



جامعة الملك عبد الله  
للعلوم والتقنية

King Abdullah University of  
Science and Technology

Advanced Membranes and Porous Materials Center

**Ultracienkie Warstwy Mikroporowate w Zastosowaniach Membranowych  
Badane z Wykorzystaniem Elipsometrii Spektroskopowej**

Autoreferat

**Wojciech Ogiegło, PhD**

Dziedzina: nauki ścisłe i przyrodnicze

Dyscyplina: nauki chemiczne

Thuwal 2022

## 1. Dane personalne

Imię i nazwisko: **Wojciech Ogiegło**

Miejsce zatrudnienia: Functional Polymer Membranes Group

Advanced Membranes and Porous Materials Center (AMPMC)

King Abdullah University of Science and Technology (KAUST)

23-955, Thuwal, Arabia Saudyjska

## 2. Informacje o posiadanych dyplomach i uzyskanych stopniach naukowych

03.2014

### **Doktorat w zakresie inżynierii chemicznej**

The University of Twente, Faculty of Science and Technology

Enschede, The Netherlands

Tytuł pracy doktorskiej:

“In-situ spectroscopic ellipsometry for studies of thin films and membranes”

Promotor: Prof. Dr.-Ing. Matthias Wessling

Co-Promotor. Prof.dr.ir. N.E. Benes

**Praca doktorska w wyróżnieniu** (*cum laude*, top 5%), obrona  
21.03.2014

09.2009

### **Magister (podwójny dyplom):**

a) Technologia polimerów

Politechnika Krakowska, Wydział Chemii I Inżynierii  
Chemicznej

Kraków, Polska

#### **Praca magisterska z wyróżnieniem**

b) Chemia stosowana (Applied Chemistry)

Münster University of Applied Sciences, Department of  
Chemical Engineering

Steinfurt, Niemcy

#### **Praca magisterska z wyróżnieniem**

Tytuł pracy magisterskiej:

“Investigation of interactions between ultraviolet laser beam and polymer matrices with a use of Total Organic Carbon and Laser Ablation ICP-MS”

Promotor: Prof. dr. hab. inż. Jan Pielichowski

Promotor: Prof. Dr. rer. nat. Martin Kreyenschmidt

### 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

07.2022 – obecnie

**Research Scientist (R4\*)**

Functional Polymer Membranes Group, Advanced Membranes and Porous Materials Center (AMPMC), King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), Arabia Saudyjska

09.2017 – 06.2022

**Research Scientist (R3\*)**

Functional Polymer Membranes Group, Advanced Membranes and Porous Materials Center (AMPMC), King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), Arabia Saudyjska

03.2015 – 06.2017

**Postdoctoral Researcher**

DWI Leibniz Institute for Interactive Materials, Aachen, Niemcy

01.2014 – 02.2015

**Postdoctoral Researcher**

University of Twente / Institute for Sustainable Process Technology (ISPT), Holandia

\*W terminologii zapożyczonej od Komisji Europejskiej\*\*, R3 oznacza status “Uznany Badacz Naukowy (Established Researcher)” charakteryzujący się bardzo dobrą reputacją w swojej dziedzinie badań, publikowaniem prac naukowych jako wiodący autor, oraz prowadzeniem niezależnych badań naukowych. R4 oznacza status „Wiodący Badacz Naukowy (Leading Researcher)” charakteryzujący się międzynarodową reputacją naukową w swojej dziedzinie, znacznym wkładem w rozwój danej dziedziny naukowej, udziałem w konferencjach, komisjach itp.

Należy jednak zaznaczyć, że u mojego pracodawcy (KAUST) naukowcy o statusie zarówno R3 jaki i R4 nie prowadzą niezależnych grup badawczych, ale pracują w obrębie większej grupy prowadzonej przez naukowca o statusie pełnego profesora.

\*\*Źródło: "Towards a European Framework for Research Careers" European Commission, Directorate General for Research and Innovation (July 2021).

