

Prof.dr hab. Małgorzata Sliwińska-Bartkowiak

Poznań, 20 maja 2021

Wydział Fizyki

Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza

W Poznaniu

Recenzja

Rozprawy doktorskiej mgr Justyny Rogackiej pt.

„Modelowanie własności adsorpcyjnych hybrydowych materiałów porowatych”

Recenzowana rozprawa została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem profesora dra hab.inż. Bogdana Kuchty i profesor dr hab. Lucyny Firlej z Laboratoire Charles Coulomb, _Université de Montpellier, France.

Podstawowym celem przedstawionej pracy było zrozumienie molekularnych mechanizmów adsorpcji gazów w dwóch różnych typach materiałów nanoporowatych : w węglach aktywowanych i w elastycznych strukturach metaloorganicznych (MOF). Badania symulacji molekularnych (metodą Grand Canonical Monte Carlo) jak również badania eksperymentalne (metodą odwrotnej chromatografii gazowej) własności adsorpcyjnych zróżnicowanych struktur nanoporowatych jakie zostały tutaj przeprowadzone, mają na celu wyjaśnienie fundamentalnych problemów naukowych, istotnych dla optymalizacji rozwiązań aplikacyjnych, takich jak magazynowanie czy separacja gazów. Z uwagi na konieczność ograniczenia zużycia paliw kopalnych z powodu zanieczyszczeń klimatycznych jakie powodują, rozważa się obecnie zastosowanie alternatywnych źródeł energii jakimi są bogaty w metan biogaz czy wodór, którego wartość opałowa znacznie przewyższa metan i benzynę a spalany w obecności tlenu tworzy paliwo bezemisyjne . Niska gęstość objętościowa wodoru w warunkach normalnych powoduje, że urządzenia magazynujące wodór dla uzyskania odpowiedniej kompresji muszą pracować w warunkach wysokich ciśnień lub bardzo niskich temperatur. Obecnie badania nad problemem magazynowania wodoru koncentrują się na rozwiązaniach bazujących na zjawiskach adsorpcji. Oczekuje się, że magazynowanie wodoru poprzez fizykosorpcję w matrycach nanoporowatych nastąpi wskutek jego znacznego zagęszczenia w okolicy ścianek matryc a będącego efektem silnych oddziaływań powierzchniowych gaz - ścianka porów. Taki mechanizm przechowywania H₂ pozwoliłby zredukować ciśnienie urządzeń i relatywnie szybko uwalniać wodór. Jako materiały nanoporowate o dobrych właściwościach sorpcyjnych, mogące znaleźć potencjalnie zastosowanie w zagadnieniach magazynowania wodoru rozważane są nanomateriały grafitowe, struktury metaloorganiczne, zeolity i inne materiały porowate o dużej powierzchni właściwej.

Szczegółowe obliczenia modelowe niskotemperaturowej adsorpcji wodoru w szczelinowych porach węglowych o zróżnicowanych wymiarach porów (0,6 nm, 1 nm, 2,5 nm) przeprowadzono metodą Monte Carlo w wielkim zespole kanonicznym (GCMC) w temperaturze 77 K. Oddziaływania atomów wodoru opisywał potencjał Lennarda-Jonesa wyznaczony dla dwóch modeli oddziaływań: H_2-H_2 (UA) i H-H (model AA); oddziaływania wodoru (H_2) ze ścianką porów oszacowano przy użyciu potencjału Steele 10-4. Wykonane badania wykazały, że w warunkach wysokiego ciśnienia (rzędu 400 bar) gęstość warstwy wodorowej adsorbowanej na ściankach porów (warstwy kontaktowej) znacznie przewyższa gęstość ciekłego wodoru w temperaturze krytycznej. Tak gęsto upakowana struktura wodoru w warstwie kontaktowej jest wynikiem wysokiej efektywnej energii oddziaływań wodoru ze ściankami grafitowych mikroporów. Podobne wyniki uzyskano dla obu zastosowanych modeli UA i AA.

