

**Autoreferat przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych w związku z  
ubieganiem się o nadanie stopnia doktora habilitowanego**

Badanie zjawiska zwilżania i wysychania nanoporów pod kątem jego  
wykorzystania w procesach konwersji energii oraz czujnikach i  
siłownikach termicznych

**dr Yaroslav Grosu**

Instytut Chemii  
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych  
Uniwersytet Śląski w Katowicach

**Załącznik 3a**

Dziedzina nauk ścisłych i przyrodniczych  
Dyscyplina naukowa: nauki chemiczne

Katowice 2023

## SPIS TREŚCI

1. Imię i nazwisko oraz numer ORCID
2. Dyplomy i stopnie naukowe
3. Informacje o zatrudnieniu
4. Informacje o osiągnięciach naukowych lub artystycznych określone w art. 219 ust. 1 pkt 2 ustawy
  - 4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego
  - 4.2. Cykl artykułów naukowych powiązanych tematycznie, zgodnie z art. 219 ust. 1 pkt 2b ustawy
  - 4.3. Omówienie celu pracy i otrzymanych wyników wraz z omówieniem ich potencjalnego wykorzystania
    - 4.3.1. Wprowadzenie
    - 4.3.2. Termodynamiczny opis procesu zwilżania/wysuszenia
    - 4.3.3. Wpływ elastyczności materiału porowatego na proces zwilżania/wysuszenia
    - 4.3.4. Wpływ topologii materiału porowatego na proces zwilżania/wysuszenia
      - 4.3.4.1. Przypadek braku zwilżalności
      - 4.3.4.2. Przypadek dobrej zwilżalności
    - 4.3.5. Wpływ lepkości cieczy na proces zwilżania/wysuszenia
    - 4.3.6. Elektryzowanie (powstawanie różnicy potencjałów) podczas procesu zwilżania/wysuszenia
    - 4.3.7. Oddziaływania międzyfazowe w procesie zwilżania/wysuszenia
    - 4.3.8. Streszczenie
    - 4.3.9. Literatura
5. Informacje o działalności naukowej
6. Informacje o osiągnięciach dydaktycznych i organizacyjnych oraz osiągnięciach w zakresie popularyzacji nauki
7. Informacje o działalności naukowej nieuwzględnione w sekcji 4
8. Informacje o otrzymanych nagrodach i stypendiach

\*Odnosiłki o symbolach rozpoczynające się: **[A]** w niniejszym autoreferacie znajdują się w Załącznik 6, *Wykaz osiągnięć naukowych albo artystycznych, stanowiących znaczny wkład w rozwój określonej dyscypliny*

### 1. Imię i nazwisko oraz numer ORCID

Yaroslav Grosu (0000-0001-6523-1780)

### 2. Dyplomy, stopnie naukowe, miejsce i rok ukończenia studiów, tytuł pracy doktorskiej.

- Magister fizyki stosowanej, Instytut Fizyki i Technologii, Narodowy Uniwersytet Techniczny Ukrainy "Kijowski Instytut Politechniczny", Ukraina, 2011
- Cotutelle, doktorat z chemii (specjalność chemia fizyczna) na Uniwersytecie Blaise Pascal we Francji, 2015 r.; *Thermodynamics and Operational Properties of Nanoporous Heterogeneous Lyophobic Systems for Mechanical and Thermal Energy Storage/Dissipation*

### 3. Informacje o zatrudnieniu w instytutach badawczych lub na wydziałach uczelni

2011 - 2015	Doktorant Cotutelle, Université Blaise Pascal (Francja) i Narodowy Uniwersytet Techniczny Ukrainy "Kijowski Instytut Politechniczny" (Ukraina).
2014 - 2015	Wykładowca, Narodowy Uniwersytet Techniczny Ukrainy "Kijowski Instytut Politechniczny", Kijów, Ukraina
2015 - 2017	Pracownik naukowy post-doc w centrum badawczym CIC energiiGUNE, Vitoria, Hiszpania <ul style="list-style-type: none"><li>• Uczestnik europejskiego projektu ramowego EU 7<sup>th</sup> SOLAR-ERA.NET "SLAGSTOCK" 2014 - 2018.</li></ul>
2017 - 2019	Pracownik naukowy w centrum badawczym CIC energiiGUNE, Vitoria, Hiszpania <ul style="list-style-type: none"><li>• Uczestnik projektu "ORC Plus" w ramach programu UE Horyzont 2020. 2015 - 2019.</li><li>• Uczestnik projektu "RESLAG" w ramach programu UE Horyzont 2020. 2015 - 2019.</li></ul>
2019 - 2021	Kierownik sekcji badawczej w centrum badawczym CIC energiiGUNE, Vitoria, Hiszpania <ul style="list-style-type: none"><li>• Współinicjator dwóch projektów naukowych objętych tajemnicą przedsiębiorstwa we współpracy z hiszpańskimi firmami zajmującymi się magazynowaniem energii cieplnej otrzymywanej z skoncentrowanej energii słonecznej.</li></ul>
2021 - obecnie	Lider grupy badawczej w centrum badawczym CIC energiiGUNE, Vitoria, Hiszpania <ul style="list-style-type: none"><li>• Główny koordynator i kierownik projektu <b>H2020</b> Unii Europejskiej <b>FET Proactive</b> n. 101017858. "Electro-intrusion" Budżet: 3.6 M€, 2021-2025.</li><li>• <b>Stypendysta ERC</b>, Kierownik projektu Unii Europejskiej <b>ERC Proof of Concept</b> n. 101059685 "NODRY" Budżet: 150 k€, 2022-2024.</li></ul>

2020 - obecnie adiunkt, Uniwersytet Śląski w Katowicach, Katowice, Polska

- **Stypendium dla wybitnych młodych naukowców**, wykazujących się znaczącymi osiągnięciami w działalności naukowej przyznawane przez Ministra Edukacji i Nauki RP 2021 – 2024
- **Kierownik projektu Sonata 17 NCN nr 2021/43/D/ST5/00062** "Zrozumienie właściwości przewodzących nanocieczy w nanoporach dla nowej generacji tryboelektrycznych nanogeneratorów – Nano2-fluid" Budżet: 1 173 396 ZŁ, 2022-2025 R.

#### **4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w Art. 219 ust. 1 pkt 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478, z późn. zm.):**

##### **4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego:**

Cykl artykułów naukowych powiązanych tematycznie, zgodnie z art. 219 ust. 1 pkt 2b Ustawy, zatytułowany:

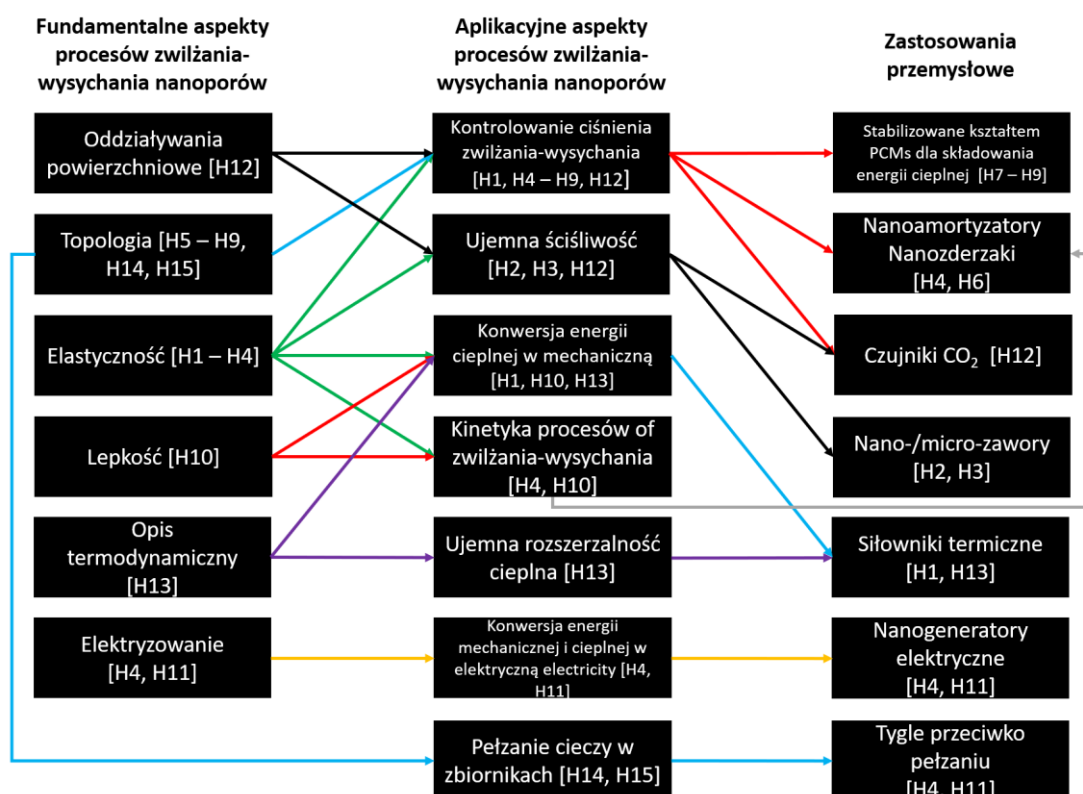
#### **Badanie zjawiska zwilżania i wysuszenia nanoporów pod kątem jego wykorzystania w procesach konwersji energii oraz czujnikach i siłownikach**

##### *Podsumowanie mojej pracy habilitacyjnej*

Zwilżanie – intruzja (inaczej: wnikanie/wciskanie) / wysuszenie – ekstruzja (wyciskanie) cieczy do/z materiałów porowatych ma kluczowe znaczenie w wielu dziedzinach, między innymi w mikro/nanofluidyce, chromatografii, biologii i energetyce. W mojej pracy habilitacyjnej podjąłem próbę wyjaśnienia, jak elastyczność materiału porowatego [H1 - H4], jego topologia [H5 - H9], lepkość cieczy [H10], przebieg procesu tryboelektryzacji [H4, H11] oraz oddziaływanie energii międzyfazowych ciało stałe-ciecz, ciało stałe-para i ciecz-para [H12] wpływają na te procesy. W pierwszym etapie pracy zaproponowałem opis teoretyczny rozważanych zagadnień, w tym termicznego równania stanu opisującego proces intruzji-ekstruzji [H13]. Zastosowanie tego równania pozwoliło na optymalizację ciśnienia w procesach zwilżania-wysuszenia [H1, H4 - H9, H12], jego kinetyki [H4, H10], a także na uzasadnienie występowania niespotykanych dotąd wartości ujemnej ściśliwości [H2, H3] i ujemnej rozszerzalności cieplnej [H13] obserwowanych w procesie intruzji - ekstruzji. Ponadto przeanalizowałem bilans energetyczny zjawiska zwilżania i wysuszenia, co pozwoliło na wyjaśnienie zjawisk występujących podczas procesu konwersji energii cieplnej na mechaniczną [H1, H10, H13] oraz (mechanicznej + cieplnej) na elektryczną [H4, H11] podczas zachodzącego cyklu intruzji-ekstruzji. Zaproponowałem, wykorzystanie tej wiedzy do projektowania siłowników termicznych [H1, H13], wytwarzania energii elektrycznej [H4, H11], rozpraszania i magazynowania energii mechanicznej [H4-H6], sterowania pracą zaworów

strumieniowych w przepływach mikrocząstek/nanopłynów [H2, H3], wykrywania obecności CO<sub>2</sub> [H12] oraz magazynowania energii cieplnej [H7-H9]. Zrozumienie wpływu złożonej topologii materiału porowatego na proces zwilżania-wysuszania makro- i nanoporów [H5, H6], pozwoliło mi na zaproponowanie nowej strategii kontroli zjawiska wycieku materiałów zmiennofazowych w zastosowaniach w magazynowaniu energii cieplnej [H7-H9]. W tym celu opracowano nowy typ materiałów porowatych - hierarchiczne makro-nanoporowate metale [H7, H8] i przebadano je z powszechnie stosowanymi materiałami zmiennofazowymi [H9]. W ten sposób wykazano, że odpowiednia topologia materiału porowatego może zapobiec jego wysychaniu w warunkach eksploatacyjnych, a tym samym przeciwdziałać problemom związanym z wyciekami. Dodatkowo, kontrola topologii tygli pomiarowych pozwoliła mi rozwiązać problem zjawiska pełzania stopionych soli. Zaproponowałem nowy typ tygli, pozwalających wyeliminować problemy pełzania soli stopionych, umożliwiając tym samym eliminację znaczących błędów pomiarowych przy określaniu ich właściwości termofizycznych [H14]. Zaproponowana metoda została opatentowana [H15].

Na Rysunku 1 przedstawiono schemat relacji badań podstawowych i aplikacyjnych badanych aspektów procesu zwilżania i wysuszania, które były przedmiotem niniejszej pracy habilitacyjnej:



**Rysunek. 1.** Relacja między badaniami podstawowymi i aplikacyjnymi badanymi aspektów procesu zwilżania i wysuszania w odniesieniu do potencjalnych zastosowań technologicznych poruszanych w ramach niniejszej pracy habilitacyjnej.

## 4.2. Cykl artykułów naukowych powiązanych tematycznie, zgodnie z art. 219 ust. 1 pkt 2b Ustawy. 219 ust. 1 pkt 2b ustawy

\* - autor korespondencyjny

### Dane pochodzą z dnia 15.10.2022 r.

IF - współczynniki wpływu według Journal Citation Reports (JCR) w odniesieniu do roku publikacji,

IF5 - 5-letni impact factor według Journal Citation Reports (JCR) w odniesieniu do roku publikacji,

MP - punkty wg Wykazu czasopism naukowych i wydawnictw MNiSW i MEiN w odniesieniu do roku publikacji,

TC\_WoS - cytowania ogółem (bez autocytowań) wg Web of Science,

TC\_S - cytowania ogółem (bez autocytowań) wg Scopus,

TC\_GS - cytowania ogółem (bez autocytowań) według Google Scholar.

**Cykl artykułów naukowych został podzielony ze względu na główny czynnik przyczyniający się do procesu zwilżania-wysuszenia (materiał porowaty lub ciecz).**

### **Wpływ właściwości materiału porowatego i oddziaływań międzyfazowych ciało stałe-ciecz na proces zwilżania-wysuszenia**

**H1.** Chorążewski, M., Zajdel, P., Feng, T., Luo, D., Lowe, A.R., Brown, C.M., Leão, J.B., Li, M., Bleuel, M., Jensen, G. and Li, D., Faik, A., **Grosu, Y.\*** Compact Thermal Actuation by Water and Flexible Hydrophobic Nanopore. *ACS Nano*. 2021, 15, 5, 9048-9056.

IF	IF5	MP	TC_WoS	TC_S	TC_GS
18.027	18.022	200	12	13	13

*Mój wkład w powstanie tej pracy to: opracowanie koncepcji badań; zaplanowanie strategii eksperymentalnej w zakresie izobarycznych cykli wysokociśnieniowych, kalorymetrii i badań strukturalnych; przeprowadzenie wysokociśnieniowych eksperymentów PV i TV; napisanie artykułu; obliczenia efektywności; udział w zbieraniu i analizie wyników; przeprowadzenie procesu publikacji; ogólny całościowy nadzór nad pracą; kierowanie pracami międzynarodowej grupy badawczej z Polski, USA, Chin i Hiszpanii w celu opracowania nowej metody konwersji energii cieplnej na mechaniczną z wykorzystaniem wody i elastycznego materiału nanoporowatego.*

**H2.** Tortora M, Zajdel P, Lowe AR, Chorążewski M, Leão JB, Jensen GV, Bleuel M, Giacomello A, Casciola CM, Meloni S,\* **Grosu Y.\*** Giant Negative Compressibility by Liquid Intrusion into Superhydrophobic Flexible Nanoporous Frameworks. *ACS Nano letters*. 2021, 21, 7, 2848-2853.

IF	IF5	MP	TC_WoS	TC_S	TC_GS
12.262	12.709	200	6	2	6

*Mój wkład w powstanie tej pracy to: opracowanie koncepcji badań; zaplanowanie prac eksperymentalnych w zakresie izotermicznych cykli wysokociśnieniowych, zwilżalności i badań strukturalnych; przeprowadzenie wysokociśnieniowych eksperymentów PV; napisanie artykułu; udział w zbieraniu i analizie wyników; przeprowadzenie procesu publikacji; ogólny całościowy nadzór nad pracą; kierowanie pracami międzynarodowej grupy badawczej z Polski, USA, Włoch i Hiszpanii pozwalający odkryć nową metodę wymuszonego zwilżania - natychmiastowego wysuszania elastycznych nanoporów z wykorzystaniem znacznej ujemnej ściśliwości objętościowej układu.*

**H3.** Zajdel, P., Chorążewski, M., Leão, J.B., Jensen, G.V., Bleuel, M., Zhang, H.F., Feng, T., Luo, D., Li, M., Lowe, A.R. and Geppert-Rybczynska, M., Li, D., **Grosu, Y.\*** Inflation Negative Compressibility during Intrusion-Extrusion of a Non-Wetting Liquid into a Flexible Nanoporous Framework. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12, pp.4951-4957.

IF	IF5	MP	TC_WoS	TC_S	TC_GS
6.888	7.301	200	1	1	2

*Mój wkład w powstanie tej pracy to: opracowanie koncepcji badań; zaplanowanie eksperymentu w zakresie izotermicznych cykli wysokociśnieniowych, zwilżalności i badań strukturalnych; przeprowadzenie wysokociśnieniowych eksperymentów PV; napisanie artykułu; udział w zbieraniu i analizie wyników; przeprowadzenie procesu publikacji; ogólny całościowy nadzór nad pracą; kierowanie pracą międzynarodowej grupy badawczej z Polski, USA, Chin i Hiszpanii prowadzącej do odkrycia nowej metody bazującej na ujemnej liniowej ściśliwości układu wykorzystanej w procesie wymuszonego zwilżania - swobodnego wysuszania elastycznych nanoporów.*

**H4.** Lowe A., Tsyryn N., Chorążewski M., Zajdel P., Mierzwa M., Leão J.B., Bleuel M., Feng T., Luo D., Li M., Li D., Stoudenets V., Pawlus S., Faik A., **Grosu Y.\*** Effect of Flexibility and Nanotriboelectrification on the Dynamic Reversibility of Water Intrusion into Nanopores: Pressure-Transmitting Fluid with Frequency-Dependent Dissipation Capability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(43), pp.40842-40849.

IF	IF5	MP	TC_WoS	TC_S	TC_GS
8.758	8.901	200	11	12	12

*Mój wkład w powstanie tej pracy to: opracowanie koncepcji badań; zaplanowanie prac eksperymentalnych w zakresie poprawnego metodologicznie wykonania szybkich cykli dynamicznej intruzji-ekstruzji, badań elektryzacji oraz badań strukturalnych; przeprowadzenie*

wysokociśnieniowych eksperymentów PV; napisanie artykułu; udział w zbieraniu i analizie wyników; przeprowadzenie procesu publikacji; ogólny całościowy nadzór nad pracą; kierowanie pracami międzynarodowej grupy badawczej z Polski, Ukrainy, USA, Chin i Hiszpanii prowadzącej do odkrycia nowej zależności funkcjonalnej dla materiałów nanoporowatych - zależności dynamiki histerezy intruzji-ekstruzji od elastyczności materiału porowatego.

