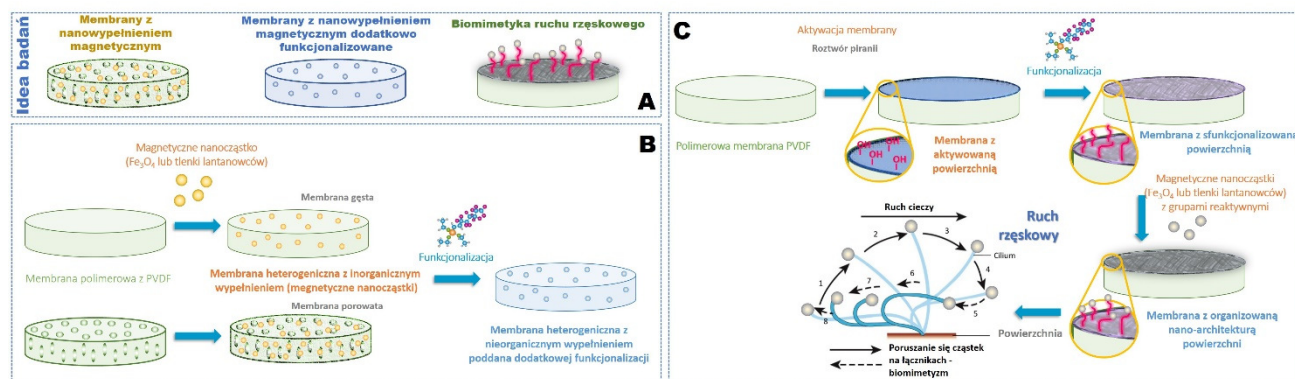
- zmodyfikowano anodowe membrany izotropowe wytwarzając hybrydowe materiały separacyjne (asymetryczne materiały Janus),
- otrzymano materiały o kontrolowanej zwilżalności i odporności chemicznej
- ustalono wpływ modyfikacji na właściwości fizykochemiczne, trybologiczne oraz separacyjne i transportowe.

4.4. Wytwarzanie innowacyjnych separacyjnych materiałów hybrydowych, organiczno-nieorganicznych inspirowanych naturą o właściwościach magnetycznych – przykłady trójwymiarowej modyfikacji nano-architektury powierzchni

W prezentowanych badaniach przedstawiłam nową strategię modyfikacji membran polimerowych poprzez chemiczne przyłączenie nanocząstek magnetycznych do jej powierzchni z użyciem łączników (tzw. spacerów) o zróżnicowanej długości, co zapewnia swobodny ruch nanocząsteczek podczas procesu separacji oraz umożliwia redukcję foulingu (procesu blokowania powierzchni membran) oraz polaryzacji stężeniowej. Rozwiązanie jest zainspirowane naturą, a dokładnie kopiowaniem ruchu rzęskowego membran biologicznych (ang. *cilia movement*). Efekt „ruchu rzęsek” na membranach polimerowych z nanocząstkami magnetycznymi będzie dodatkowo

potęgowany i kontrolowany poprzez zewnętrzne pole magnetyczne, dostosowując kierunek i prędkość ruchu przyłączonych łańcuchów. Przyłączanie łączników było możliwe poprzez wcześniejszą aktywację materiału metodą będącą przedmiotem zgłoszenia patentowego. Ze względu na bardzo innowacyjne podejście i brak doniesień literaturowych w tej dziedzinie opracowana metoda i sposób modyfikacji mające na celu poprawę efektywności transportu i separacji oraz redukcję fouling była przedmiotem kolejnego zgłoszenia patentowego (Rys. 16). W kolejnym kroku opublikowano wstępne wyniki [59]. Poza przyłączaniem nanocząstek o właściwościach magnetycznych na łącznikach i modulowaniem ich dynamiki skupiłam się na wytworzeniu membran polimerowych posiadających w matrycy nanocząstki magnetyczne, natywne i poddane dodatkowej funkcjonalizacji (Rys. 16). Są to przykłady dwu- i trójwymiarowej modyfikacji materiałów separacyjnych. Materiałem polimerowym był PVDF, a nanocząstki magnetyczne to wybrane tlenki lantanowców (tlenek gadolinu - Gd_2O_3 , tlenek neodymu - Nd_2O_3 , tlenek samaru - Sm_2O_3) oraz magnetyt (Fe_3O_4).

Badania koncentrują się na zaprojektowaniu i wytworzeniu nowego typu hybrydowych organiczno-nieorganicznych materiałów separacyjnych – heterogenicznych membran polimerowych na bazie aktywowanego fluorku poliwinylidenu (PVDF) (z nanowypełnieniem nieorganicznym o właściwościach magnetycznych – membrany z kropkami kwantowymi) posiadających kontrolowane właściwości fizykochemiczne i tribologiczne oraz separacyjne. Wytworzone materiały (membrany porowate) będą stosowane w membranowych procesach rozdzielczych, w destylacji membranowej (MD) oraz ultra- i mikro-filtracji (UF/MF). Ponadto określona będzie stabilność i tendencja do foulingu wytworzonych membran hybrydowych.



Rysunek 16. Idea badań związana z dwu- i trójwymiarową modyfikacją materiałów polimerowych.

W badaniach zakłada się opracowanie następujących membran:

- nanokompozytowe membrany porowate z nieorganicznym wypełnieniem – nanocząstki posiadające właściwości magnetyczne (Fe_3O_4 i wybrane tlenki metali ziem rzadkich – lantanowców Gd_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3);

- membrany posiadające zorganizowaną nanoarchitekturę powierzchni – przygotowanie poprzez chemiczną modyfikację powierzchni podłoża polimerowego, a następnie kowalencyjne przyłączanie magnetycznych nanocząstek Fe_3O_4 lub tlenków lantanowców poprzez wybrane łączniki.

Cel naukowy jest ukierunkowane na:

