

AUTOREFERAT

dr inż. Justyna Krzak

WIELOKIERUNKOWA FUNKCJONALIZACJA POWIERZCHNI POWŁOKAMI TLENKOWYMI W PROCESIE ZOL-ŻEL

Politechnika Wrocławska
Wydział Mechaniczny
Katedra Mechaniki, Inżynierii Materiałowej i Biomedycznej

Spis treści

1. Imię i Nazwisko	2
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe.....	2
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu	2
4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20. lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.)	3
4.1. Cykl dziewięciu jednotematycznych publikacji naukowych pod wspólnym tytułem:	3
<i>Wielokierunkowa funkcjonalizacja powierzchni powłokami tlenkowymi w procesie zol-żel</i>	<i>3</i>
4.2. Indywidualny wkład autorki w powstanie poszczególnych pozycji z Cyklu	4
4.3. Omówienie celu naukowego prac i osiągniętych wyników	5
Wstęp	5
Technologia zol-żel a funkcjonalizacja powierzchni	8
Zalety warstw zol-żelowych.....	9
Zróżnicowane zastosowania aktywnych powłok otrzymywanych w procesie zol-żel.....	12
- warstwy wierzchnie	12
- interwarstwy	17
Zol-żelowe, funkcjonalizowane powłoki tlenkowe dla przemysłu aparaturowego	19
Podsumowanie	22
5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej, w szczególności zagranicznej	23
6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.....	25
6.1. Osiągnięcia dydaktyczne.....	25
6.2. Osiągnięcia organizacyjne	26
7. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej.....	26
7.1. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych.....	26
Materiały antykorozyjne	26
Materiały aerożelowe	27
Proszki zol-żelowe	28
Materiały dla elastycznej fotoniki	29
7.2. Nagrody i wyróżnienia	30
7.3. Funkcje i stanowiska.....	30
7.4. Doświadczenie Zawodowe.....	31

1. IMIĘ I NAZWISKO

Justyna Krzak

2. POSIADANE DYPLOMY, STOPNIE NAUKOWE

02.07.2004 r., mgr inż., Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, kierunek Biotechnologia, specjalność Chemia Bionieorganiczna

13.10.2005 r., mgr inż., Politechnika Wrocławska, Wydział Mechaniczny, kierunek Mechanika i Budowa Maszyn, specjalność Inżynieria Materiałów Konstrukcyjnych

01.07.2010 r., doktor Nauk Technicznych w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, tytuł rozprawy: *Biologicznie aktywne powłoki na podłożach metalicznych uzyskiwane metodą zol-żel*

01.10.2021 r. - 30.06.2022 r. studia podyplomowe pn. 'Zarządzanie własnością intelektualną w biznesie', Wydział Zarządzania, Politechnika Wrocławska

3. INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU

10.01.2005-30.09.2005	referent - koordynator ds. Unii Europejskiej w Centrum Doskonałości Materiałów Zol-Żelowych i Nanotechnologii, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wrocławska
01.10.2010-30.09.2011	asystent, Instytut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wrocławska
01.10.2011-02.01.2014	adiunkt, Instytut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej*, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wrocławska
03.01.2014-31.12.2019	adiunkt, Katedra Mechaniki i Inżynierii Materiałowej*, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wrocławska
01.01.2020-	adiunkt, Katedra Mechaniki, Inżynierii Materiałowej i Biomedycznej*, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wrocławska

**od 2011r. miejsce pracy nie zmieniło się, zmieniła się struktura organizacyjna Uczelni, w wyniku czego Katedra Mechaniki, Inżynierii Materiałowej i Biomedycznej powstała z Katedry Mechaniki i Inżynierii Materiałowej (reorganizacja struktur na Wydziale Mechanicznym Politechniki Wrocławskiej), natomiast Katedra Mechaniki i Inżynierii Materiałowej powstała z Instytutu Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej.*

4. OMÓWIENIE OSIĄGNIĘĆ, O KTÓRYCH MOWA W ART. 219 UST. 1 PKT. 2 USTAWY Z DNIA 20. LIPCA 2018 R. PRAWO O SZKOLNICTWIE WYŻSZYM I NAUCE (Dz. U. z 2021 R. POZ. 478 z PÓŹN. ZM.)

4.1. CYKL DZIEWIĘCIU JEDNOTEMATYCZNYCH PUBLIKACJI NAUKOWYCH POD WSPÓLNYM TYTUŁEM:

WIELOKIERUNKOWA FUNKCJONALIZACJA POWIERZCHNI POWŁOKAMI TLENKOWYMI W PROCESIE ZOL-ŻEL

- H1. Krzysztof Marycz, Jakub Grzesiak, Anna Donesz-Sikorska, **Justyna Krzak-Roś** *Application of bone marrow and adipose-derived mesenchymal stem cells for testing the biocompatibility of metal-based biomaterials functionalized with ascorbic acid* *Biomedical Materials* 8 (6), 065004, 2013 – IF= 2,922; cyt. 50;
<https://doi.org/10.1088/1748-6041/8/6/065004>
- H2. Krzysztof Marycz, **Justyna Krzak-Roś**, Anna Donesz-Sikorska, Agnieszka Śmieszek *The morphology, proliferation rate, and population doubling time factor of adipose-derived mesenchymal stem cells cultured on to non-aqueous SiO₂, TiO₂, and hybrid sol-gel-derived oxide coatings* *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 102A, 4017–4026, 2014 – IF= 3,369; cyt. 24; <https://doi.org/10.1002/jbm.a.35072>
- H3. Krzysztof Marycz, **Justyna Krzak**, Wiktor Urbański, Celina Pezowicz *In Vitro and In Vivo Evaluation of sol-gel derived TiO₂ coatings based on a variety of precursors and synthesis conditions* *Journal of Nanomaterials* ol. 2014, Article ID 350579, 14 pages, 2014 – IF=1,644; cyt. 13; <https://doi.org/10.1155/2014/350579>
- H4. Paweł Małecki, Krzysztof Kolman, Jacek Pięłowski, Jerzy Kaleta, **Justyna Krzak** *Sol-gel method as a way of carbonyl iron powder surface modification for interaction improvement* *Journal of Solid State Chemistry* 226, 224-230, 2015 – IF=2,265; cyt. 13; <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.03.002>
- H5. Bartosz Babiarczuk, Anna Szczurek, Anna Donesz-Sikorska, Iwona Rutkowska, **Justyna Krzak** *The influence of an acid catalyst on the morphology, wettability, adhesion and chemical structure properties of TiO₂ and ZrO₂ sol-gel thin films* *Surface and Coatings Technology*, 285, 134-145, 2016 – IF=2,589; cyt. 22; <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.11.030>
- H6. Katarzyna Kornicka, Bartosz Babiarczuk, **Justyna Krzak**, Krzysztof Marycz *The effect of a sol-gel derived silica coating doped with vitamin E on oxidative stress and senescence of human adipose-derived mesenchymal stem cells (AMSCs)* *RSC Advances* 6 (35), 29524-29537, 2016 – IF=3,108; cyt. 8; <https://doi.org/10.1039/C6RA00029K>

- H7. Anna Szczurek, Michał Barcikowski, Karol Leluk, Bartosz Babiarczuk, Jerzy Kaleta, **Justyna Krzak** *Improvement of interaction in a composite structure by using a sol-gel functional coating on carbon fibers*
Materials 10 (9), 990, 2017 – IF=2,468; cyt. 14;
<https://doi.org/10.3390/ma10090990>
- H8. Anna Szczurek, Bartosz Babiarczuk, Jerzy Kubacki, Philippe Papin, Philippe Renault, Andrzej Żak, Jerzy Kaleta, **Justyna Krzak** *Sol-gel multilayered coatings for reduction of H2 permeation*
Applied Surface Science 497, 143691, 2019 – IF=6,182; cyt. 4;
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143691>
- H9. Anna Szczurek, Maciej Paszkowski, Daniel Lewandowski, Jolanta Gąsiorek, Jerzy Kaleta, **Justyna Krzak** *Organically functionalized sol-gel silica network growth*
Ceramics International 46 (9), 13198-13204, 2020 – IF=4,527; cyt. 3;
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.094>

(cykl) **Sumaryczny Impact Factor wg bazy Web of Science /WoS/: 29,074**

(cykl) **Sumarczna ilość punktów wg MEiN: 860**

(cykl) **Sumaryczna liczba cytowań bez autocytowań wg WoS: 151**

(cały dorobek) **Sumaryczny Impact Factor wg WoS: 78,598**

(cały dorobek) **Sumaryczna liczba cytowań bez autocytowań wg WoS: 483**

(cały dorobek wg WoS) **H-index: 13**

Wszystkie publikacje w cyklu indeksowane w czasopismach Inżynierii materiałowej, wg MEiN, tj. wykazu czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych (Komunikat Ministra Edukacji i Nauki z dnia 9 lutego 2021 r.)

dane bibliometryczne podano na 02.12.2022; do obliczeń wskaźników przyjęto IF czasopism z roku publikacji;

4.2. INDYWIDUALNY WKŁAD AUTORKI W POWSTANIE POSZCZEGÓLNYCH POZYCJI Z CYKLU

Oświadczenia wskazujące na merytoryczny wkład autorki wniosku w powstanie każdej pozycji Cyklu przedstawiono w Załączniku 3a do Wniosku.

4.3. OMÓWIENIE CELU NAUKOWEGO PRAC I OSIĄGNIĘTYCH WYNIKÓW

Wielokierunkowa funkcjonalizacja powierzchni aktywnymi powłokami tlenkowymi w procesie zol-żel

W poniższym opisie publikacje wchodzące w skład monotematycznego cyklu habilitacyjnego oznaczono symbolami H1 – H9. Pozostałe cytowane publikacje numerowano (liczby arabskie, indeksy górne) według kolejności ich występowania w tekście, przy czym publikacje współautorstwa autorki nie wchodzące w cykl habilitacyjny oznaczono symbolem JK przy numerze odnośnika.

WSTĘP

Dobrze znana jest adaptacja materiału do otoczenia w wyniku modyfikacji jego warstwy wierzchniej. Szukając takich dostosowań, podstawowe funkcje odnaleziono w przyrodzie. Znajdujemy tam przykłady takie jak kora drzew zapewniająca ochronę mechaniczną, chemiczną i termiczną; odpowiednia budowa warstwy wierzchniej łodyg i liści (przetchniki, aparaty szparkowe) zapewniająca wymagany poziom fotosyntezy, a co za tym idzie prawidłowe odżywianie; warstwa wosku, działająca jako powłoka ochronna przed utratą wody i nadmierną wymianą gazową; lub inne przykłady powłok ochronnych niezbędnych do życia - ściana komórkowa, skóra, pancerz itp.. Bardziej wyrafinowanym przykładem może być bariera krew-mózg (BBB - *Blood Brain Barrier*) utworzona przez komórki śródbłonna mózgu, które działają jako warstwa pośrednia (interwarstwa/membrana) między krwią z krwiobiegu a płynem pozakomórkowym mózgu w ośrodkowym układzie nerwowym. Taka warstwa pośrednia (interwarstwa/membrana) jest wysoce selektywną barierą umożliwiającą bierną dyfuzję np. wody lub gazów oraz selektywny transport wybranych cząsteczek np. glukozy czy aminokwasów. Z drugiej strony warstwa pośrednia zapobiega przedostawaniu się substancji lipofilowych, które mogą działać jako potencjalne neurotoksyny. Prostszy przykładem interwarstwy jest warstwa kleju, która łączy dwa elementy z zadaną wytrzymałością, ale bez wpływu na właściwości obu materiałów. Co więcej, niektóre materiały mają zdolność samodzielnego dostosowania właściwości warstwy wierzchniej w zależności od środowiska pracy, np. metale, przy dostępie tlenu, naturalnie pokrywają się warstwą tlenku danego metalu, która w większości przypadków działa jako bariera degradacyjna, a często ma dodatkowe funkcje jak np. TiO_2 podnosi zgodność biologiczną [^{1JK}]. W przypadku żelaza (podstawowego składnika najpowszechniej używanego materiału konstrukcyjnego jakim jest stal) tlenki nie tworzą praktycznie żadnej bariery chroniącej przed dalszym utlenianiem. Powoduje to straty wynikające z procesów korozyjnych, na poziomie 3-4% światowego produktu krajowego brutto [^{2JK}] (dane za rok 2016 r. wg National Association of Corrosion Engineers /NACE/).

Przykłady naturalnych barier ochronnych stały się inspiracją do poszukiwania syntetycznych, cienkich warstw ochronnych pozwalających na dopasowanie materiału do warunków środowiska pracy, bez konieczności zmiany struktury i właściwości materiału podłoża. Autorka, w opracowaniach z 2016r. i 2020r. [^{3JK, 4JK}] przedstawia możliwości i trudności jakie

wynikają z modyfikacji warstwy wierzchniej różnych materiałów konstrukcyjnych, w szczególności opracowania dotyczą wytwarzania warstw w procesie zol-żel.

W laboratoriach badawczo-rozwojowych stosuje się różne metody modyfikacji warstwy wierzchniej materiału. Do często stosowanych i dobrze znanych metod zmiany właściwości warstwy wierzchniej należą m.in. chemiczne lub fizyczne osadzanie z fazy gazowej (Chemical Vapour Deposition /CVD/, Physical Vapour Deposition /PVD/ i ich modyfikacje), osadzanie elektrochemiczne, pulsacyjne osadzanie laserowe, rozpylanie magnetronowe, samoosadzanie, metoda LbL (layer-by-layer), a także proces zol-żel – metoda zol-żel wytwarzania hydrolizatów stowarzyszona z odpowiednią techniką ich nanoszenia (zanurzeniowa, natryskowa i in.). Technologia zol-żel, dzięki temu iż jest metodą wytwarzania materiału, pozwala na dostosowanie do określonej funkcjonalności powierzchni, składu chemicznego warstw na poziomie cząsteczkowym, co umożliwia zmianę wielu właściwości powierzchni lub nadanie jej zupełnie nowych cech [3JK, 4JK].

Metoda zol-żel ma szczególne znaczenie, ponieważ pozwala bezpośrednio otrzymać materiały wieloskładnikowe, w różnych formach, tj. monolity, powłoki [4JK], proszki lub włókna [2JK], aerożele [5JK], bez konieczności wytwarzania półproduktów czy też stosowania kosztownych technologii przetwarzania. Niska temperatura procesu wytwarzania pozwala rozszerzyć paletę otrzymywanych materiałów. Różnorodność materiałów, jakie można uzyskać, sprawiła, że technologia zol-żel jest ważną metodą syntezy stosowaną w wielu dziedzinach/obszarach badań, w tym w optyce, elektronice, ochronie przed korozją czy biomateriałach, ale też w wielu gałęziach gospodarki, przez takie firmy jak [3M Company](#), [Aspen Aerogels Inc.](#), [Cabot Corp.](#), [Chemat Technology Inc.](#), [Compagnie De Saint-Gobain SA](#), [Gaema Tech Co. Ltd.](#), [Sol-Gel, Dow](#). Szacuje się, iż światowy rynek powłok zol-żelowych osiągnie wartość 4,8 miliarda USD w 2027 roku [6].

