

URSZULA DOMAŃSKA - ŻELAZNA

ADRES SŁUŻBOWY

Zakład Technologii Chemicznej i Elektrochemii
SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ
imienia Profesora Ignacego Mościckiego
ul. Rydygiera 8
01-793 Warszawa,
Phone: +48 22 56820 63, 605213136
E-mail: urszula.domanska-zelazna@ichp.lukasiewicz.gov.pl

Prof. dr hab. inż. Urszula Domańska-Żelazna

Ocena rozprawy doktorskiej mgr Jeremiasz Pilarz p.t. „Teoretyczne metody przewidywania prędkości ultradźwięków w warunkach zwiększonego ciśnienia i temperatury w wybranych cieczach jonowych”

Praca doktorska Pana mgr Jeremiasza Pilarza stanowi wycinek zakrojonych na szeroką skalę teoretycznych badań właściwości termodynamicznych i badań prędkości ultradźwięków w cieczach jonowych w grupie dr hab. Mirosława Chorążewskiego, prof. UŚ. Badania prowadzono metodami pozwalającymi na przewidywanie prędkości dźwięku cieczy jonowych w zakresie ich ciekłości. W pracy zaproponowano wykorzystanie czterech różnych metod obliczeniowych: metody spinodalnej, metody opartej o równanie stanu typu CP-PC-SAFT, metody polegającej na wykorzystaniu uczenia głębokiego wykorzystującego wielowarstwową sieć neuronową oraz szeregu metod klasycznego uczenia maszynowego. Metoda o najwyższej precyzji – spinodalna wymagała danych eksperymentalnych dla ciśnienia atmosferycznego oraz dla ciśnień wyższych.

Celem recenzowanej pracy było zastosowanie wymienionych wyżej metod do modelowania prędkości dźwięku oraz gęstości dla tych cieczy jonowych (30 znanych cieczy jonowych), dla których dostępne były literaturowe dane eksperymentalne w zakresie zwiększonego ciśnienia. Pomimo dokładnego odwzorowania gęstości w funkcji ciśnienia i temperatury nie udało się otrzymać poprawnych z punktu widzenia termodynamiki wartości współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej oraz współczynnika ściśliwości izotermicznej dla wielu cieczy. W pracy wykorzystano także sześć metod opartych o klasyczne

uczenie maszynowe: metodę lasu losowego, metodę K-najbliższych sąsiadów, metodę regresji wektorów nośnych, metodę wzmacnianego gradientu, metodę wzmacnianych gradientowo drzew decyzyjnych oraz metodę XGBoost (ekstremalne wzmacnianie gradientowe). Praca miała na celu ujednolicenie danych literaturowych oraz zebranie obszernych, nowych, własnych wyników na podstawie danych literaturowych. Cel pracy został osiągnięty, chociaż metody wykorzystujące sztuczną inteligencję nie dostarczyły dokładnych i zgodnych z termodynamiką wartości współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej.

We wstępie autor opisuje możliwość stosowania danych literaturowych, które mają eksperymentalne wartości prędkości dźwięku dla rozważanych cieczy jonowych różnorakie zakresy prędkości dźwięku od $665,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ do $217,20 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Różnice powyższe wynikają z budowy molekularnej cieczy jonowych oraz zakresu stosowalności aparatury eksperymentalnej.

W części II drugiej pracy (literaturowej) doktorant opisuje właściwości fizykochemiczne cieczy jonowych (strony 19-38). Opisuje ich zastosowania i struktury, właściwości fizykochemiczne i właściwości termodynamiczne oraz zastosowania. Opisano aspekt historyczny i zwiększającą się popularność w zastosowaniach takich jak działania przeciwbakteryjne czy w przemyśle jako niepalne rozpuszczalniki w procesach technologicznych oraz przemysłowych. Opisano wykorzystanie cieczy jonowych do tworzenia ogniw o zwiększonej stabilności i wydajności, a także zwiększonej pojemności ogniw Li-Ion i jako katalizatory w reakcjach chemicznych. Podano przykłady literaturowe zastosowania cieczy jonowych w wysokociśnieniowych procesach kompresji gazu jako substancje smarne oraz do absorpcji gazowego CO_2 jak również w technologii chłodniczej (np. $[\text{DMEA}][\text{Ac}] + \text{NH}_3$, $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2] + \text{NH}_3$, $[\text{C}_2\text{Mim}][\text{SCN}]$). Opisano badania prędkości dźwięku w cieczach jonowych, również pod wysokimi ciśnieniami, sięgających 30 MPa. Badania te były kluczowe dla zrozumienia właściwości akustycznych cieczy jonowych oraz ich wpływu na propagację dźwięku. Opisano metody badań prędkości dźwięku w ciekłych ośrodkach. Opisano wiele negatywnych czynników występujących w trakcie pomiarów prędkości fali ultradźwiękowej. Wśród nich kluczowe znaczenie mają zjawiska absorpcji dźwięku, dyspersji oraz relaksacji. Opisano te zjawiska, które stanowią potencjalne źródło błędów pomiaru prędkości fali ultradźwiękowej, szczególnie w cieczach jonowych wykazujących znaczną lepkość, bądź w warunkach podwyższonego ciśnienia. Podsumowano dane literaturowe układów dla których zbadano gęstości dla rozważanych cieczy jonowych w funkcji ciśnienia i temperatury. Podkreślono wagę znajomości współczynnika ściśliwości adiabatycznej, która jest niezbędna do otrzymania wielu istotnych parametrów termodynamicznych, takich jak współczynnik ściśliwości izotermicznej, ważny w zastosowaniach technologicznych. Dyskutowano wpływ