Ostatnio pojawiają się w literaturze prace teoretyczne i eksperymentalne wykazujące istnienie bardzo wysokich cisnień w nanoporach. Często obserwuje się, że zmiany fazowe, które występują tylko w wysokich ciśnieniach i niskich temperaturach w fazie objętościowej, zachodzą w fazie ograniczonej przy ciśnieniach o rząd wielkości niższych i w normalnych temperaturach. Przykładami takich zjawisk są np. obserwowane w nanoporach wysokociśnieniowe reakcje chemiczne (H. Turner, J. Chem Phys. 2001), wysokociśnieniowe fazy stałe (K.S. Vasu et al., Nature Comm. 2016, gdzie badano efekt ograniczenia molekuł podatnych na odkształcenia w warunkach wysokich cisnień, ograniczonych między dwiema warstwami grafenowymi; na podstawie analizy ich widm ramanowskich oszacowano efektywne ciśnienie w fazie ograniczonej rzędu 12 000 barów). Również badania rentgenowskie struktury mikrokryształitów grafitowych w porach ACF w warunkach adsorpcji wody, wykazały deformacje tej struktury, jaką może powodować ciśnienie rzędu 4000 barów. Pochodzenie tego quasi-wysokiego ciśnienia w nanoporach przypisuje się silnym oddziaływaniom między ściankami porów i molekułami fazy ograniczonej (siły kapilarne) prowadzące do efektywnych cisnień w porach, które są o rzędy wielkości wyższe niż w fazie objętościowej. Wyniki symulacji molekularnych (Y. Long et al. PCCP, 2012) wykazały, że składowa tensora cisnień fazy uwięzionej w nanoporach, równoległa do ścianek porów (tangential pressure P_T) przyjmuje znacznie wyższe wartości (rzędu kilkunastu tysięcy barów) niż składowa normalna do ścianek nanoporów P_N (rzędu kilku tysięcy barów), przy czym ciśnienie w nanoporach silnie zależy od doboru adsorbatu i materiału porowatego. Chciałabym zapytać, czy wysokie gęstości wodoru adsorbowanego w mikroporach węglowych, obserwowane szczególnie w warstwach kontaktowych mogłyby zostać zinterpretowane również jako rezultat quasi-wysokich cisnień w nanoporach węglowych?

Dużym osiągnięciem przedstawionym w rozprawie są wyniki badań adsorpcji metanu, dwutlenku węgla i heksanu (podstawowych składników biogazu) w elastycznych strukturach metaloorganicznych MOF. Struktury te stanowią nową klasę wysokoporowatych materiałów krystalicznych o unikalnej budowie, gdzie nieorganiczne metaliczne centra połączone są organicznymi linkami. Liczba koordynacyjna metalu determinuje ilość ligandów, które mogą być przyłączone do metalicznego centrum. Struktury MOF wykazują odwracalne zmiany strukturalne na skutek bodźców zewnętrznych, takich jak temperatura, ciśnienie, adsorpcja, pole elektryczne czy pH. Mechanizm adsorpcji powoduje ciągłe zmiany takich struktur prowadząc do pojawienia się szeregu struktur pośrednich elastycznych MOF. Mogą

one być stabilizowane przez zastosowanie ciśnień mechanicznych lub adsorpcję gazów. Symulacje molekularne takich układów pozwalają określić mechanizm zmian strukturalnych MOF poprzez analizę korelacji między deformacją sieci i konfiguracją molekuly adsorbentu. W przedstawionej rozprawie zaproponowano metodę badań symulacyjnych adsorpcji w strukturach MOF poprzez geometryczną interpolację struktur pośrednich i przeprowadzenie badań adsorpcji na tych kolejnych (19) wyszczególnionych strukturach. Uzyskane wyniki porównywane były z eksperymentalnymi izotermami adsorpcyjnymi a analiza mikroskopowych konfiguracji adsorbowanych molekuł pozwalała określić ewolucje adsorbentu na wszystkich etapach procesów adsorpcji. Analizowane były struktury przejściowe od struktury o bardzo wąskich porach (0) do struktury o dużych porach (20). Dla każdej struktury określano objętość porów a także izotermy adsorpcyjne przy użyciu kodów RASPA. Opracowanie i zastosowanie metodologii badań adsorpcji gazów w deformowanych pod wpływem adsorpcji elastycznych strukturach MOF (autorka badała struktury MIL-53 (Al)) poprzez generację struktur przejściowych a następnie określenie adsorpcji gazów w tych kolejnych strukturach jest bardzo dużym osiągnięciem, pozwalającym właściwie interpretować wyniki eksperymentalne. Zaimplementowana metoda pozwalająca badać adsorpcję w nierównowagowych stanach przejściowych jest istotna dla badań tych zjawisk w nowych elastycznych strukturach porowatych o bardzo dobrych własnościach adsorpcyjnych.