Aspektem przemawiającym za stosowaniem tej metody jest również aspekt środowiskowy. Podczas wytwarzania materiałów tlenkowych nie powstają produkty toksyczne, a uboczne produkty prowadzonych reakcji są małowielkościowymi związkami chemicznymi i powstają w niewielkich ilościach. Poza tym, w przypadku powłok czy aerożeli, przygotowanie końcowej formy materiału odbywa się bez wytwarzania stałych odpadów, tzn. cała wytworzona ciekła forma materiału jest zużywana.

Zmiana właściwości warstwy wierzchniej podłoża poprzez pokrycie powłoką ma pewne ograniczenia. W przypadku technologii powszechnie stosowanych w przemyśle, są to m.in. temperatura procesu, kształt powlekanego podłoża czy grubość powłok. W przypadku kiedy zestawimy ze sobą niską temperaturę procesu depozycji, skomplikowaną geometrię podłoża i powłokę o grubości < 1 μm, okazuje się, że proponowanych technologii wytwarzania jest niewiele, a rozwiązania są drogie, dość skomplikowane oraz często generujące nieprzyjemne środowisku odpady. W tak trudnych warunkach dobrze sprawdza się metoda zol-żel, która daje możliwość pracy ze skomplikowanymi kształtami i pozwala na uzyskanie materiału stałego w temperaturze pokojowej, co umożliwia zastosowanie powłok dla cząstek o małych rozmiarach lub skomplikowanej geometrii, struktur temperaturowo wrażliwych, nawet na

żywe komórki [7, 8, 9]. Zastosowanie procesów zol-żel, które są najczęściej wykorzystywane do produkcji tlenków, spełnia zarówno wymagania dotyczące zaawansowanych technologii, jak i rosnące zapotrzebowanie na nowoczesne materiały oraz wysokie wymagania dotyczące norm środowiskowych obowiązujących w Unii Europejskiej /UE/ [10, 11, 12]. Tlenki metali i krzemu o ogólnym wzorze Me_xO_y znajdują bardzo szerokie zastosowanie głównie ze względu na swoje różnorodne właściwości, które zależą m.in. od struktury sieci, wielkości cząstek czy porowatości względnej lub bezwzględnej struktury tlenkowej. Materiały te mają ustalone wiązania krzem-tlen czy metal-tlen, budujące strukturę tlenków, która niewątpliwie wpływa na właściwości termiczne, optyczne, magnetyczne, elektryczne, biologiczne i inne.

W niniejszym autoreferacie autorka przedstawiła wkład własnych prac badawczych w rozwój szerokiego spectrum możliwości aplikacyjnych metody zol-żel. Wskazała na autorskie osiągnięcia w obszarze syntezy powłok wielowarstwowych, do funkcjonalizacji powierzchni materiałów konstrukcyjnych w celu nadania im oczekiwanych właściwości. Ponadto przybliżyła, prowadzone w ramach własnych badań naukowych, możliwości funkcjonalizacji samych zol-żelowych sieci tlenkowych w zależności od oczekiwanych właściwości użytkowych.

W pierwszej części (*rozdział: Technologia zol-żel a funkcjonalizacja powierzchni oraz Przewaga warstw zol-żelowych*) uwagę skoncentrowano na uwidocznieniu wpływu parametrów wytwarzania SiO_2 , temperatury stabilizacji oraz struktury na nowe funkcjonalności powierzchni uzyskane w wyniku modyfikacji przeprowadzonej metodą zol-żel. Następnie (*rozdział: Zróżnicowane zastosowanie aktywnych powłok otrzymywanych metodą zol-żel*) przedstawiono dwie grupy cienkich warstw zol-żelowych, tj. warstwy wierzchnie oraz warstwy pośrednie (interwarstwy), w kontekście aktywacji powierzchni, na które są nanoszone oraz wzmocnienia właściwości końcowej powłoki. Natomiast w końcowej części opracowania (*rozdział: Zol-żelowe, funkcjonalizowane powłoki tlenkowe dla przemysłu aparaturowego*) przedstawiono przykład zastosowania autorskiej, wielowarstwowej powłoki zol-żelowej na wielkoformatowej powierzchni technologicznej stosowanej w przemyśle aparaturowym. Obecnie zaproponowane rozwiązanie osiągnęło poziom gotowości technologicznej, TRL=7 [13] i nieustannie jest rozwijane.

Poniżej autorka systematyzuje nomenklaturę nazewnictwa w obszarze warstw różnego rodzaju, na potrzeby niniejszego opracowania, przy czym zaproponowana systematyka zgodna jest z danymi literaturowymi:

'warstwa' – najbardziej podstawowy 'komponent' w niniejszym opracowaniu; reprezentuje materiał, naniesiony jednokrotnie, który (1) w określony sposób zmienia właściwości samego podłoża lub (2) wchodzi w skład bardziej złożonego układu, nadając temu układowi określone właściwości; warstwa pracuje w układzie podłoże – warstwa lub warstwa – warstwa lub warstwa – środowisko pracy, tutaj powietrze lub ciecz,

'powłoka' w niniejszym opracowaniu reprezentuje finalny materiał wielowarstwowy, który w określony sposób zmienia właściwości podłoża, może składać się z wielu warstw. Poszczególne warstwy wchodzące w skład powłoki mogą mieć różne właściwości, w wyniku

czego otrzymuje się powłokę wielowarstwową-multifunkcjonalną; powłoka pracuje w układzie podłoże – środowisko pracy tutaj powietrze lub ciecz,

‘interwarstwa’ w niniejszym opracowaniu reprezentuje warstwę lub powłokę pośrednią tzn. pracującą w układzie komponent 1 – komponent 2, przy czym oba komponenty są ciałami stałymi. Interwarstwa zapewnia efektywną współpracę dwóch komponentów, a w szczególnym przypadku – materiału kompozytowego – pracuje w układzie osnowa (komponent 1) – wzmocnienie (komponent 2).

TECHNOLOGIA ZOL-ŻEL A FUNKCJONALIZACJA POWIERZCHNI

Cienkie warstwy oraz wielowarstwowe powłoki są prawdopodobnie najważniejszymi produktami metody zol-żel. Zol-żelowe powłoki na podłożach ceramicznych (w tym szklanych), metalicznych, czy polimerowych modyfikują właściwości warstwy wierzchniej podłoża bez wpływu na ich pożądane, globalne własności użytkowe. Funkcjonalizacja powierzchni metodą zol-żel pozwala więc na różnokierunkowe poszerzanie możliwości stosowania znanych materiałów konstrukcyjnych, w wyniku czego stabilny, dobrze poznany materiał zyskuje nowe cechy użytkowe.

Zasadniczo, reakcje zachodzące podczas procesów otrzymywania zolu i żelu są stosunkowo proste, jednak zmienność jednego lub kilku parametrów eksperymentalnych może radykalnie wpłynąć na mikrostrukturę powstałego kserożelu, a co za tym idzie na właściwości docelowe. Autorka w opracowaniach [H3,H5,H9] prezentuje wpływ parametrów wytwarzania na mikrostrukturę i/lub właściwości otrzymywanych powłok końcowych. Wśród nieorganicznych produktów procesu żelowania (solution-gelation = „sol-gel”) krzemionka (SiO_2) jest szczególnie godna uwagi, ponieważ może tworzyć niezwykle szeroki wachlarz mikrostruktur [14, 15].

W wyniku funkcjonalizacji powierzchni, w procesie zol-żel, autorka prezentuje możliwości ograniczania przenikalności gazów. Szczególnie ciekawe jest blokowanie gazów o najmniejszych molekułach jak H_2 czy CO_2 [H8, 16JK]. Okazuje się również, że odpowiednio skonstruowane warstwy zol-żelowe mogą mieć interesujące własności optyczne — naniesione na podłoże szklane mogą służyć jako filtry optyczne, w wyniku czego możemy odfiltrować określony zakres fali przechodzącej, np. UV [17JK] bez zmiany innych własności użytkowych samego podłoża. Taką aktywność powłok zol-żelowych autorka przedstawiła w opracowaniu [17JK]. Jeszcze inny obszar stosowania barierowych warstw zol-żelowych, rozwijany przez autorkę oraz jej Zespół, to powłoki antykorozyjne [38, 18 JK]. Ten obszar został szerzej przedstawiony w rozdziale 7. w części: *Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych.*

Innym aspektem zol-żelowej funkcjonalizacji jest nadanie powierzchni cech bioaktywnych. Metoda zol-żel jest przyjazną środowisku metodą wytwarzania nowych, zaawansowanych materiałów, a wytwarzane przez autorkę i jej Zespół powłoki, prezentowane w niniejszym opracowaniu, są przyjazne organizmom żywym, w szczególności biozgodne [H2] lub nawet

bioaktywne [H1,H2,H3,H6,^{1,19JK}]. Niska temperatura procesu pozwala na stosowanie biologicznie aktywnych, temperaturowo-wrażliwych domieszek [H1,H5^{19JK,20JK}], co dodatkowo wzmacnia funkcjonalność modyfikowanych powierzchni, np. w obszarze dostarczania leków.

Metoda zol-żel umożliwia nanoszenie warstw z fazy ciekłej, a to pozwala na pokrywanie dowolnych kształtów i obszarów [^{4JK}], co ma szczególne znaczenie w przypadku obiektów o rozmiarach małych lub nietypowych geometriach. Takimi obiektami są m.in. cząstki lub włókna stanowiące wzmocnienie materiałów kompozytowych. Powłoki na włóknach w materiałach kompozytowych stanowią interwarstwy, których zadaniem jest poprawienie spójności i wzmocnienie oddziaływań pomiędzy właściwymi składnikami w materiałach kompozytowych [H4,H7].

U podstaw możliwości różnorodnych zastosowań warstw wytwarzanych metodą zol-żel leżą parametry ich syntezy, w szczególności rodzaje prekursorów, rozpuszczalników, katalizatorów, ich wzajemne stosunki molowe lub objętościowe, a także czasy przeznaczone na poszczególne etapy wytwarzania [^{3JK}]. Badania wpływu parametrów wytwarzania metodą zol-żel warstw tlenkowych, na rozwój struktury sieci [H9], a co za tym idzie na właściwości fizykochemiczne, tutaj morfologię, zwilżalność, adhezję i in. [H5], pozwalają autorce na konsekwentny dobór warunków syntezy do oczekiwanych właściwości użytkowych nowo otrzymywanych materiałów.

Ten ważny obszar rozważań nad powłokami zol-żelowymi stabilizowanymi niskotemperaturowo przedstawiono w kolejnym rozdziale.

ZALETY WARSTW ZOL-ŻELOWYCH

Struktura powłok zol-żelowych, często rozpatrywana w kontekście ich zastosowań, wynika z przyjętych parametrów i warunków prowadzonego procesu, które określają fizykochemiczne i morfologiczne jej właściwości. W zależności od zastosowanych warunków wytwarzania, powłoki mogą przyjmować strukturę amorficzną lub krystaliczną, przy czym ta druga uzyskiwana jest głównie w wyniku obróbki cieplnej. Znane są w literaturze przykłady bardziej złożonej procedury wytwarzania materiałów zol-żelowych o strukturze krystalicznej bez stosowania wysokich temperatur [^{21,22,23}], stanowią one jednak wyjątki w badaniach stosowanych. W aplikacjach materiałów zol-żelowych omawianych w niniejszym opracowaniu, w większości przypadków przyjęto łagodne warunki stabilizacji termicznej/suszenia /wygrzewania (temp. do 200°C).

Od kiedy Ebelmen [^{24,25}] i Graham [²⁶] pracowali nad syntezą żeli krzemionkowych, przewagą metody zol-żel było wytwarzanie, głównie na bazie ortokrzemianu tetraetylu (TEOS), sieci o umiarkowanej reaktywności i możliwości kontroli jej parametrów dzięki prostym zmianom parametrów syntezy takich jak pH, temperatura czy ew. domieszki. Ponadto, łatwość domieszkowania, inertność matrycy tlenkowej w stosunku do domieszki czy szerokie spektrum domieszek wynikają z prowadzenia reakcji w fazie ciekłej w warunkach standardowych (temp. pokojowa, ciśnienie atmosferyczne). Istnieją odstępstwa, jednak zole

na materiały wytwarzane i badane przez autorkę, a prezentowane w niniejszym opracowaniu, otrzymywane były w warunkach normalnych (temp. pokojowa, ciśnienie atmosferyczne). Łagodne warunki prowadzenia syntezy metodą zol-żel, umożliwiły autorce, domieszkowanie sieci tlenkowych związkami/substancjami temperaturowo wrażliwymi, np. farmakologicznie czynnymi [H1,H6]. Ponadto otrzymuje się produkty, w tym warstwy czy powłoki o różnych rozmiarach, kształtach, formatach, a docelowo też zastosowaniach, co było przedmiotem rozważań autorki w Rozdziale 5. książki pt. *Handbook of Nanomaterials for Manufacturing Applications*, Wyd. Elsevier, 2020 [4JK]. W opracowaniu wskazano na zalety i problemy w wytwarzaniu powłok w procesie zol-żel. Przewagą warstw otrzymywanych w procesie zol-żel jest również fakt, iż mogą mieć one strukturę organiczno-nieorganicznych hybryd w różnych kombinacjach, co znacznie ułatwia projektowanie nowych materiałów inżynierskich o zróżnicowanych właściwościach do szerokiego zakresu zastosowań. Wszystkie te możliwości znacznie poszerzają zakres aplikacji nowo otrzymywanych materiałów.

Pomimo wielu osiągnięć w badaniach laboratoryjnych nad metodą zol-żel, przez ponad 100 lat nie była ona przedmiotem zainteresowania przemysłu, ze względu na złożoność i czasochłonność procesu. Aby uzyskać stan stały i zapobiec zniszczeniu struktur na skutek pęknięcia, próbki wymagały co najmniej rocznego procesu stabilizacji czy suszenia. Kiedy w latach 70-tych XX wieku poznano i zrozumiano czynniki wpływające na proces katalizy, proces syntezy materiałów metodą zol-żel został znacznie przyspieszony, co spowodowało wzrost zainteresowania przemysłu tą metodą wytwarzania nowych materiałów. Nie zatrzymało to jednak badań nad parametrami procesu zol-żel ponieważ, w licznych pracach wielu ośrodków naukowych, w tym w badaniach własnych wykazano, iż poprzez modyfikację parametrów procesu możemy istotnie wpływać na uzyskiwane właściwości końcowe [27,28,H5,H9]. Znaczącymi parametrami są stężenie poszczególnych składników zolu [29], obecność lub rodzaj katalizatora i środków stabilizujących [H5,30], pH [31], proces stabilizacji temperaturowej [32] ale też wspomniane już czasy prowadzenia homogenizacji i starzenia zoli [H9].

