



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

KNO Krajowy Naukowy
Ośrodek Wiedzy

Kraków, 6.09.2019

Recenzja rozprawy doktorskiej pana mgr. Andrzeja Sławka

pt. „Zastosowanie symulacji molekularnych adsorpcji do modelowania przebiegu quasi-równowagowej termodesorpcji węglowodorów z materiałów mikroporowatych”

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska pana mgr. Andrzeja Sławka została przygotowana w Zespole Katalizy Heterogenicznej i Fizykochemii Ciała Stałego II na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierunkiem dr. hab. Wacława Makowskiego, prof. UJ.

Tematyka pracy doktorskiej pana Andrzeja Sławka dotyczy badań porowatości i obejmuje zastosowanie metod symulacji molekularnych adsorpcji, głównie metodą Grand Canonical Monte Carlo (GCMC), do opisu przebiegu termodesorpcji wybranych węglowodorów z materiałów mikroporowatych. Wyniki prac teoretycznych zestawione są z wynikami badań doświadczalnych uzyskanych metodą quasi-równowagowej temperaturowo programowanej desorpcji i adsorpcji (QE-TPDA), opracowanej i rozwijanej przez promotora rozprawy, dr. hab. Wacława Makowskiego, prof. UJ.

Badane układy mikroporowate to przede wszystkim zeolity, których główną zaletą jest ich selektywność, związana z wielkością, kształtem oraz układami kanałów wewnątrz ich struktur. Sprawia to że są wykorzystywane jako adsorbenty i separatory, zaś ich właściwości sorpcyjne są kluczowe w kontekście zastosowań przemysłowych. Do badań wybrano wysokokrzemowe formy zeolitów (prace I i II), jak i zeolity posiadające centra glinowe, zubożnione występowaniem kationów Na^+ i Ca^{2+} w pozycjach wymiennych (praca IV). Jedna z prac (III) opisuje właściwości adsorpcyjne glinofosforanu $\text{AlPO}_4\text{-5}$ o topologii AFI, a jedna (V) mikroporowatego polimeru koordynacyjnego STAM-1.

Badania Doktoranta umożliwiły w dużej mierze wyjaśnienie na poziomie molekularnym przebiegu krzywych termoprogramowanej desorpcji wybranych węglowodorów prostych i

ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Polska
tel. +48 12 639 51 01, +48 12 425 19 23
fax +48 12 425 19 23

Nr konta: Bank Gospodarstwa Krajowego
PL 36 1130 1150 0012 1186 5820 0004
NIP: 6750001805, REGON: P-000326351



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

IKNO Krajowy Naukowy
Ośrodek Wiodący

rozgałęzionych oraz małych cząsteczek (H_2O , krótkołańcuchowych alkoholi alifatycznych, O_2 , N_2 , CO_2). Potwierdziły także, że metoda QE-TPDA może być z powodzeniem stosowana do otrzymywania wysokiej jakości izobar adsorpcji.

Rozprawę doktorską stanowi spójny tematycznie zbiór pięciu artykułów. Cztery zostały opublikowane w czasopismach naukowych posiadających współczynnik wpływu Impact Factor (IF), znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR): trzy prace (I, II, III) w *Journal of Physical Chemistry C*, jedna praca w *Chemistry of Materials* (V). Piąta praca (IV) to manuskrypt, który został wysłany *RSC Nanoscale*.

Artykuły opatrzone są obszernym komentarzem, który wprowadza czytelnika w metodykę prowadzenia badań metodami QE-TPDA i symulacji molekularnych, jak również zaznajamia z topologią badanych materiałów mikroporowatych. Dalej, Doktorant przedstawia główne tezy oraz krytyczne omówienie najważniejszych osiągnięć prezentowanej pracy doktorskiej. Wszystkie z pięciu artykułów stanowiących podstawę niniejszej rozprawy są pracami wieloautorskimi, we wszystkich Doktorant jest pierwszym autorem, w jednym (IV) pełni dodatkowo rolę autora korespondencyjnego. Dołączone do rozprawy oświadczenia współautorów jasno wskazują na indywidualny wkład mgr. Andrzeja Sławka w przygotowanie omawianych prac. Jego udział polegał na wykonaniu pomiarów adsorpcji węglowodorów na wybranych materiałach mikroporowatych techniką QE-TPDA i przeprowadzeniu symulacji metodą Monte Carlo, opracowaniu i analizie otrzymanych wyników badań doświadczalnych oraz przygotowaniu manuskryptu. Nie można mieć zatem wątpliwości, że Doktorant zdobył warsztat badawczy w zakresie prowadzonych prac oraz wykazał umiejętności upowszechniania otrzymanych wyników.