**H5. Grosu, Y.\***, Li, M., Peng, Y.L., Luo, D., Li, D., Faik, A., Nedelec, J.M. and Grolier, J.P. A highly stable nonhysteretic {Cu<sub>2</sub> (tebpz) MOF+ water} molecular spring. *ChemPhysChem*, 2016, 17(21), pp.3359-3364.

IF	IF5	MP	TC_WoS	TC_S	TC_GS
3.075	2.950	100	18	14	18

Mój wkład w powstanie tej pracy to: opracowanie koncepcji badań; zaplanowanie prac eksperymentalnych obejmujących izotermiczne cykle wysokociśnieniowe, kalorymetrię i badania strukturalne; przeprowadzenie wysokociśnieniowych eksperymentów PV, eksperymentów kalorymetrycznych, eksperymentów XRD, eksperymentów SAXS; napisanie artykułu; udział w zbieraniu i analizie wyników; przeprowadzenie procesu publikacji; ogólny całościowy nadzór nad realizacją pracy; kierowanie pracami międzynarodowej grupy badawczej z Polski, Francji, Ukrainy, Chin i Hiszpanii prowadzących do wykazania, że procesy o zerowej histerezie zwilżania-wysuszania elastycznych nanoporów są możliwe do realizacji.

**H6. Amabili, M., Grosu, Y. , Giacomello, A. \*, Meloni, S. \*, Zaki, A., Bonilla, F., Faik, A. and Casciola, C.M.** Pore morphology determines spontaneous liquid extrusion from nanopores. *ACS nano*, 2019, 13(2), pp.1728-1738.

IF	IF5	MP	TC_WoS	TC_S	TC_GS
14.588	15.211	200	12	12	12

Mój wkład w powstanie tej pracy to: udział w opracowaniu koncepcji badań; zaplanowanie prac eksperymentalnych obejmującej izotermiczne cykle wysokociśnieniowe, adsorpcję gazu, badania teksturalne i strukturalne; przeprowadzenie wysokociśnieniowych eksperymentów PV wraz z adsorpcją gazu; udział w zbieraniu i analizie wyników; przeprowadzenie całościowego procesu publikacji; większościowy nadzór nad częścią eksperymentalną pracy.

**H7. Grosu, Y. \*, Zaki, A. and Faik, A.** Trimodal hierarchical nanoporous copper with tunnable porosity prepared by dealloying Mg-Cu alloys of close-to-eutectic compositions. *Applied Surface Science*, 2019, 475, pp.748-753.

IF	IF5	MP	TC_WoS	TC_S	TC_GS
6.182	5.141	140	4	4	4



*Mój wkład w powstanie tej pracy to: opracowanie koncepcji badań; zaplanowanie pracy eksperymentalnej w zakresie badań teksturalnych i strukturalnych; synteza i charakteryzacja materiałów porowatych; wykonanie eksperymentów SEM, eksperymentów adsorpcji gazów, eksperymentów selektywnego trawienia; napisanie manuskryptu artykułu; udział w zbieraniu i analizie wyników; przeprowadzenie procesu publikacji; ogólny i całościowy nadzór nad pracą i tworzeniem manuskryptu.*

**H8. Grosu Y.\*** Rozwiązanie kompromisu pomiędzy porowatością a stabilnością dla trimodalnych hierarchicznych metali makro-nanoporowatych. The case of porous copper prepared by dealloying Al-Cu-Mg alloy of close-to-eutectic composition. *Applied Surface Science*, 2020, p.146897. 6.

IF	IF5	MP	TC_WoS	TC_S	TC_GS
6.707	5.905	140	3	3	4

*Mój wkład w powstanie tej pracy: jako jedyny autor tej pracy opracowałem koncepcję badań, przeprowadziłem wszystkie prace eksperymentalne oraz sam zredagowałem artykuł i byłem odpowiedzialny za proces publikacji manuskryptu.*

**H9. Grosu Y.\***, Zhao Y., Giacomello A., Meloni S., Dauvergne J.L., Nikulin A., Palomo E., Ding Y., Faik A. Hierarchical macro-nanoporous metals for leakage-free high-thermal conductivity shape-stabilized phase change materials. *Applied Energy*, 2020, 269, s.115088.

IF	IF5	MP	TC_WoS	TC_S	TC_GS
9.746	9.953	200	25	31	27

*Mój wkład w powstanie tej pracy to: opracowanie koncepcji badań; zaplanowanie pracy eksperymentalnej w zakresie badań teksturalnych i strukturalnych, a także badań wpływu materiału zmiennofazowego, pomiary właściwości termofizycznych materiałów; przeprowadzenie syntezy i charakteryzacji materiałów porowatych; eksperymenty XRD, eksperymenty DSC, eksperymenty selektywnego trawienia, eksperymenty SEM; napisanie artykułu; udział w zbieraniu i analizie wyników; przeprowadzenie procesu publikacji; ogólny nadzór nad pracą; kierowanie pracami międzynarodowej grupy badawczej z Wielkiej Brytanii, Włoch i Hiszpanii w celu wykazania, w jaki sposób wpływ (zwilżalność) materiałów zmiennofazowych z matrycy makroporowatej może być kontrolowany przez trimodalną hierarchiczną makro-nanoporowatość materiału, określenie kontroli wycieku i stabilizacji kształtu materiałów zmiennofazowych do magazynowania energii cieplnej.*

**Wpływ właściwości cieczy i oddziaływań międzyfazowych ciało stałe-ciecz na proces  
zwilżania-wysuszenia**

**H10. Grosu, Y. \***, Giacomello, A., Meloni, S., González-Fernández, L., Chorążewski, M., Geppert-Rybczyńska, M., Faik, A., Nedelec, J.M. and Grolier, J.P. Viscosity at the nanoscale: confined liquid dynamics and thermal effects in self-recovering nanobumpers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(26), pp.14248-14256.

IF	IF5	MP	TC_WoS	TC_S	TC_GS
4.309	4.537	140	2	2	3

*Mój wkład w powstanie tej pracy to: opracowanie koncepcji badań; zaplanowanie pracy eksperymentalnej; przeprowadzenie eksperymentów PV-izotermii oraz badań kalorymetrycznych; napisanie artykułu; udział w zbieraniu i analizie wyników; przeprowadzenie procesu publikacji; ogólny i całościowy nadzór nad pracą; kierowanie pracami międzynarodowej grupy badaczy z Włoch, Francji, Polski, Ukrainy i Hiszpanii prowadzących do wykazania, że lepkość cieczy wpływa na wysuszenie nanoporów oraz na efekty termiczne w procesie ich zwilżania.*

**H11. Grosu, Y. \***, Mierzwa, M., Eroshenko, V.A., Pawlus, S., Chorążewski, M., Nedelec, J.M. and Grolier, J.P.E.\* Mechanical, Thermal, and Electrical Energy Storage in a Single Working Body: Electrification and Thermal Effects upon Pressure-Induced Water Intrusion-Extrusion in Nanoporous Solids. *ACS applied materials & interfaces*, 2017, 9(8), pp.7044-7049.

IF	IF5	MP	TC_WoS	TC_S	TC_GS
8.097	8.284	200	11	13	14

*Mój wkład w powstanie tej pracy to: opracowanie koncepcji badań; zaplanowanie pracy eksperymentalnej; przeprowadzenie eksperymentów: pomiary izoterm PV, kalorymetrii i elektryzacji; napisanie artykułu; udział w zbieraniu i analizie wyników; przeprowadzenie procesu publikacji; ogólny i całościowy nadzór nad pracą; kierowanie pracami międzynarodowej grupy badaczy z Francji, Polski, Ukrainy i Hiszpanii celem zademonstrowania po raz pierwszy w literaturze przedmiotu występowania wyraźnej elektryzacji w procesie intruzji-ekstruzji niezwilżającej cieczy do/z materiału hydrofobowego.*

**H12. Anagnostopoulos A., Knauer S., Ding Y., Grosu Y.\*** Giant Effect of Negative Compressibility in (Water-Porous Metal-CO<sub>2</sub>) System for Sensing Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12, 39756-39763.

IF	IF5	MP	TC_WoS	TC_S	TC_GS
9.229	9.570	200	2	2	2

*Mój wkład w powstanie tej pracy to: opracowanie koncepcji badań; zaplanowanie pracy eksperymentalnej; przeprowadzenie syntezy i charakterystyki materiałów; udział w zbieraniu i analizie wyników; przeprowadzenie procesu publikacji; ogólny i całościowy nadzór nad pracą; kierowanie pracami międzynarodowej grupy badaczy z Niemiec, Wielkiej Brytanii i Hiszpanii celem wykazania, że zależność pomiędzy energiami międzyfazowymi w wodno-porowatym układzie metal-CO<sub>2</sub> może być wykorzystana do osiągnięcia niespotykanego dotąd efektu ujemnej ściśliwości układu.*

**H13. Grosu, Y.\***, Faik, A., Nedelec, J.M. and Grolier, J.P., 2017. Reversible Wetting in Nanopores for Thermal Expansivity Control: From Extreme Dilatation to Unprecedented Negative Thermal Expansion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(21), pp.11499-11507.

IF	IF5	MP	TC_WoS	TC_S	TC_GS
4.484	4.691	140	4	4	5

*Mój wkład w powstanie tej pracy to: opracowanie koncepcji badań; zaplanowanie pracy eksperymentalnej; przeprowadzenie eksperymentów PV i VT; opracowanie modelu termodynamicznego dla procesu zwilżania-wysuszania materiałów porowatych o niejednorodnym rozkładzie wielkości porów; udział w zbieraniu i analizie wyników; przeprowadzenie procesu publikacji; ogólny i całościowy nadzór nad realizacją pracy, analiza wyników i sformułowanie wniosków.*

#### **Technologiczne zastosowanie uzyskanych wyników**

**H14. Grosu, Y.\***, González-Fernández, L., Nithiyantham, U. and Faik, A., 2019. Kontrola zwilżalności w celu prawidłowego określenia właściwości termofizycznych stopionych soli i ich nanopłynów. *Energies*, 12(19), s.3765.

IF	IF5	MP	TC_WoS	TC_S	TC_GS
2.702	2.822	140	12	15	16

*Mój wkład w powstanie tej pracy to: opracowanie koncepcji badań; zaplanowanie pracy eksperymentalnej; przygotowanie i wykonanie eksperymentów określających właściwości termofizyczne materiałów; zbieranie i analiza wyników badań; sformułowanie wniosków, przeprowadzenie procesu publikacji; ogólny i całościowy nadzór nad pracą.*

**H15. L Fernandez Gonzalez; Y Grosu; U Nithiyantham; A Faik.** Sample container for thermal analysis Patent ES1240388U.

*Patent jest oparty na pracy [H14]. Brałem czynny udział w przygotowaniu patentu, przeprowadziłem dodatkowe eksperymenty weryfikujące zasadność patentu.*

**Łączny Impact Factor dla tych prac: 115.997**

**Łączna punktacja wg. Wykazu czasopism naukowych i wydawnictw MNiSW/MEiN: 2400**

Oświadczenia współautorów określające indywidualny wkład każdego z nich oraz określenie mojego indywidualnego wkładu w powstanie wymienionych wyżej publikacji stanowią załącznik do niniejszego wniosku.

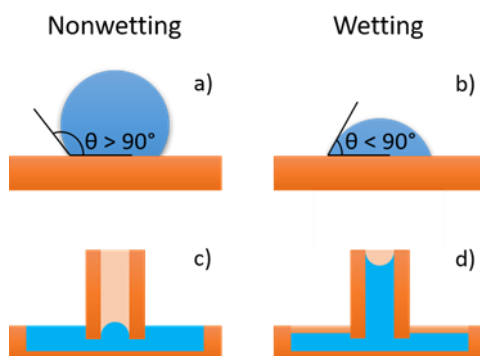
### 4.3. Omówienie celu pracy i otrzymanych wyników wraz ze wskazaniem ich potencjalnego wykorzystania:

#### 4.3.1. Wprowadzenie. Motywacja i tło naukowe badań

Nanoporowate materiały, takie jak krzemionka, zeolity, metaloorganiczne struktury (MOF) i kowalencyjne struktury organiczne (COF) są materiałami o wielu różnych zastosowaniach, takich jak kataliza, rozdział substancji w układach ciecz/ciecz i ciecz/gaz, chromatografia, magazynowanie energii i wiele temu podobnych [1–4]. Kluczem do zastosowań powyższych materiałów w wymienionych obszarach jest kontrolowanie ciśnienia, przy którym ciecze wnikają (zwilżają) / wypływają (wysychają) do/z materiału porowatego. Najważniejszą i główną rolę tutaj odgrywa kąt zwilżania, na styku pomiędzy cieczą a materiałem porowatym. Kąt zwilżania  $\theta$  zdefiniowany jest poprzez styczne do powierzchni ciecz-para i do powierzchni ciało stałe-ciecz w punkcie kontaktu trzech faz. Równanie Younga [5] zaproponowane przez Banghama i Razouka [6] opiera się na równowadze sił pomiędzy napięciami powierzchniowymi ciecz-para  $\sigma_{lv}$ , ciało stałe-para  $\sigma_{sv}$  oraz na granicy faz ciało stałe-ciecz  $\sigma_{sl}$ :

$$\sigma_{sv} = \sigma_{sl} + \sigma_{lv} \cdot \cos(\theta)$$

Równanie to jest słuszne dla idealnej powierzchni (jednorodnej chemicznie, sztywnej i płaskiej w skali atomowej).



**Rysunek 2.** Kropla a) cieczy niezwilżającej i b) cieczy zwilżającej na powierzchni ciała stałego; oddziaływanie c) cieczy niezwilżającej i d) cieczy zwilżającej z porami [H12].

W ogólności obserwujemy trzy przypadki zwilżalności: całkowity brak zwilżania ( $\theta = 180^\circ$ ), częściowe niezwilżanie/zwilżanie ( $90^\circ < \theta < 180^\circ$ )/( $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ) i całkowite zwilżanie ( $\theta \approx 0^\circ$ ). Dla uproszczenia dalszych rozważań zdefiniowano dwa przypadki, a mianowicie słabą zwilżalność ( $\theta > 90^\circ$ ) i dobrą zwilżalność ( $\theta < 90^\circ$ ), jak pokazano odpowiednio na powyższych rysunkach 2a i 2b. Taka definicja jest szczególnie przydatna w przypadku badania zjawiska kapilarnego. Dokładniej rzecz ujmując, stan słabej zwilżalności

( $\theta > 90^\circ$ ) oznacza, że ciecz ma tendencję do pozostawiania poza porem (rysunek 2c), podczas gdy stan dobrej zwilżalności ( $\theta < 90^\circ$ ) oznacza, że ciecz jest spontanicznie adsorbowana przez por (rysunek 2d). Efekt ten można zrozumieć w świetle równania Younga-Laplace'a dla kapilary o przekroju kołowym o promieniu  $r$  (patrz równanie (0)), z którego wynika, że wymuszone ciśnienie kapilarne jest ujemne dla cieczy niezwilżającej ( $\theta > 90^\circ$ ) i dodatnie dla cieczy zwilżającej ( $\theta < 90^\circ$ ):

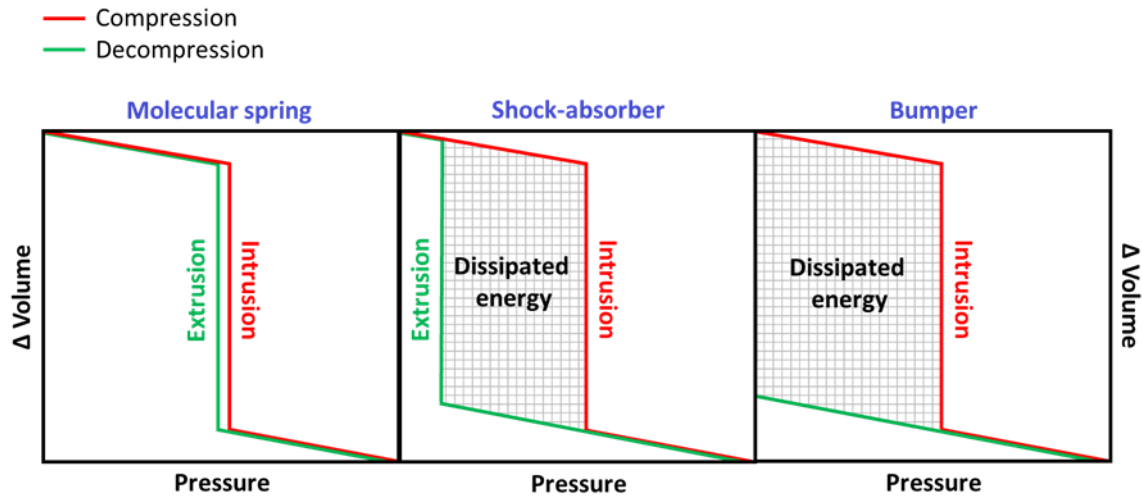
$$\Delta P = \frac{2\sigma_{lv} \cdot \cos(\theta)}{r} \quad (0)$$

Przypadek zwilżania (rys. 2d) jest niezmiernie istotny w procesach magazynowania energii cieplnej, gdzie kontrola zwilżania pozwala uniknąć wycieku materiałów zmienofazowych (PCM) z porowatych matryc, które z kolei wykorzystuje się do stabilizacji kształtu materiału PCM. [7]. Wyciek materiałów PCM, będący istotnym problemem, był głównym powodem podjęcia w tej pracy badań nad zwilżaniem/wysuszaniem cieczy materiału o złożonej topologii wewnętrznej porów.

Przypadek braku (lub słabego) zwilżania jest istotny dla zastosowań opartych na (selektywnej) intruzji/ekstruzji cieczy do/z nanoporów. Przykładowo, zwiększenie ciśnienia intruzji (wtłaczania) powoduje wzrost magazynowanej energii, co w dalszej kolejności prowadzi do zwiększenia gęstości energetycznej materiału [8,9]. Jeżeli objętość porów przypadająca na gram materiału pozostaje stała, to gęstość energii, którą można zmagazynować w materiale, rośnie liniowo wraz z ciśnieniem intruzji. Natomiast przeciwny efekt, tj. obniżenie ciśnienia, zwiększa zakres potencjalnych zastosowań i obniża koszty wykorzystania tych materiałów np. w procesach rozdziału cieczy. [10]. Materiały nanoporowate znajdują również z dużym sukcesem zastosowanie w tłumieniu drgań mechanicznych, ze szczególnym uwzględnieniem pochłaniania wstrząsów. Materiały o potencjale tego typu zastosowań powinny wykazywać histerezę ciśnienia w cyklu pracy  $p$ - $V$  (ciśnienie-objętość) podczas procesów intruzji/esktruzji cieczy niezwilżającej do/z materiału hydrofobowego. Innymi słowy są to materiały, w których ciśnienie intruzji jest znacznie niższe niż ciśnienie ekstruzji, co umożliwia przekształcanie (rozpraszanie) energii mechanicznej kumulowanej podczas cyklu w inną formę, np. w ciepło. Wobec powyższego optymalizacja ciśnienia intruzji i ekstruzji odgrywa kluczową rolę w projektowaniu efektywnego energetycznie układu. Optymalizacja pozwala dostosować parametry pracy układu do warunków roboczych bez konieczności stosowania multiplikatora/reduktora ciśnienia, co znacznie upraszcza budowę urządzeń stosowanych do tłumienia energii.