Badania nad efektywną adsorpcją biogazu w strukturach MOF i identyfikacja elastycznych struktur porowatych MOF jako selektywnych adsorbentów skłoniły Autorkę do wyselekcjonowania struktur najbardziej efektywnych dla separacji mieszanin $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ również w warunkach obecności wody. W istniejącej bazie danych (CoRE MOF 2014-DDEC) przedstawionych jest 2932 struktur MOF a w wyniku dwustopniowej selekcji wyznaczono 13 struktur dla których obliczono izotermy adsorpcyjne w temperaturze 298K i ciśnieniach rzędu 1-5 bar, wykonano również referencyjne badania adsorpcji wody w tych strukturach. Dla identyfikacji najefektywniejszych struktur do separacji mieszanin $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ określono ich parametry strukturalne, typowe jak dla materiałów porowatych tj. objętość porów, powierzchnię właściwą, rozkład porów i entalpię adsorpcji. Analizowane struktury różniły się rozkładami ładunków związanymi ze zmianami centrów metalicznych struktury porowatej. Wyznaczono również wpływ wilgotności na selektywność adsorpcji wyszczególnionych struktur. Przedstawiona w pracy ogólna metodologia selekcji własności adsorpcyjnych materiałów porowatych MOF ma duże znaczenie aplikacyjne. Współautorska praca na ten temat opublikowana została właśnie obecnie, w roku 2021.

Zainteresowania Doktorantki zjawiskami selektywnej adsorpcji obejmują również badania eksperymentalne, jakie podjęła stosując technikę odwróconej chromatografii gazowej dla zbadania adsorpcji gazów CO_2 , CH_4 i ich mieszanin w dwóch różnych strukturach MOF: ZIF-8 i JUK-8. Wybrana technika, oparta o technikę chromatografii gazowej ma zastosowanie do badań właściwości powierzchniowych sorbentów. Obiektem badań jest wypełnienie kolumny na które dozuje się pary związku chemicznego. Zarejestrowany chromatogram pozwala określić parametry izotermy adsorpcyjnej czy rozkład energii powierzchniowej. Zastosowanie tej metody badawczej dla mieszanin gazu wymaga precyzyjnego określenia stężenia strumienia zasilającego, uwzględnienia ciśnień parcyjnych komponentów czy temperatury. Zestaw eksperymentalny, opracowany i zastosowany w WUST, Doktorantka testowała dla sorbentu ZIF-8 z aktywnym gazem CO_2 a uzyskane wyniki zgodne były z

wynikami numerycznymi. Badania wykonane dla obu struktur MOF i mieszaniny gazów CO₂/CH₄ wykazały większą pojemność adsorpcyjną i wyższą selektywność dla struktury JUK-8. Wykonane przez Doktorantkę badania eksperymentalne, wymagające dużej precyzji i uwzględnienia wielu czynników wpływających na wyniki eksperymentu dowodzą Jej dużych umiejętności praktycznych i zaangażowania w rozwiązywanie stawianych sobie problemów.

Należałoby też podkreślić dużą aktywność naukową mgr Justyny Rogackiej. Jest ona współautorką 11 prac naukowych opublikowanych w wysoko ocenianych czasopismach, z których 4 stanowią podstawę Jej rozprawy doktorskiej. Redakcja rozprawy, gdzie we wstępie przedstawione są jej zasadnicze cele i problemy jakie będą rozwiązywane a także zastosowane materiały i metody badawcze, a w dalszych rozdziałach omówienie wyników i wniosków badań z zamieszczonymi odpowiednimi publikacjami obrazuje wysoki poziom naukowy dysertacji. Wyniki uzyskane metodami symulacji molekularnych, przedstawiające możliwości rozwiązań niektórych ogólnych problemów związanych z magazynowaniem wysokoenergetycznych, bezemisyjnych paliw jakimi są wodór i biogaz zaadsorbowane w nowych materiałach nanoporowatych mają bardzo duże znaczenie aplikacyjne. Dlatego wnoszę o wyróżnienie przedstawionej do oceny rozprawy doktorskiej mgr Justyny Rogackiej.

Reasumując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Justyny Rogackiej pt. „*Modelowanie własności adsorpcyjnych hybrydowych materiałów porowatych*” jest ważnym studium badawczym o zastosowaniu nowych materiałów nanoporowatych w zagadnieniach magazynowania bezemisyjnych paliw w szczególności wodoru i biogazu. Praca charakteryzuje się wysokim poziomem naukowym i całkowicie spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w art.13 ustawy z dnia 14 marca 2003.

Margareta Śliomska-Batkovich