

Streszczenie

Symulacje komputerowe są coraz częściej wykorzystywanym narzędziem pomocnym w interpretacji wyników eksperymentalnych, zapewniającym wgląd w zachodzące zjawiska na poziomie molekularnym. Co więcej, z użyciem obliczeń możliwe jest testowanie różnych hipotez badawczych związanych ze strukturą materiału i mechanizmem procesu, bez potrzeby przeprowadzania dodatkowych eksperymentów (aspekt środowiskowy). W niniejszej pracy doktorskiej wykorzystano zarówno metody chemii kwantowej (w szczególności metody DFT) oraz mechaniki klasycznej (Monte Carlo), w połączeniu z eksperymentami. Techniki te różnią się poziomem modelowania oddziaływań, nakładem mocy obliczeniowej, ale także rodzajem uzyskiwanych informacji – są więc względem siebie komplementarne umożliwiając jednocześnie uwzględnianie zadanego modelu struktury materiału.

Pierwsza część badań skupiła się na adsorpcji wody w cyrkonowej sieci metaliczno-organiczej UiO-66 (publikacja **D.I** [1]). Głównym założeniem było połączenie eksperymentów i obliczeń w celu wytłumaczenia mechanizmu tego procesu w materiale idealnym i zawierającym defekty strukturalne. Rozwinięto nową, innowacyjną procedurę opracowania pola siłowego, co pozwoliło na odpowiednie modelowanie oddziaływań między cząsteczkami wody a strukturą gospodarza. Nowy zestaw ładunków sieci po raz pierwszy zapewnił dobrą zgodność między doświadczalnymi i obliczonymi izotermami oraz izobarami. Wprowadzenie defektów strukturalnych i uwzględnienie ich w modelowaniu pozwoliło na pełną charakterystykę zdolności adsorpcyjnych, w celu optymalizacji dla potencjalnego zastosowania materiału UiO-66 do wychwytywania wody z powietrza (*ang. water-harvesting*).

Publikacja **D.II** [2] zawiera analizę mechanizmu adsorpcji wody w pochodnych UiO-66 z podstawnikami $-NH_2$, $-NO_2$ oraz $-Br$. Ponieważ dokładna pozycja podstawników w pierścieniach organicznych linkerów nie jest znana z badań eksperymentalnych, konieczne było zaproponowanie kilku konfiguracji i posłużenie się metodami modelowania molekularnego (DFT+D) do zidentyfikowania najbardziej korzystnej energetycznie struktury. Przy użyciu odpowiednio zmodyfikowanego pola siłowego, opracowanego w publikacji **D.I** [1], zbadano wpływ podstawników na preferowane miejsca adsorpcji

cząsteczek wody. Wykazano, że odpowiednia modyfikacja materiału UiO-66 pozwala na zmianę kształtu izoterm i dopasowanie ich pod pożądane zastosowania.

W publikacji **D.III** [3] badano wpływ pre- i ko-adsorpcji polarnych rozpuszczalników na wychwyt dwutlenku węgla z gazów wylotowych. Pomimo tego, iż głównym wyzwaniem związanym z tym procesem jest oddzielenie CO₂ od N₂, szczegółowe badania adsorbentów muszą uwzględniać nasycenie spalin parą wodną. Z tego powodu, konieczne jest aby potencjalne materiały wykazywały wysoką stabilność hydrotermalną. Okazało się jednak, że wzięty na warsztat UiO-66 nie tylko spełnia wymóg wysokiej stabilności w kontakcie z parą wodną, ale dzięki pre-adsorbowanej wodzie zwiększa się selektywność i zdolność sorpcyjna względem dwutlenku węgla. Z powodzeniem zastosowano opracowane w publikacji **D.I** [1] pole siłowe, co pozwoliło na zbadanie mechanizmu tego efektu. Wykazano, że pre-adsorbowana woda staje się promotorem adsorpcji dwutlenku węgla w pierwotnie niekorzystnych miejscach, co pozwala zwiększyć wychwyt o ponad 20%. Próba uzyskania tego efektu dla innych polarnych rozpuszczalników, na przykładzie metanolu wykazała, że kluczową rolę odgrywają jedynie preferowane miejsca adsorpcyjne, a nie, jak wcześniej sądzono, jedynie oddziaływanie między polarnym pre-adsorbatem a kwadрупolowym dwutlenkiem węgla.

Tematem publikacji **D.IV** [4] był wpływ wilgotności na adsorpcję toluenu, jako przedstawiciela związków LZO/VOC (*ang. volatile organic compounds*). Obecność pary wodnej w strumieniu adsorpcyjnym zazwyczaj ma szkodliwy wpływ na zdolności adsorbentów. Spowodowane jest to konkurencją o miejsca adsorpcyjne, zwłaszcza przy wysokiej wilgotności względnej. Jednakże, budowa materiału UiO-66 pozwala na zwiększenie wychwytu toluenu poprzez wprowadzenie cząsteczek pre-adsorbowanej wody. W zakresie niskich ciśnień pojemność sorpcyjna zwiększa się nawet o 45% przy zastosowaniu względnej wilgotności na poziomie 20%.

W pracy **D.V** [5] przeprowadzono kompleksowe badania adsorpcji cząsteczek o różnej polarności w hydrofilowo-hydrofobowym materiale UiO-66 zawierającym defekty. Po odpowiedniej modyfikacji opracowanego pola siłowego, dopasowanego do nowych cząsteczek gości, udało się prześledzić różnice w mechanizmie adsorpcji cząsteczek polarnych (na przykładzie metanolu

i etanolu), niepolarnych (na przykładzie argonu i metanu) oraz zawierających moment kwadrupolowy (na przykładzie azotu i dwutlenku węgla). Te wielowymiarowe badania obejmowały szereg metod eksperymentalnych i obliczeniowych, takich jak: pomiary izoterm adsorpcji, badania w podczerwieni, pomiary proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej. W części obliczeniowej zastosowano metody mechaniki klasycznej Monte Carlo, używając oprogramowania RASPA; oraz mechaniki kwantowej z użyciem DFT+D (DMol3).

- [1] G. Jajko, J.J. Gutiérrez-Sevillano, A. Sławek, et al., Water adsorption in ideal and defective UiO-66 structures, *Microporous and Mesoporous Materials* **2022** vol. 330, p. 111555.
- [2] G. Jajko, P. Gryta, P. Kozyra, et al., Effect of Synthesis Temperature on Water Adsorption in UiO-66 Derivatives: Experiment, DFT+D Modeling, and Monte Carlo Simulations, *The Journal of Physical Chemistry C* **2022** vol. 126, no. 21, pp. 9185–9194.
- [3] G. Jajko, P. Kozyra, J.J. Gutiérrez-Sevillano, W. Makowski, and S. Calero, Carbon Dioxide Capture Enhanced by Pre-Adsorption of Water and Methanol in UiO-66, *Chemistry - A European Journal* **2021** vol. 27, no. 59, pp. 14653–14659.
- [4] G. Jajko, J.J. Gutiérrez-Sevillano, S. Calero, W. Makowski, and P. Kozyra, The Boost of Toluene Capture in UiO-66 Triggered by Structural Defects or Air Humidity, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2023** vol. 14, no. 24, pp. 5618–5623.
- [5] G. Jajko, S. Calero, P. Kozyra, et al., Defect-induced tuning of polarity-dependent adsorption in hydrophobic–hydrophilic UiO-66, *Communications Chemistry* **2022** vol. 5, no. 1, p. 120.