Rysunek 3 ilustruje, w jaki sposób cykl wymuszonego zwilżania (intruzji) - samoistnego wysuszania (ekstruzji) może być wykorzystany do zastosowań energetycznych. Ciecz niezwilżająca jest wprawdzie wtłaczana do porowatego materiału poprzez zastosowanie ciśnienia hydrostatycznego (intruzja). W tym procesie ciśnienie intruzji  $P_{int}$  przy którym ciecz niezwilżająca zwilża pory i odpowiadające temu zmniejszenie objętości  $\Delta V$  układu (zależne od objętości porów  $V_{pore}$ ) definiują zakumulowaną przez układ energię mechaniczną

$$W_{int} = P \cdot \Delta V = P_{int} \cdot V_{pore}.$$



**Rysunek. 3.** Ilustracja cykli intruzji-ekstruzji: pomijalna histereza – tzw. układ sprężyn molekularnych (lewy rysunek), wyraźna histereza – tzw. układ amortyzator (środkowy rysunek), nieodwracalna intruzja - układ tzw. zderzak (po prawej) [A44]

Następnie, po dekompresji układu przy pewnym ciśnieniu ekstruzji może nastąpić wysuszenie porów w wyniku wydalenia z porów niezwilżalnej cieczy, co powoduje, że układ odzyskuje swoją początkową objętość uwalniając przy tym energię mechaniczną, jako pracę ekstruzji  $W_{ext} = P_{ext} \cdot V_{pore}$ . Należy zauważyć, że o ile wnikanie jest procesem oczywistym, jeśli materiały porowate są stabilne pod wpływem przyłożonego ciśnienia, a rozmiar porów jest wystarczająco duży, aby cząsteczka cieczy mogła do nich wniknąć, o tyle wytłaczanie jest procesem mniej oczywistym i bardziej złożonym na poziomie mikroskopowym. Mianowicie, znamy przypadki, gdzie ciecz niezwilżająca może utrzymywać się w porach w stanie metastabilnym po dekompresji, będąc w warunkach ciśnienia atmosferycznego (rysunek 1, prawy panel). [11,12].

W wielu przypadkach, aby zoptymalizować parametry zjawiska intruzji - ekstruzji do konkretnych zastosowań, zwykle modyfikuje się charakter chemiczny i mechaniczny układu np. zwilżalność oraz wielkość porów materiału, w które wnika ciecz [13].

W niniejszej pracy podjąłem bardziej skomplikowaną strategię optymalizacyjną procesów intruzji – ekstruzji w oparciu o dodatkowe czynniki. Przyjrzałem się wpływowi elastyczności układu [H1-H4], topologii materiałów porowatych [H5-H9], lepkości cieczy [H10] oraz oddziaływaniom międzyfazowym (w tym elektryzacji kontaktowej i określeniu wpływu oddziaływań międzyfazowych) [H4, H11, H12] na proces zwilżania-wysuszania. Uzyskane wyniki badań pozwoliły zaproponować i scharakteryzować układy siłowników termicznych [H1, H13], generowanie energii elektrycznej [H4, H11], rozpraszanie i magazynowanie energii mechanicznej [H4-H6], pracę zaworów sterujących strumieniem mikro/nanopłynów [H2, H3], wykrywanie obecności dwutlenku węgla [H12] oraz finalnie magazynowanie energii cieplnej

[H7-H9]. Każdy z wymienionych wyżej aspektów oraz ich potencjalne zastosowania omówiono w oddzielnych rozdziałach przedstawionych w dalszej części przewodnika.

#### 4.3.2. Opis termodynamiczny procesu zwilżania/wysuszenia

W niniejszym rozdziale pragnę skrótkowo przybliżyć zaproponowane przeze mnie termiczne równanie stanu dla układu składającego się z materiału porowatego i cieczy niezwilżalnej, zwanego również w literaturze przedmiotu Nanoporowatym Heterogenicznym Układem Liofobowym (NHLS) [H13]. Cechą charakterystyczną zaproponowanego modelu jest to, że uwzględnienia on rozkład wielkości porów. Model został zweryfikowany i zwalidowany na podstawie serii eksperymentów. Ponadto, model ten wykorzystano do opisu obserwowanej ujemnej rozszerzalności cieplnej układu w szerokim zakresie zmienności parametrów termodynamicznych.

Termodynamiczny opis NHLS wymaga uwzględnienia nie tylko efektów objętościowych (określanych przez właściwości porowatego ciała stałego i cieczy niezwilżalnej), ale także efektów międzyfazowych (określanych przez proces wnikania cieczy w głąb materiału). Stąd ogólną postać równania stanu dla NHLS:  $f(P, V, T) = 0$  można zapisać w następujący sposób:

$$f(P, V, T) = f_{i,e}(P, \Delta V_{i,e}, T) + f_b(P, V_b, T) = 0, \quad (1)$$

gdzie  $f_{i,e}(P, \Delta V_{i,e}, T)$  oznacza związek funkcyjny między ciśnieniem ( $P$ ), temperaturą ( $T$ ) i zmianą objętości podczas intruzji/ekstruzji cieczy niezwilżającej do/z materiału porowatego ( $\Delta V_{i,e}$ ); oraz  $f_b(P, V_b, T)$  jest równaniem stanu fazy NHLS o objętości  $V_b = V_l + V_m$  składającej się z cieczy o objętości ( $V_l$ ) i objętości materiału porowatego ( $V_m$ ). Podczas gdy  $f_b(P, V_b, T)$  można określić za pomocą znanych empirycznych współczynników termoelastycznych cieczy oraz ciała stałego, o tyle funkcja  $f_{i,e}(P, \Delta V_{i,e}, T)$  jest bardziej skomplikowana, ponieważ musi odzwierciedlać rozkład wielkości porów ciała stałego, co bezpośrednio wpływa na wartości parametrów intensywnych równania tj. ciśnienia i temperatury, w których zachodzi proces intruzji i ekstruzji. W przypadku, gdy rozkład promieni porów  $r$  opisujemy dystrybuantą rozkładu Cauchy'ego:

$$f_r(r) = \frac{1}{\pi} \arctg\left(\frac{r-r_0}{D_r}\right), \text{ z dwoma parametrami (gdzie promień średni to } - r_0 \text{ i jego}$$

dyspersja -  $D_r$ ), równanie stanu dla NHLS przybiera postać:

$$f(P, V, T) = V + \frac{V_{pore}}{\pi} \arctg\left(\frac{P-P_{i,e}(T)}{D}\right) + f_b(P, V_b, T) + C = 0 \quad (2a)$$

$$\Delta V = \frac{-V_{pore}}{\pi} \arctg\left(\frac{\Delta P - P_{i,e}(\Delta T)}{D}\right) + \left(\frac{\partial V_b}{\partial P}\right)_T \Delta P + \left(\frac{\partial V_b}{\partial T}\right)_P \Delta T \quad (2b)$$

gdzie  $V_{pore}$  jest objętością porów,  $P_{i,e}(T)$  jest ciśnieniem intruzji/ekstruzji zależnym od temperatury,  $D$  jest dyspersją wartości ciśnienia  $P_{i,e}$ , a  $C = \frac{-V_{pore}}{\pi} \arctg\left(\frac{P_0 - P_{i,e}(T_0)}{D}\right) = const$  jest równaniem normalizującym przy ciśnieniu początkowym  $P_0$  i temperaturze  $T_0$ .

Istnieje wiele różnych funkcji, które mogą być użyte w tym celu (Gaussian, LogNormal, Weibull, itd.) i być może będą one dokładniejsze niż funkcja Cauchy'ego, jednak dystrybuanta rozkładu Cauchy'ego jest tutaj uważana za poprawną i wygodną rachunkowo do opisu NHLS.

Wobec powyższego ściślność układu można zapisać bazując na równaniu (2b) w następujący sposób:

$$\left\{ \beta \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{-V_{pore}}{V\pi} \cdot \frac{1}{1 + \left( \frac{P - P_{i,e}(T)}{D} \right)^2} \cdot \frac{1}{D} + \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V_b}{\partial P} \right)_T \right. \quad (3a)$$

$$\left\{ V = \frac{-V_{pore}}{\pi} \arctg \left( \frac{P - P_{i,e}}{D} \right) + V_b(P) - C \right. \quad (3b)$$

Warto zauważyć, że jeśli rozkład wielkości porów jest reprezentowany przez  $n$  zbiorów porów (gdzie  $n$  - liczba składników w rozkładzie rozmiaru porów), to równanie opisujące intruzję/ekstruzję można wyrazić za pomocą sumy funkcji odpowiadających każdemu zbiorowi porów:

$$f_{i,e}(P, \Delta V_{i,e}, T) = \sum_k^n f_{i,e}^{(k)}(P, \Delta V_{i,e}^{(k)}, T) \quad (4)$$

gdzie  $f_{i,e}^{(k)}$  jest funkcją opisującą zmianę objętości  $\Delta V_{i,e}^{(k)}$  spowodowaną ciśnieniem lub/i temperaturą, wywołaną intruzją/ekstruzją do/z  $k^{th}$ -ego zbioru porów.

Następnie, korzystając z definicji izobarycznego współczynnika rozszerzalności cieplnej  $\alpha$  i równania (2b) można zapisać dla warunków izobarycznych następujące równanie:

$$\left\{ \alpha \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{V_{pore}}{V \cdot \pi} \cdot \frac{1}{1 + \left( \frac{P - P_{i,e}(T)}{D} \right)^2} \cdot \frac{1}{D} \cdot \left( \frac{\partial P_{i,e}}{\partial T} \right)_P + \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V_b}{\partial T} \right)_P \right. \quad (5a)$$

$$\left\{ V = \frac{-V_{pore}}{\pi} \arctg \left( \frac{P - P_{i,e}(T)}{D} \right) + V_b(T) - C \right. \quad (5b)$$

Z równania (5a) wynika, że współczynnik  $\left( \frac{\partial P_{i,e}}{\partial T} \right)_P$  w procesie intruzji/ekstruzji określa wzrost lub spadek rozszerzalności cieplnej układu jako całości w odniesieniu do rozszerzalności cieplnej jego składników:

$$\left( \frac{\partial P_{i,e}}{\partial T} \right)_P < 0 \rightarrow \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P < \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V_b}{\partial T} \right)_P \quad (6a)$$

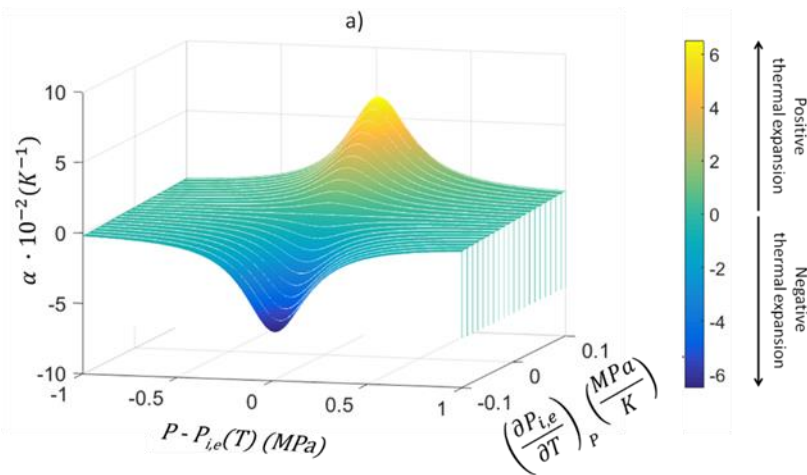
$$\left( \frac{\partial P_{i,e}}{\partial T} \right)_P > 0 \rightarrow \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P > \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V_b}{\partial T} \right)_P \quad (6b)$$

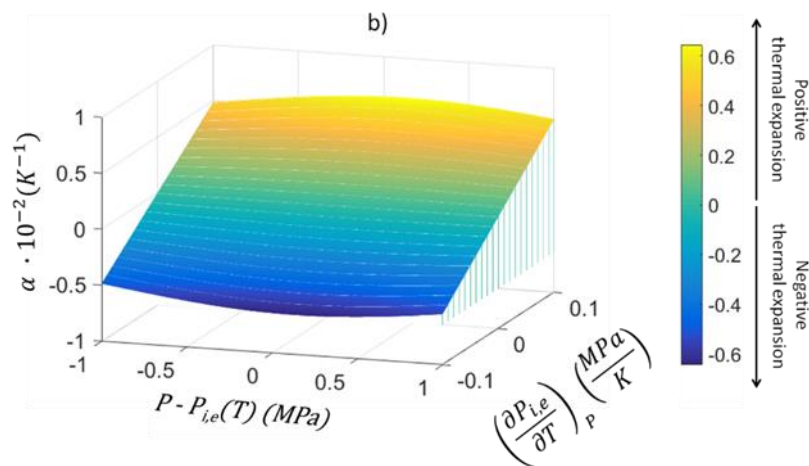
$$\left( \frac{\partial P_{i,e}}{\partial T} \right)_P = 0 \rightarrow \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V_b}{\partial T} \right)_P \quad (6c)$$



Wobec powyższego, można zademonstrować, jak zmienia się  $\alpha$  w zależności od parametrów równań (5). Posługując się odpowiednimi wartościami literaturowymi  $\left(\frac{\partial P_{i,e}}{\partial T}\right)_P \in [-0.2; 0.2]$ ,  $V_{pore} = 0.5 \text{ cm}^3/g$ , zachowanie się układu NHLS w warunkach intruzji/ekstruzji  $(P - P_{i,e}(T)) \in [-1; 1]$ . Na rysunku 4 przedstawiono dwa odmienne przypadki rozkładu wielkości porów, których szerokość jest odzwierciedlona poprzez parametr  $D$ . Rysunek 4a dotyczy wąskiego rozkładu  $D = 0.2 \text{ MPa}$ , natomiast rysunek 4b - szerokiego rozkładu  $D = 2 \text{ MPa}$ .

Z analizy rysunku 4 można zauważyć, że w zależności od współczynnika temperaturowego ciśnienia intruzji/ekstruzji  $\left(\frac{\partial P_{i,e}}{\partial T}\right)_T$  rozszerzalność cieplna NHLS może zmieniać się od ekstremalnej dylatacji do niespotykanej ujemnej rozszerzalności cieplnej o wartości bezwzględnej wynoszącej  $\alpha \sim 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ . Jest to o rząd wielkości więcej niż w przypadku znanych materiałów o znacznej dodatniej lub ujemnej rozszerzalności, których wartości bezwzględne mieszczą się w zakresie  $\alpha \in (10^{-4} - 10^{-6}) \text{ K}^{-1}$  [14,15]. Obserwacja ta pokazuje, że rozkład wielkości porów może być wykorzystany do kontrolowania zarówno wartości  $\alpha$ , jak i zakresu temperatur procesu (gdzie intruzja/ekstruzja przyczynia się do zmiany objętości). Można zauważyć, że im szerszy jest rozkład wielkości porów, tym szerszy jest zakres stosowanych temperatur, ale tym niższa jest maksymalna wartość bezwzględna  $\alpha$ . W kolejnej części przewodnika zostanie przedstawiona eksperymentalna weryfikacja powyższych obserwacji.

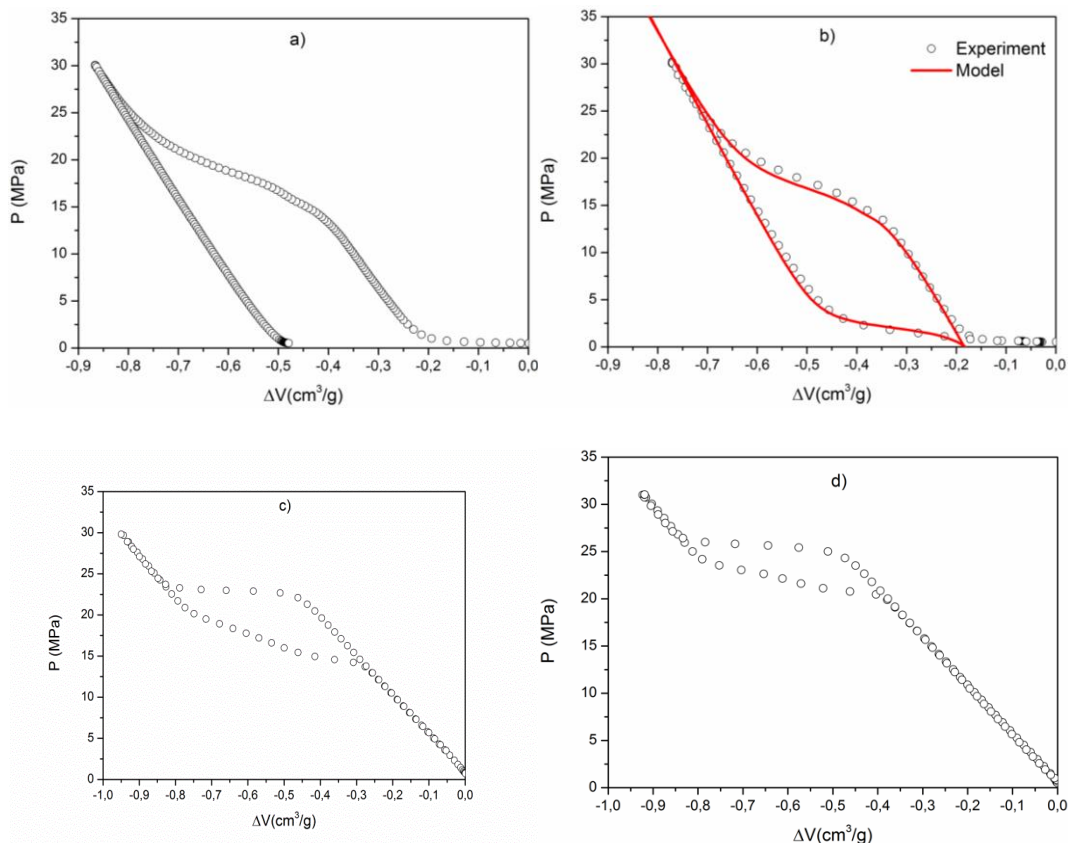




**Rysunek. 4.** Izobaryczny współczynnik rozszerzalności cieplnej NHLS obliczony przy użyciu równań (5a) i (5b) dla a) wąskiego rozkładu wielkości porów i b) szerokiego rozkładu wielkości porów [H13].