**4. Wskazanie osiągnięć wynikających z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311) stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego**

**Ważna informacja od autora:**

W swojej pracy naukowej autor posługuje się prawie wyłącznie językiem angielskim, a język polski jest stosowany okazjonalnie. Z tego powodu w dokumencie tym mogą znaleźć się pewne lingwistyczne nieścisłości. W razie wątpliwości, uprzejmie proszę o odniesienie się do wersji angielskiej, która jest również dołączona do dokumentów habilitacyjnych. Dotyczy to zwłaszcza grafik, które w niektórych przypadkach nie zostały całkowicie przetłumaczone na język polski aby nie pogorszyć ich czytelności.

a) Tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego

**Ultracienkie Warstwy Mikroporowate w Zastosowaniach Membranowych Badane z Wykorzystaniem Elipsometrii Spektroskopowej**

b) Wykaz publikacji naukowych stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa, recenzenci wydawniczy)

**Zestawienie obejmuje 14 publikacji w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Report (JRC)**

[H1] Raaijmakers, M.J., **Ogieglo, W.**, Wiese, M., Wessling, M., Nijmeijer, A. and Benes, N.E., 2015. *Sorption behavior of compressed CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on ultrathin hybrid poly (POSS-imide) layers*. ACS applied materials & Interfaces, 7(48), pp.26977-26988.

Mój udział: opracowanie procedury eksperymentalnej, opracowanie oraz weryfikacja modeli optycznych do analizy złożonych, wielowarstwowych struktur, analiza danych, przygotowanie manuskryptu. **Wkład w autorstwo: 50 %**

IF<sub>2020</sub> = 10.38, MEIN = 200, Liczba cytowań (X 2022) 15 razy (WoS), 13 razy (Scopus)

---

[H2] Chae, I.S., Luo, T., Moon, G.H., **Ogiegło, W.**, Kang, Y.S. and Wessling, M., 2016. *Ultra-high proton/vanadium selectivity for hydrophobic polymer membranes with intrinsic nanopores for redox flow battery*. Advanced Energy Materials, 6(16), p.1600517.

Mój udział: opracowanie procedury eksperymentalnej do określenia właściwości cienkich warstw membranowych bez potrzeby izolacji warstw z nośników, analiza i interpretacja danych. **Wkład w autorstwo: 30 %**

IF<sub>2020</sub> = 29.7, MEIN = 200, Liczba cytowań (X 2022) 99 razy (WoS), 98 razy (Scopus)

---

[H3] **Ogiegło, W.**, Ghanem, B., Ma, X., Pinnau, I. and Wessling, M., 2016. *How much do ultrathin polymers with intrinsic microporosity swell in liquids?* The Journal of Physical Chemistry B, 120(39), pp.10403-10410.

Mój udział: przygotowanie próbek, opracowanie procedury eksperymentalnej oraz zaprojektowanie aparatury, analiza danych i interpretacja teoretyczna, obróbka danych, opracowanie manuskryptu, edycja końcowa, zaadresowanie komentarzy recenzentów. **Wkład w autorstwo: 80 %**

IF<sub>2020</sub> = 3.466, MEIN = 140, Liczba cytowań (X 2022) 18 razy (WoS), 15 razy (Scopus)

---

[H4] **Ogiegło, W.**, Furchner, A., Ghanem, B., Ma, X., Pinnau, I. and Wessling, M., 2017. *Mixed-penetrant sorption in ultrathin films of polymer of intrinsic microporosity PIM-1*. The Journal of Physical Chemistry B, 121(43), pp.10190-10197.

Mój udział: konceptualizacja, opracowanie procedury eksperymentalnej, przygotowanie próbek, opracowanie specjalnej aparatury, zapis i analiza danych, interpretacja danych, opracowanie manuskryptu, edycja końcowa, zaadresowanie komentarzy recenzentów. **Wkład w autorstwo: 75 %**

IF<sub>2020</sub> = 3.466, MEIN = 140, Liczba cytowań (X 2022) 9 razy (WoS), 5 razy (Scopus)

---

[H5] **Ogiegło, W.**, Rahimi, K., Rauer, S.B., Ghanem, B., Ma, X., Pinnau, I. and Wessling, M., 2017. *How do organic vapors swell ultrathin films of polymer of intrinsic microporosity PIM-1?* The Journal of Physical Chemistry B, 121(29), pp.7210-7220.