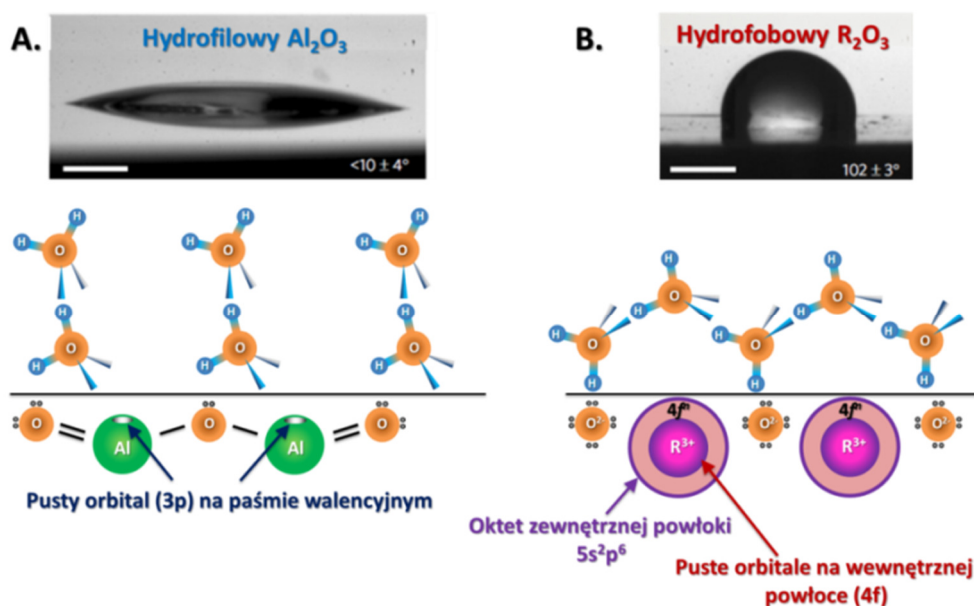
- preparatykę heterogenicznych membran polimerowych na bazie PVDF z wypełnieniem nieorganicznym (Fe_3O_4 oraz wybranymi tlenkami lantanowców),
- aktywację membran PVDF roztworami piranii (kwasowej - mieszanina kwasu siarkowego(VI) i nadtlenu wodoru lub zasadowej – mieszanina wodorotlenek amonu i nadtlenu wodoru) i powierzchniową funkcjonalizację (aktywowany PVDF i PDMS) modyfikatorami z grupy silanów o zróżnicowanej budowie cząsteczkowej – różna długość łańcucha (rola łącznika), a następnie kowalencyjne przyłączenie magnetycznych nanocząstek w celu biomimiki ruchów rzęskowych.
- szczegółowe scharakteryzowanie otrzymanych sfunkcjonalizowanych materiałów pod względem właściwości fizykochemicznych, tribologicznych i mechanicznych oraz określenie ich stabilności przy pomocy zaawansowanych metod instrumentalnych i analitycznych (IR, NMR, Raman, TGA, HR-TEM, EELS, SEM, XRD, DCS, EPR, AFM, BET, BJH, statyczne i dynamiczne pomiary goniometryczne);
- wskazanie potencjalnych aplikacji przygotowanych materiałów i określenie ich przydatności i efektywności: określenie właściwości selektywnych i transportowych wytworzonych membran w wybranych procesach rozdzielania mieszanin ciekłych - destylacja membranowa i mikro-/ultra-filtracja. Efektywność przygotowanych membran zostanie określona m.in. w oczyszczaniu wody zawierającej mikrozanieczyszczeniami (np. farmaceutykami), usuwaniu lotnych związków organicznych (LZO) z wody przez destylację membranową. Ponadto membrany z wbudowanymi magnetycznymi nanocząsteczkami będą badane w procesie separacji gazów.
- chemometryczną analizę wyników – otrzymane wyniki zostaną przeanalizowane z wykorzystaniem m.in. metody simpleksowej, analizy dendrymerycznej, analizy skupień czy planów czynnikowych.

Badania zaprezentowane w tym punkcie są częściowo zrealizowane, a nad resztą pracuję obecnie. Zrealizowane badania związane były ze szczegółową charakterystyką materiałową proszków tlenków lantanowców i określeniu warunków ich funkcjonalizacji – wyniki badań będą podstawą do wytworzenia nowego typu membran (Rys. 16).

W celu zaprojektowania i wytworzenia nowego typu membran najważniejszym elementem z punktu widzenia chemii materiałowej jest bardzo szczegółowe poznanie właściwości materiału, jego odporności i przydatności w procesach rozdzielczych. Biorąc pod uwagę zaplanowaną dalszą jego funkcjonalizację i generowanie materiałów superhydrofobowych, konieczne było scharakteryzowanie zdolności tego materiału (tlenków lantanowców) do modyfikacji. Należy

podkreślić, że tlenki lantanowców ze względu na swoją unikatową budowę elektronową (niecałkowicie obsadzony poziom f ekranowany oktetem elektronowym zewnętrznej powłoki $5s^2p^6$) wykazują naturalnie charakter hydrofobowy (Rys. 17). Wspomniane cele zostały zrealizowane poprzez implementację następujących technik instrumentalnych i analitycznych:

- **metody goniometryczne** – dynamiczne i statyczne użyte do określenia zdolności na zwilżanie, odporności, stopnia hydrofobowości. Technika pozwoliła na wyznaczenie następujących parametrów: kątów zwilżania (CA), kątów ślizgu (SA), histerezy kąta zwilżania (HCA), swobodnej energii powierzchniowej (SEP) wraz ze składową polarną i dyspersyjną, krytycznego napięcia powierzchniowego (γ_{kr}), właściwości adhezyjnych (praca adhezji, W_{adh}) oraz ciśnienia rozlewania/rozprzestrzeniania się cieczy (S).
- **transmisyjny mikroskop elektronowy (TEM)** – wyznaczono wielkości krystalitów podłoży ceramicznych oraz grubość zaszczipionej nanowarstwy organicznej, analiza pozwoliła na potwierdzenie zaszczipienia cząsteczek modyfikatorów poprzez monitowanie zmian w dyfrakcji rentgenowskiej (zmniejszenie organizacji w strukturze krystalicznej poprzez naszczipienie związków organicznych – ujawnienie się pierścieni amorficznych).
- **spektroskopia w podczerwieni (FTIR) wraz ze spektroskopią osłabionego całkowitego odbicia (ATR)** – określono efektywności modyfikacji podłoży ceramicznych poprzez zarejestrowanie i interpretację widm ATR wysokiej jakości. Zaletą wybranej metody była możliwość precyzyjnej charakterystyki powierzchni.
- **NMR ^{29}Si (CP-MAS) i spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS)** – określono efektywność i dokładny sposób funkcjonalizacji proszków tlenków lantanowców – tzw. mechanizm modyfikacji
- **TGA** – określono stabilność termiczną, wyznaczono ilość dostępnych grup zdolnych do wytworzenia połączeń z cząsteczkami modyfikatora (efektywność modyfikacji).
- **Potencjał zeta i wielkość cząstek (DLS – dynamic light scattering)** – charakterystyka potencjału zeta dla materiałów przed i po procesie modyfikacji oraz określenie wielkości cząstek. Wielkości cząstek tlenków lantanowców zostały porównane z wynikami otrzymanymi z innych technik: TEM, izoterm adsorpcji-desorpcji azotu (BET) oraz dyfrakcji rentgenowskiej.
- **Pomiary magnetyczne** – podatność magnetyczna (metoda wagi Gouy'a i Faraday'a) i zastosowanie spektrometrii rezonansu paramagnetycznego (EPR) do określenia właściwości magnetycznych związków.



Rysunek 17. Różnice w strukturze elektronowej odpowiedzialne za hydrofilowy lub hydrofobowy charakter materiału. R_2O_3 – tlenek lantanowca.

Proces funkcjonalizacji przeprowadzono na ceramicznych podłożach tlenków metali ziem rzadkich – lantanowców (tlenku ceru – CeO_2 , gadolinu – Gd_2O_3 , neodymu – Nd_2O_3 i praeodymu – Pr_6O_{11}) z użyciem modyfikatora alkilosilanu (n-oktylotrietoksylanu-C6) i jego fluorowanego analogu (1H,1H,2H,2H-perfluorooktylotrietoksylanu-FC6). Zmodyfikowane materiały porównano z natywnymi, niepoddanymi procesowi funkcjonalizacji. Chemiczna modyfikacja i jej dokładna analiza zostały przeprowadzone z użyciem wyższej wymienionych technik. Wszystkie tlenki lantanowców wykazywały bardzo wysoki stopień funkcjonalizacji (60-86%), pomimo posiadania znacznie mniejszej ilości dostępnych grup hydroksylowych, zdolnych do tworzenia wiązań kowalencyjnych z modyfikatorami w porównaniu z „klasycznymi” tlenkami metali stosowanymi do wytwarzania membran ceramicznych (m.in. TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 – dla których stopień funkcjonalizacji wynosił maksymalnie 60%). Fakt ten związanym był i unikatową budową elektronową tlenków lantanowców, nadającą tym materiałom naturalną hydrofobowość. Kąt zwilżania dla wody na niemodyfikowanych materiałach był w przedziale $100,7^\circ$ (CeO_2) – $154,8^\circ$ (Pr_6O_{11}). Po procesie funkcjonalizacji molekułami C6 wartości te były w zakresie $143,5^\circ$ (CeO_2) – $161,1^\circ$ (Pr_6O_{11}). Natomiast zastosowanie związku FC6 pozwoliło na wytworzenie superhydrofobowych materiałów charakteryzujących się kątem zwilżania powyżej 170° i histerezy kąta zwilżania poniżej 10° . Otrzymane wyniki porównano z wydajnością modyfikacji tlenku tytanu, wartości kątów zwilżania wynosiły odpowiednio 40° (natywny), 110° (C6) i 131° (FC6). Bardzo ciekawym elementem badań było sprawdzenia jak wcześniejsza aktywacja materiału, prowadząca do wygenerowania dodatkowych grup hydroksylowych wpłynie na efektywność modyfikacji chemicznej. Wprowadzenie tego dodatkowego procesu było podyktowane bardzo dobrymi wynikami otrzymanymi dla podłoża TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 . Proces aktywacji podwyższył efektywność o około 15-20%. Należy podkreślić, że znacznie ważniejszym rezultatem procesu aktywacji było