Aby zademonstrować fakt, że opisany powyżej mechanizm rozszerzalności cieplnej nie zależy od konkretnego rodzaju materiału porowatego lub cieczy, o ile spełniony jest warunek słabej zwilżalności, wybrano mezoporowatą domieszkowaną krzemionkę i mikroporowatą MOF. Z rysunku 5 wynika, że oba układy wykazują wysoki poziom hydrofobowości (są słabo zwilżane przez wodę), co jest widoczne w obserwowanych wysokich wartościach ciśnienia intruzji. Można również zauważyć, że każdy z układów wykazuje krańcowo odmienne zachowanie. Podczas gdy dla {HC18 + woda} NHLS w temperaturze 275 K proces ekstruzji nie zachodzi (zachowanie układu typu zderzak), a w temperaturze 325 K ciśnienie ekstruzji jest bardzo niskie (zachowanie układu typu amortyzator) - rysunki 5a i 5b; ZIF-8 wykazuje stosunkowo niewielką histerezę intruzji-ekstruzji, zachowując się bardziej jak układy typu sprężyna molekularna - rysunki 5c i 5d.

Na poniższym rysunku 5 widać ponadto, że oba układy wykazują dodatnią zależność ciśnienia ekstruzji od temperatury  $\left(\frac{\partial P_e}{\partial T}\right)_p > 0$ , co zgodnie z równaniem (6b) oznacza, że układy te dobrze ilustrują znaczne rozszerzanie się NHLS. Podczas gdy w przypadku ciśnienia intruzji zależność ta jest dodatnia dla układu {ZIF-8 + woda} NHLS  $\left(\frac{\partial P_i}{\partial T}\right)_p > 0$ , to już dla dla układu {HC18 + woda} NHLS jest ona ujemna.  $\left(\frac{\partial P_i}{\partial T}\right)_p < 0$ .

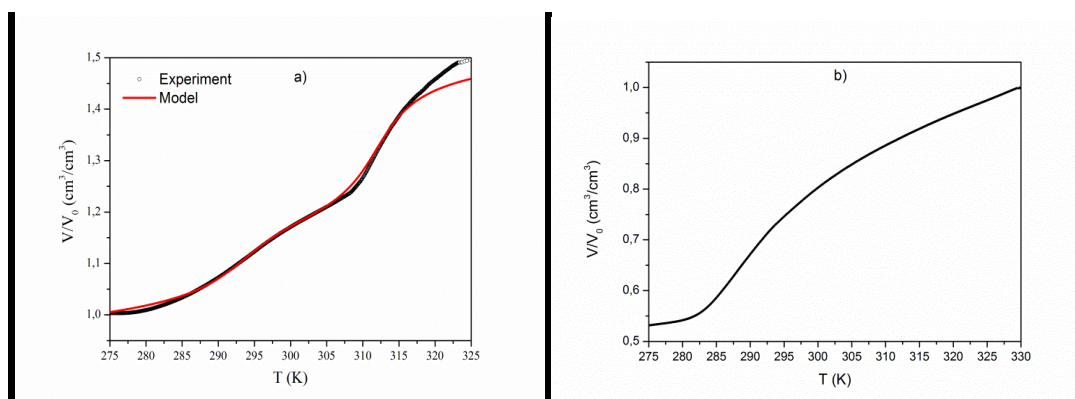


**Rysunek 5.** Izotermy  $PV$  dla a) {HC18 + woda} NHLS w temperaturze 275 K; b) {HC18 + woda} NHLS w temperaturze 325 K; c) {ZIF-8 + woda} NHLS w temperaturze 275 K i d) {ZIF-8 + woda} NHLS w temperaturze 325 K [H13].

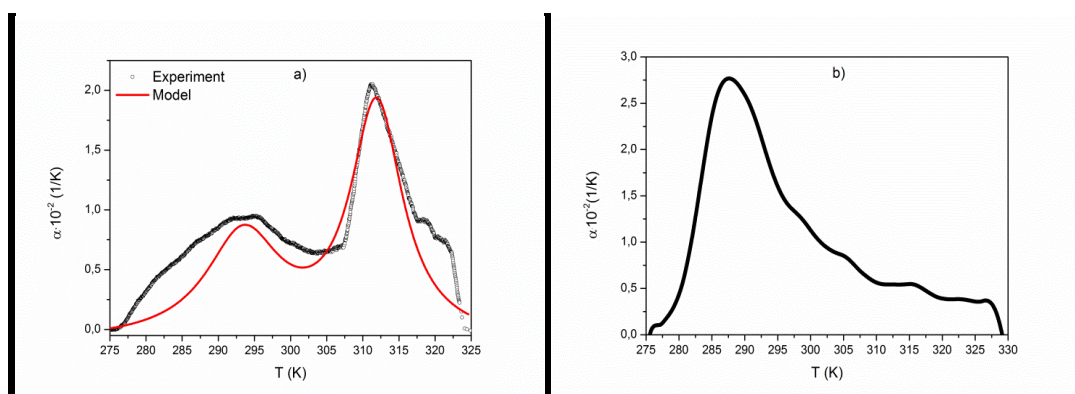
W szczególności, w przypadku układu {HC18 + woda} NHLS, jego przejście od zachowania charakterystycznego dla zderzaka do zachowania amortyzatora w zakresie temperatur 275-325 K sugeruje, że ekstruzja wody może być wywołana wzrostem temperatury z 275 K do 325 K pod ciśnieniem atmosferycznym. Proces ten przedstawiono na rysunku 6. Po skompresowaniu układu {HC18 + woda} NHLS w temperaturze 275 K (rysunek 5) woda pozostaje wewnątrz porów nawet po obniżeniu ciśnienia w układzie do atmosferycznego. Po podwyższeniu temperatury układu następuje ekstruzja, która powoduje znaczny przyrost objętości (dylatację), wynoszący prawie 50% objętości początkowej.  $V_0$ . Eksperymentalny współczynnik rozszerzalności cieplnej takiego układu pokazano na rysunku 7, gdzie osiąga on maksymalną wartość  $\alpha = 2 \cdot 10^{-2} (K^{-1})$  i jest o rząd wielkości większy w porównaniu ze znanymi tego typu materiałami. W przypadku układu {ZIF-8 + woda} NHLS ze względu na wysoką wartość ciśnienia ekstruzji, aby uzyskać efekt znacznego rozszerzenia układu, doświadczenia przeprowadzono w kontrolowanych warunkach izobarycznych wynoszących  $P = 23.8 \text{ MPa}$ . Wykorzystując dodatnią zależność ciśnienia ekstruzji (równanie 6b), uzyskano wnikanie wody do porów poprzez ochłodzenie układu pod stałym ciśnieniem (rys. 8b). Otrzymany przebieg rozszerzalności cieplnej jest podobny do NHLS {HC18 + woda} pod

względem wielkości, ponieważ oba układy mają podobną objętość porów oraz zależność ciśnienia ekstruzji od temperatury.

Wyraźna różnica w wartościach izobarycznego współczynnika rozszerzalności cieplnej obu układów NHLS jest spowodowana tym, że układ NHLS {ZIF-8 + woda} charakteryzuje się jednoetapową intruzją, podczas gdy układ {HC18 + woda} NHLS wykazuje dwa etapy intruzji. To z kolei, jest efektem różnic w rozkładzie wielkości porów w obu układach. O ile ZIF-8 wykazuje jednomodalny rozkład wielkości porów ze względu na swoją określoną strukturę krystaliczną, o tyle amorficzny żel krzemionkowy HC18 wykazuje dwa piki, co potwierdzono na drodze eksperymentalnej na podstawie analizy sorpcji gazów.



**Rysunek 6.** Względna zmiana objętości a) układ {HC18 + woda} NHLS podczas ogrzewania pod ciśnieniem atmosferycznym i b) układ {ZIF-8 + woda} NHLS podczas chłodzenia w warunkach stałego ciśnienia  $p = 23,8$  MPa [H13]



**Rysunek 7.** Izobaryczny współczynnik rozszerzalności cieplnej  $\alpha$ : a) układ {HC18 + woda} NHLS podczas ogrzewania pod ciśnieniem atmosferycznym i b) układ {ZIF-8 + woda} NHLS podczas chłodzenia w warunkach stałego ciśnienia  $p = 3,8$  MPa [H13]

W dalszej kolejności, celem konfrontacji zaproponowanego modelu termodynamicznego z eksperymentem, zbadałem układ {HC18 + woda} NHLS, który wykazuje bardziej złożone

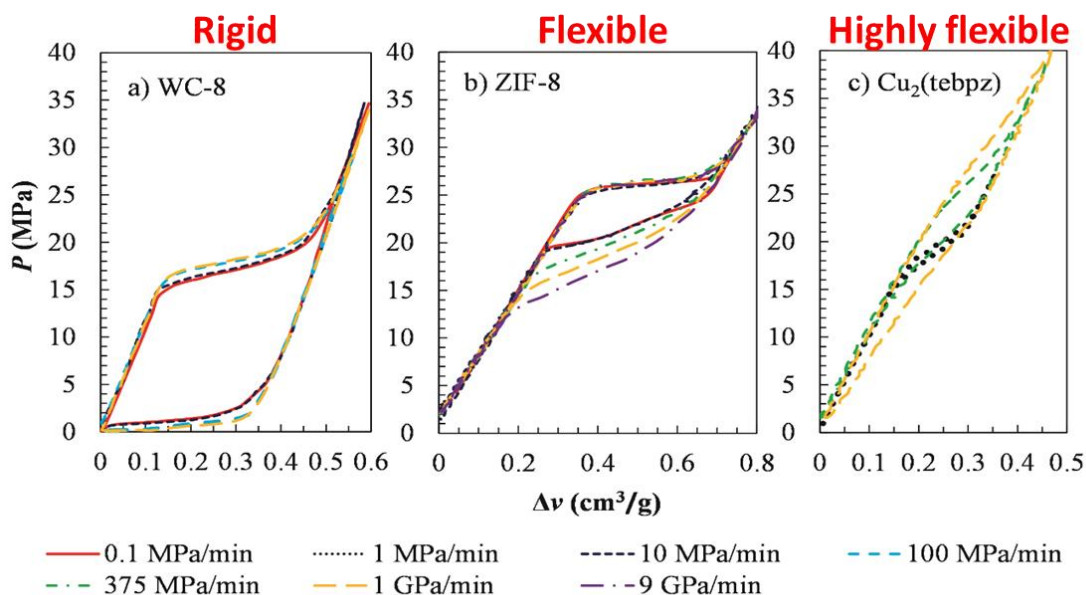
zachowanie i pozwala na zastosowanie równania stanu w jego ogólnej postaci (równanie (4)) dla układów HLS opartych na materiałach porowatych o złożonym rozkładzie wielkości porów . Dla tego układu dopasowano następujące parametry:  $V_{pore}^{(1)} = 0,015 \text{ cm}^3/g$ ,  $V_{pore}^{(2)} = 0,29 \text{ cm}^3/g$ ,  $P_i^{(1)}(T = 300K) = 13,7 \text{ MPa}$ ,  $P_i^{(2)}(T = 300K) = 16,8 \text{ MPa}$ ,  $P_e^{(1)}(T = 300K) = 1,9 \text{ MPa}$ ,  $P_e^{(2)}(T = 300K) = 2,0 \text{ MPa}$ , oraz  $D^{(1)} = 0,4 \text{ MPa}$ ,  $D^{(2)} = 2,1 \text{ MPa}$ . Wprowadzając te parametry do równania (2b) uzyskano dobrą zgodność pomiędzy teoretycznymi i doświadczalnymi krzywymi reprezentującymi *izotermy PV* (rysunek 2b), co implikuje zasadność wyboru dystrybuanty Cauchy'ego do opisu tego układu.

Następnie, wprowadzając do równań (5) uzyskane parametry układu NHLS {HC18 + woda} można porównać otrzymaną krzywą modelową z eksperymentem dla zmiany objętości przy zmianie temperatury (rysunek 6(a)), jak również dla izobarycznego współczynnika rozszerzalności cieplnej  $\alpha$  (rysunek 7(a)). W przypadku współczynnika temperaturowego ciśnienia ekstruzji  $\left(\frac{\partial P_e}{\partial T}\right)_p = 0,04 \text{ MPa/K}$  wykorzystano dane doświadczalne uzyskane w różnych temperaturach. Z rysunku 7 widać, że współczynnik  $\alpha$  można przewidzieć za pomocą proponowanego podejścia, uzasadniając tym samym poprawność wyprowadzonego modelu równania stanu dla układów NHLS.

#### 4.3.3. Wpływ elastyczności materiału porowatego na proces zwilżania/wysuszenia

W przypadku, gdy materiał porowaty zmienia swoje wymiary w procesie zwilżania i wysuszenia, pojawia się dodatkowa złożoność zachodzących procesów w porównaniu z materiałem sztywnym. Jednocześnie, taka elastyczność ma swoje zalety i może być wykorzystana jako dodatkowy stopień swobody, z korzyścią dla zastosowań technologicznych. W tym rozdziale opisuję podsumowanie moich prac poświęconych badaniom procesu zwilżania-wysuszenia (intruzji – ekstruzji) elastycznych materiałów porowatych [H1 - H4].

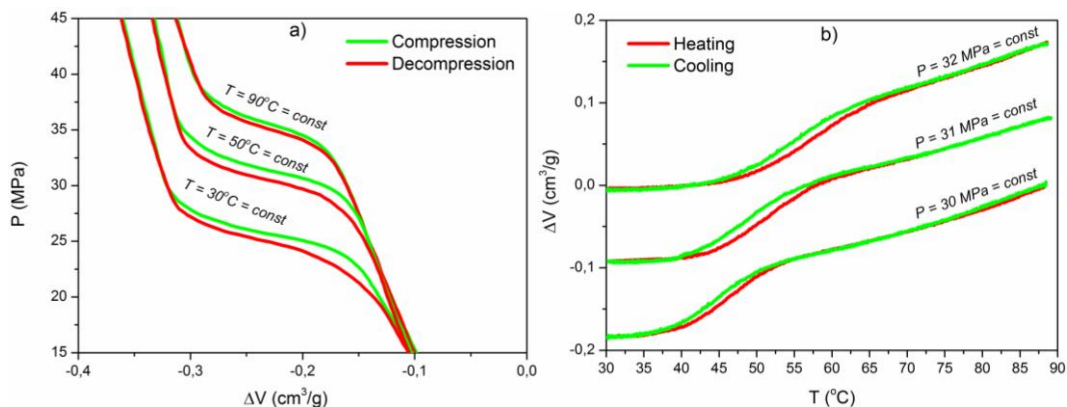
Zbadano wpływ elastyczności na izotermiczne wymuszone zwilżanie (intruzja) - spontaniczne schnięcie (ekstruzja) materiałów nanoporowatych [H4]. Jak wynika z rysunku 8, elastyczność materiału porowatego drastycznie wpływa na dynamikę histerezy cyklu intruzja-ekstruzja. Widać wyraźnie, że w przypadku sztywnej porowatej krzemionki histereza cyklu jest prawie niezależna od szybkości kompresji; dla elastycznego MOF (Metal-Organic Framework) ZIF-8 zależność ta jest umiarkowana, natomiast w przypadku wysoce elastycznego MOF Cu<sub>2</sub> (tebpz) proces zasadniczo zmienia się z niewielkiej histerezy przy szybkości quasistatycznej na dużą histerezę przy znacznych szybkościach kompresji i dekompresji [H4].



**Rysunek 8.** Izotermy PV (295 K) dla wody z a) WC8, b) ZIF-8 i c) Cu<sub>2</sub>(tebpz) przy zastosowaniu różnych szybkości kompresji [H4].

Powyższe wyniki jednoznacznie wykazują, że niezwilżające ciecze w połączeniu z elastycznymi materiałami porowatymi mogą znaleźć zastosowanie jako innowacyjne ciecze przenoszące ciśnienie, zdolne do rozpraszania niepożądanych drgań o wysokiej częstotliwości. Przez analogię, układ ten działa jak mechaniczna wersja filtra dolnoprzepustowego. Zaletą tych układów jest możliwość ich miniaturyzacji i dostosowania do konkretnych zadań.

W dalszej kolejności, zbadano wpływ temperatury na wymuszone zwilżanie (intruzja) - spontaniczne wysuszenie (ekstruzja) elastycznych materiałów nanoporowatych [H1]. Do tego celu wybrano najbardziej elastyczny MOF Cu<sub>2</sub>(tebpz). Jak widać na rysunku 9a, ciśnienie procesu intruzji/ekstruzji rośnie wraz z temperaturą. Z analizy krzywej widać, że wzrostowi temperatury z 30°C do 90°C towarzyszy wzrost ciśnienia intruzji/ekstruzji o 10 MPa – następnie na krzywej pojawia się plateau (rysunek 9a). Ponadto wraz ze wzrostem temperatury zmniejsza się dostępna objętość intruzji/ekstruzji. Połączenie tych dwóch obserwacji sugeruje, że MOF Cu<sub>2</sub>(tebpz) wykazuje elastyczność zależną od temperatury, co prowadzi do zmniejszenia efektywnego rozmiaru porów w wyższej temperaturze tuż przed etapem zajścia intruzji. Mniejszy rozmiar porów prowadzi do zmniejszenia objętości porów dostępnych dla procesu intruzji/ekstruzji wody, a także do wzrostu ciśnienia intruzji/ekstruzji cieczy zgodnie z prawem kapilarności Laplace'a. Taka zależność jest bardzo nietypowa, ponieważ zazwyczaj ciśnienie intruzji maleje wraz z temperaturą z powodu wzrostu zwilżalności [16].