Przedstawione prace są pracami oryginalnymi, przedstawiającymi wyniki wykonanych przez doktoranta doświadczeń i obliczeń. Uzyskane w trakcie przygotowywania rozprawy doktorskiej wyniki zostały opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych, były więc już poddane wnikliwej recenzji merytorycznej. Prace składające się na niniejszą rozprawę były cytowane łącznie 12 razy, najbardziej cytowana jest praca najstarsza (I) – 7 razy (dane na koniec sierpnia 2019).

ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Polska
tel. +48 12 639 51 01, +48 12 425 19 23
fax +48 12 425 19 23

Nr konta: Bank Gospodarstwa Krajowego
PL 36 1130 1150 0012 1186 5820 0004
NIP: 6750001805, REGON: P-000326351



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

KNO Krajowy Naukowy
Ośrodek Wiedzy

Praca I poświęcona jest badaniom adsorpcji nierozgałęzionych alkanów C5-C10 w wysokokrzemowych zeolitach ZSM-5 i ZSM-11. Wykazano w niej dobrą zgodność danych teoretycznych i doświadczalnych dla większości analizowanych przypadków oraz opisano dlaczego adsorpcja n-heptanu i n-heksanu w badanych zeolitach przebiega dwuetapowo.

W publikacji II Doktorant badał adsorpcję n-heksanu i jego rozgałęzionych izomerów w zeolitach ZSM-5 i ZSM-11, przy czym dla drugiego z badanych materiałów jest to pierwsze doniesienie dotyczące adsorpcji różnych izomerów heksanu. Zaobserwowane różnice we właściwościach adsorpcyjnych wyjaśniono różnicami w topologii badanych układów mikroporowatych. Opisane w pracy II badania mają również aspekt czysto aplikacyjny i pokazują, że zeolity te mogą służyć do rozdziału mieszaniny izomerów heksanu w temperaturach nieprzekraczających 300K.

Celem badań opisanych w pracy III było nie tylko zrozumienie właściwości adsorpcyjnych $AlPO_4-5$, lecz również mechanizmu dyfuzji adsorptywu w cylindrycznych porach obecnych w tym materiale. W tym celu metodą QE-TPDA wyznaczono izobary adsorpcji węglowodorów C5-C10 oraz symulowano adsorpcję węglowodorów C1-C10. Stwierdzono, że adsorpcja niskocząsteczkowych węglowodorów (C1-C5) następuje na zdefiniowanych centrach adsorpcji, czego nie można powiedzieć o wyższych węglowodorach. Wykazano również różny mechanizm dyfuzji badanych węglowodorów w zależności od długości łańcucha węglowodorowego oraz podjęto próbę wyjaśnienia obserwowanych różnic.

Artykuł IV jest rozwinięciem badań przedstawionych w pracach I-II. Opisuje badania właściwości adsorpcyjnych zeolitów, w których obecne są centra kwasowe Brønsteda zobojętnione kationami sodu lub wapnia. W pracy tej wyjaśniono mechanizm adsorpcji węglowodorów na poziomie cząsteczkowym i zwrócono uwagę na niewielki jedynie spadek pojemności sorpcyjnej materiałów wraz ze wzrostem zawartości kationów wymiennych w strukturze, które przynajmniej teoretycznie (patrz Tabela 1 w manuskrypcie pracy IV) zmniejszają dostępną dla adsorptywu objętość porów.