wprowadzenie zmian w nanostrukturę powierzchni tlenków lantanowców. Obserwacje te potwierdzono pomiarami z wykorzystaniem mikroskopii sił atomowych. Zmiany w chropowatości materiału przyczyniły się do wytworzenia materiałów, opisywanych modelem Cassiego-Baxtera, które posiadają zorganizowaną i bardzo dobrze rozwiniętą nanostrukturę powierzchni. Na powierzchniach tego typu obserwuje się dodatkowo podwyższenie wartości kąta zwilżania, ponieważ nie następuje penetracja cieczy pomiarowej pomiędzy chropowatości materiału, jest ona umieszczona na tzw. poduszkach powierzchniowych wytworzonych pomiędzy bardzo heterogeniczną strukturą. Zmodyfikowane materiały wykazywały bardzo dobrą stabilność termiczną, chemiczną i mechaniczną. Zaszczepiona warstwa organiczna była stabilna do temperatury około 250°C, co daje szerokie możliwości aplikacyjne tak przygotowanych materiałów separacyjnych. Proces destylacji membranowej czy perwaporacji jest prowadzony w znacznie niższych temperaturach. Ponadto proces czyszczenia i suszenia membran prowadzony jest maksymalnie w 110°. Wyznaczenie wartości krytycznego napięcia powierzchniowego dla materiałów pozwoliło również na dobranie odpowiednich mieszanin myjących (mieszanin wodnych roztworów rozpuszczalników organicznych) niepowodujących uszkodzenia warstwy organicznej. Biorąc pod uwagę odporność mechaniczną wyznaczono wartości modułu Younga, sprężystości, twardość oraz właściwości adhezyjne. Wykonano również charakterystykę cieplną materiału wyznaczając wartości entalpii i pojemności cieplnej, zarówno dla materiałów natywnych jak i funkcjonalizowanych. Zastosowanie wysokorozdzielczej mikroskopii transmisyjnej (HR-TEM) oraz dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) wskazało, że proces funkcjonalizacji zmienia tylko chemię powierzchni, ale nie ingeruje w strukturę krystaliczną materiału. Zaszczepienie cząsteczek związków modyfikujących wytworzyło warstwę o grubości około 3,5nm, która ujawniała się na zdjęciach TEM oraz zmniejszała organizację materiału na dyfraktogramach (pojawienie się pierścieni amorficznych). Ostatnim elementem badań było określenie właściwości magnetycznych materiałów, wykorzystując w tym celu EPR i pomiary podatności magnetycznej, określono wartości temperatury Curie, wartości stałych molowych Curie, i efektywny moment magnetyczny. Najważniejszym wynikiem było stwierdzenie, że modyfikacja chemiczna nie redukuje właściwości magnetycznych poprzez dodanie organicznej nanowarstwy modyfikatora. Otrzymane wyniki umożliwiły poznanie i szczegółowy i opis naturalnej hydrofobowości materiałów ceramicznych, które w kolejnych etapach moich badań będą wprowadzane do matrycy polimerowej oraz przyłączane do ich powierzchni za pomocą łączników (tzw. linkerów) o odpowiedniej długości.

Osiągnięcia:

- **Otrzymanie nowych materiałów ceramicznych – ceramicznych tlenków lantanowców posiadających dodatkową nanowarstwę organiczną zwiększającą znacznie ich hydrofobowość i przekształcającą je w materiały superhydrofobowe,**

- Określenie jak proces modyfikacji wpływa na właściwości magnetyczne. Stabilna chemicznie przyłączona nanowarstwa nie redukuje właściwości magnetycznych materiałów.
- Przygotowanie bazy danych niezbędnych do poznania charakteru tlenków lantanowców, które będą wykorzystane w kolejnych etapach moich badań – przyłączania nanocząstek lantanowców do membran polimerowych oraz wprowadzania ich w strukturę matrycy polimerowej.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych

Działalność naukowa przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

Moje zainteresowania tematyką separacyjnych materiałów ceramicznych, a następnie polimerowych oraz procesami rozdzielczymi zaczęłam rozwijać na Studiach Doktoranckich na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika (UMK) w Toruniu (10.2010 – 05.2015). Motywacją rozpoczęcia prac w tematyce chemii materiałowej, było dotychczas zdobyte doświadczenie i wiedza w dziedzinie chemii nieorganicznej, włączając chemię nieorganiczną materiałów ceramicznych i ciała stałego zdobytą podczas studiów magisterskich zrealizowanych w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Koordynacyjnej UMK. Wiedza ta umożliwiła mi znacznie lepsze zrozumienie chemii materiałowej ceramicznych i polimerowych materiałów separacyjnych. Praca magisterska „*Nieoczekiwana reakcja izomeru mer-[Ru(pic)₃]⁰ w roztworach alkalicznych*” przygotowana pod kierunkiem prof. dr hab. Przemysława Kity została wyróżniona przez Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego (SITPChem) za nowatorskie wykorzystanie zaawansowanych metod instrumentalnych w charakterystyce materiałowej związków nieorganicznych (proszków).

W październiku 2010 roku rozpoczęłam studia doktoranckie z zakresu chemii w Katedrze Chemii Fizycznej i Fizykochemii Polimerów. Promotorem pracy doktorskiej zatytułowanej „*Właściwości hydrofobizowanych powierzchni proszków tlenków metali i membran ceramicznych z Al₂O₃, TiO₂ i ZrO₂*” był dr hab. Wojciech Kujawski, prof. UMK. Pracę obroniłam z wyróżnieniem (*magna cum laude*) w maju 2015. Badania w ramach doktoratu wykonano we współpracy z Europejskim Instytutem Membranowym (EIM) w Montpellier we Francji, gdzie zrealizowałam znaczną część badań do doktoratu. Badania prowadzone były w ramach dwóch projektów naukowo-badawczych, w których byłam wykonawcą (Polonium 2010-2011 - PHC Hubert Curien umowa bilateralna z Francją; oraz projekt z Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (NN 209 255138)). Możliwość pracy w najlepszym ośrodku membranowym w centralnej Europie dała mi szansę pracy w międzynarodowym zespole ekspertów w dziedzinie membran i procesów rozdzielczych, nauki nowych metod analitycznych i zdobycia wiedzy z chemii materiałowej. Ponadto nauczyło mnie to samodzielności naukowej.