Właściwy dobór parametrów syntezy hydrolizatów i sposobu ich nakładania oraz parametry stosowanych podłoży [33JK] mają istotne znaczenie dla uzyskania optymalnych właściwości wytwarzanych powłok zol-żelowych. Najbardziej niepożądanym, ale też często zgłaszanym skutkiem nieprawidłowego wytwarzania metodą zol-żel jest duży skurcz w krótkim czasie, który generuje zbyt wysokie naprężenia wewnętrzne objawiające się pękaniem materiału, które wykluczają powłokę z efektywnego wykorzystania. Utrata ciągłości struktury w dużej mierze wynika z braku kontroli nad procesem stabilizacji bez względu na zastosowaną temperaturę. Istotne są zarówno przyjęte czasy poszczególnych etapów (suszenie na powietrzu, wygrzewanie w stosunkowo niskich temperaturach tj. do 200-300°C, wygrzewanie w temp. wyższych, tj. 500-700°C lub kalcynacja) jak i gradienty temperaturowe. Etapy stabilizacji dobiera się w zależności od oczekiwanych właściwości końcowych powierzchni oraz od właściwości modyfikowanego materiału, a co za tym idzie, nie wszystkie z ww. parametrów procesu muszą być zastosowane podczas wytwarzania końcowej formy materiału. Jeśli chodzi

o wpływ samego modyfikowanego materiału podłoża, na dobór parametrów stabilizacji to, w szczególności, należy brać pod uwagę temperaturę, w której jego struktura jest stabilna lub zmiany struktury są akceptowalne dla końcowego zastosowania, rozszerzalność cieplną czy reaktywność w warunkach prowadzonego procesu stabilizacji.

O ile dobór parametrów syntezy metodą zol-żel, niemodyfikowanych materiałów krzemionkowych został szczegółowo zbadany i opisany [34,35,36], tak ich wpływ na właściwości materiałów innych niż 'czysto-nieorganiczna' krzemionka (SiO_2), jest dość skąpo prezentowany w literaturze przedmiotu. W pewnym zakresie lukę tę uzupełnia opracowanie [H5] autorki i jej współpracowników, w którym rozpatrywano wpływ rodzaju zastosowanych katalizatorów kwasowych (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4) na strukturę i właściwości otrzymanych warstw tytanianowych (TiO_2) i cyrkoniowych (ZrO_2). Ustalono, iż znacząco większy jest wpływ rodzaju katalizatora na badane właściwości dla powłok ZrO_2 w stosunku do powłok TiO_2 . W szczególności, obserwowano wpływ rodzaju katalizatora na rozwinięcie powierzchni powłok ZrO_2 oraz na stabilność powłoki w testach zarysowania, pod wpływem różnych obciążeń. Wykazano również, iż nie tylko kwasowość zastosowanego katalizatora wpływa na otrzymywane właściwości, ale również charakter – kwas tlenowy lub beztlenowy. Podobne badania prowadził Houmard ze współpracownikami [37] dla warstw SiO_2 .

Innym uzupełnieniem danych literaturowych jest analiza wpływu czasu starzenia zoli na bazie organokrzemianów na wzrost sieci tlenkowych, które prezentuje autorka w opracowaniu [H9]. Mechanizm wzrostu sieci ma bezpośredni wpływ na powstającą strukturę, a ta warunkuje właściwości końcowe materiału. Wzrost sieci wynika bezpośrednio ze stopnia kondensacji sieci tlenkowej. Natomiast stopień kondensacji związany jest m.in. ze składem chemicznym reagentów, w szczególności prekursorów sieci tlenkowych. Te w swojej strukturze posiadają ugrupowania organiczne połączone z atomem centralnym metalu lub krzemem na dwa sposoby, tj. przez mostek tlenowy (w przypadku prekursorów SiO_2 to organokrzemiany) lub bezpośrednio (w przypadku prekursorów SiO_2 to krzemiany).

W wyniku zol-żelowej syntezy organiczno-nieorganicznych hybryd, w szczególności na bazie organokrzemianów – trwałe wprowadzenie niehydrolizujących grup organicznych do struktury sieci, umożliwia m.in. znaczne zwiększenie elastyczności struktur tlenkowych, co ma wpływ nie tylko na właściwości mechaniczne powłoki, ale też na adhezję czy sposób pęknięcia. Wykazano, iż grupy organiczne modyfikujące sieć krzemionkową wpływają na (1) prędkość wzrostu sieci oraz na (2) rodzaj struktur powstających w wyniku reakcji hydrolizy i kondensacji, ponieważ determinują dodatkowe procesy fizykochemiczne zachodzące w zolach, takie jak słabe oddziaływania wodorowe i/lub van der Waalsa oraz agregacje. Co istotne, na podstawie przeprowadzonych obserwacji można również projektować optymalne parametry zolu, w zależności od wybranej techniki nanoszenia warstw na podłoża, z uwagi na oczekiwane właściwości końcowe modyfikowanej powierzchni.

Jakościowo-ilościowa analiza składu chemicznego, zol-żelowo modyfikowanych powierzchni, wymaga technik analizujących skład na głębokości nie przekraczającej grubości warstwy/powłoki. Jeśli natomiast zastosowana technika zbiera sygnał z głębokości większej,

badamy wówczas układ warstwa/warstwa lub powłoka-podłoże. W pracy [H8], w której autorka z Zespołem analizowała wpływ ilości warstw na blokowanie CO₂, do ustalenia składu chemicznego otrzymanych warstw zastosowano m.in. techniki EDS, XPS oraz spektroskopię ramanowską. Technika EDS pozwoliła na wstępną detekcję atomów Si i Ti w próbce, przy czym otrzymany stosunek Si do Ti był zgodny ze stosunkiem Si:Ti z prekursorów użytych do syntezy, a obserwowane odchylenie od tego stosunku (na korzyść Si) wynika z głębokości penetracji promieniowania rentgenowskiego (1-3µm, sygnał z całej powłoki + sygnał z podłoża) i zbierania sygnału również od interwarstwy tj. warstwy proadhezyjnej (SiO₂). Kolejno zastosowana technika XPS, pozwala na zebranie sygnału z głębokości 1-5nm w zależności od kąta emisji fotoelektronów. Na takiej głębokości detekcji mamy do czynienia wyłącznie z materiałem powłoki, a właściwie w przypadku omawianych powłok, warstwy wierzchniej powłoki. Co więcej, zastosowane przez autorkę i współpracowników podejście w doborze technik pomiarowych pozwoliło wnioskować o orientacji niehydrolizujących grup organicznych w strukturze sieci, co ma zasadnicze znaczenie dla przedmiotowego obszaru zastosowań – funkcjonalizacji powierzchni. W szczególności, w analizowanym przypadku powłok barierowych wyniki wskazały, iż przy zastosowanych parametrach procesu wytwarzania, grupy funkcyjne skierowane były bardziej do wnętrza struktury materiału, a mniej na jego powierzchnię. Może to mieć znaczący wpływ na oddziaływania całej objętości powłoki z gazem tutaj dwutlenkiem węgla lub wodorem, w szczególności w warunkach wysokiego ciśnienia. Badania za pomocą spektroskopii ramanowskiej wykazały dodatkowo istnienie drgań charakterystycznych dla silnych oddziaływań wskazujących na występowanie chemicznego połączenia powłoki z podłożem. Co ma niewątpliwy wpływ na siłę adhezji, badaną często w teście zarysowania (*scratch test*) [H5,^{17JK},^{16,38JK,39JK}], mającą kluczowy wpływ na spójność końcowej struktury modyfikowanej powierzchni.

ZRÓŻNICOWANE ZASTOSOWANIA AKTYWNYCH POWŁOK OTRZYMYWANYCH W PROCESIE ZOL-ŻEL

Powłoki mogą zwiększać stabilność lub zmieniać właściwości fizyczne, chemiczne czy biologiczne i mechaniczne, dobrze znanych lub całkowicie nowych materiałów konstrukcyjnych.

Korzystając z możliwości jakie daje metoda zol-żel, autorka planowała i realizowała prace badawcze w zakresie syntezy oraz aplikacji warstw zol-żelowych na różne materiały podłoża [H1,H2,H3,H4,H6,H7,H8,H9]. W dalszej części opracowania przedstawiono wyniki prowadzonych modyfikacji warstwy wierzchniej różnych materiałów, w podziale na dwie grupy w zależności od miejsca aplikacji, tj. warstwy wierzchnie oraz interwarstwy (warstwy pośrednie).

- WARSTWY WIERZCHNIE

Jak już wspomniano, metoda zol-żel pozwala na modyfikację podłoży szklanych blokując transmitancję promieniowania UV, bez zmian w przejrzystości/transparentności w zakresie światła widzialnego [^{17JK}]. Naturalne promieniowanie UV jest najbardziej szkodliwe w zakresie

290 nm – 350 nm, ponieważ ma najwyższą intensywność w widmie promieniowania słonecznego [40]. Jako powłoki do ochrony materiałów wrażliwych na ten zakres promieniowania stosuje się organiczne i nieorganiczne absorbery UV. Ograniczenia w zastosowaniu absorberów organicznych wynikają z ich niskiej efektywnej żywotności z uwagi na samodegradację stosowanych matryc polimerowych oraz ich wysoką wrażliwość temperaturową. Alternatywą dla organicznych absorberów UV są materiały nieorganiczne oparte m.in. na TiO_2 , ZnO czy CeO_2 , które skutecznie pochłaniają promieniowanie UV i wykazują dobrą odporność na podwyższoną temperaturę. Absorbery nieorganiczne, takie jak ZnO i TiO_2 , są powszechnie stosowane jako filtry przeciwsłoneczne. Niestety mają one również pewne ograniczenia. Charakteryzują się wysokim współczynnikiem załamania światła, spowodowanym anizotropią fazy krystalicznej oraz stosunkowo niską przepuszczalnością w zakresie widzialnym. Autorka wraz z Zespołem Badawczym, opracowała, cienką warstwę ZnO na podłożu szklanym, metodą zol-żel [17JK]. Nowo otrzymana powłoka wykazywała filtrację zakresu UV bez utraty transparentności w zakresie widzialnym. Wykazano również wpływ ilości warstw nieorganicznego absorbera ZnO w końcowej powłoce zol-żelowej oraz wpływ temp. stabilizacji na efektywność filtracji promieniowania UV. Analiza widm UV-Vis wykazała, że 5-warstwowa powłoka ZnO blokuje szeroki zakres UV (od 260 do 370 nm) i cechuje się wysoką przepuszczalnością (95%) w zakresie widzialnym (od 370 do 900 nm). Wykazano, iż w przypadku cienkich powłok ZnO otrzymanych metodą zol-żel, skuteczność absorpcji oraz stopień przepuszczalności można kontrolować poprzez dobór parametrów wytwarzania powłoki końcowej.

Aspekt funkcjonalizacji powierzchni w celu blokowania przenikania może być rozpatrywany w innym kontekście, mianowicie przenikania/transportu gazów przez warstwy zol-żelowe na podłożach polimerowych. Autorka zainicjowała dyskusję nad zastosowaniem mezoporowatych powłok tlenkowych, otrzymywanych metodą zol-żel, do blokowania przenikalności wodoru przez materiały polimerowe i nieustannie zagadnienie rozwija. Pod opieką autorki (jako promotora pomocniczego) zrealizowano pracę doktorską pod tytułem: *Modyfikacja materiałów polimerowych z zastosowaniem powłok tlenkowych otrzymywanych metodą zol-żel w celu ograniczenia przenikalności gazów*, a w konkursie na projekty badawcze, w ramach programu Small Grant Scheme, Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, z Funduszy Norweskich uzyskano finansowanie projektu pt. *Improving the Efficiency of Hydrogen Storage Vessels through Novel Oxide Coatings*, Akronim: *HyStor* (1-sze miejsce na liście rankingowej dla doświadczonych naukowców), w którym autorka jest głównym badaczem (PI). Materiały polimerowe stosowane są m.in. do produkcji linerów w kompozytowych zbiornikach wysokociśnieniowych typu IV, przeznaczonych tak do gromadzenia jak i transportu gazów. Idąc dalej, w zbiornikach kompozytowych typu V, już bez lineru, również stosuje się polimery, do przesycania matrycy kompozytowej, jako czynnik odpowiadający za zatrzymanie gazu wewnątrz zbiornika. Tak więc, bez względu na generację, zbiorniki kompozytowe składają się z wielu warstw, z których jedną stanowi warstwa polimerowa, bezpośrednio odpowiedzialna za zatrzymanie magazynowanego gazu. Obowiązujące normy stanowią o bezpiecznych granicach nieszczelności takich zbiorników, szczególnie tych do transportu czy

magazynowania H_2 [41]. Problem przenikania wodoru przez zbiorniki magazynujące H_2 jest częściowo rozwiązany przy stosowaniu materiałów metalicznych, w szczególności stali. Jednak znane zjawisko korozji wodorowej/kruchości wodorowej odpowiedzialne za degradację takich zbiorników oraz wysoka ich masa skutecznie ograniczają ich powszechne wykorzystanie. Warto jednak zaznaczyć, iż w literaturze przedmiotu opisuje się warstwy zol-żelowe jako powłoki ochronne powierzchni stalowych przed korozją wodorową [42], są one tutaj stabilizowane wysokotemperaturowo, w wyniku czego uzyskuje się strukturę krystaliczną tych warstw. Materiały kompozytowe, które są zdecydowanie bardziej pożądane do magazynowania i transportu wodoru, są stabilne w temp. do $\sim 100^\circ C$ co skutecznie ogranicza jakąkolwiek obróbkę wysokotemperaturową warunkującą powstanie fazy krystalicznej.

Rozwijające się systemy energetyczne wykorzystujące wodór jako paliwo odnawialne wymagają jednak zaawansowanych technologicznie rozwiązań (wysokociśnieniowe zbiorniki do magazynowania i rury do przesyłu) o coraz to większej szczelności. Ta szczelność jest szczególnie istotna w przypadku magazynów H_2 , gdzie stałość ciśnienia na stosunkowo wysokim poziomie (100-300 bar) ma zapewnić efektywność użytkowania w dowolnym czasie. Innym przykładem są zbiorniki wysokociśnieniowe na wodór, typu 'stand by' - gotowe do użycia w kryzysowych sytuacjach, w przypadku których zapewnienie wysokiego ciśnienia na stałym poziomie przez długi okres czasu jest kluczowe. W ramach podjętych przez autorkę prac przeprowadzono eksperyment, który miał na celu ocenę potencjału powłok zol-żelowych w zakresie blokowania przenikalności H_2 pod ciśnieniem 700 bar przez podłoże polimerowe (HDPE) z powierzchnią zmodyfikowaną powłoką zol-żelową.