budowy kationu i anionu w cieczach jonowych na prędkość dźwięku, co jak stwierdzono jest złożonym i trudnym do przewidzenia zagadnieniem.

W dalszej części pracy (III) doktorant opisuje cel pracy oraz zastosowane metody obliczeniowe. Omówiono oraz przedstawiono i porównano wyniki otrzymane dla prędkości dźwięku oraz gęstości w funkcji ciśnienia i temperatury, za pomocą metody spinodalnej, metody CP-PC-SAFT EoS, sieci neuronowej oraz klasycznego uczenia maszynowego. Ponadto przeprowadzono dodatkowe obliczenia prędkości dźwięku i gęstości przy użyciu klasycznego równania PC-SAFT.

Najdokładniejsze dopasowanie prędkości dźwięku w przypadku metody spinodalnej uzyskano w przypadku cieczy jonowej [C2MIm][ClSO3]. Otrzymane wyniki modelowania dla tej cieczy zostały przedstawione na wykresie 8, str. 41. Średni błąd względny dla metody spinodalnej wyniósł 0.05%. W przypadku gęstości analizowanych cieczy jonowych średni procentowy błąd względny w metodzie PC-SAFT wyniósł 2,10%. W przypadku prędkości dźwięku rozbieżności pomiędzy danymi literaturowymi a przewidywaniami metody PC-SAFT okazały się nieakceptowalne. Średni procentowy błąd względny wyniósł aż 11,48%.

Metoda CP-PC-SAFT wymaga podania trzech eksperymentalnych parametrów, co pozwala na otrzymanie wyników w pełni predykcyjnych. Trzy punkty eksperymentalne dla gęstości w funkcji ciśnienia i temperatury o współrzędnych $\rho_1(T_1, p_1)$, $\rho_2(T_2, p_2)$, $\rho_3(T_3, p_3)$. Metoda CP-PC-SAFT jednak jest na tyle uniwersalna, że pozwala nie tylko na otrzymanie wartości prędkości dźwięku, gęstości w funkcji ciśnienia, ale i pochodnych wielkości termodynamicznych dla cieczy jonowych. CP-PC-SAFT EoS charakteryzuje się tylko zestawem parametrów specyficznych dla danej substancji. Wśród tych parametrów należy wymienić liczbę segmentów (m), średnicę segmentów (σ [Å]) oraz energii segmentu (ϵ) dzieloną przez stałą Boltzmann (ϵ/k_b [K]). W pracy wykazano, że równanie stanu typu CP-PC-SAFT może stanowić odpowiednie narzędzie w szczególności do modelowania gęstości dla szeregu cieczy jonowych oraz prędkości dźwięku w szerokim zakresie temperatur i ciśnień. Należy zaznaczyć, że otrzymane wyniki są w dobrej zgodności z wynikami eksperymentalnymi, co potwierdza przydatność metody CP-PC-SAFT do praktycznych zastosowań. Wyniki prędkości dźwięku w funkcji ciśnienia i temperatury otrzymane tym równaniem są nieco gorsze niż w przypadku sieci neuronowej, jednak należy zaznaczyć, że mieszczą się w tej samej skali błędów: dla sieci neuronowej średni błąd względny wyniósł 0.93%, natomiast dla metody CP-PC-SAFT: 1.98%. W przypadku przewidywania gęstości

analizowanych cieczy jonowych w funkcji ciśnienia i temperatury metoda ta osiąga najwyższą dokładność ze średnim błędem względnym równym 0.26%.

Po wielu dodatkowych założeniach dla wszystkich rozpatrywanych cieczy jonowych otrzymane za pomocą sieci neuronowej typu *feed-forward* średnie względne odchylenie procentowe modelowania prędkości dźwięku wyniosło 0.93% oraz w przypadku gęstości 0.33%. Wynik ten świadczy o skuteczności wykorzystania sieci neuronowej w kontekście przewidywania prędkości dźwięku oraz gęstości w przypadku tej trudnej do obliczeń klasy związków chemicznych jakimi są ciecze jonowe.