Efektom realizacji doktoratu było opracowanie wydajnej i powtarzalnej metody modyfikacji materiałów ceramicznych, tlenków proszków metali [6, 7] i membran o zróżnicowanej geometrii

(płaskich dysków i membran rurowych) i morfologii [8-11] przy pomocy perfluoroalkilosilanów. Membrany ceramiczne wykonane z różnych materiałów (tlenki tytanu – TiO_2 , glinu – Al_2O_3 i cyrkonu – ZrO_2) zostały poddane najpierw szczegółowej charakterystyce materiałowej. Analiza materiałowa związana była z implementacją zaawansowanych metod instrumentalnych (m.in. mikroskopii sił atomowych (AFM), elektronowej mikroskopii transmisyjnej wysokiej rozdzielczości i skaningowej, magnetycznego rezonansu jądrowego, metody rentgenowskiej) opisano proces hydrofobizacji (tj. mechanizm przyłączania się cząsteczek modyfikatorów). Opracowana metoda chemicznej modyfikacji materiałów ceramicznych została dodatkowo zoptymalizowana z wykorzystaniem chemometrycznych metod analitycznych biorąc pod uwagę wiele zmiennych, m.in. rodzaj podłoża membrany, typ związku modyfikującego, geometrię membrany, temperaturę i czas prowadzenia procesu modyfikacji, stężenie modyfikatora rodzaj użytego rozpuszczalnika [6, 8]. Następnie szczegółowo scharakteryzowane i poznane membrany przetestowane zostały w procesach separacyjnych – destylacji membranowej [8, 9] z przerwą gazową (AGMD), bezpośredniej kontaktowej destylacji membranowej (DCMD) oraz próżniowej destylacji membranowej (VMD) [12, 13]. Celem procesów AGMD i DCMD było odsolenie wody morskiej i słonawej, natomiast proces VMD został wykorzystany do usuwania szkodliwych lotnych związków organicznych (butanol, octan etylu i eter metylowo-*tert*-butylowy) z wody. Procesy prowadzone były z bardzo dużą wydajnością wykorzystując zhydrofobizowane membrany ceramiczne.

Prowadzone badania w ramach doktoratu i ich rezultaty były podstawą 10 publikacji naukowych z tzw. listy filadelfijskiej (ISI Master List) [6-15] oraz 3 prac w monografiach Polskiej Akademii Nauk [60-62]. Sumaryczny współczynnik wpływu IF dla tych prac wynosił 38,75 (340 punktów MNiSW). Poza publikowaniem wyników w czasopismach naukowych, prezentowane były one na konferencjach krajowych (3) i międzynarodowych (23), w postaci posterów (12) i referatów ustnych (14). Osobiście prezentowałam 5 referatów i 8 posterów. Poza pracami badawczymi związanymi z tematyką doktoratu, przez 2 lata realizowałam badania we współpracy z przedsiębiorstwami z województwa kujawsko-pomorskiego w ramach programu „Krok w przyszłość – stypendia dla doktorantów”. Uczestniczyłam w badaniach realizowanych we współpracy z EIM jak również MIST (Masdar Institute of Science and Technology w Abu Dhabi, Zjednoczone Emiraty Arabskie) i Uniwersytetem w Oulu, Finlandia (Instytut Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska). Kierowałam także projektem Narodowego Centrum Nauki (2012/07/N/ST4/00378 – „*Hydrofobizacja membran ceramicznych i proszków metali metodą szczepienia powierzchniowego alkilosilanami i fluoroalkilosilanami - badania podstawowe mechanizmu modyfikacji i właściwości fizykochemiczne i transportowe zmodyfikowanych powierzchni*”) w konkursie Preludium oraz grantami Dziekana Wydziału Chemii dla młodych naukowców oraz uczestników Studiów Doktoranckich z zakresu chemii w latach 2011, 2013 i 2014.

Podczas studiów doktoranckich, poza działalnością naukową zaangażowana byłam również w pracę komitetu organizacyjnego konferencji naukowych (4 edycje konferencji - International Scientific Conference on Pervaporation, Vapor Permeation, and Membrane Distillation, XXVIII Europejska

Letnia Szkoła Membranowa, XII Polska Szkoła Membranowa, Konkurs Chemiczny im. prof. Antoniego Swinarskiego).

Działalność naukowa po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

Od 1 października 2015 pracuję w Katedrze Chemii Fizycznej i Fizykochemii Polimerów UMK w Toruniu, w okresie od października 2015 do września 2017 jako asystent, a od października 2017 na stanowisku adiunkta. Zdefiniowanie zainteresowań naukowych i nowych kierunków badań po doktoracie bardzo ułatwiła mi zdobyta wiedza i duże doświadczenie będące efektem realizacji projektów w jednostce macierzystej jak również podczas staży i wyjazdów naukowo-badawczych oraz dydaktycznych, m. in. odbycie stażu podoktorskiego w Uniwersytecie w Oulu na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Środowiska w grupie badawczej prof. Riitty Keiski oraz półrocznego stażu podoktorskiego w Instytucie Naukowo-Badawczym Masdar w Abu Dhabi (Zjednoczone Emiraty Arabskie) w grupie prof. Hassana Arafata. Biegłość w implementacji zaawansowanych technik analitycznych i instrumentalnych w chemii materiałowej doskonaliłam realizując projekty (3 projekty) w Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (HZB) w Berlinie, wykorzystując techniki pomiarowe wspierane źródłem synchrotronowym (BESSY II). Realizacja badań była możliwa dzięki posiadaniu uprawnień (klasy A) do pracy z promieniowaniem.

Biorąc pod uwagę wysoki stopień umiędzynarodowienia badań realizowanych w Zespole Membran i Technik Membranowych, w którym pracuje, jestem osobiście zaangażowana we współpracę z następującymi ośrodkami zagranicznymi:

- współpraca z Wydziałem Farmacji i Inżynierii Chemicznej Niemiecko-Jordańskiego Uniwersytetu w Ammanie, Jordania [H4, H6-10] [[53](#), [63-66](#)] – tematyka badań związana z modyfikacją materiałów ceramicznych i polimerowych oraz charakterystyką i dalszą aplikacją w procesach separacyjnych jak również w sensorach.
- współpraca z Instytutem Naukowo-Technicznym Masdar, Abu Dhabi, Zjednoczone Emiraty Arabskie oraz realizacja stażu podoktorskiego [H4, H6-10] [[53](#), [63-68](#)] – badania związane z wytwarzaniem materiałów polimerowych do procesów separacyjnych o polepszonych właściwościach separacyjno-transportowych, m.in. wytwarzanie membran z PVDF domieszkowanych magnezytem (Fe_3O_4) w celu polepszenia transportu i zmniejszenia ekonomiki procesu destylacji membranowej dzięki stosowalności niższych temperatur [[63](#)]; wytwarzanie membran kanalikowych (hollow fiber) modyfikowanych tlenkiem tytanu (TiO_2) i stosowanych w procesach fotokatalitycznych do oczyszczania wody – degradacji farmaceutyków [[64](#)]; modyfikacja membran z PVDF chitozanem w celu zmniejszenia problemu foulingu i poprawy efektywności membran [[65](#)]; oraz modyfikacja membran PVDF przy pomocy wypalanej krzemionki [[66](#)]; dodatkowo zaangażowana byłam w prace dotyczące reaktorów membranowych [[67](#)] i perwaporacji [[68](#)].

- współpraca z Wydziałem Chemii Uniwersytetu „Kyiv-Mohyla”, Kijów, Ukraina [59, 69, 70] dotycząca realizacji analizy materiałowej wytworzonych membran z zastosowaniem metod mikroskopowych i spektroskopowych do charakterystyki nowych materiałów separacyjnych.
- współpraca z Instytutem Fizyki i Chemii Teoretycznej, Uniwersytetu Technologicznego w Graz, Austria [71] dotycząca membran jonowymiennych.
- współpraca z Instytutem Nauk Chemicznych Uniwersytetu w Rennes, Francja oraz opieka nad studentem odbywającym staż na Wydziale Chemii UMK w Toruniu [72] skupiające się na charakterystyce materiałów polimerowych modyfikowanych cieczami jonowymi.
- współpraca z Wydziałem Chemii Uniwersytetu w Rouen, Francja oraz realizowany wspólny projekt Harmonia NCN [73, 74] dotycząca wytwarzania membran z cieczami jonowymi na bazie octanu propionanu-celulozy oraz charakterystyki membran jonowymiennych w procesie perwaporacji,
- opieka nad doktorantką Lydią Terki z Laboratorium Biomatematyki, Biofizyki, Biochemii i Scjentometrii, Wydział Nauk Przyrodniczych, Uniwersytetu Przyrodniczych, Bejaia, Algieria [75], która odbywała 3 staże w Grupie Membran i Technik Membranowych w Toruniu.