W wyniku przeprowadzonych badań wykazano jednoznacznie wpływ procesu zol-żel na zwiększenie barierowości materiałów polimerowych poprzez funkcjonalizację ich powierzchni [H8]. W szczególności, w pierwszym etapie prac ustalono wpływ ilości warstw - grubości powłoki końcowej, na przenikalność CO_2 przez próbkę (PET + wielowarstwowa powłoka zol-żelowa). Ustalono iż powłoka dwuwarstwowa składająca się z interwarstwy proadhezyjnej SiO_2 oraz jednej warstwy hybrydowej SiO_2-TiO_2 zmniejsza współczynnik przenikalności o 22%, natomiast czterowarstwowa powłoka składająca się z warstwy proadhezyjnej i trzech warstw hybrydowych SiO_2-TiO_2 o 60%. W wyniku naniesienia czterowarstwowej powłoki (SiO_2/SiO_2-TiO_2) na polietylen wysokiej gęstości (HDPE) wykazano natomiast ograniczenie przenikania H_2 o 36% w warunkach 700 barów nadciśnienia. Autorka, w ramach realizowanego projektu (akronim: HyStor) pracuje obecnie nad ustaleniem mechanizmu ograniczania przenikalności gazów o najmniejszych cząsteczkach/atomach (H_2 , CO_2 oraz He) przez amorficzne warstwy tlenkowe otrzymywane w procesie zol-żel. Badany jest m.in. wpływ składu poszczególnych warstw na barierowość końcowej powłoki. W literaturze przedmiotu brak jest danych nt. mechanizmów blokowania przenikalności gazów dla powłok zol-żelowych na podłożach polimerowych, w tym w warunkach podwyższonego ciśnienia, w szczególności powyżej 300 barów (30 MPa).

Innym przykładem ukierunkowanej funkcjonalizacji powierzchni może być zastosowanie metody zol-żel w obszarze aktywacji powierzchni biomateriałów stosowanych w medycynie

regeneracyjnej np. w ortopedii. Ten obszar aktywności autorki dobrze ilustruje seria publikacji dotycząca badania wpływu prostych [H2,H3,^{1,33, 43 JK}], hybrydowych [H2, ^{44 JK}] oraz domieszkowanych [H1,H6,^{19JK,20JK}] tlenkowych matryc/ powłok zol-żelowych na aktywność komórek macierzystych. Przy czym matryca zol-żelowa pełniła rolę (1) rusztowania dla grup chemicznych (organicznych lub wodorotlenowych) bezpośrednio oddziałujących z komórkami [H2,H3] lub (2) nośnika farmakologicznie czynnych cząsteczek [H1, H6].

Modyfikacja powierzchni biomateriałów, w kierunku poprawienia ich biogodności, a nawet nadania im cech bioaktywnych, metodą zol-żel jest zabiegiem rozwijanym od wielu lat. W roku 1991 Hench [^{45,46, 47}] opublikował pierwszą pracę nt. bioszkieł, otrzymywanych metodą zol-żel [⁴⁶]. Od tego czasu pojawiło się wiele publikacji, patentów, i wdrożeń [^{48, 49, 50, 51, 52, 53}]. Obszar aktywacji biomateriałów metodą zol-żel jest jednak wciąż rozwijany przez wiodące ośrodki na świecie. Autorka zaproponowała modyfikację, metodą zol-żel, standardowo stosowanych w implantologii powierzchni metalicznych takich jak stal 316L oraz stop tytanu Ti6Al4V w celu poprawienia odpowiednio biogodności i bioaktywności [H1,H6,^{19JK, 54 JK}]. Następnie we współpracy z biologami, lekarzami i farmaceutami wykazała pozytywny wpływ domieszkowania otrzymywanych matryc zol-żelowych m.in. na aktywność komórek macierzystych w badaniach *in vitro*, czy na aktywność procesów biologicznych w warunkach *in vivo*.

W szczególności w badaniach prowadzonych we współpracy z autorką [H2], przedstawiono wpływ struktury tlenków prostych SiO₂ i TiO₂ oraz hybrydy SiO₂-TiO₂ na morfologię, szybkość proliferacji oraz czas podwojenia populacji mezenchymalnych komórek macierzystych wyizolowanych z podskórnej tkanki tłuszczowej szczurów rasy Wistar, zgodnie z wcześniej opisanym protokołem [^{55JK}]. Na podstawie uzyskanych wyników badań autorka ustaliła, iż metoda zol-żel, zastosowana do modyfikacji badanych powierzchni, pośrednio wpłynęła na zwilżalność otrzymanych materiałów, a dobrze zbadanie zjawisko biogodności lub nawet bioaktywności powierzchni hydrofilowych nie w każdym badanym przypadku znalazło potwierdzenie. W przeprowadzonym doświadczeniu otrzymano powłoki hydrofobowe (TiO₂ oraz SiO₂-TiO₂) charakteryzujące się wyższym współczynnikiem proliferacji ADMSCs (komórki macierzyste pochodzenia tłuszczowego) niż hydrofilowa powłoka SiO₂, co wskazuje iż mezenchymalne komórki macierzyste pochodzące z tkanki tłuszczowej mogą preferować powierzchnie hydrofobowe. Należy mieć również na uwadze różny skład chemiczny analizowanych materiałów powłokowych. Uzyskane wyniki wykazały, iż reguły rządzące wpływem zwilżalności powierzchni na zachowanie się komórek, wymagają dalszych badań, zwłaszcza w eksperymentach z komórkami macierzystymi różnego pochodzenia. Ostatecznie wykazano, iż powłoka TiO₂, stymuluje ADMSCs do dużej reaktywności, w wyniku czego monowarstwa komórkowa tworzy się po 7 dniach hodowli, co może świadczyć o pozytywnym wpływie nowo otrzymanego materiału powłoki na proces osteointegracji po implantacji.

Powyższe potwierdzono w eksperymencie *in vivo*, w którym wykazano, iż powłoka TiO₂ stymulowała nabudowanie nowej tkanki kostnej w kanale szpikowym kości udowej szczura [H3]. Wówczas, w badaniach *in vitro* analizowano wpływ rodzaju prekursora sieci

tytaniumowej na morfologię komórek ADMSCs, cytotoksyczność i proliferację, a uzyskane wyniki pozwoliły wyselekcjonować najbardziej bioaktywną warstwę do badań w modelu *in vivo*. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów *in vitro* stwierdzono, iż poprzez dobór sposobu syntezy, w szczególności prekursora sieci TiO_2 , możliwe jest uzyskanie różnej reaktywności matrycy TiO_2 . Rezultaty uzyskane w badaniach *in vivo* wykazały również, że powłoka tytaniumowa ogranicza stężenie cytokin prozapalnych (IL-6, TNF-alfa, Caspase-1) w tkance otaczającej implant. O ile białka te odgrywają ważną rolę w przebiegu stanów zapalnych tkanek to są też kluczowymi wskaźnikami procesu osteolizy kości. Wysokie stężenia tych białek odnotowano bowiem w tkankach otaczających luźne endoprotezy [56,57]. TiO_2 wpływając na obniżenie stężenia tych prozapalnych cytokin, w otoczeniu implantowanego materiału, może poprawiać oddziaływanie implantu z kością i przyczyniać się do opracowania wszczepów bardziej odpornych na aseptyczne obłuzowanie. Właściwości przeciwzapalne biomateriałów na bazie TiO_2 mogą być związane z ich własnościami antyoksydacyjnymi, co analizowano już w literaturze przedmiotu [58].

Metoda zol-żel, z uwagi na warunki normalne/standardowe procesu, umożliwia domieszkowanie matryc tlenkowych temperaturowo-wrażliwymi substancjami. Co więcej, aktywacja w wyniku dotowania substancjami czynnymi może być prowadzona zarówno objętościowo, na etapie wytwarzania zolu, jak i powierzchniowo po otrzymaniu matrycy w postaci warstwy na wybranym podłożu.

Domieszkowanie objętościowe wymaga warunków procesu pozwalających na zachowanie aktywności domieszki. Przykładem może być domieszkowanie matrycy SiO_2 kwasem L-askorbinowym (witaminą C), eksperyment zrealizowany przez autorkę i jej Zespół Badawczy i opisany w [H1]. W przedstawionym eksperymencie standardowe, dla syntezy cienkich warstw, metodą zol-żel medium, w którym prowadzone są reakcje hydrolizy i kondensacji – etanolowe, metanolowe lub inne alkoholowe lub wodno-alkoholowe, musiało być zastąpione medium wodnym (charakterystycznym dla otrzymywania monolitów/blozków), z uwagi na stabilność kwasu L-askorbinowego. Co prawda, w wyniku zachodzących reakcji hydrolizy i kondensacji powstaje pewna ilość alkoholu (rodzaj zależy od użytego prekursora), jednak nie powoduje ona destabilizacji struktury kwasu L-askorbinowego w czasie od zakończenia syntezy do naniesienia warstw na podłoża. W przypadku innej farmakologicznie czynnej domieszki - α -tokoferolu (wit. E) [H6], medium alkoholowe nie powodowało destabilizacji struktury cząsteczki α -tokoferolu i cały proces zol-żel prowadzono w alkoholu etylowym (96% i 99,8%), a jego stężenie zależało od zastosowanego prekursora (tetraetoksykrzemian /TEOS/ lub dietoksydimetylkrzemian /DEMS/ i (3-aminopropyl) trimetoksykrzemian /APTES/). W innym eksperymencie, prowadzonym w ramach realizacji projektu o akronimie Green Kitchen (autorka pełniła w projekcie rolę koordynatora Zadania pt. *Application of sol-gel sensors/markers for identification of chemicals and bacteria in grey water*) aktywna domieszka wymagała zasadowego odczynu środowiska, podczas gdy standardowe warunki dla wytwarzania warstw metodą zol-żel to środowisko kwasowe. Celem było otrzymanie, na bazie zol-żelowej matrycy krzemionkowej, czujnika rtęci (Hg^{2+}) dedykowanego pomiarom w wodzie

użytkowej. Wówczas, w procesie zol-żel zastosowano katalizę dwuetapową kwasowo-zasadową, w celu utrzymania aktywności kompleksu rutenu (Ruthenizer 535-bisTBA) w nowo otrzymanej matrycy krzemionkowej. Wyniki badań przedstawiono wówczas Liderowi Projektu, firmie Whirlpool, w raportach sprawozdawczych. Taki rodzaj katalizy stosowany jest zwykle do wytwarzania fobowych aerożeli.

Domieszkowanie powierzchniowe prowadzone jest zwykle poprzez inkubację wytworzonej warstwy w roztworze wybranej substancji czynnej. Dzięki mezoporowatej strukturze zol-żelowych tlenków odpowiednio poprowadzony proces inkubacji zol-żelowej warstwy tlenkowej prowadzi do aktywacji dostępnej powierzchni właściwej powłoki, a więc można przyjąć, że w pewnych warunkach inkubacja prowadzi do aktywacji objętościowej. Warto jednak zaznaczyć, że w procesie domieszkowania objętościowego oddziaływania pomiędzy matrycą tlenkową, a aktywną domieszką są silniejsze (z możliwością powstania wiązań kowalencyjnych) niż w procesie inkubacji (zwykle oddziaływania van der Waalsa i/lub wodorowe). Przy czym odpowiednia, wstępna modyfikacja matrycy pozwala na wytworzenie wiązań chemicznych z substancją aktywną w procesie inkubacji, ale jest to zawsze aktywacja dwuetapowa.

W niektórych aplikacjach zasadne jest przeprowadzenie obu typów domieszkowania, w wyniku czego zwiększamy do maksimum ilość zaincorporowanej substancji aktywnej. Oznacza to, iż mamy wypełnione miejsca aktywnego wiązania substancji czynnej, ale również pewną jej ilość można znaleźć w porach matrycy.

- INTERWARSTWY

Metoda zol-żel, z uwagi na nanoszenie warstw z fazy ciekłej, umożliwia pokrywanie dowolnych kształtów materiałów konstrukcyjnych właściwie o dowolnym składzie [4JK]. W zakresie osiągnięć autorki znalazła się współpraca w obszarze funkcjonalizacji powierzchni cząstek [H4, 59 JK, 60 JK] i włókien [H7, 61 JK, 62 JK, 63 JK] prowadzącej do wzmocnienia materiałów kompozytowych oraz nadających aktywny charakter otrzymywanym kompozytom. Materiały kompozytowe charakteryzują się wadami struktury spowodowanymi częściowo niedostateczną adhezją międzyfazową. Jest to zagadnienie wciąż badane i ulepszone w wielu ośrodkach naukowych na świecie.

Wady w adhezji wzmocnienia do osnowy:

- (-) znacząco wpływają na wytrzymałość na rozciąganie i zginanie kompozytu;
- (-) sprzyjają wzrostowi pęknięć, co prowadzi do zmniejszenia twardości, wytrzymałości zmęczeniowej i udarowości;
- (-) wpływają na zmniejszenie odporności na czynniki degradacyjne (np. środowiska pracy lub atmosferyczne) w wyniku ułatwienia przenikania cieczy z otoczenia, co prowadzi do korozji.

Interakcja wzmocnienia z osnową ma więc zasadnicze znaczenie z użytkowego punktu widzenia. Stanowi ona bowiem o efektywności samego kompozytu.

Interakcja na granicy wzmocnienie/osnowa może odbywać się poprzez silne wiązania chemiczne typu kowalencyjnego lub słabe oddziaływania typu wodorowego, van der Waalsa lub elektrostatyczne. Oddziaływania fizyczne zależą od właściwości powierzchniowych

wzmocnienia tutaj włókien/cząstek, takich jak morfologia i topografia, a także od powinowactwa między grupami funkcyjnymi składników kompozytu. W obu rozpatrywanych przez autorkę przypadkach, tj. interakcji osnowy z włóknami i cząstkami, celem było wzmocnienie oddziaływań na granicy powierzchnia fazy wzmacniającej – osnowa, przy czym w przypadku włókien [H7] znaczenie miało wyłącznie silne oddziaływanie z osnową, natomiast w przypadku cząstek [H4] oprócz właściwego oddziaływania, należało również zachować właściwości funkcyjne cząstek, tutaj magnetyczne.