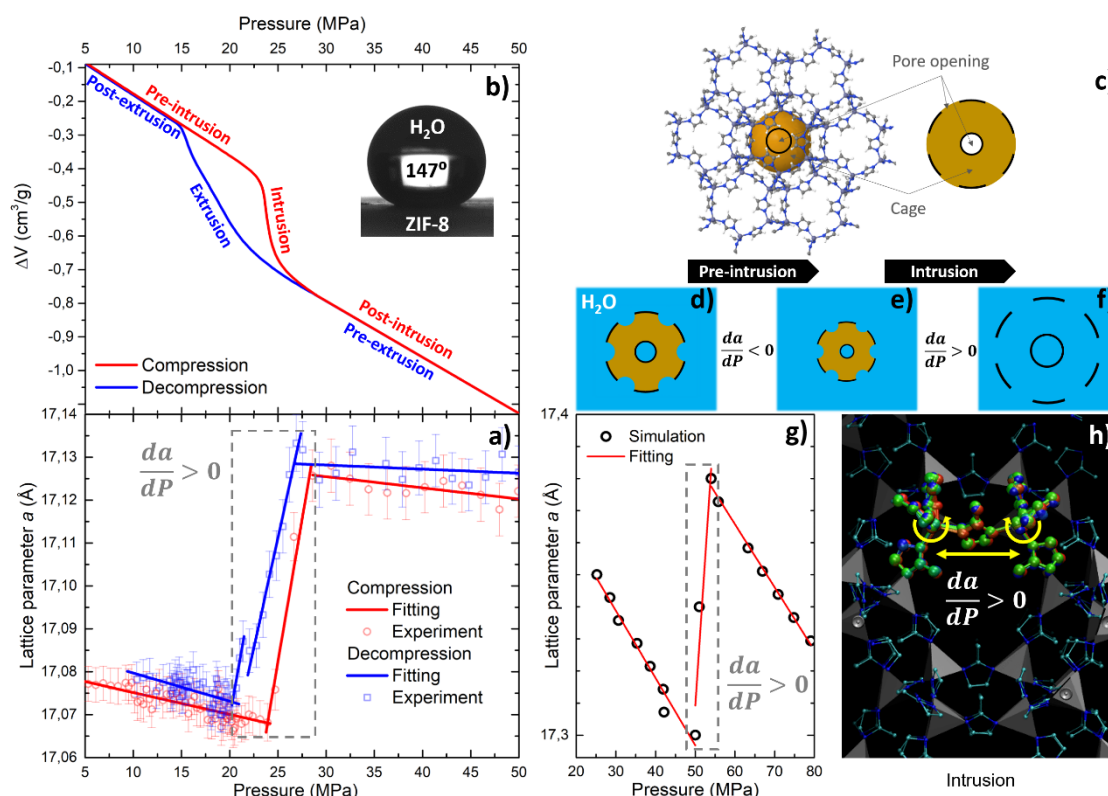


**Rysunek 9.** Układ  $\{Cu_2(\text{tebpz}) + \text{woda}\}$ : a) izoterm PV i b) izobary VT. Celem zwiększenia przejrzystości rysunku – zaprezentowane krzywe zostały przesunięte względnej osi  $\Delta V$  [H1].

Dodatnia zależność temperaturowa ciśnienia intruzji/ekstruzji cieczy przedstawiona na rysunku 9a, determinuje izobaryczny cykl intruzji-ekstruzji cieczy, co po raz pierwszy wykazano doświadczalnie (rysunek 9b). Punkt początkowy tego cyklu znajduje się pod ciśnieniem wyższym niż ciśnienie intruzji, co oznacza, że wewnątrz porów znajduje się ciecz niezwilżająca (tj. wstępnie nastąpiła intruzja). Następnie układ jest podgrzewany w warunkach stałego ciśnienia, gdzie wzrost temperatury w tak zainicjowanych warunkach początkowych powoduje ekstruzję cieczy niezwilżającej z porów w momencie, gdy ciśnienie ekstruzji osiąga wartość większą niż ciśnienie panujące w układzie. Natomiast, izobaryczne ochłodzenie układu powoduje jego powrót do stanu początkowego tj. układu z wypełnionymi porami - dzięki intruzji wywołanej obniżeniem temperatury. W ten sposób po raz pierwszy w literaturze przedmiotu udokumentowano nowy cykl konwersji energii cieplnej na energię mechaniczną, który jest całkowicie odmienny w swoim mechanizmie w stosunku do tych uprzednio już zaproponowanych [16,17] i ma ponad 3-krotnie wyższą od nich sprawność konwersji, wynoszącą 30% [H1].

Celem uzyskania mikroskopowego wglądu w proces zwilżania-wysuszenia elastycznych materiałów nanoporowatych zastosowano wysokociśnieniowe rozpraszanie neutronów *in situ* [H2, H3]. Rysunek 10, przedstawia zależność parametru sieciowego ZIF-8 od ciśnienia podczas kompresji układu ZIF-8 + D<sub>2</sub>O [H2]. Jak widać na Rys. 10a, początkowe ściskanie układu ZIF-8 + D<sub>2</sub>O nie przynosi żadnych anomalii w odpowiedzi szkieletu, który kurczy się w miarę ściskania. Jednakże, co zaskakujące, przy ciśnieniu 26 MPa zaobserwowano gwałtowny (ale nie natychmiastowy) wzrost parametru sieciowego. Dla izotropowego (regularnego) ZIF-8 odpowiada to niespotykanym dotąd ujemnym współczynnikom ścisłości objętościowej i liniowej wynoszącym odpowiednio  $\kappa = -3060\text{TPa}^{-1}$  i  $\kappa_l = -1020\text{TPa}^{-1}$ . Jest to wartość o ponad jeden rząd wielkości większa niż dla jakiegokolwiek tego typu materiału opisanego do tej pory. Dalsze zwiększanie ciśnienia pozwala „odzyskać” dodatnie współczynniki ścisłości objętościowej i liniowej. Podążając w przeciwnym kierunku, tj. obniżając ciśnienie, również

obserwujemy znaczną ujemną ściśliwość, pojawiającą się w szerszym zakresie ciśnień i podczas procesu dwuetapowego (rys.10).



**Rysunek 10.** Układ ZIF-8 + woda: a) eksperyment: zmiana parametru sieciowego  $a$  z ciśnieniem (słupki błędów są wykreślone na poziomie ufności 1-sigma). b) izoterma  $PV$  i kąt kontaktu; c) topologiczny model wnętrza ZIF-8; d), e) i f) schematy odpowiedzi szkieletu na ściskanie, odpowiednio przed i podczas intruzji wody. Kolor niebieski reprezentuje wodę, podczas gdy kolor czarny służy do oznaczenia wymiarów szkieletu; g) teoretyczna ewolucja parametru sieciowego  $a$  z ciśnieniem oraz h) trajektoria stroboskopowa dwóch połączonych czworościanów  $ZnIm_4$ , tj. dwóch czworościanów posiadających ligand  $Im$ . Można zaobserwować przeciwniebną rotację dwóch czworościanów, która powoduje, że triada  $Zn-Im-Zn$  staje się bardziej współliniowa, co zwiększa odległość  $Zn-Zn$ , a tym samym rozmiar sieci. Należy zauważyć, że ze względu na symetrię regularną ZIF-8, wszystkie parametry sieciowe są jednakowe i zmieniają się z ciśnieniem w podobny sposób [H2].

Aby wykazać, że znaczna ujemna ściśliwość układu jest związana z intruzją cząsteczek wody do ZIF-8, przeprowadzono dodatkowo weryfikujące eksperymenty porozymetrii ciecowej. Ze względu na wyraźną hydrofobowość MOF-u ZIF-8 (rys. 10b, wstawka), aby spowodować wnikanie wody do jego porów, musi być zastosowane stosunkowo wysokie ciśnienie. Widać to na Rys. 10b, gdzie ściskanie ZIF-8 zanurzonego w wodzie do ciśnienia  $\sim 25$  MPa (obszar przed intruzją) powoduje stosunkowo niewielką zmianę objętości całego układu ze względu na elastyczność pustego szkieletu. Jednakże w zakresie ciśnień 26-28 MPa obserwujemy gwałtowny wzrost parametru sieciowego ZIF-8, tj. w momencie gdy parametr  $\kappa_l$



staje się ujemny, obserwujemy jego ostry skok. Ta skokowa zmiana objętości wskazuje na proces intruzji, w którym cząsteczki wody wnikają do porów i w konsekwencji cały układ (ZIF-8 wraz z wodą zarówno wewnątrz jak i na zewnątrz szkieletu) znacznie się kurczy (Rys. 10b). Gdy pory zostaną już wypełnione, dalszy wzrost ciśnienia w układzie prowadzi do ograniczonego zmniejszenia objętości, co można zaobserwować w obszarze pointruzyjnym na Rys. 10b. Po dekompresji następuje proces odwrotny, w którym woda wypływa z porów w sposób dwuetapowy przy ciśnieniu niższym niż ciśnienie intruzji (Rys. 10b), co jest zgodne z wynikami eksperymentu dyfrakcji neutronowej.

Proces generujący ujemną ściśliwość układu można zilustrować geometrycznym uproszczeniem topologii ZIF-8 (Rys. 10c). Brązowa kula na rysunku reprezentuje wnękę ZIF-8; czarne kółka i otwory na czarnym obwodzie wokół rzutu 2D kulistej wnęki na wstawce Rys. 10c to okna (otwory porowe) łączące sąsiednie wnęki. Rys. 10d-f przedstawia wpływ ciśnienia na strukturę komórki ZIF-8 przed (od panelu (d) do (e)) i podczas intruzji (od panelu e do f). Przed intruzją wnęka jest pusta, nie ma w niej wody (Rys. 10d), więc wzrost ciśnienia powoduje ściskanie klatek ZIF-8 (Rys. 10e). Podczas intruzji wewnątrz wnęki zmienia kolor z brązowego na jasnoniebieski, co oznacza, że wnęka jest wypełniona wodą, a klatka rozszerza się poza objętość początkową (Rys. 10f).

Aby potwierdzić ten mechanizm i zidentyfikować jego mikroskopowe cechy, przeprowadzono symulacje dynamiki molekularnej MD dla płytki ZIF-8 zanurzonej w wodzie, które jakościowo odtworzyły powyższe obserwacje eksperymentalne (rys. 10a vs 10g) i dodatkowo ujawniły, że rozszerzanie się sieci podczas intruzji cieczy jest wynikiem dwóch komplementarnych zjawisk: rotacji tetraedrów  $ZnIm_4$  (Im oznacza 2-metyloimidazol) i rozciągania wiązań Zn-N (rys. 10h).

Wyniki przedstawione powyżej dla ZIF-8 zostały również zademonstrowane dla MOF  $Cu_2$  (tebpz), który również wykazuje zjawisko ujemnej ściśliwości podczas intruzji-ekstruzji wody [H3]. Sugeruje to, że zaobserwowane zjawiska są cechą materiałów porowatych wykazujących wyraźną elastyczność strukturalną. W dalszych pracach, zasugerowałem wykorzystanie zjawiska ujemnej ściśliwości jako zaworów regulujących ciśnienie w mikro- i nanofluidyce [H2, H3].

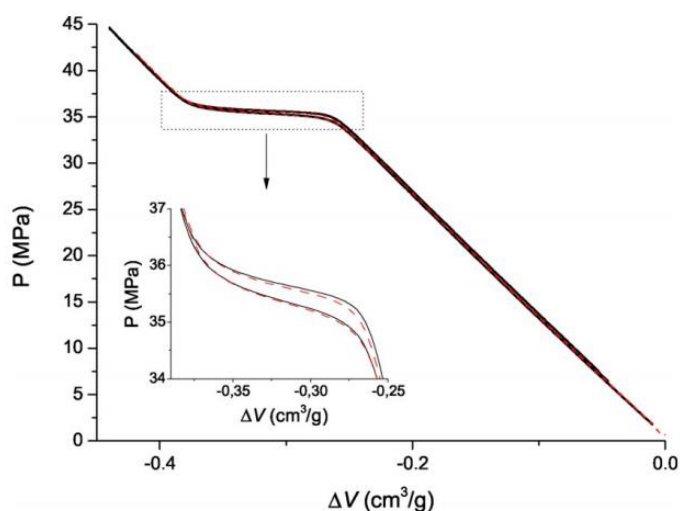
#### **4.3.4. Wpływ topologii materiału porowatego na proces zwilżania/wysuszenia**

Powszechnie wiadomo, że topologia powierzchni ma znaczący wpływ na zwilżalność danego materiału przez ciecz. [18]. W kolejnych dwóch podrozdziałach przewodnika podsumowuję wyniki badań uzyskane w odniesieniu do wpływu topologii materiałów porowatych na proces zwilżania-wysuszenia w przypadku cieczy niezwilżającej (punkt 4.3.4.1) i zwilżającej (punkt 4.3.4.2).

##### **4.3.4.1. Przypadek braku zwilżalności**

Pomimo dostępności w literaturze przedmiotu znacznej liczby prac poświęconych zagadnieniu intruzji (wymuszonego zwilżania) - ekstruzji (spontanycznego wysuszenia)

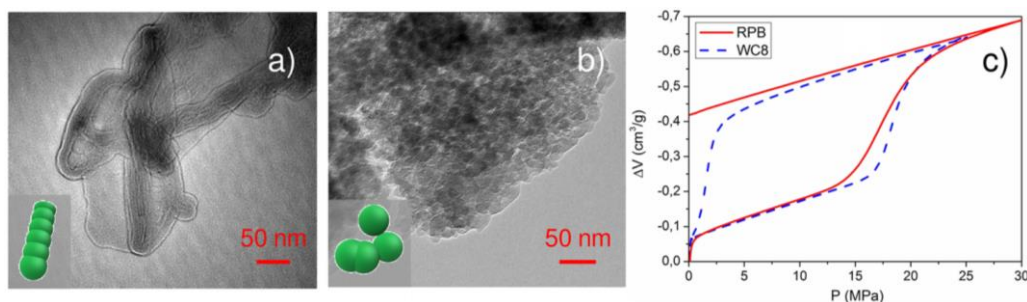
materiału nanoporowatego przez ciecz niezwlizającą [9,19,20], nadal pozostaje dużym wyzwaniem znalezienie układu termodynamicznego ciecz – materiał porowaty, który to wykazywałby brak histerezy cyklu intruzji-ekstruzji. Jak wiadomo, tego typu układ o zerowej histerezie jest najbardziej pożądanym w zastosowaniach magazynowania energii [20]. Co więcej, znajdziemy w literaturze argumenty mówiące o tym, że występowanie zerowej histerezy obserwuje się dla materiałów o rozmiarach porów mniejszych od 1 nanometra [19]. Niestety, większość tej argumentacji odnosi się jedynie do materiałów cechujących się tzw. prostą porowatością niehierarchiczną. W jednej z prac w prezentowanym przewodniku habilitacyjnym [H5] wykazałem zastosowanie tzw. efektu wtórnej (drugorzędowej) porowatości materiału do „zniwelowania” histerezy  $PV$  w cyklu intruzji-ekstruzji wody do/z MOF  $\text{Cu}_2$  (tebpz) (patrz rysunek 11). Zaobserwowano, że w przypadku materiału porowatego wykazującego wtórne subnanometrowe boczne pory, może skutkować brakiem histerezy w cyklu intruzji-ekstruzji wody do głównych kanałów o średnicy około 1,2 nm [H5]. W pracy tej, po raz pierwszy zademonstrowano brak histerezy  $PV$  w cykl intruzji-ekstruzji dla układu NHLS, co zasugerowało, że tego typu układy mogą być z dużym powodzeniem wykorzystane do efektywnego magazynowania energii mechanicznej. Ponadto, udowodniono, że to właśnie topologia porów jest kluczowym parametrem pozwalającym na optymalizację charakterystyki histerezy. Wyniki tych badań zostały uznane za istotne i dostrzeżone przez edytorów czasopisma, dzięki czemu wyróżniono je na okładce czasopisma [21].



**Rysunek 11.** Izotermy  $P$ - $V$  ( $T=360$  K) dla układu  $\{\text{Cu}_2$  (tebpz) + woda $\}$ : porównanie pierwszego cyklu (linia ciągła) z dziesiątym cyklem (linia przerywana). Wstawka: powiększenie histerezy procesu intruzji/ekstruzji [H5].

W kolejnym kroku badań wykazano, że efekt porowatości wtórnej (drugorzędowej) może być stosowany nawet w przypadku materiałów mezoporowatych o średnicy głównego poru  $\sim 10$  nm [H6]. W szczególności wykazano, że porowatość drugorzędowa  $\sim 1$  nm może ułatwiać ekstruzję wody z głównego (pierwszorzędowego) mezoporu 10 nm, zmieniając tym samym układ będący pierwotnie układem typu nieodwracalnego zderzaka NHLS w układ typu -

amortyzator częściowo odwracalny [H6] (patrz rysunek 12). Te same obserwacje zanotowano badając eksperymentalnie oraz z użyciem symulacji MD intruzję – ekstruzję ciekłej rtęci [H6].

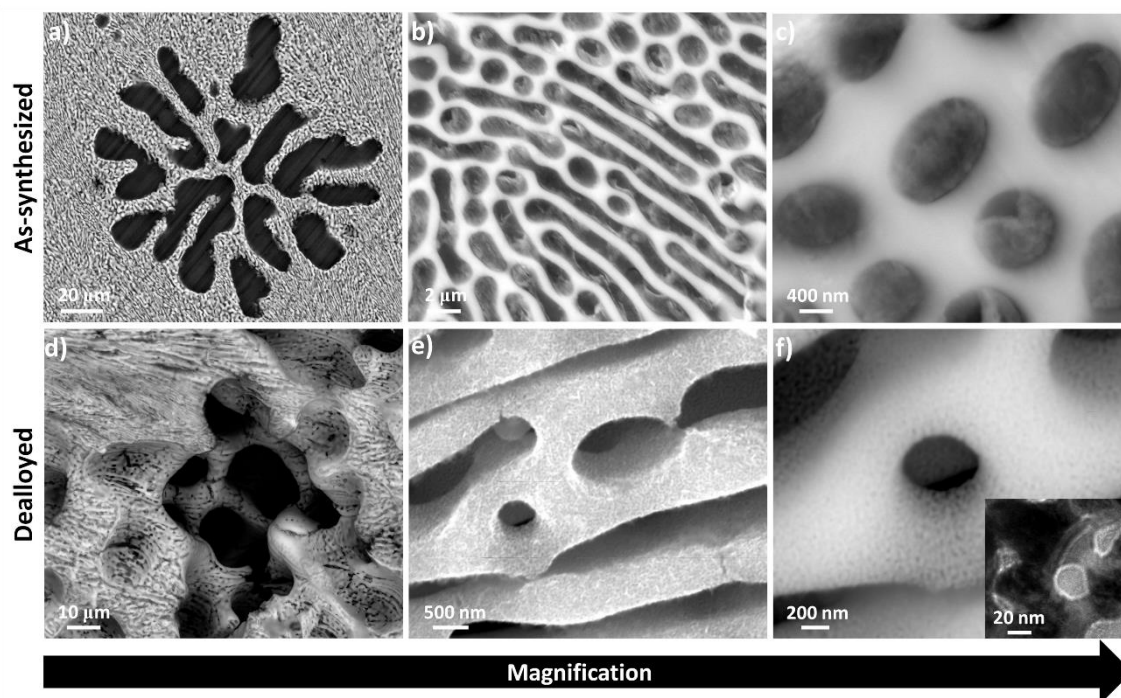


**Rysunek 12.** Mikrofotografie TEM materiału RPB (a) i WC8 (b): prezentujące pory częściowo połączone z główną strukturą i pory o dużej sieci połączeń charakterystyczne dla obu materiałów. Wstawki (kolor zielony) przedstawiają schematycznie topologię porów. (c): eksperymentalne cykle intruzji i ekstruzji dla układów (RPB + woda) i (WC8 + woda). W przypadku HLS (RPB + woda) nie zaobserwowano ekstruzji wody z RPB po obniżeniu ciśnienia do wartości ciśnienia otoczenia, natomiast całkowitą ekstruzję wody zaobserwowano w przypadku układu HLS (WC8 + woda) [H6].