Poza pracami związanymi ze współpracą międzynarodową w Zespole byłam i jestem zaangażowana w różne badania, których rezultaty zostały opublikowane [42, 76-82]. Część prac związana jest również z realizacją doktoratu, w którym jestem promotorem pomocniczym.

Intensywna praca naukowa oraz szeroka i wielowymiarowa współpraca z innymi ośrodkami, zostały docenione przez władze rektorskie uczelni, Nagrodą JM Rektora UMK w Toruniu za działalność naukowo-badawczą (za lata 2015, 2016); Zespołową Nagrodą 1 stopnia JM Rektora UMK w Toruniu za działalność naukowo-badawczą za rok 2017. Innowacyjność i możliwość aplikacji badań, w które byłam zaangażowana została doceniona w konkursie Liderzy Innowacji Pomorza i Kujaw w 2017 roku za najlepszą innowację w sektorze nauki. Nagrodzone badania były również podstawą 3 zgłoszeń patentowych, w których jestem współautorem. Natomiast efektywność w pozyskiwaniu projektów została uhonorowana przez Dziekana „Nagrodą Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu za pozyskiwanie środków w ramach grantów zewnętrznych” w roku 2018.

W roku 2017 otrzymałam 2 prestiżowe wyróżnienia: 3-letnie stypendium dla wybitnych młodych naukowców z Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz zostałam laureatką projektu Start z Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej.

Praca publikacyjna jest również doceniana, stypendiami (w sumie 12) JM Rektora Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu za wysoko punktowane publikacje naukowe. Kryterium jakie musi zostać spełnione to opublikowanie artykułu w czasopiśmie o współczynniku wpływu $> 11,7$ lub posiadających 45 lub 50 pkt MNiSW.

W okresie od obrony doktoratu do chwili obecnej byłam zaangażowana w projekty naukowe, krajowe i międzynarodowe w charakterze kierownika (Inkubator Innowacyjności – MNiSW 2018,

Granty Dziekana Wydziału Chemii dla młodych naukowców oraz uczestników Studiów 2016, 2017 i 2018) i wykonawcy (NCBR – Tango).

Obecnie jestem zaangażowana w projekty naukowe w charakterze kierownika (projekt Sonata NCN) oraz wykonawcy (NCN (2) – Harmonia i Opus , NCBiR (1) – V4 Korea, NAWA (2) – współpraca z Francją i Chinami).

Moja działalność dydaktyczna koncentrowała się i koncentruje się na zagadnieniach z chemii fizycznej (laboratorium i ćwiczenia rachunkowe – w języku polskim i angielskim), membran i procesów membranowych (laboratorium i wykład - w języku polskim i angielskim), chemii koloidów (laboratorium), technologii chemicznej (laboratorium - w języku angielskim), mikrobiologii (laboratorium), chemii fizyczna materiałów (wykład w języku angielskim) oraz informatyki w chemii (laboratorium). Byłam również odpowiedzialna za opiekę nad studentami zagranicznymi, realizującymi prace badawcze w Katedrze Chemii Fizycznej i Fizykochemii Polimerów, w ramach projektów międzynarodowych oraz w ramach programu Erasmus+. Obecnie jestem promotorem pracy magisterskiej i promotorem pomocniczym doktoratu realizowane w Grupie Membran i Technik Membranowych oraz promotorem pomocniczym doktoratu realizowanego w ramach międzynarodowej sieci naukowej – Academia Copernicana. Doktorantka realizuje swoją pracę na Wydziale Sztuk Pięknych w Zakładzie Konserwacji i Restauracji Sztuki Nowoczesnej UMK w Toruniu, łącząc aspekty konserwacji sztuki i chemii. W ramach sieci naukowej część doktoratu będzie realizowana w Muzeum Narodowym w Danii pod kierunkiem drugiego promotora pomocniczego dr. Yvonne Shashoua. W roku akademickim 2017/2018 byłam opiekunem I roku kierunku chemii medycznej.

Moje doświadczenie dydaktyczne doskonale podczas zajęć ze studentami na uczelni macierzystej (prowadzone zajęcia w języku polskim i angielskim) oraz podczas staży dydaktycznych (Teaching Mobility) realizowanych w ramach programu Erasmus+ (Francja i Finlandia). Dzięki tym zadaniom zdobyłam znaczne doświadczenie w prowadzeniu i nadzorowaniu studentów, zarządzaniu badaniami laboratoryjnymi i przekazywaniu wiedzy jak również doskonaliłam umiejętności miękkie, w celu rozwinięcia tzw. sylwetki-T (T-shape) naukowca.

Poza działalnością naukową i dydaktyczną, rozwijam umiejętności organizacyjne będąc członkiem komitetów organizacyjnych konferencji naukowych - 2 edycje konferencji - International Scientific Conference on Pervaporation, Vapor Permeation, and Membrane Distillation (2017 i 2019), XIII i XIV Polska Szkoła Membranowa (2015 i 2017), Konkurs Chemiczny im. prof. Antoniego Swinarskiego). Jestem członkiem Polskiego i Europejskiego Towarzystwa Membranowego.

Od 2013 roku jestem recenzentem w wielu czasopismach naukowych (ponad 120 recenzji, 78 w roku 2018): ACS Applied Materials and Interfaces, Journal of Membrane Science, Desalination, Journal of Hazardous Materials, Journal of Heat and Mass Transfer, Environmental Science & Technology, ACS Omega, Desalination and Water Treatment, Surface & Coatings Technology, Journal of Environmental Sciences, Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, Journal of Molecular

Liquids, Korean Journal of Chemical Engineering, Polimery, Chemical Engineering Research and Design, Separation and Purification Technology, Separation Science and Technology, Journal of Food Engineering, Comptes Rendus Chimie, Journal of Membrane Science and Research, Jordan Journal of Biological Sciences, Journal of the European Ceramic Society, Surface and Coating Technology, Materials, Water, Membranes, Polymers, Molecules, Electrochimica Acta, Electronics, Fibers, Nanomaterials, Water Resources and Technology, Material Research, International Journal of Applied Ceramic Technology, Journal of the Australian Ceramic Society, International Journal of Molecular Sciences, ACS Energy & Fuels. Od 2015 jestem edytorem pomocniczym w czasopiśmie naukowym Copernican Letters.

Od początku roku 2019 jestem ekspertem naukowych Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej.

Należy wspomnieć, że chociaż wciąż jestem uważana za młodego naukowca, opublikowałam do tej pory 46 prac (36 po doktoracie) w czasopismach z badanych dziedzin m.in. ACS Applied Materials and Interfaces, Journal of Membrane Science, Desalination, Journal of Hazardous Materials. Poza publikowaniem wyników w czasopismach naukowych, prezentowane były one na konferencjach krajowych (6) i międzynarodowych (24), w postaci posterów (14) i referatów ustnych (16). Osobiście prezentowałam 5 referatów i 2 posterów. Jakość badań została również wyróżniona przez Europejskie Towarzystwo Membranowe dwiema nagrodami dla młodych naukowców sponsorując mój udział i dając możliwość prezentacji wyników na najważniejszych konferencjach w tematyce membran: International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM), San Francisco 2017, USA i Euromembrane, Walencja, Hiszpania 2018.