Autorka ze współpracownikami zaproponowała skuteczne rozwiązanie w postaci interwarstw zol-żelowych, pozwalające na zabezpieczenie pożądaną interakcji pomiędzy osnową, a oboma typami wzmocnienia. W szczególności, w przypadku modyfikacji powierzchni włókien węglowych [H7] opracowano parametry procesu syntezy zolu i nakładania powłok, pozwalające na zachowanie elastyczności włókien węglowych i uniknięcie ich zlepiania/sklejania. Z aplikacyjnego punktu widzenia osiągnięte parametry mają zasadnicze znaczenie. Analizowano wpływ organicznych grup funkcyjnych: $-C_3H_6(NH_2)$, $-C_3H_6(SH)$, $-C_2H_4(C_6H_9O)$, $-CH_3$, na zmiany w morfologii i topografii powierzchni oraz na uzyskane zwilżalność i energię powierzchniową. Ustalono w badaniach za pomocą mikroskopu sił atomowych /AFM/, iż grupa merkaptopropylowa oraz metylowa mają znaczny wpływ na zmianę morfologii powierzchni. Konsekwencją wzrostu chropowatości jest większa powierzchnia właściwa, co z kolei, w rozpatrywanym przypadku, skutkuje większą ilością miejsc aktywnych na powierzchni włókien, które są swego rodzaju wypustkami/haczykami dla osnowy. Uzyskane wyniki wskazują również jak istotny wpływ na swobodną energię powierzchniową mają zaproponowane grupy funkcyjne. Swobodna energia powierzchniowa /SFE - *Surface Free Energy*/, parametr bezpośrednio odpowiedzialny za oddziaływania pomiędzy fazami w materiale kompozytowym (zwilżanie), generalnie zależna jest od topografii powierzchni oraz składu chemicznego obu faz. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów ustalono, że na zmianę SFE znacząco większy wpływ mają grupy funkcyjne niż chropowatość powierzchni. Końcowym efektem zaproponowanej modyfikacji jest wzrost składowej polarnej SFE, a to, zgodnie z teorią Fowkes'a i równaniem Young'a-Dupré, ma związek ze wzmocnieniem adhezji włókna do żywicy – obie składowe SFE (polarna i dyspersyjna) są związane z pracą adhezji. Dane literaturowe wskazują, iż uzyskane wyniki mają bezpośredni wpływ na poprawę mechanicznego zazębienia się (*mechanical interlocking*) matrycy z włóknami.

W przypadku modyfikacji powierzchni cząstek żelaza karbonylkowego /CIP/ powłokami zol-żelowymi [H4], analizowano wpływ rodzaju prekursora oraz sposób przemywania otrzymanych cząstek CIP-SiO₂ na modyfikowaną powierzchnię. Zastosowanie odpowiednich prekursorów krzemianowych oraz dobór warunków procesu wytwarzania cząstek CIP-SiO₂ pozwoliły uzyskać krzemionkowe warstwy o różnej grubości i właściwościach. W wyniku przeprowadzonych analiz udowodniono eksperymentalnie, że odpowiedni dobór parametrów syntezy SiO₂ oraz wytwarzania cząstek CIP-SiO₂ umożliwiły zachować właściwości magnetyczne CIP-SiO₂ zbliżone do materiału wyjściowego. Z uwagi na rozważany w literaturze przedmiotu efekt delaminacji, występującej między warstwą krzemionki,

a rdzeniem żelaza, istotna jest zmiana hydrofilowej powierzchni cząstek żelaza karbonylkowego na hydrofobową, ponieważ poprawia to ich kompatybilność z polimerem. Otrzymane powłoki mogą zapewnić lepsze połączenie i oddziaływanie zmodyfikowanego CIP z polimerem w materiale kompozytowym. Co więcej zaproponowana metoda modyfikacji, prowadzi do uzyskania suchego proszku magnetycznego bez dalszej obróbki, ponieważ podczas modyfikacji rozpuszczalnik odparowuje w warunkach normalnych/standardowych. Uzyskano więc materiał typu rdzeń-powłoka, tj. CIP-SiO₂, jako produkt końcowy bez produktów ubocznych. Korzyści są oczywiste – brak produktów ubocznych, a cała sieć krzemionkowa uzyskana w wyniku reakcji zol-żel pokrywa powierzchnię cząstek żelaza karbonylkowego – 100% efektywność procesu. Dalsze modyfikacje powierzchni CIP, w wyniku zastosowania zol-żelowych warstw proadhezyjnych na bazie organokrzemianów, prowadzono dla kompozytów magnetoreologicznych w celu ustalenia wpływu modyfikacji powierzchni cząstek żelaza karbonylkowego na właściwości kompozytu^[59,60].

ZOL-ŻELOWE, FUNKCJONALIZOWANE POWŁOKI TLENKOWE DLA PRZEMYSŁU APARATUROWEGO

Autorka była pomysłodawcą rozwiązania oraz koordynatorem Zespołu realizującego projekt, na zlecenie przemysłu, mający na celu nadanie powierzchni stali węglowej /P265GH/ cech fobowych w stosunku do medium procesowego oraz zabezpieczenie jej przed korozją – obecne zaawansowanie technologiczne rozwiązania osiągnęło poziom TRL 7 (testy prototypu w warunkach operacyjnych).

Zaproponowano nowe rozwiązanie materiałowe mające na celu zastąpienie drogiej stali austenitycznej 316L, dobrze obrabialną stalą węglową P265GH, do pracy w warunkach ciekłego kaprolaktamu. Zabezpieczono stal P265GH w obszarze odporności na korozję oraz w obszarze ograniczenia zwilżania jej powierzchni ciekłym kaprolaktamem.

Najczęściej spotykanymi, w zastosowaniach komercyjnych, powłokami chroniącymi przed korozją są powłoki chromowe, cynkowe, fosforanowe oraz materiały na bazie epoksydów i innych składników organicznych, przy czym nie wykazują one cech fobowych w stosunku do kaprolaktamu. Podczas analizy dostępnych rozwiązań ustalono, iż generalnie:

- powłoki chromowe wykazują nieciągłość struktury oraz wysoką porowatość,
- powłoki fosforanowe oraz cynkowe charakteryzują się podobnymi defektami struktury do powłok chromowych, przy czym powłoki fosforanowe zapewniają tylko czasową ochronę przed korozją oraz wymagają powłok uszczelniających,
- powłoki na bazie związków organicznych (impregnaty, emalie, lakiery) często wykazują słabą adhezję do podłoża metalicznych przez co wymuszają użycie dodatkowych warstw podkładowych,
- nanometryczne lub submikronowe powłoki zol-żelowe wykazują natomiast jednorodność struktury na poziomie molekularnym, wielowarstwowość zapewniającą ciągłość oraz wysoką adhezję do podłoża metalicznych, dzięki możliwości przekształcenia wiązań wodorowych w trwałe kowalencyjne.

W wyniku przeprowadzonych eksperymentów uzyskano następujące (Tabela 1 i 2) parametry odporności korozyjnej dla otrzymanych powierzchni modyfikowanych powłokami zol-żelowymi, w zestawieniu z parametrami powierzchni komercyjnych:

Tabela 1. Wyniki badań odporności na korozję podłoży stalowych P265GH, 316L oraz podłoży stalowych P265GH z powłoką SiO₂/ZrO₂ oraz funkcjonalizowaną SiO₂ – niepublikowane badania własne

MATERIAŁ	OCP		
	E _{corr} [mV]	R _p [Ω cm ²]	J _{corr} [A/cm ²]
P265GH	-1056	1,885 · 10 ³	2,3 · 10 ⁻⁵
316L	-247,8	3,469 · 10 ⁵	4,7 · 10 ⁻⁸
P265GH z zol-żelową powłoką hybrydową SiO ₂ /ZrO ₂	-778,3	1,509 · 10 ⁴	1,4 · 10 ⁻⁶
P265GH z zol-żelową, funkcjonalizowaną powłoką SiO ₂	-639,8	3,976 · 10 ⁶	6,3 · 10 ⁻⁹
316L z komercyjną powłoką chromową (d=40 μm)	-461,6	3,932 · 10 ⁵	7,5 · 10 ⁻⁷

E_{corr}-potencjał korozyjny, *R_p*-opór polaryzacyjny, *J_{corr}*-gęstość prądu korozyjnego

Wykazano, iż zsyntezowana wg parametrów dobranych przez autorkę i jej Zespół Badawczy, trójwarstwowa powłoka krzemionkowa zapewnia ochronę korozyjną stali węglowej na poziomie wyższym niż odporność stali austenitycznej z komercyjną powłoką chromową. W szczególności, dla stali kotłowej z autorską powłoką zol-żelową uzyskano (Tabela 1, Tabela 2) opór polaryzacyjny (*R_p*) o rząd wyższy oraz gęstość prądu korozyjnego (*J_{corr}*) o dwa rzędy niższą niż dla stali austenitycznej z antykorozyjną powłoką komercyjną.

Tabela 2. Zestawienie uzyskanych wartości oporu polaryzacyjnego (*R_p*) dla podłoży stalowych P265GH i 316L niepowleczonych oraz podłoży P265GH z powłoką SiO₂/ZrO₂ oraz funkcjonalizowaną SiO₂ po ekspozycji w 0,5M r-rze NaCl

MATERIAŁ	KROTNOŚĆ POPRAWY ODPORNOŚCI KOROZYJNEJ POWŁOKI WZGLĘDEM PODŁOŻA NIEPOWLECZONEGO*
względem stali P265GH	
P265GH z SiO ₂ /ZrO ₂	8
P265GH z SiO ₂ /SiO ₂ + gr. funkcyjna	2109
względem stali 316L	
P265GH z SiO ₂ /ZrO ₂	0,04
P265GH z SiO ₂ /SiO ₂ + gr. funkcyjna	11,5

*przy założeniu, że odporność korozyjna podłoża niepowleczonego wynosi 1 (na podstawie uzyskanych wartości oporu polaryzacyjnego (*R_p*))

Tabela 3. Wyniki pomiarów kątów zwilżania przez poszczególne ciecze oraz wyliczone wartości energii powierzchniowej – niepublikowane badania własne

MATERIAŁ	CA _w [°]	CA _g [°]	CA _k [°]	IFT _p	IFT _d	IFT
P265GH	65,4	61,9	<10	8,8	37,3	46,5
316L z komercyjną powłoką chromową (d=40 μm)	106,4	73,7	36,4	0,82	34,55	35,37
P265GH z zol-żelową funkcjonalizowaną powłoką SiO ₂	145,2	128,8	95,8	0,3	4,1	4,5

CA_w – kąt zwilżania wodą, CA_g – kąt zwilżania glikolem etylenowym, CA_k – kąt zwilżania kaprolaktamem, IFT_p – składowa polarna energii powierzchniowej, IFT_d – składowa dyspersyjna energii powierzchniowej, IFT – całkowita energia powierzchniowa

Stosując więc opracowane powłoki zol-żelowe na podłoża metaliczne uzyskano założone parametry, tj. odporność korozyjną stali kotłowej na poziomie odporności stali kwasoodpornej i lepszą (Tabela 1) oraz znacząco obniżono energię powierzchniową stali P265GH, a co za tym idzie uzyskano efekt fobowy na cieczy o niskiej energii powierzchniowej oraz superhydrofobowy - kąt zwilżania H₂O > 145°, (Tabela 3).

Aby przybliżyć skalę trudności w zakresie zwilżania powierzchni kaprolaktamem warto zauważyć, iż na proces zwilżania materiałów przez ciecze wpływają m.in. napięcie powierzchniowe, energia powierzchniowa oraz swobodna energia powierzchniowa. Ogólnie rzecz biorąc możemy przyjąć, że dobrze zwilżane są materiały o wysokiej energii powierzchniowej, a dobrze zwilżają ciecze o niskiej energii powierzchniowej. Najniższa znana energia powierzchniowa wynosi 10 mJ/m² (wartość dla perfluoroheksanu). Ciecze, których energia powierzchniowa klasyfikuje się jako bardzo niska, czyli w zakresie 40-20 mJ/m², określane są jako ciecze bardzo dobrze zwilżające wszystkie powierzchnie. Wartości energii powierzchniowej lub napięcia powierzchniowego cieczy ≤15 mJ/m² są uznawane za ekstremalnie niskie, a ciecze charakteryzujące się nimi są uznawane za całkowicie zwilżające każdy znany materiał. Dla ciekłego kaprolaktamu podaje się wartości napięcia powierzchniowego na poziomie ~20-30 mJ/m², w zależności od źródła, co świadczy o tym, że ograniczenie zwilżalności kaprolaktamu jest kwestią problematyczną. Nam się to udało! Cieczami charakteryzującymi się napięciem powierzchniowym zbliżonym do kaprolaktamu są np.: heptan (20,14 mJ/m²), etanol (22,10 mJ/m²), metanol (22,70 mJ/m²), glikol etylenowy (28,60 mJ/m²), benzen (28,88 mJ/m²). Gdy zależy nam na uniknięciu zwilżania powierzchni powyższymi substancjami należy zadbać o to, żeby charakteryzowały się one najmniejszą energią powierzchniową. Przeprowadzono odpowiednią modyfikację powierzchni stali P265GH nowo otrzymaną powłoką zol-żelową i uzyskano energię powierzchniową na poziomie ~5, przy czym wartość IFT dla stali P265GH to ~46, a dla powłoki chromowej ~35.

PODSUMOWANIE

Fenomen/potencjał Inżynierii materiałowej nie tkwi w ilości wytwarzanych nowych materiałów, bo ta jest nieskończona, a w metodzie. Innymi słowy wytwarzając coraz to nowe materiały nie zbliżamy się do punktu, w którym wszystkie możliwe składy i właściwości zostaną poznane. Różnorodność opracowywanych materiałów daje jeszcze większą różnorodność wszystkich możliwych ich kombinacji, a u podstaw tych możliwości leży proces. Rozwój Inżynierii materiałowej opiera się więc na procesach wytwarzania materiałów - na poznaniu kluczowych parametrów, ich modyfikacji, modyfikacji całych procesów oraz odkrywaniu zupełnie nowych. Wszystkie te działania zmierzają zwykle do uproszczenia procedur i ograniczenia niezbędnych zasobów, co w konsekwencji przejawia się obniżeniem kosztów.