#### 4.3.4.2. Przypadek dobrej zwilżalności

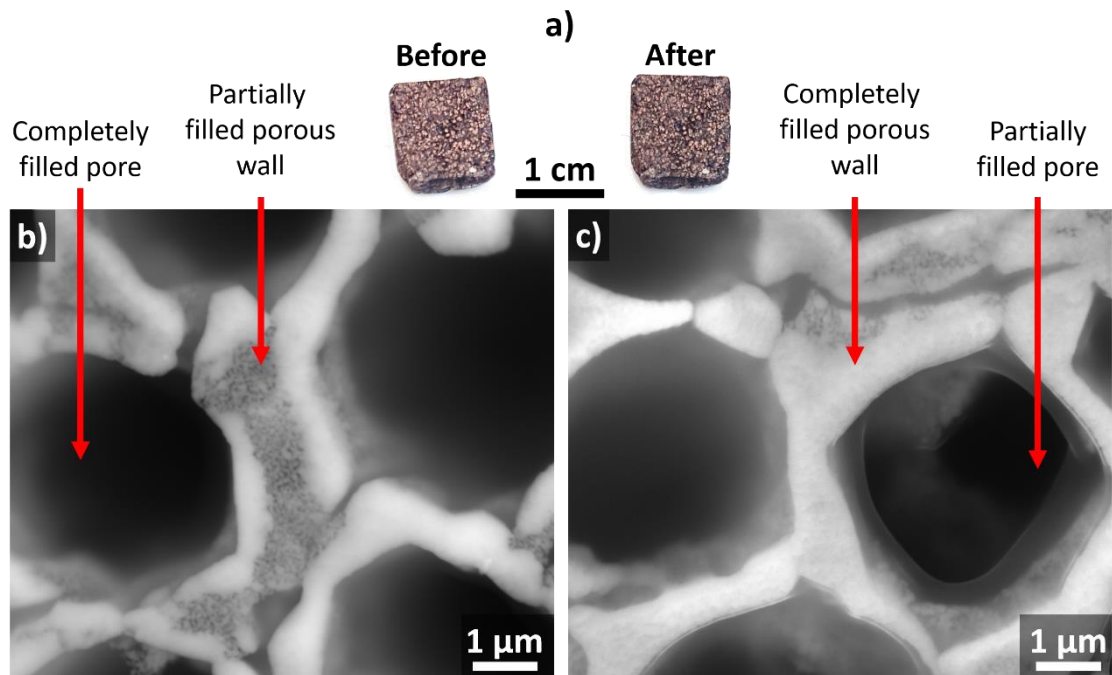
Inspirując się wynikami badań przedstawionymi w poprzednim rozdziale dla układów ciecz niezwilżająca – materiał porowaty, postanowiłem zbadać wpływ topologii wtórnej (drugorzędowej) materiału porowatego na ich zwilżalność przez ciecze zwilżające (kąąt zwilżania większy niż  $90^\circ$ ). W badaniach wykorzystano materiały zmiennofazowe stabilizowane kształtem [H7-H9]. Powszechnie wiadomo, że tzw. wyciek materiałów zmiennofazowych (PCM) z ośrodków porowatych stanowi poważny technologiczny problem, z którym boryka się rzesza badaczy chcących poprawić efektywność magazynowania energii cieplnej. [7]. W badaniach podjętych tutaj, w przeciwieństwie do tych z sekcji 4.3.4.1., postanowiłem zmniejszyć zwilżalność dużych głównych makroskopowych porów poprzez „wprowadzenie” w istniejącą strukturę materiału porowatego tzw. wtórnej (drugorzędowej) porowatości nanoskopowej.

W tym celu zsyntetyzowano nowy typ stopu bliski punktu eutektycznego z trójstopniową hierarchiczną strukturą porów używając selektywne [H7] (patrz rysunek 13). Zaproponowaną metodę zoptymalizowano, co pozwoliło na uzyskanie materiału o wysokiej porowatości  $\sim 90\%$  obj. oraz o pożądanej stabilności mechanicznej [H8].



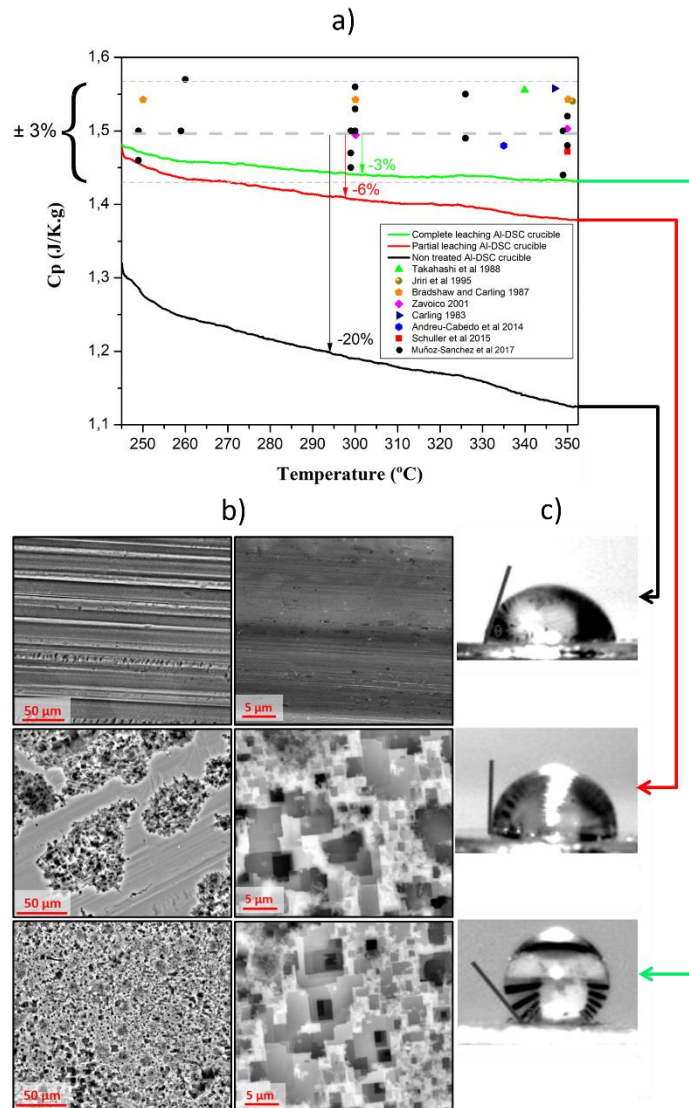
**Rysunek 13.** (a)-(f) Obrazy mikroskopii SEM stopu  $Mg_{88.5}Cu_{11.5}$  przy różnych powiększeniach przed i po selektywnym trawieniu; (f) miniatura obrazu: mikroskopia TEM [H7].

W dalszej kolejności, opracowano hierarchiczne materiały porowate impregnowane materiałami zmiennofazowymi, takimi jak parafiny. Układy te zostały zbadane pod kątem stabilności połączeń materiału PCM a porem przez niego wypełnianym tj. określenia warunków występowania, bądź braku wycieków materiału zmiennofazowego z materiału porowatego. Zbadano również szereg definiujących te materiały wielkości termofizycznych, ze szczególnym uwzględnieniem uzyskiwanych wartości gęstości energii w zależności od otrzymanej struktury matrycy porowatej [H9]. Wykazano jednoznacznie, że porowatość wtórna zapewnia dodatkową spoiwość stopionego materiału zmiennofazowego PCM, który migrował z głównej struktury pierwszorzędowej do struktury drugorzędowej, zapobiegając przy tym wyciekowi materiału PCM - rysunek 14. Połączenie tak uzyskanej „szczelności” układu z jego wysoką pojemnością energetyczną (dzięki zwiększeniu porowatości) oraz zwiększoną przewodnością cieplną (dzięki dodatkowi miedzi) pozwoliło uzyskać nowy kompozyt o szerokim w przyszłości potencjale aplikacyjności, np. poprzez sprzęgnięcie tego typu akumulatorów termicznych z bateriami w samochodach elektrycznych [H9].



**Rysunek 14.** Fotografie (a) oraz obraz SEM kompozytu Cu + parafina przed (b) i po (c) 50 cyklach zwilżania - wysuszenia w zakresie temperatur 25-75 °C [H9].

Ponadto, kontrolę procesu zwilżania poprzez modyfikację topologii materiału porowatego, zastosowano do rozwiązania problemu pełzania cieczy w zamkniętych pojemnikach. Zagadnienie to stanowi poważny problem w dziedzinie soli stopionych, gdyż okazuje się, że mają one tendencję do pełzania po ściankach tygli pomiarowych, powodując systematyczne błędy w pomiarach ich właściwości termofizycznych technikami DSC i LFA [22]. Pełzanie to prowadzi również do uszkodzeń aparatury ze względu na silnie korozyjny charakter soli stopionych w warunkach wysokiej temperatury. W pracy [H14] wykazałem, że poprzez odpowiednie sterowanie topologią porowatości tygla (rysunek 15b) można zmienić jego zwilżalność – z dobrej na brak zwilżalności (rysunek 15c). Zapobiega to pełzaniu stopionej soli wewnątrz tygla i pozwala uzyskać prawidłowe wartości pojemności cieplnej (rysunek 15a). Metoda ta została opatentowana w pracy [H15].

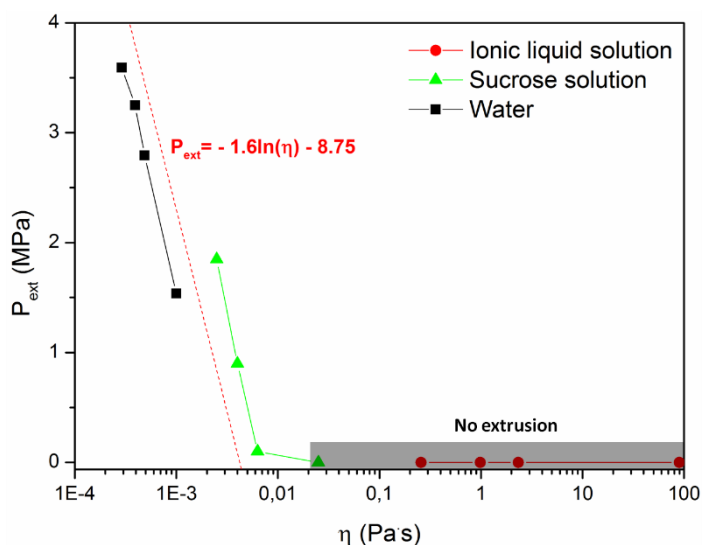


**Rysunek 15.** (a) Pojemność cieplna soli stopionej, (b) obrazy SEM powierzchni tygla oraz (c) kąt zwilżania soli stopionej z powierzchnią tygla DSC w temperaturze 300°C dla czystego - niepoddanego obróbce tygla Al-DSC (fotografie dolne), częściowo wyługowanego tygla Al-DSC (fotografie środkowe) i całkowicie wyługowanego tygla Al-DSC (fotografie górne) [H14].

#### 4.3.5. Wpływ lepkości cieczy na proces zwilżania/wysuszenia

Zrozumienie zachowania płynów w nanoskali jest wielkim wyzwaniem interdyscyplinarnym. Ze względu na szerokie możliwości aplikacyjne tego typu układów w takich dziedzinach nauki jak w biologii [23] elektronice [24] energetyce [25], próbuje się zrozumieć fizykochemię i termodynamikę płynów w układach ograniczonych przestrzennie w nanoskali przez zastosowanie interdyscyplinarnego podejścia. W rozważaniach niniejszych, czyli w procesach intruzji (zwilżania) – ekstruzji (wysuszenia) cieczy do/z materiału porowatego, obserwuje się, że lepkość cieczy wpływa znacząco na kinetykę procesu zwilżania i wysuszenia. Zjawiska znane dobrze z makroskali, mogą przynosić nieoczekiwane efekty w nanoskali, co jak opisano poniżej może determinować i otwierać nowe możliwości

technologicznych zastosowań układów NHLS. Pomimo sporej liczby prac w literaturze przedmiotu poświęconych procesowi intruzji-ekstruzji oraz wpływowi lepkości cieczy w układach ograniczonych przestrzennie [26], dotychczas właściwie nie zajmowano się zjawiskiem formowania się fazy parowej (gazowej) wewnątrz nanoporów w wyniku odparowywania fazy ciekłej. W swoich badaniach pokazałem, że właśnie to zjawisko definiuje proces ekstruzji. Aby wypełnić lukę w tym obszarze wiedzy, zaplanowałem szereg badań wysokociśnieniowych procesów intruzji/ekstruzji do/z nanoporowatych żeli krzemionkowych implantowanych oktylosilanami trzech cieczy o podobnych napięciach powierzchniowych i kątach zwilżania, ale o lepkości różniącej się o kilka rzędów wielkości [H10]. W badaniach tych zastosowano dodatkową technikę - wysokociśnieniową kalorymetrią *in situ*.



**Rysunek. 16.** Zależność ciśnienia intruzji od lepkości cieczy dla układów: {WC8 + woda} (czarny), {WC8 + roztwór cieczy jonowej} (czerwony) oraz {WC8 + roztwór sacharozy} (zielony) w temperaturach 295 K, 330 K, 345 K i 370 K. Szary obszar na wykresie oznacza zakres lepkości doświadczalnej, w którym nie obserwuje się ekstruzji -  $P_{ext}$  arbitralnie ustawiono na linii zero. Linia przerywana i odpowiadające jej równanie są wskazówką dla oka, podkreślającą logarytmiczną zależność ciśnienia ekstruzji od lepkości. Słupki błędów są mniejsze niż symbole [H10].

Na rysunku 16 obserwujemy wyraźny wpływ lepkości cieczy  $\eta$  na ciśnienie ekstruzji:  $P_{ext}$  wykazuje ujemną logarytmiczną zależność od  $\eta$ , całkowicie uniemożliwiając ekstruzję cieczy o największych wartościach lepkości. W przypadku wody - cieczy o najmniejszej lepkości – dla wszystkich temperatur obserwuje się całkowitą ekstruzję cieczy w wyniku dekompresji układu. Odmienny efekt obserwujemy dla roztworu cieczy jonowej, która ma największą lepkość, gdzie nie występuje jej ekstruzja z materiału WC8 po dekompresji układu, nawet po długotrwałym utrzymywaniu układu w warunkach ciśnienia atmosferycznego (7 dni). W stosunku do powyższych skrajnych obserwacji, roztwór sacharozy wykazuje zachowanie pośrednie, mianowicie nie obserwujemy ekstruzji w temperaturze pokojowej, częściową ekstruzję obserwujemy w temperaturach pośrednich, a całkowitą uzyskuje się dla temperatur 345-370 K

dopiero po 12 godzinach od dekompresji - [H10]. Uzyskaną dla procesu ekstruzji zależność zaprezentowaną na rysunku 16 wyjaśniono w pracy [H10] w oparciu o klasyczną teorię nukleacji, jako efekt dynamiczny związany ze spowolnieniem wzrostu pęcherzyków pary w ośrodku lepkiem podczas ekstruzji [H10].

W pracy [H10] wykazano również, że na efekt cieplny procesu intruzji drastycznie wpływa lepkość cieczy, zmieniając go z endotermicznego (dla cieczy o niskiej lepkości) na egzotermiczny (dla cieczy o wysokiej lepkości). Zaproponowano wyjaśnienie tych wyników kalorymetrycznych w oparciu o dyssypację lepka płynu (efekty dławienia w nanoskali).

Przeprowadzone eksperymenty pozwoliły sformułować obserwację, że pełna ekstruzja w wyniku dekompresji do warunków otoczenia i po ustaleniu stanu równowagowego po odczekaniu odpowiednio długiego czasu, wskazuje na możliwość formowania się układów typu samoodtworzących się zderzaków. To znaczy, że układy te bazujące na czystych cieczach bądź roztworach o odpowiedniej lepkości połączone z materiałem porowatym, w wyniku uderzenia mechanicznego pochłaniają spore ilości energii, przechodząc w stan skompresowany („naładowany”), gdzie po odpowiednio długim czasie są w stanie powrócić do pierwotnego stanu początkowego [H10].

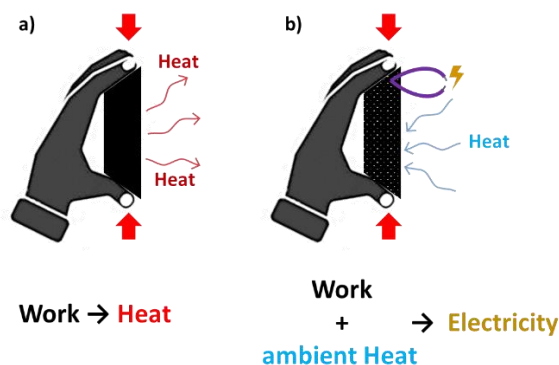
#### **4.3.6. Elektryzowanie (powstawanie różnicy potencjałów) podczas procesu zwilżania/wysuszenia**

Podczas wymuszonego procesu intruzji (*int*), układ NHLS magazynuje znaczną ilość energii pochodzącej z dwóch źródeł: i) energii mechanicznej związanej z ciśnieniem  $W_{int} = P_{int}V_{pores}$  oraz ciepła pobranego z otoczenia - endotermicznego ciepła intruzji [27]. Spontaniczna ekstruzja (*ext*) cieczy niezwilżającej (NWL) z porów wywołana przez obniżenie ciśnienia poniżej pewnej wartości krytycznej (ciśnienia ekstruzji) jest efektem egzotermicznym. Natomiast pełny cykl procesu intruzji i ekstruzji jest procesem endotermicznym związanym z rozwijaniem i redukcją granicy faz ciało stałe-ciecz, wraz z towarzyszącym mu jednocześnie pobieraniem ciepła  $\Delta Q$  z otoczenia. [27]. Generowany efekt cieplny potrafi być nawet trzykrotnie większy od energii mechanicznej wydatkowanej na zainicjowanie intruzji [28]. Wobec powyższego, proces cechuje wyraźna histereza  $PV$ , dla której  $W_{int} > W_{ext}$  and  $Q_{int} > Q_{ext}$ , co umożliwia pozyskiwanie energii cieplnej z otoczenia. Tak pracujący układ jest swoistym rodzajem pompy ciepła.

Do niedawna jeszcze nie znano mechanizmu rozpraszania energii w procesie intruzji-extruzji. Innymi słowy, bilans energetyczny w oparciu o I zasadę termodynamiki nie był znany dla takich układów i nie było wiadomo, jaki jest los "traconej" energii. Dwa artykuły włączone do cyklu niniejszej pracy habilitacyjnej są poświęcone rozwiązaniu tej zagadki [H4, H11]. W szczególności pokazano, że spora część tej "traconej" energii jest przekształcana w energię elektryczną generowaną na drodze nanotryboelektryzacji podczas wzajemnego przemieszczania się niezwilżającej cieczy i materiału porowatego [H4, H11].