Dalsze perspektywy badawcze

Obecnie w zakresie moich zainteresowań znajdują się modyfikacje separacyjnych materiałów polimerowych, w szczególności ich nanoarchitektury powierzchni umożliwiającej nie tylko kontrolowanie właściwości materiałowych, ale również redukujących znacznie fouling i problem polaryzacji stężeniowej, które mają istotne znaczenie na proces separacji. Przykład takiej modyfikacji jest biomimetyką ruchu rzęskowego. Badanie te realizuję w ramach projektu Sonata, którego jestem kierownikiem. Ponadto, moje zainteresowania poszerzyłam o wytwarzanie hybrydowych nieorganiczno-organicznych materiałów modyfikowanych m.in. przez immobilizację enzymów, dedykowanych do separacji membranowej i zaawansowanej separacji enancjoselektywnej.

Dodatkowo w ramach intensywnej współpracy z grupą badawczą z Wydziału Inżynierii Chemicznej i Farmaceutycznej Niemiecko-Jordańskiego Uniwersytetu w Ammanie (Jordania) prowadzę badania nad wykorzystaniem zmodyfikowanych membran polimerowych i anodowych dysków ceramicznych w sensorach.

Literatura:

- [1] D. Chandler, Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly, *Nature*, 437 (2005) 640.
- [2] B. Radha, A. Esfandiar, F.C. Wang, A.P. Rooney, K. Gopinadhan, A. Keerthi, A. Mishchenko, A. Janardanan, P. Blake, L. Fumagalli, M. Lozada-Hidalgo, S. Garaj, S.J. Haigh, I.V. Grigorieva, H.A. Wu, A.K. Geim, Molecular transport through capillaries made with atomic-scale precision, *Nature*, 538 (2016) 222.
- [3] A. Esfandiar, B. Radha, F.C. Wang, Q. Yang, S. Hu, S. Garaj, R.R. Nair, A.K. Geim, K. Gopinadhan, Size effect in ion transport through angstrom-scale slits, *Science*, 358 (2017) 511-513.
- [4] J.J. Green, J.H. Elisseeff, Mimicking biological functionality with polymers for biomedical applications, *Nature*, 540 (2016) 386.
- [5] D.L. Gin, R.D. Noble, Designing the next generation of chemical separation membranes, *Science*, 332 (2011) 674-676.
- [6] J. Kujawa, W. Kujawski, S. Koter, A. Rozicka, S. Cerneaux, M. Persin, A. Larbot, Efficiency of grafting of Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂ powders by perfluoroalkylsilanes, *Colloids Surf., A*, 420 (2013) 64-73.
- [7] J. Kujawa, S. Cerneaux, W. Kujawski, Characterization of the surface modification process of Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂ powders by PFAS molecules, *Colloids Surf., A*, 447 (2014) 14-22.
- [8] J. Kujawa, W. Kujawski, S. Koter, K. Jarzynka, A. Rozicka, K. Bajda, S. Cerneaux, M. Persin, A. Larbot, Membrane distillation properties of TiO₂ ceramic membranes modified by perfluoroalkylsilanes, *Desalin. Water. Treat.*, 51 (2013) 1352-1361.
- [9] J. Kujawa, S. Cerneaux, S. Koter, W. Kujawski, Highly Efficient Hydrophobic Titania Ceramic Membranes for Water Desalination, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6 (2014) 14223-14230.
- [10] J. Kujawa, A. Rozicka, S. Cerneaux, W. Kujawski, The influence of surface modification on the physicochemical properties of ceramic membranes, *Colloids Surf., A*, 443 (2014) 567-575.
- [11] J. Kujawa, S. Cerneaux, W. Kujawski, Investigation of the stability of metal oxide powders and ceramic membranes grafted by perfluoroalkylsilanes, *Colloids Surf., A*, 443 (2014) 109-117.
- [12] J. Kujawa, S. Cerneaux, W. Kujawski, Removal of hazardous volatile organic compounds from water by vacuum pervaporation with hydrophobic ceramic membranes, *J. Membr. Sci.*, 474 (2015) 11-19.
- [13] J. Kujawa, S. Cerneaux, W. Kujawski, Highly hydrophobic ceramic membranes applied to the removal of volatile organic compounds in pervaporation, *Chem. Eng. J.*, 260 (2015) 43-54.
- [14] J. Kujawa, E. Guillen-Burrieza, H.A. Arafat, M. Kurzawa, A. Wolan, W. Kujawski, Raw Juice Concentration by Osmotic Membrane Distillation Process with Hydrophobic Polymeric Membranes, *Food Bioproc. Technol.*, 8 (2015) 2146-2158.
- [15] J. Kujawa, W. Kujawski, Driving force and activation energy in air-gap membrane distillation process, *Chem. Pap.*, 69 (2015) 1438-1444.
- [16] L. Feng, Y. Liu, H. Zhang, Y. Wang, X. Qiang, Superhydrophobic alumina surface with high adhesive force and long-term stability, *Colloid. Surface A*, 410 (2012) 66-71.
- [17] A. Razmjou, E. Arifin, G. Dong, J. Mansouri, V. Chen, Superhydrophobic modification of TiO₂ nanocomposite PVDF membranes for applications in membrane distillation, *J. Membr. Sci.*, 415-416 (2012) 850-863.
- [18] A. Almojjily, D.J. Johnson, S. Mandale, N. Hilal, Optimisation of the removal of oil in water emulsion by using ceramic microfiltration membrane and hybrid coagulation/sand filter-MF, *J. Water Process Eng.*, 27 (2019) 15-23.
- [19] K. Cho, Y. Jeong, K.W. Seo, S. Lee, A.L. Smith, S.G. Shin, S.K. Cho, C. Park, Effects of changes in temperature on treatment performance and energy recovery at mainstream anaerobic ceramic membrane bioreactor for food waste recycling wastewater treatment, *Bioresour. Technol.*, 256 (2018) 137-144.
- [20] M. Issaoui, L. Limousy, Low-cost ceramic membranes: Synthesis, classifications, and applications, *C. R. Chim.*, (2018).
- [21] H. Qi, Q. Li ping, C. Ren zhen, Q. Qi, Ceramic Membrane Coupling Process for Advanced Treatment of Electroplating Wastewater, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 392 (2018) 022037.
- [22] S. Emani, R. Uppaluri, M.K. Purkait, Cross flow microfiltration of oil-water emulsions using kaolin based low cost ceramic membranes, *Desalination*, 341 (2014) 61-71.
- [23] H. Wang, X. Wang, B. Meng, X. Tan, K.S. Loh, J. Sunarso, S. Liu, Perovskite-based mixed protonic-electronic conducting membranes for hydrogen separation: Recent status and advances, *J. Ind. Eng. Chem.*, 60 (2018) 297-306.
- [24] J. Winfield, I. Gajda, J. Greenman, I. Ieropoulos, A review into the use of ceramics in microbial fuel cells, *Bioresour. Technol.*, 215 (2016) 296-303.
- [25] S.R. Krajewski, W. Kujawski, M. Bukowska, C. Picard, A. Larbot, Application of fluoroalkylsilanes (FAS) grafted ceramic membranes in membrane distillation process of NaCl solutions, *J. Membr. Sci.*, 281 (2006) 253-259.