Autorka dostarczyła ważnych danych w zakresie wytwarzania, w procesie zol-żel, matryc tlenkowych i ich funkcjonalizacji związkami czynnymi oraz wykazała wpływ analizowanych parametrów oraz zależności na aktywność otrzymanych materiałów w docelowym medium, w szczególności wykazano eksperymentalnie oraz udokumentowano:

- iż, dobór parametrów, (takich jak: rodzaj katalizatora kwasowego, rodzaj prekursora struktury tlenkowej, wielkość grup funkcyjnych prekursorów krzemooorganicznych i metaloorganicznych, stosunki molowe reagentów), w syntezie metodą zol-żel umożliwia regulację i dopasowanie właściwości otrzymywanych materiałów powłokowych zarówno do materiału podłoża jak i środowiska pracy;
- iż, prowadząc funkcjonalizację w procesie zol-żel, możemy pracować zarówno z temperaturowo wrażliwymi czynnikami funkcjonalizującymi matrycę tlenkową (np. związki farmakologicznie czynne) jak i temperaturowo wrażliwymi materiałami podłoża (np. polimery);
- znaczny wpływ funkcjonalizacji powierzchni, nowo otrzymanymi powłokami wytwarzanymi w procesie zol-żel, na odpowiedź biologiczną, na poziomie komórkowym (morfologia, proliferacja) oraz tkankowym (procesy osteointegracyjne, stan zapalny);
- istotny wpływ funkcjonalizacji powierzchni nowo otrzymanymi powłokami, wytwarzanymi w procesie zol-żel, na wzmocnienie barierowości materiałów polimerowych, tj. wzrost barierowości HDPE i PET w zakresie przenikania gazów o najmniejszych cząsteczkach przy niskim i wysokim ciśnieniu gazu;
- metodologię skutecznej funkcjonalizacji, w procesie zol-żel, fazy wzmacniającej (włókien i cząstek) w materiałach kompozytowych w celu poprawy interakcji pomiędzy komponentami, tutaj z matrycą polimerową;
- iż, możliwe jest poprawienie adhezji fazy wzmacniającej do matrycy w materiałach kompozytowych, bez utraty właściwości aktywnych, tutaj magnetycznych, fazy wzmacniającej

ale też:

- wpływ funkcjonalizacji samej zol-żelowej sieci tlenkowej substancjami farmakologicznie czynnymi (wit. C, wit. E) na odpowiedź komórkową;
- wpływ parametrów syntezy, m.in. podstawników w prekursorach metaloorganicznych na przebieg reakcji zol-żel, a w konsekwencji na strukturę otrzymanej sieci tlenkowej.

W celu osiągnięcia powyższego autorka zbudowała i rozwija sieć współpracy interdyscyplinarnej, w tym w różnych sektorach, zarówno w kraju jak i za granicą, by możliwie najbardziej efektywnie realizować zadania z pogranicza inżynierii materiałowej oraz chemii, fizyki, biologii, medycyny czy mechaniki.

Istotna jest również świadomość autorki (wiedza ukryta - pojęcie wprowadzone do filozofii nauki przez Michaela Polanyi), wynikająca z przebiegu edukacji oraz doświadczenia, w zakresie procesu zol-żel, m.in. doboru parametrów syntezy i wytwarzania powłok, która przekłada się na odpowiednie planowanie eksperymentu prowadzące do oczekiwanych właściwości końcowych modyfikowanych powierzchni. Proces zol-żel pomimo pozornej prostoty jest złożony i wrażliwy na wiele czynników środowiskowych, w związku z czym planowanie właściwości powierzchni, z zastosowaniem metody zol-żel do realizacji założeń, wymaga doświadczenia oraz zaangażowanego Zespołu Współpracowników.

Autorka zbudowała Zespół Badaczy realizujący interdyscyplinarne zadania naukowe, prowadząc osoby od rozpoczęcia przygody eksperymentatora – od projektu inżynierskiego (15 osób), poprzez realizację prac dyplomowych magisterskich (5 osób), aż do udowodnienia postawionych tez w pracach doktorskich (1 zakończona z wyróżnieniem, oraz 3 w trakcie realizacji, odpowiednio: – 5-ty, 4-ty oraz 1-szy rok studiów).

W publikacjach naukowych składających się na przedstawiony cykl (9 pozycji) pod wspólnym tytułem: ‘Wielokierunkowa funkcjonalizacja powierzchni powłokami tlenkowymi otrzymywanymi metodą zol-żel’, oraz innych opracowaniach własnych przytoczonych w Autoreferacie, prace badawcze w zakresie syntezy materiałów zol-żelowych, doboru oraz prowadzenia badań fizykochemicznych autorka realizowała w zdecydowanej większości we współpracy ze swoimi wychowankami.

5. INFORMACJA O WYKAZYWANIU SIĘ ISTOTNĄ AKTYWNOŚCIĄ NAUKOWĄ ALBO ARTYSTYCZNĄ REALIZOWANĄ W WIĘCEJ NIŻ JEDNEJ UCZELNI, INSTYTUCJI NAUKOWEJ, W SZCZEGÓLNOŚCI ZAGRANICZNEJ

aktywność naukowa w innych jednostkach naukowych w Polsce, dotyczy:

5.1. Katedra i Zakład Chemii Fizycznej i Biofizyki, Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny, Wrocław; prof. Witold Musiał - współpraca w zakresie uwalniania farmakologicznie aktywnej domieszki z tlenkowych matryc zol-żelowych; wspólna publikacja.

5.2. Uniwersytet Przyrodniczy, Wrocław; doc. Bogdan Osiński - współpraca w zakresie wytwarzania zol-żelowych powłok aktywnych na polimerowych implantach dostawowych dedykowanych leczeniu zerwanego więzadła krzyżowego u ludzi i zwierząt, wspólna publikacja.

5.3. Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk, Wrocław; dr hab. Anna Łukowiak - współpraca w zakresie biomateriałów i materiałów dla fotoniki, w szczególności dobór aktywnych domieszek w przypadku biomateriałów oraz struktury matryc w przypadku powłok dla fotoniki, wspólne publikacje.

5.4. Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, Gliwice; prof. Wojciech Simka - współpraca w zakresie badań elektrochemicznych, w ramach współpracy uzyskano finansowanie projektu pt. 'Badania wpływu samoleczących, organiczno-nieorganicznych warstw zol-żel na odporność korozyjną i zmęczenie stali w zakresie VHCF' o akronimie SolFaCo, w konkursie OPUS+LAP Narodowego Centrum Nauki. Autorka jest głównym wykonawcą projektu (PI), wspólna publikacja.

5.5. Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski, Chorzów; dr hab. Jerzy Kubacki - współpraca w zakresie badań struktury elektronowej za pomocą rentgenowskiej spektrometrii fotoelektronów (XPS); badania w projekcie HyStor, wspólna publikacja.

5.6. Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu; prof. Krzysztof Marycz - współpraca w zakresie badań biologicznych *in vitro*, w szczególności hodowle mezenchymalnych komórek macierzystych w obecności aktywnych powłok zol-żelowych opracowanych przez autorkę, wspólne publikacje.

5.7. Klinika Neurochirurgii, Akademia Medyczna we Wrocławiu; dr hab. Wiktor Urbański - współpraca w zakresie badań *in vivo* opracowanych przez autorkę aktywnych powłok zol-żelowych, wspólne publikacje.

aktywność naukowa w innych jednostkach naukowych za granicą, dotyczy:

5.8. Institute of Materials Science and Engineering, University of Kaiserslautern, Kaiserslautern, Niemcy; dr Marek Smaga - wspólne badania w obszarze właściwości mechanicznych cienkich warstw; realizacja projektu SolFaCo w ramach konkursu OPUS+LAP z Narodowego Centrum Nauki, w którym autorka jest głównym wykonawcą (PI).

5.9. Department of Molecular Sciences, The Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Szwecja; prof. Vadim Kessler - wspólne badania w zakresie charakteryzacji struktur tlenkowych, w szczególności badania mikrostruktury na poziomie nanometrycznym.

5.10. Biological Physics Group, Department of Physics & Astronomy, University of Manchester, Wielka Brytania; prof. Jian Lu - wstępne badania w obszarze charakteryzacji interakcji powierzchni cienkich warstw, w szczególności z zastosowaniem powierzchniowego rezonansu plazmonowego (SPR); rozwój techniki SPR w kierunku badania oddziaływań tlenkowych matryc zol-żelowych z wybranymi mediami ciekłymi.

5.11. Laboratory for Electron Microscopy, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Karlsruhe, Niemcy; prof. Dagmar Gerthsen - wspólne badania w obszarze charakteryzacji struktur tlenkowych; wspólna publikacja.

5.12. IFN-CRN, Trento, Italy; dr. Maurizio Ferrari - wspólne badania w obszarze mechanicznych właściwości materiałów dedykowanych elastycznej fotonice; wspólne publikacje; wspólne zgłoszenia konferencyjne oraz publikacje.

5.13. Institute of Biomaterials, Department of Mat. Sci. & Eng., Univ. of Erlangen-Nuremberg, Niemcy; prof. Aldo Boccaccini - udział w dwóch konferencjach na zaproszenie prof. Boccacciniego, warsztaty i wykłady prof. Boccacciniego w Katedrze, na zaproszenie autorki w ramach programu Visiting Professors finansowanego z budżetu miasta Wrocławia w ramach funduszu Scientiae Wratislavienses

5.14. Institute for Health and Consumer Protection, Joint Research Centre (JRC), Ispra, Włochy; prof. Krzysztof Maruszewski - współpraca w zakresie zarządzania Jednostką, analiza struktury oraz przedsięwzięć Jednostki, a także zarządzania infrastrukturą badawczą, realizowana w ramach projektu w programie SKILLS Mentoring finansowanego przez Fundację Nauki Polskiej, kwalifikacja w ramach konkursu.

6. INFORMACJA O OSIĄGNIĘCIACH DYDAKTYCZNYCH, ORGANIZACYJNYCH ORAZ POPULARYZUJĄCYCH NAUKĘ LUB SZTUKĘ

6.1. OSIĄGNIĘCIA DYDAKTYCZNE

Autorka prowadzi następujące kursy dydaktyczne w ramach studiów stacjonarnych, niestacjonarnych oraz w ośrodkach zamiejscowych:

- wykład z kursu Chemia ogólna dla studentów 1. roku na kierunkach Mechanika i Budowa Maszyn, Zarządzanie i Inżynieria Produkcji, Mechatronika,
- wykład z kursu Chemia dla studentów 1. roku na kierunku Inżynieria biomedyczna,
- ćwiczenia z kursu Chemia dla studentów 1. roku na kierunku Inżynieria biomedyczna,
- wykład z kursu Metody badań tkanek i biomateriałów dla studentów 5. roku kierunku Inżynieria Biomedyczna,
- laboratorium z kursu Metody badań tkanek i biomateriałów dla studentów 5. roku kierunku Inżynieria Biomedyczna,
- ćwiczenia z kursu Mechanika I dla studentów 1-szego roku na kierunkach Mechanika i Budowa Maszyn, Automatyka i Robotyka, Mechatronika, Zarządzanie Inżynierią Produkcji,
- ćwiczenia z kursu Mechanika II dla studentów 2-ego roku na kierunkach Mechanika i Budowa Maszyn, Automatyka i Robotyka, Mechatronika,
- laboratorium z kursu Technologie Informacyjne dla studentów 1-szego roku na kierunkach Mechanika i Budowa Maszyn, Automatyka i Robotyka, Mechatronika, Zarządzanie i Inżynieria Produkcji.

Autorka opracowała karty kursów dla kursu Chemia (wykład + ćwiczenia).

6.2. OSIĄGNIĘCIA ORGANIZACYJNE

Od 2014 roku Autorka jest zastępcą kierownika Katedry Mechaniki, Inżynierii Materiałowej i Biomedycznej. Buduje strategię w oparciu o interdyscyplinarny rozwój Katedry realizowany we współpracy z przemysłem. Wdrażała strukturę organizacyjną Katedry, która została umocowana i ewoluuje. Motto Katedry brzmi 'Kultura eksperymentu'.

Autorka współtworzy Grupę Badawczą 'Materiały zol-żelowe', która specjalizuje się w wytwarzaniu różnych form materiałów zol-żelowych oraz ich badaniu w obszarze właściwości fizykochemicznych, optycznych, mechanicznych i biologicznych we współpracy z fizykami, mechanikami, biologami.

Autorka zbudowała i rozwija własny Zespół Badawczy angażując do współpracy najlepszych studentów, którzy łączą swoje próby badań z pracami kwalifikacyjnymi.

7. OPRÓCZ KWESTII WYMIENIONYCH W PKT. 1-6, WNIOSKODAWCA MOŻE Podać INNE INFORMACJE, WAŻNE Z JEGO PUNKTU WIDZENIA, DOTYCZĄCE JEGO KARIERY ZAWODOWEJ

7.1. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO-BADAWCZYCH

MATERIAŁY ANTYKOROZYJNE

Autorka rozwija zagadnienia badawcze oraz infrastrukturę w zakresie wytwarzania i badania powłok zol-żelowych przeznaczonych do ochrony korozyjnej metalicznych materiałów konstrukcyjnych. Tematykę realizuje, głównie we współpracy ze swoją studentką panią mgr inż. Jolantą Gąsiorek – ważnym członkiem Zespołu Badawczego, obecnie na 4-tym roku studiów doktoranckich, która specjalizuje się w zagadnieniach elektrochemicznych. W celu wsparcia rozwoju zagadnień pomiarowych z obszaru właściwości elektrochemicznych materiałów antykorozyjnych, w budowanym Zespole Badaczy, autorka nawiązała współpracę z prof. dr hab. inż. Wojciechem Simką z Politechniki Śląskiej, Kierownikiem Katedry Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii.

Od pewnego czasu do badania zagadnień z obszaru właściwości antykorozyjnych, zol-żelowych materiałów powłokowych, autorka rozwija badania w zakresie właściwości mechanicznych cienkich warstw. Próby badania właściwości mechanicznych, uzyskiwanych powłok, obecnie prowadzone są na większej grupie materiałów powłokowych, znacznie wychodząc poza materiały antykorozyjne.

Jednak ustalenie właściwości mechanicznych, w tym wytrzymałościowych cienkich warstw jest trudne, z uwagi na: a) grubość wytwarzanych powłok w zakresie od kilkudziesięciu do kilkuset nanometrów oraz fakt, iż powłoka funkcjonuje wyłącznie na podłożu, b) zależność końcowych

właściwości powłoki od podłoża (nie jest zasadne badanie właściwości mechanicznych bez podłoża), c) zasady dotychczas opracowanych i stosowanych, w laboratoriach badawczych i przemyśle, metody pomiaru właściwości mechanicznych warstw, które wskazują na parametry pomiaru zapewniające wyeliminowanie wpływu podłoża (np. zagłębienie max. na 10% grubości powłoki w przypadku pomiaru twardości materiału, co w przypadku cienkich warstw staje się problematyczne).

W celu rozwoju tego obszaru badań nad materiałami powłokowymi otrzymywanymi metodą zol-żel autorka nawiązała współpracę z firmą Alemnis ze Szwajcarii, w wyniku której uzyskano wstępne wyniki badań wskazujące, że zasadne są badania właściwości mechanicznych materiałów zol-żelowych *in situ* w komorze SEM, umożliwiające obserwacje zjawisk w czasie rzeczywistym. W tym celu, w grudniu 2020r. zakupiono narzędzie umożliwiające prowadzenie tego typu pomiarów. Ponadto autorka zintensyfikowała współpracę z naukowcami w Katedrze rodzimej, specjalizującymi się w obszarze badań właściwości mechanicznych różnych materiałów konstrukcyjnych oraz nawiązała współpracę z dr. Markiem Smagą z Institute of Materials Science and Engineering, Uniwersytetu w Kaiserslautern w Niemczech, w obszarze wysokocyklicznych badań zmęczeniowych metalicznych materiałów konstrukcyjnych modyfikowanych powłokami zol-żelowymi.