Ostatnia praca z cyklu (V) poświęcona jest teoretycznym studiom nad mechanizmem adsorpcji cząsteczek o różnych właściwościach fizykochemicznych: hydrofobowych (N_2 , O_2 , CO_2 , n-heksan, n-nonan) oraz hydrofilowych (H_2O , metanol, etanol i n-butanol) w polimerze

ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Polska
tel. +48 12 639 51 01, +48 12 425 19 23
fax +48 12 425 19 23

Nr konta: Bank Gospodarstwa Krajowego.
PL 36 1130 1150 0012 1186 5820 0004
NIP: 6750001805, REGON: P-000326351



koordynacyjnym STAM-1. Stwierdzono, że mechanizm adsorpcji zależy od charakteru chemicznego adsorptywu. Moim zdaniem najważniejszym wynikiem opisanym w pracy V jest wykazanie, że przejście fazowe *gate close - gate open* wyzwalane jest przez obecność cząsteczek polarnych.

Poniżej wymieniam pytania, podyktowane ciekawością naukową, które nasunęły mi się po lekturze prac I-V oraz dołączonego do nich komentarza:

1. Czy można wytłumaczyć dość dużą rozbieżność pomiędzy wielkościami objętości mikroporów wyznaczonymi metodą GCMC i metodą Widoma dla n-heksanu adsorbowanego w glinofosforanie $AlPO_4-5$ (AFI) (patrz Tabela 2.1)?
2. Czy z perspektywy wykonanych do tej pory badań Doktorant może podjąć się wyjaśnienia zaobserwowanych w pracy I porównywalnych wielkości ciepła adsorpcji n-pentanu i n-heksanu wyznaczonych dla ZSM-11 przy braku różnic w profilach uzyskanych metodą QE-TPDA?
3. Dlaczego maksa desorpcji wody, metanolu i butanolu są wyraźnie przesunięte w stronę wysokich temperatur w stosunku do minimów adsorpcji (patrz praca V), a efektu tego nie obserwuje się dla etanolu, mimo, że jest to cząsteczka o podobnych właściwościach fizykochemicznych?
4. Czy wartość parametru odcięcia dla potencjału Lennarda-Jonesa (12 \AA) jest wystarczająca do modelowania układów zawierających tak rozbudowane cząsteczki jak n-nonan lub n-dekan? Czy badano wpływ wielkości tego parametru na uzyskiwane wyniki?

Podsumowując, w mojej opinii praca doktorska mgr. Andrzeja Sławka zasługuje na bardzo dobrą ocenę. Pokazuje efektywność symulacji dla poznania właściwości sorpcyjnych różnych materiałów. Stanowi wyróżniający się przykład badań, w których Doktorant łączy badania doświadczalne z teoretycznymi celem wyjaśnienia obserwowanych zjawisk na poziomie molekularnym. Takie podejście dobrze wróży dalszemu rozwojowi jego kariery naukowej.

W swojej rozprawie Doktorant przedstawił oryginalne rozwiązanie postawionego problemu naukowego, dowodząc umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Krytyczny



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



opis wykonanych badań zamieszczony w autoreferacie, jak również współautorstwo pozostałych prac, nie wchodzących do zbioru stanowiącego podstawę pracy doktorskiej, pokazują, że mgr Andrzej Sławek posiada szeroką ogólną wiedzę teoretyczną w dziedzinie, będącej przedmiotem rozprawy doktorskiej.

Stwierdzam zatem, że przedstawiona mi rozprawa doktorska pana mgr Andrzeja Sławka pt. „Zastosowanie symulacji molekularnych adsorpcji do modelowania przebiegu quasi-równowagowej termodesorpcji węglowodorów z materiałów mikroporowatych” spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2003 nr 65 poz. 595, z późniejszymi zmianami - Dz. U. 2017 poz. 1789) i wnoszę o dopuszczenie mgr. Andrzeja Sławka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, biorąc pod uwagę szeroki zakres badań, ich wartość merytoryczną i poznawczą, w szczególności wyjaśnienie na poziomie molekularnym procesów przebiegu adsorpcji małych cząsteczek i niższych węglowodorów w wybranych materiałach mikroporowatych, wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej pana mgr. Andrzeja Sławka.

dr hab. Dorota Rutkowska-Żbik