- [26] S.R. Krajewski, W. Kujawski, F. Dijoux, C. Picard, A. Larbot, Grafting of ZrO₂ powder and ZrO₂ membrane by fluoroalkylsilanes, *Colloid. Surface A*, 243 (2004) 43-47.
- [27] J. Kujawa, S. Cerneaux, W. Kujawski, M. Bryjak, J. Kujawski, How to Functionalize Ceramics by Perfluoroalkylsilanes for Membrane Separation Process? Properties and Application of Hydrophobized Ceramic Membranes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8 (2016) 7564-7577.
- [28] A.A. Vasiliev, A.V. Pislakov, A.V. Sokolov, O.V. Polovko, N.N. Samotaev, W. Kujawski, A. Rozicka, V. Guarnieri, L. Lorencelli, Gas Sensor System for the Determination of Methane in Water, *Procedia Eng.*, 87 (2014) 1445-1448.
- [29] M.C. Allenby, A. Tahlawi, J.C.F. Morais, K. Li, N. Panoskaltsis, A. Mantalaris, Ceramic Hollow Fibre Constructs for Continuous Perfusion and Cell Harvest from 3D Hematopoietic Organoids, *Stem Cells Internat.*, 2018 (2018) 14.
- [30] J.R. Miller, W.J. Koros, The Formation of Chemically Modified γ -Alumina Microporous Membranes, *Separ. Sci. Technol.*, 25 (1990) 1257-1280.
- [31] J. Randon, P. Blanc, R. Paterson, Modification of ceramic membrane surfaces using phosphoric acid and alkyl phosphonic acids and its effects on ultrafiltration of BSA protein, *J. Membr. Sci.*, 98 (1995) 119-129.
- [32] J. Randon, R. Paterson, Preliminary studies on the potential for gas separation by mesoporous ceramic oxide membranes surface modified by alkyl phosphonic acids, *J. Membr. Sci.*, 134 (1997) 219-223.
- [33] R.S. Faibish, Y. Cohen, Fouling-resistant ceramic-supported polymer membranes for ultrafiltration of oil-in-water microemulsions, *J. Membr. Sci.*, 185 (2001) 129-143.
- [34] J.-D. Jou, W. Yoshida, Y. Cohen, A novel ceramic-supported polymer membrane for pervaporation of dilute volatile organic compounds, *J. Membr. Sci.*, 162 (1999) 269-284.
- [35] W. Yoshida, Y. Cohen, Ceramic-supported polymer membranes for pervaporation of binary organic/organic mixtures, *J. Membr. Sci.*, 213 (2003) 145-157.
- [36] M. Rovira-Bru, F. Giralt, Y. Cohen, Protein Adsorption onto Zirconia Modified with Terminally Grafted Polyvinylpyrrolidone, *J. Colloid Sci.*, 235 (2001) 70-79.
- [37] D. Schondelmaier, S. Cramm, R. Klingeler, J. Morenzin, C. Zilkens, W. Eberhardt, Orientation and Self-Assembly of Hydrophobic Fluoroalkylsilanes, *Langmuir*, 18 (2002) 6242-6245.
- [38] S. Jayakumar, P.V. Ananthapadmanabhan, T.K. Thiyagarajan, K. Perumal, S.C. Mishra, G. Suresh, L.T. Su, A.I.Y. Tok, Nanosize stabilization of cubic and tetragonal phases in reactive plasma synthesized zirconia powders, *Mat. Chem. Phys.*, 140 (2013) 176-182.
- [39] E. Lippert, The Strengths of Chemical Bonds, von T. L. Cottrell. Butterworths Publications Ltd., London 1958. 2. Aufl., X, 317 S., geb.t—/32/—, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 602-602.
- [40] V.H. Dalvi, P.J. Rossky, Molecular origins of fluorocarbon hydrophobicity, *P. Natl. Acad. Sci.*, 107 (2010) 13603-13607.
- [41] J.E. Mu, Y.T. Shi, F. Yuan, J. Liu, Mechanochemical Behavior of BaNd₂Ti₄O₁₂ Powder in Ball Milling for High κ Microwave Applications, in: *Advances and Applications in Electroceramics II*, John Wiley & Sons, Inc., 2012, pp. 135-146.
- [42] J. Kujawa, E. Chrzanowska, W. Kujawski, Transport properties and fouling issues of membranes utilized for the concentration of dairy products by air-gap membrane distillation and microfiltration, (2018).
- [43] B. von Szyszkowski, Experimentelle Studien über kapillare Eigenschaften der wasserigen Lösungen von Fettsäuren, *Z. Physik. Chemie*, 64 (1908) 358-414.
- [44] H.P. Meissner, A.S. Michaels, Surface Tensions of Pure Liquids and Liquid Mixtures, *Ind. Eng. Chem.*, 41 (1949) 2782-2787.
- [45] W. Kujawski, J. Kujawa, E. Wierzbowska, S. Cerneaux, M. Bryjak, J. Kujawski, Influence of hydrophobization conditions and ceramic membranes pore size on their properties in vacuum membrane distillation of water–organic solvent mixtures, *J. Membr. Sci.*, 499 (2016) 442-451.
- [46] G.-d. Kang, Y.-m. Cao, Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – A review, *J. Membr. Sci.*, 463 (2014) 145-165.
- [47] B. Onal-Ulusoy, Effects of Plasma-Modified Polyvinylidene fluoride and Polyethersulfone Ultrafiltration (UF) Membrane Treatments on Quality of Soybean Oil, *J. Food Qual.*, 38 (2015) 285-296.
- [48] W.-Z. Lang, X. Zhang, J.-P. Shen, H.-P. Xu, Z.-L. Xu, Y.-J. Guo, The contrastive study of chemical treatment on the properties of PVDF/PFSA and PVDF/PVP ultrafiltration membranes, *Desalination*, 341 (2014) 72-82.
- [49] S. Han, W.-K. Choi, K.H. Yoon, S.-K. Koh, Surface reaction on polyvinylidene fluoride (PVDF) irradiated by low energy ion beam in reactive gas environment, *J. Appl. Polym. Sci.*, 72 (1999) 41-47.
- [50] R. Khayrullina, C. Tizaoui, P. Williams, C. Spacie, Application of Ozone-Assisted Membrane Cleaning for Natural Organic Matter Fouled Membranes, *Ozone: Sci. Eng.*, 39 (2017) 310-318.
- [51] G.J. Ross, J.F. Watts, M.P. Hill, P. Morrissey, Surface modification of poly(vinylidene fluoride) by alkaline treatment I. The degradation mechanism, *Polymer*, 41 (2000) 1685-1696.
- [52] G.J. Ross, J.F. Watts, M.P. Hill, P. Morrissey, Surface modification of poly(vinylidene fluoride) by alkaline treatment Part 2. Process modification by the use of phase transfer catalysts, *Polymer*, 42 (2001) 403-413.