Z udziałem autorki opublikowano następujące prace, dotyczące zol-żelowych powłok antykorozyjnych:

Influence of Zirconia and Organic Additives on Mechanical and Electrochemical Properties of Silica Sol-Gel Coatings, Jolanta Gąsiorek, Anna Mazur-Nowacka, Anna Szczurek, Bartosz Babiarczuk, Wilhelm Jan Tic, Joanna Guziałowska-Tic, Jerzy Kaleta, **Justyna Krzak**, *Materials* 14 (9), 2389, 2021 – IF=3,057; cyt. 0

Functionalizable sol-gel silica coatings for corrosion mitigation, Jolanta Gąsiorek, Anna Szczurek, Bartosz Babiarczuk, Jerzy Kaleta, Walis Jones, **Justyna Krzak** *Materials* 11 (2), 197, 2018 – IF=3,057; cyt. 27

Powstaje rozprawa doktorska pt.: 'Dobór parametrów syntezy i nanoszenia powłok zol-żelowych przeznaczonych do pracy w warunkach złożonych' autor: mgr inż. Jolanta Gąsiorek, promotor 1: prof. dr hab. inż. Jerzy Kaleta, promotor 2: prof. dr hab. inż. Wojciech Simka, opiekun naukowy: dr inż. Justyna Krzak; doktorat realizowany w ramach programu InterDok.

Prowadzone prace oraz nawiązane współprace umożliwiły aplikację w konkursie OPUS+LAP, Narodowego Centrum Nauki, o środki na finansowanie projektu pt. 'Badania wpływu samoleczących, organiczno-nieorganicznych warstw zol-żel na odporność korozyjną i zmęczenie stali w zakresie VHCF /Research on the influence of self-healing, organic-inorganic sol-gel layers on the corrosion resistance and fatigue of steel in the VHCF range/'. Umowę na finansowanie projektu autorka, jako główny wykonawca (PI), podpisała w grudniu 2021.

MATERIAŁY AEROŻELOWE

Kolejnym obszarem naukowym, który autorka rozwija w swoim Zespole Badawczym są materiały o niezwykle małej gęstości i wysokiej (do 99%) porowatości tzw. aerozele. Tą tematyką zainteresował się doktorant, a wcześniej student autorki, pan mgr inż. Bartosz Babiarczuk i od kilku lat rozwija prace związane z wytwarzaniem aerożeli nieorganicznych oraz hybrydowych organiczno-nieorganicznych, a także badaniami w zakresie właściwości fizykochemicznych i mechanicznych. Właściwości mechaniczne nieorganicznych, oraz hybrydowych struktur aerożelowych są istotne z naukowego ale też aplikacyjnego punktu widzenia. Struktury nieorganiczne charakteryzują się wysoką porowatością, co przekłada się na znakomite właściwości izolacyjne, ale powoduje kruchość, co eliminuje pewne zastosowania. Aerożelowe struktury hybrydowe natomiast są zdecydowanie bardziej wytrzymałe na kruche pękanie, ale ich porowatość jest znacznie mniejsza niż aerożeli nieorganicznych, a co za tym idzie pogorszeniu ulegają właściwości izolacyjne. W ramach realizowanej w Zespole Badawczym rozprawy doktorskiej mgr. B. Babiarczuka uwagę skoncentrowano na wytworzeniu materiału o jak najniższym współczynniku przewodzenia ciepła λ , przy zachowaniu jak największej wytrzymałości na kruche pękanie.

W pierwszym etapie prac nad rozprawą doktorską Doktorant, pod opieką autorki, opracował autorską metodę wytwarzania aerożeli hybrydowych organiczno-nieorganicznych na bazie polialkoholu winylowego /PVA/ oraz krzemionki, opartą na jednoczesnej reakcji zol-żelowej prekursora sieci SiO₂, tertrametoksykrzemianu /TMOS/ i indukowanej nie-rozpuszczalnikiem separacji faz PVA pod wpływem oddziaływania termicznego. Wg najlepszej wiedzy autorów opracowanej publikacji (odnośnik poniżej), takie podejście do syntezy hybryd aerożelowych przedstawiono w literaturze po raz pierwszy w świecie. W drugim etapie doktorant skoncentrował się na zmianie właściwości mechanicznych krzemionkowych struktur aerożelowych wytwarzanych metodą zol-żel. Obecnie Doktorant kończy prace nad cyklem publikacji o tematyce odpowiadającej rozprawie doktorskiej.

W ramach prowadzonych badań opublikowano pracę pt. Novel approach of silica-PVA hybrid aerogel synthesis by simultaneous sol-gel process and phase separation, Bartosz Babiarczuk, Daniel Lewandowski, Anna Szczurek, Krzysztof Kierzek, Matthias Meffert, Dagmar Gerthsen, Jerzy Kaleta, **Justyna Krzak**, The Journal of Supercritical Fluids 166, 104997, 2020 – IF=4,577, cyt. 8.

Powstaje rozprawa doktorska pod roboczym tytułem Wytwarzanie i modyfikacja aerożeli krzemionkowych dla zastosowań biomedycznych, autor: mgr inż. Bartosz Babiarczuk, promotor: prof. dr hab. inż. Jerzy Kaleta, promotor pomocniczy: dr inż. Justyna Krzak

PROSZKI ZOL-ŻELOWE

Innym aspektem prac dotyczących materiałów zol-żelowych jest wytwarzanie i zastosowanie sieci tlenkowych w formie proszków. Zagadnienie realizowane jest we współpracy z dr. Beatą Borak z rodzimej Grupy Badawczej 'Materiałów zol-żelowych' oraz dr. hab. Anną Łukowiak z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu. Główną rolą autorki jest łączenie dwóch typów struktur, tj. warstw i proszków w celu zmiany właściwości

mechanicznych końcowych powłok i/lub nadania im zupełnie nowych właściwości, np. barierowych, w wyniku uzyskania struktur krystalicznych w matrycy amorficznej na podłożach wrażliwych temperaturowo.

W zakresie prac nad proszkami i ich zastosowaniem jako czynniki aktywne w warstwach, powstały następujące opracowania z udziałem autorki:

Beata Borak, **Justyna Krzak**, Maciej Ptak, Wiesław Strek, Anna Łukowiak Spherical nanoparticles of europium-doped silica–calcia glass and glass-ceramic: Spectroscopic characterization, *Journal of Molecular Structure* 1166, 48-53, 2018, IF-3,196

Zastrzeżenie know-how nr 14/PK/2020 pt. 'Synteza oraz kierunkowa modyfikacja powierzchni kul krzemionkowych domieszkowanych nanocząstkami srebra i wykazujących właściwości antybakteryjne', autorzy: Marek Jasiorski, Beata Borak, **Justyna Krzak**

Autorka bierze też udział w realizacji projektu Sonata Bis no. UMO/2016/22/5/E/ST5/00530 'Glasses and glass composites in nano-scale with enhanced bioactivity and functionality' realizowanego w INTBS PAN we Wrocławiu (kierownik dr hab. inż. Anna Łukowiak), realizacja trwa od 2017r.

MATERIAŁY DLA ELASTYCZNEJ FOTONIKI

Autorka nawiązała współpracę z dr Maurizio Ferrari, z Institute for Photonics and Nanotechnologies (IFN)—National Research Council (CNR) CSMFO Lab. and Fondazione Bruno Kessler (FBK) Photonics Unit, Via alla Cascata 56/C, 38123, Trydent we Włoszech, w obszarze materiałów przeznaczonych do zastosowań w fotonice. W szczególności autorka wraz z Zespołem Badawczym uzupełniają kompetencje grupy badawczej budowanej przez dr. M. Ferrari, w zakresie opracowywania metodyki badawczej właściwości mechanicznych cienkich warstw, w tym zol-żelowych, na podłożach elastycznych.

W ramach dotychczasowej współpracy powstały następujące opracowania:

Giancarlo C Righini, **Justyna Krzak**, Anna Lukowiak, Guglielmo Macrelli, Stefano Varas, Maurizio Ferrari, From flexible electronics to flexible photonics: A brief overview, *Optical Materials* 115, 111011, 2021 – IF=3,08

publikacje konferencyjne:

A. Chiasera, O. Sayginer, E. Iacob, A. Szczurek, K. Startek, L. T. N. Tran, S. Varas, **J. Krzak**, O. S. Bursi, D. Zonta, A. Lukowiak, G. C. Righini, and M. Ferrari, "Photonic glass systems fabricated by RF sputtering on flexible substrates," in 2021 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe and European Quantum Electronics Conference, OSA Technical Digest (Optical Society of America, 2021)

Alessandro Chiasera, Anna Szczurek, Lam Thi Ngoc Tran, Kamila Startek, Osman Saynger, Stefano Varas, Cristina Armellini, Andrea Chiappini, Alessandro Carpentiero, Daniele Zonta,

Oreste S. Bursi, Roberta Ramponi, Monica Bollani, Francesco Scotognella, Guglielmo Macrelli, **Justyna Krzak**, Giancarlo C. Righini, Maurizio Ferrari, and Anna Lukowiak "Flexible photonics: transform rigid materials into mechanically flexible and optically functional systems", Proc. SPIE 11682, Optical Components and Materials XVIII, 116820Q (5 March 2021); <https://doi.org/10.1117/12.2577860>

G. C. Righini, A. Szczurek; **J. Krzak**; A. Lukowiak; M. Ferrari; S. Varas; A. Chiasera "Flexible Photonics: Where Are We Now?," 2020 22nd International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), 2020, pp. 1-4, doi: <https://doi.org/10.1109/ICTON51198.2020.9203092>

7.2. NAGRODY I WYRÓŻNIENIA

1. Nagroda Zespołowa J.M. Rektora Politechniki Wrocławskiej za osiągnięcia organizacyjne, dydaktyczne i naukowe, 2021 r.
2. Indywidualna Nagroda J.M. Rektora Politechniki Wrocławskiej za osiągnięcia organizacyjne, dydaktyczne i naukowe, 2017 r.
3. 'IAAM Scientist Medal' – Medal Międzynarodowego Stowarzyszenia Materiałów Zaawansowanych (International Association of Advanced Materials) za znaczące oraz wybitne osiągnięcia badawcze w nauce i technologii materiałów zaawansowanych, 2016 r.
4. Stypendium Rektora za wybitne osiągnięcia w kategorii naukowej, 2016 r.
5. Nagroda Zespołowa J.M. Rektora Politechniki Wrocławskiej za osiągnięcia organizacyjne, dydaktyczne i naukowe, 2015 r.
6. Wyróżnienie dla promotora pracy dyplomowej magisterskiej, pt. "Funkcjonalizacja materiałów tlenkowych związkami organicznymi o charakterze farmakologicznym", w Konkursie Prac Dyplomowych z Dziedziny Mechaniki i Budowy Maszyn im. Prof. Romana Sobolskiego, 2014r.
7. I nagroda na IV Konferencji Naukowej Studentów Politechniki Wrocławskiej w sesji „Techniczne spojrzenie na człowieka”, 2006 r.
8. Wyróżnienie za pracę dyplomową magisterską pt.: „Antykorozyjne powłoki implantów medycznych uzyskiwane metodą zol-żel” w Konkursie Prac Dyplomowych z Dziedziny Mechaniki i Budowy Maszyn im. Prof. Romana Sobolskiego, 2005 r.

7.3. FUNKCJE I STANOWISKA

- od 01.10.2015 - członek komisji hospitacyjnej ds. Studiów Doktoranckich i Podyplomowych na Wydziale Mechanicznym Politechniki Wrocławskiej
- od 01.10.2015 - członek komisji dyplomowych na studiach 1-ego i 2-ego stopnia, Wydział Mechaniczny Politechniki Wrocławskiej

27.10.2016 – 30.09.2020 - członek Uczelnianej Komisji Dyscyplinarnej ds. Nauczycieli Akademickich w Politechnice Wrocławskiej

01.10.2016 – 30.09.2018 - członek Rady Wydziału Mechanicznego Politechniki Wrocławskiej

7.4. DOŚWIADCZENIE ZAWODOWE

od 01.01.2020 Z-ca Kierownika Katedry Mechaniki, Inżynierii Materiałowej i Biomedycznej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wroclawska

01.04.2014-31.12.2019 Z-ca Kierownika Katedry Mechaniki i Inżynierii Materiałowej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wroclawska

od 01.10.2011 Adiunkt w Instytucie Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej (obecnie: Katedra Mechaniki i Inżynierii Materiałowej) Politechniki Wrocławskiej

10.2014-06.2015 laureat konkursu Fundacji nauki Polskiej w programie SKILLS Mentoring

05.2014-06.2014 uczestnik programu stażowo-szkoleniowego w ramach projektu „Wsparcie zarządzania infrastrukturą badawczą beneficjentów działań 2.1 oraz 2.2 POIG”, zwanego również „SIMS – Science Infrastructure Management Support”, kwalifikacja w ramach konkursu

01.07.2012-31.07.2012 staż w Whirlpool Europe srl, Comerio, Włochy

01.10.2010-30.09.2011 asystent naukowo-dydaktyczny w Instytucie Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wroclawska

08.11.2010-07.01.2011 staż w Whirlpool Europe srl, Comerio, Włochy

01.10.2007-30.06.2008 koordynator powstania Laboratorium Materiałów Zol-Żelowych i Nanotechnologii Dolnośląskiego Centrum Zaawansowanych Technologii Politechniki Wrocławskiej, przygotowanie specyfikacji technicznych aparatury oraz członek komisji przetargowych

02.07.2007-31.12.2007 samodzielny referent w projekcie RegStrat z 6.PR, “Strategic Policy Intelligence Tool for Belter and Technology Investment Strategies in Europe’s Regions”, Politechnika Wroclawska

od 01.02.2006 prowadząca magazyn chemiczny w Instytucie Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej

14.09.2006-24.09.2006 kierownik Pasażu Niezawodna Technika, organizowanego w ramach IX Dolnośląskiego Festiwalu Nauki

10.01.2005-30.09.2005 koordynator ds. Unii Europejskiej w Centrum Doskonałości Materiałów Zol-Żelowych i Nanotechnologii, Politechnika Wrocławska