W niniejszej pracy przetestowano również różne funkcje jądra metody SVR, gdzie najlepsze dopasowanie danych otrzymano dla jądra typu sigmoidalnego. Jądro typu sigmoidalnego umożliwiałoby modelowanie bardziej nieliniowych relacji między danymi, które były trudne do uchwycenia przez inne funkcje jądra. Niestety pomimo zastosowania jądra sigmoidalnego wyniki predykcji zarówno prędkości dźwięku oraz gęstości analizowanych cieczy jonowych cechowały się nieakceptowalną rozbieżnością względem danych literaturowych: średni względny błąd procentowy wyniósł dla predykcji prędkości dźwięku 4.16%, dla gęstości 4.38%.

Ponadto sprawdzano inne modele-metody. Najlepszymi z wymienionych metod okazała się metoda lasu losowego, metoda XGBoost oraz metoda wzmacnianych gradientowo drzew decyzyjnych (GBDT). Wymienione metody należą wg doktoranta do klasy metod znanych jako metody zespołowe (ang. ensemble methods), co oznacza, że w ramach jednej metody łączy się wiele słabych modeli w celu osiągnięcia silniejszego i bardziej stabilnego modelu predykcyjnego. W pracy przedstawiono zdolność predykcyjną rozważanych modeli w kontekście przewidywania prędkości dźwięku i gęstości analizowanych cieczy jonowych.

W części IV pracy przeprowadzono obliczenia współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej, α_p oraz ściśliwości izotermicznej, κ_T , co było możliwe na podstawie uzyskanych wcześniej predykcji, dotyczących zależności gęstości od ciśnienia i temperatury dla rozważanych cieczy jonowych. Doktorant zaproponował kilka metod do wyznaczenia współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej: różniczkowania numerycznego, użycia metody akustycznej oraz różniczkowania analitycznego funkcji gęstości w zależności od temperatury i ciśnienia, otrzymanej poprzez korelację metodą Taita. Niestety wiele zastosowanych metod obliczeniowych nie pozwoliło nawet w sposób przybliżony odwzorować literaturowych wartości α_p . Jedynie obliczenie α_p za pomocą metody akustycznej, stosując prędkość dźwięku uzyskaną na drodze predykcji oraz eksperymentalną

gęstość literaturową (wykorzystanie gęstości eksperymentalnych pod ciśnieniem atmosferycznym), pozwoliło na dokładne i zgodne z literaturą odwzorowanie współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej. Przedstawiono również wyniki obliczeń metodą CP-PC-SAFT z danych eksperymentalnych dla współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej w przypadku przykładowych cieczy jonowych imidazoliowej, pirydyniowej i pyrrolidyniowej takich jak: [2Hea][Pr], [C₂ImC₁OC₆][NTf₂], [C₆Py][NTf₂], [C₂C₁Im][NTf₂] oraz [C₃C₁Pyr][NTf₂]. Wybór tych cieczy był podyktowany ich reprezentatywnością w kontekście różnej budowy cieczy jonowych.

Pomimo znaczących rozbieżności względem wartości współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej α_P , otrzymanym na podstawie gęstości eksperymentalnych, a współczynnikiem izobarycznej rozszerzalności termicznej, otrzymanym z metody CP-PC-SAFT, uzyskano odwzorowanie izoterm (przedstawione w tabelach i na wykresach) zgodne z fizycznym zachowaniem się α_P . W przypadku sieci neuronowej typu *feed-forward*, pomimo precyzyjnych predykcji gęstości, uzyskane na jej podstawie pochodne termodynamiczne nie spełniały oczekiwanych kryteriów.

Podsumowując, wśród opisanych w tej pracy doktorskiej metod, żadna nie pozwalała odwzorować w sposób poprawny przecinania się izoterm w wąskim zakresie ciśnień, co jest cechą charakteryzującą współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej. Dopiero użycie metody akustycznej w kombinacji: dane prędkości dźwięku uzyskane na drodze predykcji – gęstości eksperymentalne pozwoliły na poprawne odwzorowanie izoterm. Osobiście, jako termodynamik eksperymentalny, podziwiam zdolności doktoranta do tego typu obliczeń, jednak czy są one konkurencyjne do prostych i popularnych doświadczalnych metod wyznaczania gęstości w funkcji temperatury i ciśnienia, jak również eksperymentalnego wyznaczania współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej α_P ?

