

Prof. dr hab. Piotr Zieliński
Oddział Fizyki Materii Skondensowanej
Instytut Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego
Polskiej Akademii Nauk
ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków

Kraków, 25 maja 2021 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej pani mgr inż. Justyny Rogackiej nt. „Modelowanie Własności Adsorpcyjnych Hybrydowych Materiałów Porowatych” („Modelling of Adsorptive Properties of Hybrid Porous Materials”)

Aktualność tematyki rozprawy doktorskiej nie ulega żadnej wątpliwości w świetle pilnej potrzeby znalezienia praktycznego sposobu i) magazynowania gazów, w tym wodoru i biogazów, jako materiałów mających zastąpić paliwa kopalne oraz ii) oczyszczania gazów z niepożądanych zanieczyszczeń. Autorka podejmuje ambitne zadanie wyjaśnienia mikroscopowych mechanizmów fizykochemicznych odpowiadających za wybiórczą adsorpcję wybranych gazów w materiałach porowatych sztywnych i podatnych na odkształcenia struktury, wykorzystując w tym celu symulacje metodami Monte Carlo i proponując doświadczalną weryfikację za pomocą nowego urządzenia do tzw. chromatografii odwrotnej zbudowanego w swojej macierzystej uczelni inspirowanego podobną aparaturą działającą w Federalnym Uniwersytecie Ceara w Brazylii. Cel ten formułuje we wprowadzeniu zatytułowanym „Motivation”.

Trzonem rozprawy są cztery rozdziały 1 – 4, z których trzy pierwsze streszczają opublikowane przez Kandydatkę jako główną autorkę artykuły naukowe, a czwarty przedstawia urządzenie do chromatografii odwrotnej i pierwsze wyniki uzyskane przy jego użyciu. Rozdział 1 poświęcony jest wpływowi szerokości płaskorównoległych porów o strukturze grafenu na wydajność i ciepło adsorpcji wodoru. Autorka porównuje tu dwa zasadnicze modele cząsteczki wodoru: jednocentrowy, sprowadzający dwuatomową cząsteczkę do efektywnej sfery i dwucentrowy odpowiadający faktycznej geometrii molekuly. Analiza otrzymanych wyników symulacji wskazuje, że istotna różnica w wynikach na poziomie do 10% występuje tylko w niskich temperaturach i dla szerokości porów pozwalających na wytworzenie tylko jednej zaadsorbowanej warstwy. W pozostałych przypadkach orientacyjne nieuporządkowanie cząsteczek wodoru sprawia, że model jednocentrowy praktycznie nie różni się od dwucentrowego i dlatego może być używany jako poprawne przybliżenie. Tabela 5 przytacza różne stosowane dotąd wyrażenia i parametry oddziaływania cząsteczek wodoru. Brakuje tylko uzasadnienia wyboru tych parametrów w obliczeniach Autorki.

W rozdziale 2 adsorbentem jest metaloorganiczna struktura z serii Matériaux de l’Institut Lavoisier oznaczana symbolem MIL-53, w której metalem centralnym oktaedrycznie koordynowanym przez sześć atomów tlenu jest glin (Al). Materiał ten wykazuje odkształcenia struktury pod wpływem zaadsorbowanych cząsteczek, tak że jego pory mogą zmieniać swój kształt od rombu (pory szerokie) do spłaszczonego równoległoboku (pory wąskie). Autorka proponuje oryginalne podejście do odkształceń porów w swoich obliczeniach. W pierwszym kroku ustala szereg sztywnych adsorbentów o zadanej szerokości porów i wyznacza ich struktury metodami DFT. Następnie bada za pomocą symulacji MC ilość zaadsorbowanego

gazu i sposób organizacji jego cząsteczek wewnątrz porów. Porównując w końcu otrzymane izotermy adsorpcji z danymi doświadczalnymi jest w stanie stwierdzić która ze struktur szeregu, tj. jaka szerokość porów, realizuje się przy zadanym ciśnieniu trzech gazów: dwutlenku węgla, metanu i heksanu. Wydaje się, że warto by w tym miejscu sprawdzić czy otrzymane w ten sposób układy adsorbent-adsorbat odpowiadają minimum całkowitej energii (swobodnej). Byłoby to ważnym wskaźnikiem zgodności teorii z doświadczeniem. Być może taka optymalizacja wpłynęłaby na otrzymane i znakomicie zilustrowane rozkłady orientacji i – w przypadku heksanu – kształtu cząsteczek adsorbentu.