- [53] S. Al-Gharabli, M.O. Mavukkandy, J. Kujawa, S.P. Nunes, H.A. Arafat, Activation of PVDF membranes through facile hydroxylation of the polymeric dope, *J. Mater. Res.*, 32 (2017) 4219-4231.
- [54] I. Coin, M. Beyermann, M. Bienert, Monitoring solid phase peptide synthesis, *Nat. Protoc.*, (2007).
- [55] E.C. Mapunda, B.B. Mamba, T.A.M. Msagati, Carbon nanotube embedded PVDF membranes: Effect of solvent composition on the structural morphology for membrane distillation, 100 (2017) 135-142.
- [56] E. Fontananova, V. Grosso, S.A. Aljlil, M.A. Bahattab, D. Vuono, F.P. Nicoletta, E. Curcio, E. Drioli, G. Di Profio, Effect of functional groups on the properties of multiwalled carbon nanotubes/polyvinylidene fluoride composite membranes, *J. Membr. Sci.*, 541 (2017) 198-204.
- [57] C.M. Hansen, Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Edition, (2007) 1-544.
- [58] J. Gu, P. Xiao, J. Chen, J. Zhang, Y. Huang, T. Chen, Janus Polymer/Carbon Nanotube Hybrid Membranes for Oil/Water Separation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6 (2014) 16204-16209.
- [59] V. Konovalova, I. Kolesnyk, A. Burban, W. Kujawski, K. Knozowska, J. Kujawa, Improvement of separation and transport performance of ultrafiltration membranes by magnetically active nanolayer, 569 (2019) 67-77.
- [60] J. Kujawa, J. Kujawski, W. Kujawski, The correlation between hydrophobicity and tribology of modified surfaces, in: K. Konieczny (Ed.) *Membranes and Membrane Processes in Environmental Protection - Monographs of the Environmental Engineering Committee*, Polish Academy of Sciences, Gliwice, Poland, 2014, pp. 321-331.
- [61] J. Kujawa, J. Kujawski, W. Kujawski, Partially hydrophobized ceramic membranes, in: K. Konieczny (Ed.) *Membranes and Membrane Processes in Environmental Protection - Monographs of the Environmental Engineering Committee*, Polish Academy of Sciences, Gliwice, Poland, 2014, pp. 311-320.
- [62] J. Kujawa, W. Kujawski, A. Rozicka, The impact of surface grafting with PFAS compounds on the surface properties of ceramic membranes, in: K. Konieczny (Ed.) *Membranes and Membrane Processes in Environmental Protection - Monographs of the Environmental Engineering Committee*, Polish Academy of Sciences, Gliwice, Poland, 2012, pp. 119-129.
- [63] T.A. Agbaje, S. Al-Gharabli, M.O. Mavukkandy, J. Kujawa, H.A. Arafat, PVDF/magnetite blend membranes for enhanced flux and salt rejection in membrane distillation, *Desalination*, 436 (2018) 69--80.
- [64] S. Chakraborty, S. Loutatidou, G. Palmisano, J. Kujawa, M.O. Mavukkandy, S. Al-Gharabli, E. Curcio, H.A. Arafat, Photocatalytic hollow fiber membranes for the degradation of pharmaceutical compounds in wastewater, *J. Env. Chem. Eng.*, 5 (2017) 5014-5024.
- [65] C.N.B. Elizalde, S. Al-Gharabli, J. Kujawa, M. Mavukkandy, S.W. Hasan, H.A. Arafat, Fabrication of blend polyvinylidene fluoride/chitosan membranes for enhanced flux and fouling resistance, *Sep. Purif. Technol.*, 190 (2018) 68-76.
- [66] M.O. Mavukkandy, M.R. Bilad, J. Kujawa, S. Al-Gharabli, H.A. Arafat, On the effect of fumed silica particles on the structure, properties and application of PVDF membranes, *Sep. Purif. Technol.*, 187 (2017) 365-373.
- [67] A. Giwa, A. Dindi, J. Kujawa, Membrane bioreactors and electrochemical processes for treatment of wastewaters containing heavy metal ions, organics, micropollutants and dyes: Recent developments, *J. Hazard. Mater.*, 370 (2019) 172-195.
- [68] M.T. Ashraf, J.E. Schmidt, J. Kujawa, W. Kujawski, H.A. Arafat, One-dimensional modeling of pervaporation systems using a semi-empirical flux model, *Sep. Purif. Technol.*, 174 (2017) 502-512.
- [69] I. Kolesnyk, V. Konovalova, K. Kharchenko, A. Burban, K. Knozowska, W. Kujawski, J. Kujawa, Improved antifouling properties of polyethersulfone membranes modified with α -amylase entrapped in Tetronic® micelles, *J. Membr. Sci.*, 570-571 (2019) 436-444.
- [70] V. Konovalova, K. Guzikevich, A. Burban, W. Kujawski, K. Jarzynka, J. Kujawa, Enhanced starch hydrolysis using β -amylase immobilized on cellulose ultrafiltration affinity membrane, *Carbohydr. Polym.*, 152 (2016) 710-717.
- [71] L. Karpenko-Jereb, E. Rynkowska, W. Kujawski, S. Lunghammer, J. Kujawa, S. Marais, K. Fatyeyeva, C. Chappey, A.-M. Kelterer, Ab initio study of cationic polymeric membranes in water and methanol, *Ionics*, 22 (2016) 357-367.
- [72] E. Rynkowska, K. Dzieszkowski, A. Lancien, K. Fatyeyeva, A. Szymczyk, J. Kujawa, S. Koter, S. Marais, A. Wolan, W. Kujawski, Physicochemical properties and pervaporation performance of dense membranes based on cellulose acetate propionate (CAP) and containing polymerizable ionic liquid (PIL), *J. Membr. Sci.*, 544 (2017) 243-251.
- [73] E. Rynkowska, K. Fatyeyeva, J. Kujawa, K. Dzieszkowski, A. Wolan, W. Kujawski, The effect of reactive ionic liquid or plasticizer incorporation on the physicochemical and transport properties of cellulose acetate propionate-based membranes, *Polymers*, 10 (2018).
- [74] E. Rynkowska, J. Kujawa, C. Chappey, K. Fatyeyeva, L. Karpenko-Jereb, A.-M. Kelterer, S. Marais, W. Kujawski, Effect of the polar-nonpolar liquid mixtures on pervaporative behavior of perfluorinated sulfonic membranes in lithium form, *J. Membr. Sci.*, 518 (2016) 313-327.
- [75] L. Terki, W. Kujawski, J. Kujawa, M. Kurzawa, A. Filipiak-Szok, E. Chrzanowska, S. Khaled, K. Madani, Implementation of osmotic membrane distillation with various hydrophobic porous membranes for

- concentration of sugars solutions and preservation of the quality of cactus pear juice, *J. Food Eng.*, 230 (2018) 28-38.
- [76] K. Knozowska, W. Kujawski, P. Zatorska, J. Kujawa, Pervaporative efficiency of organic solvents separation employing hydrophilic and hydrophobic commercial polymeric membranes, *J. Membr. Sci.*, 564 (2018) 444-455.
- [77] E. Chrzanowska, M. Gierszewska, J. Kujawa, A. Raszkowska-Kaczor, W. Kujawski, Development and Characterization of Polyamide-Supported Chitosan Nanocomposite Membranes for Hydrophilic Pervaporation, *Polymers*, 10 (2018) 868.
- [78] J. Szczerbińska, W. Kujawski, J.M. Arsyńska, J. Kujawa, Assessment of air-gap membrane distillation with hydrophobic porous membranes utilized for damaged paintings humidification, *J. Membr. Sci.*, 538 (2017) 1-8.
- [79] K. Knozowska, A. Kujawska, J. Kujawa, W. Kujawski, M. Bryjak, E. Chrzanowska, J.K. Kujawski, Performance of commercial composite hydrophobic membranes applied for pervaporative reclamation of acetone, butanol, and ethanol from aqueous solutions: Binary mixtures, *Sep. Purif. Technol.*, 188 (2017) 512-522.
- [80] A. Kujawska, K. Knozowska, J. Kujawa, W. Kujawski, Influence of downstream pressure on pervaporation properties of PDMS and POMS based membranes, *Sep. Purif. Technol.*, 159 (2016) 68-80.
- [81] J.K. Kujawski, W.M. Kujawski, H. Sondej, K. Jarzynka, A. Kujawska, M. Bryjak, E. Rynkowska, K. Knozowska, J. Kujawa, Dewatering of 2,2,3,3-tetrafluoropropan-1-ol by hydrophilic pervaporation with poly(vinyl alcohol) based Pervap™ membranes, *Sep. Purif. Technol.*, 174 (2017) 520-528.
- [82] A. Siekierka, J. Kujawa, W. Kujawski, M. Bryjak, Lithium dedicated adsorbent for the preparation of electrodes useful in the ion pumping method, *Sep. Purif. Technol.*, 194 (2018) 231-238.

Joanna Kujawa