8. Literatura

- ¹ W Urbanski, K Marycz, **J Krzak**, C Pezowicz, SF Dragan, Cytokine induction of sol-gel-derived TiO₂ and SiO₂ coatings on metallic substrates after implantation to rat femur, *International journal of nanomedicine* 12, 1639, 2017
- ² B Borak, **J Krzak**, M Ptak, W Strek, A Lukowiak, Spherical nanoparticles of europium-doped silica-calcia glass and glass-ceramic: Spectroscopic characterization, *Journal of Molecular Structure* 1166, 48-53, 2018
- ³ **J Krzak**, B Borak, A Łukowiak, A Donesz-Sikorska, B Babiarczuk, K Marycz, A Szczurek, Advancement of Surface by Applying a Seemingly Simple Sol-gel Oxide Materials Adv. Surf. Eng. Mater, 33-96, Scrivener Publishing LLC and Wiley, 2016 – Chapter in the Book Series
- ⁴ **J Krzak**, A Szczurek, B Babiarczuk, J Gąsiorek, B Borak Sol-gel surface functionalization regardless of form and type of substrate Handbook of Nanomaterials for Manufacturing Applications, 111-14, Elsevier 2020 - Chapter in the Book Series
- ⁵ B Babiarczuk, D Lewandowski, A Szczurek, K Kierzek, M Meffert, D Gerthsen, J Kaleta, **J Krzak**, Novel approach of silica-PVA hybrid aerogel synthesis by simultaneous sol-gel process and phase separation, *The Journal of Supercritical Fluids* 166, 104997, 2020
- ⁶ <http://www.slideshare.net/GlobalIndustryAnalystsInc/sol-gel-products-a-global-strategic-business-report> wrzesień 2016r.; <https://www.strategyr.com/market-report-sol-gel-coatings-forecasts-global-industry-analysts-inc.asp> lipiec 2021r.
- ⁷ M L Ferrer, L Yuste, F Rojo, F del Monte Biocompatible Sol-Gel Route for Encapsulation of Living Bacteria in Organically Modified Silica Matrixes, *Chem. Mater.* 2003, 15, 19, 3614–3618, <https://doi.org/10.1021/cm034372t>
- ⁸ G Carturan, R Dal Toso, S Boninsegna, R Dal Monte, Encapsulation of functional cells by sol-gel silica: actual progress and perspectives for cell therapy, *J. Mater. Chem.*, 2004,14, 2087-2098, <https://doi.org/10.1039/B401450B>
- ⁹ X Wang, N B Ahmed, G S Alvarez, M V Tuttolomondo, Ch Helary, M F Desimone, T Coradin, Sol-gel Encapsulation of Biomolecules and Cells for Medicinal Applications, *Current Topics in Medicinal Chemistry*, Volume 15 , Issue 3 , 2015, DOI: 10.2174/1568026614666141229112734
- ¹⁰ <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/HTML/?uri=CELEX:52020PC0080&from=EN>, dostęp wrzesień 2021
- ¹¹ <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/HTML/?uri=CELEX:52019DC0640&from=EN>, dostęp wrzesień 2021
- ¹² https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/pl/ip_20_1599, dostęp 26.09.2021
- ¹³ <https://siecotwartychinnowacji.pl/baza-wiedzy/poziomy-gotowosci-technologicznej-trl-czyli-od-idei-do-realizacji/>, dostęp 03.08.2022
- ¹⁴ C J Brinker, N K Raman, M N Logan, et al. Structure-property relationships in thin films and membranes, *J Sol-Gel Sci Technol* 4, 117–133 (1995). <https://doi.org/10.1007/BF00491678>
- ¹⁵ D L Meixner, P N Dyer, Influence of sol-gel synthesis parameters on the microstructure of particulate silica xerogels, *J. Sol. Gel Sci. Technol.* 14 (1999) 223–232, <https://doi.org/10.1023/A:1008774827602>
- ¹⁶ K Startek, A Szczurek, TNL Tran, **J Krzak**, A Bachmatiuk, A Lukowiak, Structural and Functional Properties of Fluorinated Silica Hybrid Barrier Layers on Flexible Polymeric Foil, *Coatings* 11 (5), 573
- ¹⁷ K Moszak, A Szczurek, B Babiarczuk, B Borak, J Krzak ZnO sol-gel oxide coatings as materials for UV optical filters, *Advanced Materials Letters*, 8 (4), 542-545, 2017
- ¹⁸ J Gąsiorek, A Szczurek, B Babiarczuk, J Kaleta, W Jones, **J Krzak**, Functionalizable sol-gel silica coatings for corrosion mitigation, *Materials* 11 (2), 197, 2018
- ¹⁹ K Marycz, **J Krzak**, M Marędziak, K A Tomaszewski, A Szczurek, K Moszak The influence of metal-based biomaterials functionalized with sphingosine-1-phosphate on the cellular response and osteogenic differentiation potential of human adipose derived mesenchymal stem cells in vitro, *Journal of Biomaterials Applications*, Vol. 30(10) 1517–1533, 2016

-
- ²⁰ A Donesz-Sikorska, J Grzesiak, A Śmieszek, **J Krzak**, K Marycz, The influence of sol-gel-derived silica coatings functionalized with betamethasone on adipose-derived stem cells (ASCs), *Journal of Biomaterials Applications*, 2014, Vol. 29(3) 465–476
- ²¹ M C Hales, T A Steinberg, W N Martens, Synthesis and characterization of titanium sol-gels in varied gravity, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volumes 396–397, 1 August 2014, Pages 13-19, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.04.010>
- ²² L Huang, J Xu, X Sun, Ch Li, R Xu, Y Du, J Ni, H Cai, J Li, Z Hu, J Zhang, Low-temperature photochemical activation of sol-gel titanium dioxide films for efficient planar heterojunction perovskite solar cells, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 735, 25 February 2018, Pages 224-233, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.027>
- ²³ A V Vinogradov, V V Vinogradov, T V Gerasimova, A V Agafonov, Low-temperature sol-gel synthesis of crystalline CoTiO₃ coatings without annealing, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 543, 5 December 2012, Pages 172-175, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.06.102>
- ²⁴ M Ebelmen, Chimie sur une production artificielle de silice diaphane, *Compt. Rendus Acad. Sci.*, 21, 502-505, 1845
- ²⁵ M Ebelmen, Sur les éthers siliciques, *Compt. Rendus Acad. Sci.*, 19, 398-400, 1844
- ²⁶ T J Graham, On the properties of silicic acid and other analogous substances, *Chem Soc*, 17 (1864), p. 318
- ²⁷ H F Qureshi, A Nijmeijer, L Winnubst, Influence of sol-gel process parameters on the micro-structure and performance of hybrid silica membranes, *J. Membr. Sci.* 446 (2013) 19–25
- ²⁸ K A Yasakau, J Carneiro, M L Zheludkevich, M G S Ferreira, Influence of sol-gel process parameters on the protection properties of sol-gel coatings applied on AA2024, *Surf. Coat. Technol.* 246 (2014) 6–16
- ²⁹ M Dutta, S Mridha, D Basak, Effect of sol concentration on the properties of ZnO thin films prepared by sol-gel technique, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2743–2747
- ³⁰ M L Addonizio, A Aronnb, C Imparato, Amorphous hybrid TiO₂ thin films: The role of organic ligands and UV irradiation, *Applied Surface Science* 502 (2020) 144095
- ³¹ M L Addonizio, A Aronne, S Daliento, O Tari, E Fanelli, P Pernice, Sol-gel synthesis of ZnO transparent conductive films: the role of pH, *Appl. Surf. Sci.* 305 (2014) 194–202
- ³² A Ranjitha, N Muthukumarasamy, M Thambidurai, R Balasundaraprabhu, S Agilan, Effect of annealing temperature on nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating method, *Optik* 124 (2013) 6201–6204
- ³³ **J Krzak-Roś**, J Filipiak, C Pezowicz, A Baszczuk, M Miller, M Kowalski, R Będziński, The effect of substrate roughness on the surface structure of TiO₂, SiO₂, and doped thin films prepared by the sol-gel method, *Acta of Bioengineering and Biomechanics* 11 (2) (2009) 21-29
- ³⁴ C J Brinker, Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure, *J. Non-Cryst. Solids* 100 (1988) 31–50, [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90005-1)
- ³⁵ C J Brinker, R Sehgal, S L Hietala, R Deshpande, D M Smith, D Loy, C S Ashley, Sol-gel strategies for controlled porosity inorganic materials, *J. Membr. Sci.* 94 (1994) 85–102, [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)E0129-8](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)E0129-8)
- ³⁶ D L Meixner, P N Dyer, Influence of sol-gel synthesis parameters on the microstructure of particulate silica xerogels, *J. Sol. Gel Sci. Technol.* 14 (1999) 223–232, <https://doi.org/10.1023/A:1008774827602>
- ³⁷ M Houmard, E H M Nunes, D C L Vasconcelos, G Berthomé, J-C Joud, Correlation between sol-gel reactivity and wettability of silica films deposited on stainless steel, *Appl. Surf. Sci.* 289 (2014) 218–223
- ³⁸ J Gąsior, A Mazur-Nowacka, A Szczurek, B Babiarczuk, W Jan Tic, J Guziałowska-Tic, J Kaleta, **J Krzak**, Influence of Zirconia and Organic Additives on Mechanical and Electrochemical Properties of Silica Sol-Gel Coatings, *Materials* 2021, 14(9), 2389 <https://doi.org/10.3390/ma14092389>
- ³⁹ A Szczurek, A Chiasera, M Ferrari, M Szalkowska, I Kicior, D Lewandowski, A Łukowiak, **J Krzak**, Flexible sol-gel coatings on polymeric and metallic materials, *Proceedings Volume 11357, Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials through Applications II*; 1135706 (2020) <https://doi.org/10.1117/12.2549548>
- ⁴⁰ J Pospíšil, S Nešpurek, *Prog Polym Sci.*, 2000, 25(9), 1261-1335. DOI:10.1016/S0079-6700(00)00029-0
- ⁴¹ Rozporządzenie Komisji (UE) nr 406/2010 z dnia 26 kwietnia 2010 r. w sprawie wykonania rozporządzenia (WE) nr 79/2009 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie homologacji typu pojazdów silnikowych napędzanych wodorem, <https://www.infor.pl/dzienniki-unii-europejskiej/seria-l/r2010/nr132/63/> - dostęp na dzień 26.09.2021
- ⁴² I Zakorchemna, N Carmona, T Zakroczyński Hydrogen permeation through sol-gel-coated iron during galvanostatic charging, *Electrochimica Acta* 2008 vol. 53, iss. 28, pp. 8154-8160
- ⁴³ K Marycz, A Śmieszek, J Grzesiak, A Siudzińska, M Marędzia, A Donesz-Sikorska, **J Krzak**, The Osteogenic Properties of Multipotent Mesenchymal Stromal Cells in Cultures on TiO₂ Sol-Gel-Derived Biomaterial, *BioMed Research International*, Vol. 2015, Article ID 651097, <https://doi.org/10.1155/2015/651097>

-
- ⁴⁴ A Śmieszek, A Donesz-Sikorska, J Grzesiak, **J Krzak**, K Marycz, Biological effects of sol–gel derived ZrO₂ and SiO₂/ZrO₂ coatings on stainless steel surface—In vitro model using mesenchymal stem cells, *Journal of Biomaterials Applications*, Vol. 29, iss. 5, 699-714, 2014 <https://doi.org/10.1177/0885328214545095>
- ⁴⁵ L L Hench, J K West, The Sol-Gel Process, *Chem. Rev*, 1990, 90, 33-72, <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr00099a003>
- ⁴⁶ R Li, A E Clark, L L Hench, An investigation of bioactive glass powders by sol-gel processing, *Journal of Applied Biomaterials*, Volume2, Issue4, 1991, Pages 231-239 <https://doi.org/10.1002/jab.770020403>
- ⁴⁷ L L Hench, The story of Bioglass, *J Mater Sci: Mater Med* (2006) 17:967–978 <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.472.6932&rep=rep1&type=pdf>
- ⁴⁸ <http://dx.doi.org/10.1155/2013/141427>
- ⁴⁹ <https://patents.google.com/?q=bio&assignee=sol-gel&oq=sol-gel+bio>
- ⁵⁰ <https://patents.google.com/?q=biomaterial&assignee=sol-gel&oq=sol-gel+biomaterial>
- ⁵¹ <https://worldwide.espacenet.com/patent/search?q=sol-gel%20coating%20biomaterial>
- ⁵² <https://www.sol-gel.com/>
- ⁵³ T F Materne, F D Buyl, G L Witucki, (2012). Organosilane Technology in Coating Applications : Review and Perspectives By., <https://www.semanticscholar.org/paper/Organosilane-Technology-in-Coating-Applications-%3A-Materne-Buyl/c15e4edbb3a210ef580ca0c23b69ab97f4b2b8fb>
- ⁵⁴ D Wójcik-Pastuszka, **J Krzak**, B Macikowski, R Berkowski, B Osiński, W Musiał, Evaluation of the release kinetics of a pharmacologically active substance from model intra-articular implants replacing the cruciate ligaments of the knee, *Materials* 2019, 12(8), 1202 <https://doi.org/10.3390/ma12081202>
- ⁵⁵ K Marycz, J Grzesiak, K Wrzeszcz, P Golonka Adipose stem cel combined with plasma-based implant bone tissue differentiation in vitro and in a horse with a phalanx digitalis distalis fracture: A case report. *Vet Med* 2011; 57:610–617
- ⁵⁶ J Gallo, M Raska, F Mrazek, M Petek, Bone remodeling, particle disease and individual susceptibility to periprosthetic osteolysis, *Physiological Research*, vol. 57, no. 3, pp. 339–349, 2008
- ⁵⁷ A S Shanbhag, J J Jacobs, J Black, J O Galante, T T Glant, Cellularmediators secreted by interfacialmembranes obtained at revision total hip arthroplasty, *Journal of Arthroplasty*, vol. 10, no. 4, pp. 498–506, 1995
- ⁵⁸ R Contreras, H Sahlin, J A Frangos, Titanate biomaterials with enhanced antiinflammatory properties, *Journal of Biomedical Materials Research A*, vol. 80, no. 2, pp. 480–485, 2007
- ⁵⁹ P Małeckı, M Królewicz, **J Krzak**, J Kaleta, J Pięłowski, Dynamic mechanical analysis of magnetorheological composites containing silica-coated carbonyl iron powder, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 26 (14), 1899-1905
- ⁶⁰ P Małeckı, M Krolewicz, F Hiptmair, **J Krzak**, J Kaleta, Z Major, J Pięłowski, Influence of carbonyl iron particle coating with silica on the properties of magnetorheological elastomers, *Smart Materials and Structures* 25 (10), 105030
- ⁶¹ A Olszówka-Myalska, A Botor-Probierz, **J Krzak-Roś**, A Łukowiak, T Rzychoń, Zastosowanie procesu zol-żel do pokrywania powierzchni włókien węglowych warstwą SiO₂, *Kompozyty* 9 (4), 332-336, 2009
- ⁶² A Olszówka-Myalska, A Botor-Probierz, L Swadźba, **J Krzak-Roś**, Możliwości wytwarzania powłok technologicznych na włóknach węglowych, *Inżynieria Materiałowa* 30 (3), 163-168, 2009
- ⁶³ P Malczyk, M Gude, B Przybyszewski, W Hufenbach, A Czula, J Kaleta, **J Krzak**, Embedding studies for optical fibres in metal matrix composites, *METAL 2014 – proceedings*, <http://metal2012.tanger.cz/files/proceedings/17/reports/2653.pdf>