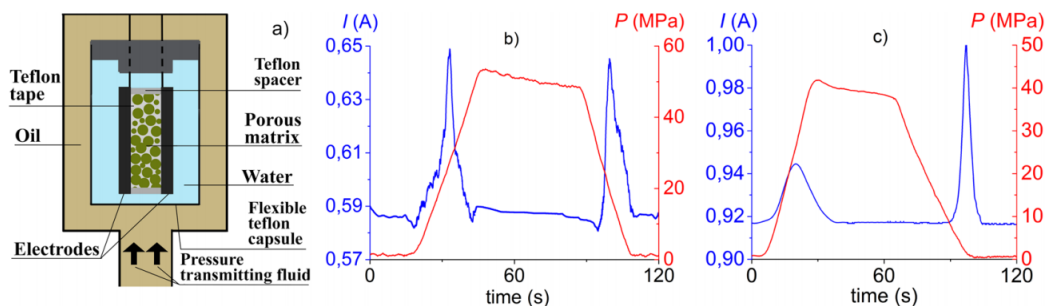


Odkrycie to sprawia, że możliwy staje się unikalny, wysoce wydajny sposób pozyskiwania ciepła i pracy mechanicznej z otoczenia na rzecz przekształcania ich w energię elektryczną. Otwiera to drogę do opracowania urządzenia zmieniającego paradygmat – „nanotryboelektrycznej pompy ciepła” wykorzystującej pracę mechaniczną drgań i pozyskującą energię cieplną z otoczenia celem przetworzenia ich na prąd elektryczny. Opisane zjawisko ilustruje rysunek 17. W odróżnieniu od standardowych materiałów, kompresja układu NHLS jest endotermiczna, co oznacza, że w trakcie pełnego cyklu pracy urządzenia następuje przepływ ciepła netto z otoczenia do NHLS (rys.17 b). W praktyce układ NHLS może działać jak pompa ciepła, absorbując energię cieplną z otoczenia, która dzięki nanotryboelektryzacji jest zamieniana na prąd elektryczny.



**Rysunek 17.** Przemiany energii obrazujące sprężanie (ściskanie) a) zwykłego materiału b) układu ciecz niezwilżalna + materiał porowaty (NHLS) [<https://www.electro-intrusion.eu>]

Rysunek 18a przedstawia schemat układu pomiarowego opracowanego na potrzeby rejestracji efektów elektryzacji podczas procesu intruzji-ekstruzji, a rysunki 18b i 18c przedstawiają zarejestrowane przebiegi prądowe podczas intruzji wody odpowiednio do metaloorganicznego MOF ZIF-8 oraz krzemionki szczepionej C8. Uzyskane wyniki posłużyły za podstawę projektu Horyzont 2020 Electro-intrusion (<https://www.electro-intrusion.eu>), którego jestem kierownikiem i koordynatorem.



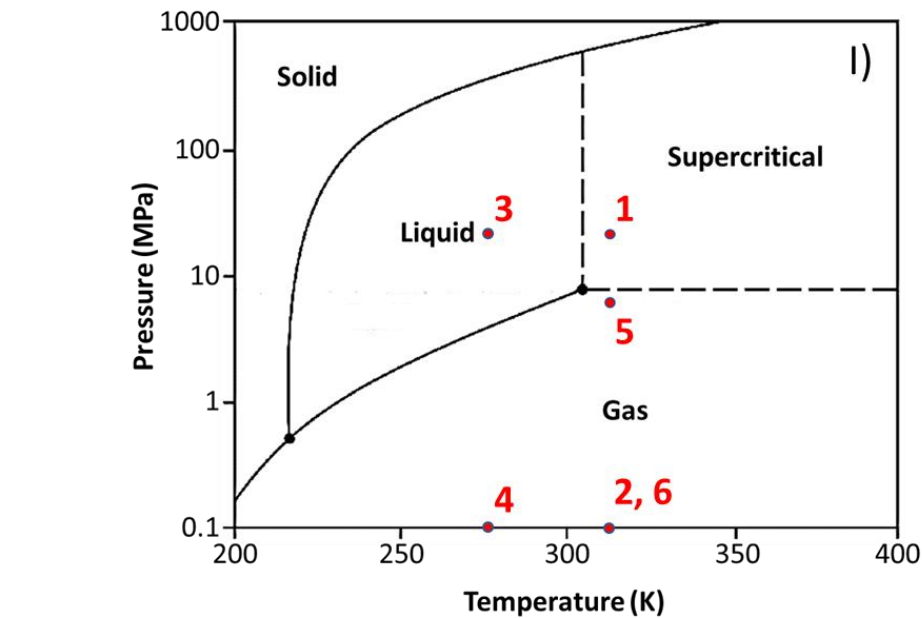
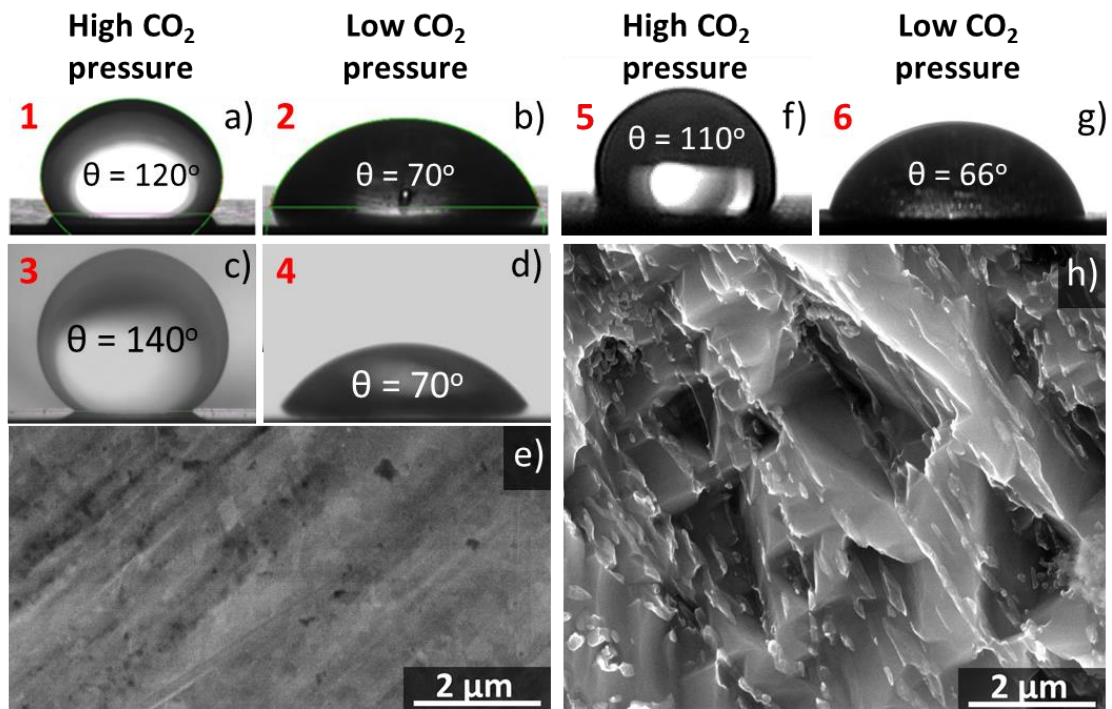
**Rysunek 18.** (a) Schemat układu doświadczalnego do rejestracji efektów elektrycznych w układach (b) {ZIF-8 + woda} i (c) {WC8 + woda} podczas intruzji – ekstruzji w temperaturze 330 K [H11].

#### 4.3.7. Oddziaływania międzyfazowe w procesie zwilżania/wysuszenia

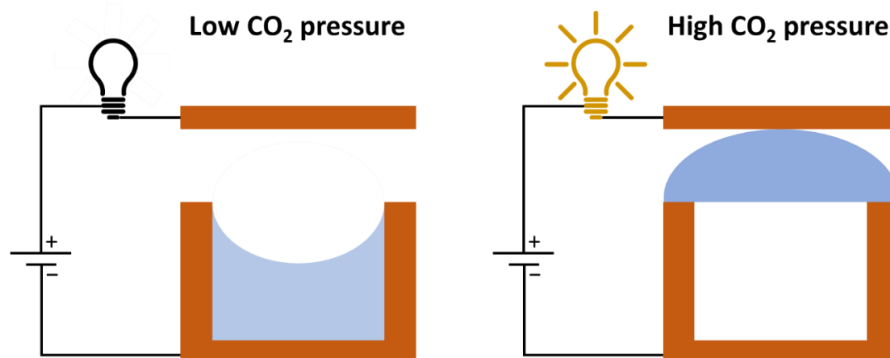
Zgodnie z przedstawionym wyżej równaniem (1), zwilżalność (kąt zwilżania) jest określany przez wzajemne oddziaływanie faz: ciało stałe - ciecz, ciecz - gaz oraz ciało stałe - gaz. Ta prosta zależność determinuje proces wysuszenia i zwilżania, gdzie jak pokazano w powyższych rozdziałach, można zmieniać parametry procesu poprzez zmianę właściwości cieczy lub właściwości ciał stałych (tj. porowatej matrycy), ale także poprzez zmianę gęstości i ciśnienia fazy gazowej.

W pracy [H12] wykazałem, że w układzie składającym się z wody, porowatego metalu i dwutlenku węgla przejście zwilżanie-wysychanie wody na gładkiej powierzchni metalu (rysunek 19e) może być wywołane przez różnicę ciśnień gazowego CO<sub>2</sub> (rysunek 19a-19d). Ponadto proces zwilżania-wysuszenia może być wykorzystany celem zainicjowania cyklu adsorpcja-ekstruzja na materiale porowatym (rysunek 19f -19h). Wyniki te nie tylko dostarczają nowego oglądu na proces suszenia materiałów porowatych z użyciem dwutlenku węgla, ale także ujawniają bezprecedensowy efekt ujemnej ściśliwości układu spowodowany przejściem zwilżanie-niezwilżanie i odpowiadającą temu procesowi ekstruzję - adsorpcję wody z/do wnętrza porów, wywołaną przez zmieniające się ciśnienie CO<sub>2</sub>. Znaczny efekt ujemnej ściśliwości dla skompresowanego układu (woda i porowaty metal) wynika z heterogenicznego charakteru takiego układu: tj. po przejściu w stan niezwilżania (wzrost ciśnienia CO<sub>2</sub>) objętość układu zwiększa się o objętość wody uprzednio uwięzionej w porach. Z kolei obniżenie ciśnienia CO<sub>2</sub> powoduje zmniejszenie objętości układu spowodowane przejściem do stanu zwilżania i adsorpcją wody z powrotem do porów. Sugeruje to, że zastosowanie porowatych metali o porowatości ~90% prowadzi do praktycznie dwukrotnej zmiany objętości układu podczas procesu ekstruzji/adsorpcji. Obserwacje potwierdzono symulacjami MD [H12], jak i również doświadczalnie z użyciem CO<sub>2</sub> we wszystkich jego stanach skupienia: gazowym, ciekłym i nadkrytycznym (patrz rysunek 19 – gdzie czerwona numeracja na rysunkach 19a-h koresponduje z numeracją na rysunku 19) [H12].

Zaproponowany cykl wysuszenia - zwilżania z użyciem CO<sub>2</sub> nie jest ograniczony jedynie dla wody ani dla konkretnego porowatego metalu, ale może być wykorzystany dla jakiegokolwiek układu, gdzie wystąpi przejście zwilżanie-niezwilżanie. Przedstawione wyżej zjawiska otwierają drogę do licznych zastosowań, takich jak miniaturowe czujniki i siłowniki termiczne [H12]. Schematyczny przykład wykorzystania takiego cyklu jako czujnika przedstawiono na Rysunku 20 [H12].



**Rysunek 19.** Kąt zwilżania wody na powierzchni gładkiego i porowatego stopu 1.4313 w różnych temperaturach i ciśnieniach CO<sub>2</sub>: a) 20 MPa, 313K, gładki; b) 0,1 MPa, 313K, gładki; c) 20MPa, 278K, gładki; d) 0,1 MPa, 278K, gładki; f) 5,8 MPa, 313K, porowaty; g) 0,1 MPa, 313K, porowaty. Mikrografy SEM e) gładkiego i h) porowatego stopu 1.4313. I) Schemat fazowy CO<sub>2</sub> [H12].



**Rysunek 20.** Schemat ideowy czujnika ciśnienia CO<sub>2</sub> opartego na cyklu ekstruzji-adsorpcji cieczy przewodzącej z wnętrza porowatego metalu. Przy niskim ciśnieniu CO<sub>2</sub> ciecz zwilża metal i pozostaje wewnątrz porów - obwód jest przerywany (rysunek po lewej). Przy wysokim ciśnieniu CO<sub>2</sub> ciecz nie zwilża metalu i wypływa z porów - obwód jest zamknięty (rysunek po prawej) [H12].

#### 4.3.8. Podsumowanie

Prezentowany cykl publikacji [H1-H15] opisuje badania własne procesu zwilżania i wysuszania tj. intruzji-ekstruzji cieczy do/z nanoporów, umiejscawiając je równocześnie w kontekście dostępnej w literaturze przedmiotu w tym zakresie wiedzy. Przedstawiony temat stanowi nie lada wyzwanie nie tylko ze względu na nieoczekiwane efekty ograniczenia przestrzennego w skali nano (nanoograniczenia), ale także ze względu na szereg powiązanych ze sobą zjawisk fizycznych zachodzących podczas tego procesu. Jak zaobserwowano, wpływ topologii materiału porowatego, lepkości cieczy i elastyczności układu znacząco wpływa na generowany w procesie efekt cieplny oraz na proces elektryzowania się układu podczas zwilżania i wysuszania nanoporów. Z tego powodu do rozwiązania tego problemu zastosowałem podejście holistyczne i multidyscyplinarne.

W szczególności, chciałbym podkreślić następujące główne osiągnięcia niniejszej pracy.

- Przeprowadziłem szczegółowe badania mikrostrukturalne wpływu elastyczności materiału nanoporowatego na proces zwilżania-wysuszania, wykazujące, że elastyczności układu nie można zaniedbać [H1 - H4]. Co więcej, efekt ten jest tak wyraźny, że wpływa na efektywność konwersji energii cieplnej na mechaniczną [H1], jest powiązany z zaobserwowaną ujemną ściśliwością układu [H2, H3] oraz determinuje własności nowych mediów ciśnieniowych o właściwościach antysejsmicznych i antywibracyjnych [H4].
- Przeprowadziłem badania topologii materiału porowatego [H5 - H9], które pozwoliły na uzyskanie po raz pierwszy w literaturze przedmiotu zerowej histerezy dla cyklu intruzji (wymuszone zwilżanie) - ekstruzji (spontaniczne wysychanie) wody do/z elastycznego MOF, co przekłada się na większą efektywność magazynowania energii mechanicznej przez układ [H5]. Dalsze badania tego procesu [H6] zainspirowały mnie do opracowania

nowego protokołu syntezy metali z trójstopniową hierarchią porów [H7, H8]. Materiały te wykorzystałem do kontroli zwilżalności porowatej miedzi, wykazując jednocześnie ich przydatność w zarządzaniu ciepłem akumulatorów [H9].

- Rozwiązałem problemu bilansu energii w procesie intruzji-ekstruzji, co pozwoliło odkryć zjawisko tryboelektryzacji (w układach ograniczonych przestrzennie) i po raz pierwszy w literaturze przedmiotu udało mi się zademonstrować jego przydatność w wytwarzaniu energii elektrycznej, torując tym samym drogę do nowego typu generatorów nanoelektrycznych [H4, H11]. Uzyskane wyniki posłużyły za podstawę projektu Horyzont 2020 Electro-Intrusion (<https://www.electro-intrusion.eu>), w którym obecnie pełnię rolę kierownika projektu i głównego koordynatora.
- Makroskopowa analiza procesu zwilżania pozwoliła mi ustalić ważność i wpływ charakterystyki układu ciecz-materiał porowaty na efektywność energetyczną netto cyklu intruzji-ekstruzji oraz wyprowadzić relacje termodynamiczne cyklu. W szczególności dla badanych cykli:
  - zbadano wpływ lepkości cieczy [H10];
  - ustalono bilans energetyczny procesów [H11];
  - ustalono relacje oddziaływań energii międzyfazowych ciało stałe-ciecz, ciało stałe-para i ciecz-para [H12];
  - wyprowadzono równania stanu [H13].

Badania te jednoznacznie poszerzyły naszą wiedzę o mechanizmach rozpraszania energii, pozwalając opisać termodynamikę układów typu – samoregenerującego się nanozderzaka (ang. nanobumpers) [H10]), zaproponować sensory do wykrywania CO<sub>2</sub> [H12] oraz opisać właściwości termodynamiczne układów wykazujących ujemną rozszerzalność cieplną [H13].

- Uzyskana wiedza na temat zjawiska zwilżania oraz nowych protokołów syntezy metali porowatych [H7, H8] pozwoliła mi rozwiązać problem pomiaru stopionych soli (eliminacji ich pełzania) poprzez opracowanie nowego typu tygli (naczyní pomiarowych) o odmiennej porowatości [H14]. Badania te zwięczono patentem [H15].

#### 4.3.9. Literatura

- [1] N. Rangnekar, N. Mittal, B. Elyassi, J. Caro, M. Tsapatsis, Zeolite membranes - a review and comparison with MOFs, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015).  
<https://doi.org/10.1039/c5cs00292c>.
- [2] J. Canivet, A. Fateeva, Y. Guo, B. Coasne, D. Farrusseng, Water adsorption in MOFs: Fundamentals and applications, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014).  
<https://doi.org/10.1039/c4cs00078a>.
- [3] P. Bai, M.Y. Jeon, L. Ren, C. Knight, M.W. Deem, M. Tsapatsis, J.I. Siepmann, Discovery of optimal zeolites for challenging separations and chemical transformations using predictive materials modeling, *Nat. Commun.* 6 (2015).