Wielość zsyntezowanych i/lub zaprojektowanych adsorbentów metalo-organiczných stawia problem znalezienia materiału optymalnego dla określonego zadania. W obecnej rozprawie zadaniem tym jest oczyszczenie metanu z domieszki dwutlenku węgla, czyli wybiórcza adsorpcja tego ostatniego z mieszaniny obydwu gazów w realistycznym przypadku obecności cząsteczek wody. Pierwsza w świecie próba rozwiązania tego problemu, przypominającego medyczne metaanalizy i nazwanego w rozprawie „screeningiem” jest opisana w rozdziale 3. Obejmuje ona 2932 materiały adsorpcyjne. Po wstępnym odrzuceniu materiałów o porach zbyt małych w stosunku do adsorbowanych molekuł Autorka przedstawia wyniki swych symulacji Monte Carlo dotyczące całkowitej wydajności adsorpcji oraz jej swoistości wyrażonej stosunkiem zaadsorbowanego dwutlenku węgla do metanu w standardowych warunkach temperatury pokojowej, ciśnienia 1 bara i początkowego składu mieszaniny gazów w stosunku 1:1. W ten sposób udaje się wyodrębnić najlepszych 13 kandydatur, w których Autorka ilustruje umiejscowienia adsorbentów oraz podaje procentowy udział objętości wody. Nieco dziwi uwaga na str. 58, że procent ten nie przekracza 40, podczas gdy w Tabeli 10 widzimy m.in. wartości 70,3, 66,2 i 53,7. Porównanie ciepła adsorpcji dla obydwu gazów prowadzi Autorkę do wskazania trzech najlepszych adsorbentów dla wyznaczonego zadania. Dla tych układów prezentuje parametry wydajności i swoistości adsorpcji.

Dwa adsorbenty: cynkowo-imidazolowy (ZIF-8) i bardziej złożony JUK-8 (wytworzony w Uniwersytecie Jagiellońskim) zostały zbadane w rozdziale 4 pod względem zdolności absorpcji dwutlenku węgla i metanu za pomocą odwrotnej chromatografii. Zasada pomiaru polega na przepuszczaniu gazów lub ich mieszanin przez rurkę wypełnioną sproszkowanym adsorbentem. W początkowym stadium eksperymentu adsorbent pochłania gaz aż do nasycenia i od chwili mieszanina wyjściowa i wejściowa stają się identyczne. Odpowiednia krzywa – krzywa przełamania (breakthrough curve) stosunku stężenia wyjściowego do wejściowego ma kształt sigmoidalny. Urządzenie z Politechniki Wrocławskiej jest porównane z wieloskładnikowym analogiem z Uniwersytetu Ceara. Opis krzywych przełamania na str. 73 dotyczy zapewne rys. 40, a nie jak zapisano rys. 38. Autorka wskazuje potrzeby dalszych testów nowej aparatury w Politechnice Wrocławskiej.

Omówione wyżej wyniki obliczeń i eksperymentów poprzedza obszerny 28-stronnicowy wstęp wprowadzający czytelnika w nomenklaturę i podstawy używanych technik z jasnym opisem założeń fizycznych i metod analizy wyników. Rysunki są sugestywne i poglądowe, np. 5, 6, 8... co niezwykle ułatwia lekturę i zrozumienie wyników rozdziałów 1 - 4. Rozprawa zawiera wyjątkowo obszerną listę 195 pozycji piśmiennictwa. Ważnym uzupełnieniem jest zamieszczenie przedruków 3 artykułów omówionych w rozdziałach 1 – 3. Układ ten zbliża rozprawę do autoreferatów sporządzanych na potrzeby postępowań habilitacyjnych. Precyzja, staranność redakcji, klarowność i kompletność wykładu jest tu jednak znacznie wyższa niż

w znanych mi autoreferatach. Używany w rozprawie język angielski jest na ogół poprawny z nielicznymi wyjątkami polonizmów, np. „allows for”, czy „in function of” zamiast „as a function of”. Układ tekstu jest zwarty, bez zbędnego wielosłowia, a za to w trafny sposób wyjaśniający nawet trudne szczegóły, co nadaje rozprawie wyraźny walor dydaktyczny. Wykazane powyżej niejasności, a być może pomyłki, mają charakter marginalny. Wskazuje to na dojrzałość i zmysł dydaktyczny Autorki. Nowatorstwo osiągniętych wyników i pomysłowość ich otrzymania uważam za wyjątkowe podobnie jak opanowanie przez Autorkę zarówno metod obliczeniowo-symulacyjnych jak i doświadczalnych. Stwierdzam, że rozprawa spełnia wymagania ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r., poz. 1789) w związku z ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r., poz. 1668, z późn. zm.). Wnoszę zatem o dopuszczenie pani mgr inż. Justyny Rogackiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