W części V – podsumowanie - autor opisał zalety i wady stosowanych metod obliczeniowych, opisanych jak wyżej. Tak więc wykorzystano cztery modele teoretyczne w celu przewidywania zarówno prędkości dźwięku jak i gęstości analizowanych w pracy, wybranych z literatury cieczy jonowych w funkcji ciśnienia oraz temperatury. Wykorzystano następujące modele: metodę spinodalną, równanie stanu CP-PC-SAFT, wielowarstwową sieć neuronową typu *feed-forward* oraz w ramach czwartej metody klasyczne uczenie maszynowe; wyznaczono za pomocą wyżej wymienionych modeli prędkość dźwięku oraz gęstość szeregu cieczy jonowych w funkcji ciśnienia i temperatury. Wykazano, że zaproponowane metody pozwalają na uzyskanie dokładnych predykcji prędkości dźwięku oraz gęstości. Przedstawiono brak możliwości modeli opartych o sieci neuronowe i uczenie maszynowe w obszarze

przewidywania wielkości termodynamicznych cieczy jonowych. Dopiero użycie metody akustycznej dla danych prędkości dźwięku uzyskanych na podstawie metod uczenia maszynowego/głębokiego oraz gęstości eksperymentalnej pozwoliły na odwzorowanie przebiegu izoterm rozszerzalności termicznej w funkcji ciśnienia dla wybranych w tej pracy cieczy jonowych.

Praca obejmuje po wykazie ważniejszych skrótów i symboli osiem głównych rozdziałów poświęconych kolejno:

- ✓ Wstępowi do zagadnienia, celowi i zakresowi pracy.
- ✓ Przeglądowi literatury
- ✓ Metodykę obliczeniową.
- ✓ Opis pochodnych termodynamicznych.
- ✓ Podsumowanie zawierające wnioski.
- ✓ Bibliografię (179 pozycji).
- ✓ Podziękowania.
- ✓ Dodatek zawierający szczegóły do obliczeń: kody i skrypty, wykresy uzyskanych wielkości - wykresy izobarycznej rozszerzalności termicznej otrzymane na podstawie przedstawionych w dysertacji metod uczenia maszynowego/sieci neuronowej oraz wyniki współczynnika współczynnika ściśliwości izotermicznej κ_T otrzymane za pomocą metody Taita dla testowanych cieczy jonowych.

Praca zawiera 205 stron z dokładnymi opisami poszczególnych procedur obliczeniowych.

Każdy rozdział kończą zwięzłe, wyważone konkluzje i wnioski.

Wykaz dorobku naukowego doktoranta zawiera 3 publikacje - J. Mol. Liq. 303, 2020, 112669, J. Mol. Liq. 347, 2022, 118376, oraz J. Chem. Thermod. 176, 2023, 106905, oraz 2 prezentacje konferencyjne, h-index 2.

Rozprawę uzupełnia podsumowanie, opisujące najważniejsze zdaniem autora osiągnięcia i wyraża nadzieję, że opis zastosowanych przez niego metod obliczeniowych może przybliżyć możliwości ich zastosowań i powinien być dalej rozwijany.

Praca jest obszerna i zawiera wszystkie, konieczne elementy: obliczenia teoretyczne oraz dyskusję wyników i graficzne przedstawienie wyników. Podziwiam staranność opisu w całym tekście oraz opis tabel i rysunków oraz znajomość tyłu zagadnień i metod obliczeniowych.

Uwagi do pracy:

1. Proszę podkreślić, które metody z perspektywy czasu pozwoliłyby na wyznaczenie parametrów termodynamicznych bez danych eksperymentalnych?
2. W opisie pracy pojawiły się nieistotne drobne błędy literowe: str. 33, ..i w temperaturze 298,15 K; str. 34, pirydyniowymi; str. 48, linia 3 od góry, oparte na; str 66, linia 1, imidazoliowych; str. 110, linia 11 od dołu ..neuronowych.; str. 103, ostatnia linia, ..termicznej.

Podsumowując należy stwierdzić, że praca zawiera nowe, oryginalne wyniki obliczeniowe. Praca jest uporządkowaniem stanu wiedzy w tej dziedzinie i tej grupie związków i stanowi istotny postęp w metodyce metod obliczeniowych w zastosowaniu do cieczy jonowych. Dorobek naukowy doktoranta jest wystarczający do uzyskania stopnia doktora.

W tym stanie rzeczy nie mam wątpliwości, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest pracą na wysokim poziomie i stwierdzam, że w pełni odpowiada warunkom określonym w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tj. Dz. U. 2020 poz. 85 z późn. zm). Rozprawa doktorska może zostać dopuszczona do obrony.

Niniejszym oświadczam, że nie istniały żadne przeszkody natury technicznej i prawnej, uniemożliwiające wykonanie niniejszej Opinii, jak również wątpliwości co do bezstronności (okoliczności określone w art. 24 ustawy z dnia 14 czerwca 1960 r., Kodeks postępowania administracyjnego (Dz. U. z 2020 poz.256 z póź. zm)).



Warszawa, dn.05.04.2024