- <https://doi.org/10.1038/ncomms6912>.
- [4] V. Eroshenko, R.C. Regis, M. Soulard, J. Patarin, Energetics: A new field of applications for hydrophobic zeolites [7], *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 8129- 8130.  
<https://doi.org/10.1021/ja011011a>.
- [5] T. Young, An essay on cohesion of fluids, *Philos. Trans. Te R. Soc. London.* (1805).
- [6] D.H. Bangham, R.I. Razouk, Adsorption and the wettability of solid surfaces, *Trans. Faraday Soc.* 33 (1937) 1459. <https://doi.org/10.1039/tf9373301459>.
- [7] M.M. Umair, Y. Zhang, K. Iqbal, S. Zhang, B. Tang, Novel strategies and supporting materials applied to shape-stabilize organic phase change materials for thermal energy storage-A review, *Appl. Energy.* 235 (2019).  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.11.017>.
- [8] I. Khay, G. Chaplais, H. Nouali, G. Ortiz, C. Marichal, J. Patarin, Assessment of the energetic performances of various ZIFs with SOD or RHO topology using high pressure water intrusion-extrusion experiments, *Dalt. Trans.* 45 (2016).  
<https://doi.org/10.1039/c5dt03486h>.
- [9] J.C. Sun, Y., Rogge, S.M., Lamaire, A., Vandenbrande, S., Wieme, J., Siviour, C.R., Van Speybroeck, V. and Tan, High-rate nanofluidic energy absorption in porous zeolitic frameworks, *Nat. Mater.* (2021) 1-9.
- [10] S. Qiu, M. Xue, G. Zhu, Metal-organic framework membranes: Od syntezy do zastosowań separacyjnych, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014).  
<https://doi.org/10.1039/c4cs00159a>.
- [11] Y. Grosu, A. Giacomello, S. Meloni, L. González-Fernández, M. Chorążewski, M. Geppert-Rybczynska, A. Faik, J.M. Nedelec, J.P. Grolier, Viscosity at the Nanoscale: Confined Liquid Dynamics and Thermal Effects in Self-Recovering Nanobumpers, *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 14248-14256. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01959>.
- [12] M. Amabili, Y. Grosu, A. Giacomello, S. Meloni, A. Zaki, F. Bonilla, A. Faik, C.M. Casciola, Pore Morphology Determines Spontaneous Liquid Extrusion from Nanopores, *ACS Nano.* 13 (2019) 1728-1738. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b07818>.
- [13] G. Fraux, F.X. Coudert, A. Boutin, A.H. Fuchs, Forced intrusion of water and aqueous solutions in microporous materials: From fundamental thermodynamics to energy storage devices, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017). <https://doi.org/10.1039/c7cs00478h>.
- [14] K. Takenaka, Negative thermal expansion materials: Technological key for control of thermal expansion, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 13 (2012). <https://doi.org/10.1088/1468-6996/13/1/013001>.
- [15] K. Takenaka, Y. Okamoto, T. Shinoda, N. Katayama, Y. Sakai, Colossal negative thermal expansion in reduced layered ruthenate, *Nat. Commun.* 8 (2017).  
<https://doi.org/10.1038/ncomms14102>.
- [16] A. Laouir, L. Luo, D. Tondeur, T. Cachot, P. Le Goff, Thermal machines based on surface energy of wetting: Thermodynamic analysis, *AIChE J.* 49 (2003).

- <https://doi.org/10.1002/aic.690490320>.
- [17] B. Xu, Y. Qiao, T. Park, M. Tak, Q. Zhou, X. Chen, A conceptual thermal actuation system driven by interface tension of nanofluids, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011). <https://doi.org/10.1039/c1ee01405f>.
- [18] C.M.A. Parlett, K. Wilson, A.F. Lee, Hierarchiczne materiały porowate: Zastosowania katalityczne, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013). <https://doi.org/10.1039/c2cs35378d>.
- [19] F. Cailliez, M. Trzpit, M. Soulard, I. Demachy, A. Boutin, J. Patarin, A.H. Fuchs, Thermodynamics of water intrusion in nanoporous hydrophobic solids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008). <https://doi.org/10.1039/b807471b>.
- [20] L. Tzanis, M. Trzpit, M. Soulard, J. Patarin, Energetic performances of channel and cage-type zeosils, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 20389-20395. <https://doi.org/10.1021/jp305632m>.
- [21] Y. Grosu, M. Li, Y.-L. Peng, D. Luo, D. Li, A. Faik, J.-M. Nedelec, J.-P. Grolier, wewnętrzna strona tylnej okładki: A Highly Stable Nonhysteretic {Cu<sub>2</sub>(tebpz)MOF+water}. *Molecular Spring (ChemPhysChem 21/2016)*, *ChemPhysChem.* 17 (2016). <https://doi.org/10.1002/cphc.201601107>.
- [22] B. Muñoz-Sánchez, J. Nieto-Maestre, J. González-Aguilar, J.E. Julia, N. Navarrete, A. Faik, T. Bauer, A. Bonk, M.E. Navarro, Y. Ding, N. Uranga, E. Veca, S. Sau, P. Giménez, P. García, J.I. Burgaleta, Round robin test on the measurement of the specific heat of solar salt, in: *AIP Conf. Proc.*, 2017. <https://doi.org/10.1063/1.4984438>.
- [23] S.H. Ko, D. Chandra, W. Ouyang, T. Kwon, P. Karande, J. Han, Nanofluidic device for continuous multiparameter quality assurance of biologics, *Nat. Nanotechnol.* 12 (2017). <https://doi.org/10.1038/NNANO.2017.74>.
- [24] P. Ramirez, V. Gomez, J. Cervera, S. Nasir, M. Ali, W. Ensinger, Z. Siwy, S. Mafe, Voltage-controlled current loops with nanofluidic diodes electrically coupled to solid state capacitors, *RSC Adv.* 6 (2016). <https://doi.org/10.1039/c6ra08277g>.
- [25] L. Cao, F. Xiao, Y. Feng, W. Zhu, W. Geng, J. Yang, X. Zhang, N. Li, W. Guo, L. Jiang, Anomalous Channel-Length Dependence in Nanofluidic Osmotic Energy Conversion, *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017). <https://doi.org/10.1002/adfm.201604302>.
- [26] M. Majumder, N. Chopra, R. Andrews, B.J. Hinds, Enhanced flow in carbon nanotubes, *Nature.* 438 (2005). <https://doi.org/10.1038/438044a>.
- [27] L. Coiffard, V.A. Eroshenko, J.P.E. Grolier, Thermomechanics of the variation of interfaces in heterogeneous lyophobic systems, *AIChE J.* 51 (2005) 1246-1257. <https://doi.org/10.1002/aic.10371>.
- [28] Y. Grosu, G. Renaudin, V. Eroshenko, J.-M. Nedelec, J.-P.E. Grolier, Synergetic effect of temperature and pressure on energetic and structural characteristics of {ZIF-8 + water} molecular spring, *Nanoscale.* 7 (2015) 8803- 8810. <https://doi.org/10.1039/c5nr01340b>.

## 5. Informacje o istotnej działalności naukowej

Moja dotychczasowa działalność naukowa jest związana z pracą w centrum badawczym CICenergiGUNE (Hiszpania) oraz ze stażami naukowymi i pobytami w następujących instytucjach zagranicznych:

- 2021 profesor wizytujący, Uniwersytet Sapienza w Rzymie, Włochy. Stypendysta Uniwersytetu Sapienza, 1 miesiąc;
- 2019/2020 badacz wizytujący, Uniwersytet w Birmingham, Wielka Brytania. Stypendysta Ikermugikortasuna, 6 miesięcy;
- 2019 badacz wizytujący, Międzynarodowe Iberyjskie Laboratorium Nanotechniczne, Portugalia. Nanouptake eCOST fellow, 1 miesiąc;
- 2016 badacz wizytujący, na zaproszenie Uniwersytetu Kalifornijskiego w Davis, USA, 1 miesiąc.

Powyższe zawiązane współpracy oraz praca w CIC Energigune aktywnie przyczyniły się do rozwoju zaprezentowanej tematyki habilitacyjnej [H1-H13].

Ostatni pobyt na Uniwersytecie Sapienza w Rzymie w grupie prof. Alberto Giacomello poświęcony był badaniom wpływu mediów gazowych na proces intruzji-ekstruzji, co zaowocowało interesującymi wynikami badań, będących podstawą przygotowywanych dalszych publikacji.

Pobyt na Uniwersytecie w Birmingham w grupie profesora Yulonga Dinga poświęcony był głównie badaniom wpływu topologii materiału na proces zwilżania w hierarchicznych materiałach porowatych [H9] oraz wpływowi energii międzyfazowych ciało stałe-ciecz-gaz na efektywność procesu zwilżania-wysuszania [H12]. Poza wspólnymi publikacjami [H9, H12], wizyta ta zaowocowała zainicjowaniem projektu europejskiego Horyzont 2020 Elektro-intruzja, w którym jestem kierownikiem i głównym koordynatorem międzynarodowego konsorcjum badaczy. Profesor Yulong Ding jest odpowiedzialny w tym projekcie za jedno z kluczowych zadań roboczych związanych z technologiczną implementacją prototypu amortyzatora samochodowego (<https://www.electro-intrusion.eu/en/team>). Współpraca ta znalazła również odzwierciedlenie w postaci szeregu wspólnych publikacji poświęconych badaniu właściwości nanocieczy opartych na stopionych solach [H9, H12, A14, A16, A23].

Pobyt w International Iberian Nanotech Laboratory oraz na Uniwersytecie Kalifornijskim umożliwił mi zapoznanie się z zaawansowanymi technikami charakteryzacji materiałów (w szczególności mikroskopii wysokiej rozdzielczości i XPS) oraz zaawansowanej kalorymetrii. Współpraca zaowocowała kilkoma wspólnymi publikacjami [A21, A23].

W ciągu ostatnich 5 lat nawiązałem szereg nowych kontaktów z instytucjami badawczymi w Europie, USA, Chinach oraz Australii, co pozwoliło mi na poszerzenie horyzontów naukowych, a co najważniejsze przełożyć zdobyte doświadczenie, umiejętności i wiedzę na zainicjowane projekty badawcze, w tym na projekt FET Proactive H2020 EU Electro-intrusion.



W szczególności, współpraca z wymienionymi poniżej osobami przełożyła się na mój rozwój badawczy:

- **Yulong Ding**, dyrektor Centrum Magazynowania Energii w Birmingham na Uniwersytecie w Birmingham (Wielka Brytania). *Temat badań: materiały do magazynowania energii cieplnej, projektowanie prototypu amortyzatora, korozja.*

Wspólne projekty: FET Proactive Electro-intrusion, Nanouptake eCOST; 1 wspólny PostDoc

Wspólne publikacje: 5 opublikowanych, 1 złożona, 2 w przygotowaniu;

- **Mirosław Chorążewski**, Instytut Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach (Polska). *Temat badań: zwilżalność, właściwości termofizyczne układów ciecz – materiał porowaty (badania eksperymentalne).*

Wspólne projekty: FET Proactive Electro-intrusion, 2 FET Open dwa zgłoszenia projektów; 1 wspólny PostDoc, 1 wspólny doktorant, który rozpoczął pracę w 2021 r.

Wspólne publikacje: 3 opublikowane, 2 złożone, 3 w przygotowaniu;

- **Simone Meloni**, profesor na Uniwersytecie w Ferrarze (Włochy). *Przedmiot badań: zwilżalność, ładowanie przez trybolekryzowanie układów w warunkach ograniczenia przestrzennego (badania teoretyczne).*

Wspólne projekty: FET Proactive Electro-intrusion, 2 FET Open submissions; wspólny doktorant, który rozpocznie pracę w 2021 r.

Wspólne publikacje: 3 opublikowane, 2 złożone, 4 w przygotowaniu;

- **Alberto Giacomello**, profesor na Uniwersytecie Sapienza w Rzymie (Włochy). *Przedmiot badań: zwilżalność, nukleacja pęcherzyków, elektrolity w warunkach ograniczenia przestrzennego (badania teoretyczne).*

Projekty wspólne: 2 zgłoszenia w ramach FET Open

Wspólne publikacje: 4 opublikowane, 2 złożone, 4 w przygotowaniu;

- **Oleksander Bondarchuk**, dyrektor laboratorium analiz powierzchni w Międzynarodowym Iberyjskim Laboratorium Nanotechnologii (Portugalia). *Przedmiot badań: nanopłyyny, zaawansowana analiza powierzchni, korozja.*

Wspólne projekty: Nanouptake eCOST

Wspólne publikacje: 4 opublikowane, 1 złożona, 2 w przygotowaniu;

- **Dan Li**, profesor na Uniwersytecie w Jinan (Chiny). *Temat badań: synteza materiałów nanoporowatych i ich zaawansowana charakteryzacja.*

Wspólne publikacje: 2 opublikowane, 2 złożone, 2 w przygotowaniu;

- **Markus Bleuel**, profesor na Uniwersytecie Maryland i pracownik naukowy NIST (USA). *Temat badań: zaawansowana charakterystyka strukturalna materiałów nanoporowatych.*

Wspólne publikacje: 1 opublikowana, 2 złożone, 2 w przygotowaniu;

- **Mian Li**, profesor na Uniwersytecie Shantou (Chiny). *Przedmiot badań: Elastyczne materiały nanoporowate.*

Wspólne publikacje: 2 opublikowane, 1 złożona, 2 w przygotowaniu;

- **Antoni Tricoli**, profesor na Australijskim Uniwersytecie Narodowym. *Temat badań: zaawansowane metody badawcze w analizie materiałów porowatych.*  
Wspólne publikacje: 1 opublikowana, 1 w przygotowaniu;
- **Boris Balakin**, profesor na Uniwersytecie Nauk Stosowanych Norwegii Zachodniej. *Temat badań: nanopłyny, korozja.*  
Wspólne projekty: Nanouptake eCOST  
Wspólne publikacje: 1 opublikowana, 1 w przygotowaniu;
- **Janusz Krupanek**, pracownik naukowy Instytutu Ekologii Terenów Uprzemysłowionych w Katowicach. *Temat badań: analiza cyklu życia.*  
Wspólne projekty: Nanouptake eCOST  
Wspólne publikacje: 1 opublikowana, 1 w przygotowaniu;
- **Vitaly Zhelezny**, profesor w Instytucie Chłodnictwa Narodowej Akademii Technologii Żywności w Odessie (Ukraina). *Temat badań: nanopłyny, właściwości termofizyczne, zaawansowana kalorymetria.*  
Wspólne projekty: Udział Nanouptake eCOST  
Wspólne publikacje: 1 opublikowana, 1 w przygotowaniu;
- **David Fairen-Jimenez**, Uniwersytet Cambridge (Wielka Brytania). *Przedmiot badań: opracowywanie monolitycznych materiałów nanoporowatych i ich zaawansowana charakteryzacja.*  
Publikacje wspólne: 1 złożona.

## 6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych i organizacyjnych oraz osiągnięciach w zakresie popularyzacji nauki

Moja działalność dydaktyczna polegała przede wszystkim na prowadzeniu wykładów, ćwiczeń audytoryjnych oraz laboratoryjnych:

2020 – obecnie, Uniwersytet Kraju Basków, Hiszpania:

- *Materiały i metody w magazynowaniu energii cieplnej.*

2014 - 2015 Narodowy Uniwersytet Techniczny Ukrainy, Instytut Politechniczny w Kijowie:

- *Podstawy termofizyki;*
- *Technologie energetyczne dla przemysłowych procesów chemicznych;*
- *Metody i modelowanie matematyczne.*

Jako kierownik grupy badawczej w CIC energiGUNE nadzorowałem zespołem, w skład którego wchodzi pracownik naukowy, dwóch badaczy na stażu podoktorskim, doktorant, technik laboratoryjny oraz studenci studiów magisterskich i licencjackich.

Byłem promotorem bądź współpromotorem:

1. Iker Camacho, *An Insight On Nanoparticle Diffusion For Corrosion Mitigation In Concentrating Solar Power (Csp) Plants*, 2021, praca magisterska – promotor.
2. Malena Nunez, *Anticorrosion coatings based on nanoparticles for CSP plants*, 2021, praca licencjacka – promotor.
3. Udayashankar Nithiyantham, *Investigation Of New Nanofluids Based On Molten Salts And Their Corrosion Mechanisms For Thermal Energy Storage Applications*. 2019, praca doktorska - promotor pomocniczy.
4. Mikel González Pérez, *Research on the mechanisms of corrosion of the steel with molten salts at high temperatures*, 2018, praca licencjacka – promotor.
5. Flavien Barcella. *Corrosion study of carbon and stainless steels in molten inorganic salts for concentrated solar power (CSP) application*, 2016, praca inżynierska – promotor pomocniczy.

## **7. Informacje o działalności naukowej nieuwzględnione w sekcji 4**

Oprócz opisanych powyżej prac badawczych dotyczących procesu zwilżania-wysuszenia, podejmowałem również badania nad zjawiskami międzyfazowymi ciało stałe-ciecz podczas korozji materiałów oraz badania nad dostosowywaniem właściwości nanopłynów i materiałów porowatych na potrzeby magazynowania energii cieplnej.

Badania nad korozją wysokotemperaturowych soli stopionych pozwoliły zaproponować metodę grafityzacji, jako nową metodę antykorozyjną zastosowaną w elektrowniach słonecznych i farmach fotowoltaicznych CSP [A16, A21, A24, A30, A39]. Opracowanie metody grafityzacji było poważnym wyzwaniem, ze względu na to, że grafit w kontakcie ze stopioną solą ulega natychmiastowemu rozkładowi w wysokiej temperaturze. Moje podejście polegało na wykorzystaniu tego niekorzystnego zjawiska rozkładu grafitu w kontakcie ze stopioną solą, gdzie wykazałem, że grafit osadzony na powierzchni materiału konstrukcyjnego reaguje z solami azotanowymi [A21, A24, A30, A39] oraz węglanowymi [A16], tworząc ochronną warstwę węglanową lub węglkową. Wykazałem, że do osiągnięcia efektu ochronnego potrzebna jest niewielka ilość grafitu, który nie wpływa na warunki pracy samej instalacji solarnej i nie zmienia właściwości fizykochemicznych soli stopionych używanych w instalacji solarnej. Wyniki badań zaprezentowałem podczas sesji plenarnej zamykającej konferencję Solar PACES 2019 [A39]. Warto nadmienić, że konferencja Solar PACES jest uznawana za jedną z najważniejszych konferencji poświęconych energetyce solarnej, gromadzącą co roku czołowych badaczy ze środowisk naukowych i przemysłowych zajmujących się tą tematyką.

Ponadto, po raz pierwszy w literaturze przedmiotu wykazałem wpływ nanocząstek na korozyjność soli stopionych [A32]. Wykazałem, że wpływ ten może być zarówno negatywny jak i pozytywny, w zależności od warunków eksploatacyjnych [A14, A18, A23, A24, A25,

A32, A43].

W swoich badaniach często podejmowałem problematykę relacji właściwości termofizycznych nanofluidów w odniesieniu do efektywności magazynowania energii cieplnej oraz gospodarką ciepłem [A14, A19, A22, A28, A42, A43, A27].

Oprócz powyższego, podejmowałem tematykę właściwości termofizycznych materiałów półprzewodnikowych stosowanych w magazynowaniu energii cieplnej w elektrowniach słonecznych [A17, A20, A26, A29, A31, A33, A34, A35, A37, A38, A40, A41].

Dodatkowo, jestem jednym z głównych autorów artykułu przeglądowego na temat zastosowań intruzji – ekstruzji [A44] oraz zainicjowałem nowy kierunek badań związany z intruzją - ekstruzją aglomeratów nanocząstek do/z materiałów porowatych (ang. monoliths) [A45].

## **8. Informacje o otrzymanych nagrodach i stypendiach**

- Stypendium dla wybitnych młodych naukowców, wykazujących się znaczącymi osiągnięciami w działalności naukowej przyznawane przez Ministra Edukacji i Nauki, 2021.
- Stypendium dla profesorów wizytujących Uniwersytetu Sapienza w Rzymie 2021.
- Ikermugikortasuna stypendium Rządu Baskijskiego 2020.
- Stypendium doktoranckie rządu francuskiego Cotutelle 2014.

.....  
(podpis wnioskodawcy)