*Mój udział:* opracowanie metodologii, przygotowanie próbek, zapis i analiza danych, interpretacja danych, opracowanie manuskryptu, edycja końcowa, zaadresowanie komentarzy recenzentów.

**Wkład w autorstwo: 75 %**

IF<sub>2020</sub> = 3.466, MEIN = 140, Liczba cytowań (X 2022) 20 razy (WoS), 16 razy (Scopus)

---

[H6] **Ogiegło, W.**, Ghanem, B., Ma, X., Wessling, M. and Pinnau, I., 2018. *High-pressure CO<sub>2</sub> sorption in polymers of intrinsic microporosity under ultrathin film confinement.* ACS applied materials & interfaces, 10(13), pp.11369-11376.

*Mój udział:* opracowanie metodologii, przygotowanie próbek, zapis i analiza danych, interpretacja danych, opracowanie manuskryptu, edycja końcowa, zaadresowanie komentarzy recenzentów.

**Wkład w autorstwo: 75 %**

IF<sub>2020</sub> = 10.38, MEIN = 200, Liczba cytowań (X 2022) 16 razy (WoS), 13 razy (Scopus)

---

[H7] **Ogiegło, W.**, Pinnau, I. and Wessling, M., 2018. *In-situ non-invasive imaging of liquid-immersed thin film composite membranes.* Journal of Membrane Science, 546, pp.206-214.

*Mój udział:* konceptualizacja, adaptacja aparatury pomiarowej, analiza danych i ich weryfikacja, przetwarzanie danych, opracowanie manuskryptu, edycja końcowa, zaadresowanie komentarzy recenzentów. **Wkład w autorstwo: 90 %**

IF<sub>2020</sub> = 8.742, MEIN = 140, Liczba cytowań (X 2022) 11 razy (WoS), 3 razy (Scopus)

---

[H8] **Ogiegło, W.**, Furchner, A., Ma, X., Hazazi, K., Alhazmi, A.T. and Pinnau, I., 2019. *Thin composite carbon molecular sieve membranes from a polymer of intrinsic microporosity precursor.* ACS applied materials & interfaces, 11(20), pp.18770-18781.

*Mój udział:* opracowanie procedury przygotowania i analizy próbek, zmierzenie właściwości separacji gazów, opracowanie danych, niestrukturalne pomiary grubości warstw selektywnych, analiza i interpretacja danych, opracowanie manuskryptu, edycja końcowa, zaadresowanie komentarzy recenzentów. **Wkład w autorstwo: 75 %**

IF<sub>2020</sub> = 10.38, MEIN = 200, Liczba cytowań (X 2022) 25 razy (WoS), 20 razy (Scopus)

---

[H9] Ali, Z., Ghanem, B.S., Wang, Y., Pacheco, F., **Ogieglo, W.**, Vovusha, H., Genduso, G., Schwingenschlögl, U., Han, Y. and Pinnau, I., 2020. *Finely Tuned Submicroporous Thin-Film Molecular Sieve Membranes for Highly Efficient Fluid Separations*. *Advanced Materials*, 32(22), p.2001132.

Mój udział: opracowanie nowatorskiej metodologii mapowania topologii membran, analiza i opracowanie danych, interpretacja danych, edycja manuskryptu. **Wkład w autorstwo: 30 %**

IF<sub>2020</sub> = 30.85, MEIN = 200, Liczba cytowań (X 2022) 37 razy (WoS), 34 razy (Scopus)

---

[H10] **Ogieglo, W.**, Genduso, G., Rubner, J., Hofmann-Préveraud de Vaumas, J., Wessling, M. and Pinnau, I., 2020. *CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> pure-and mixed-gas dilation and sorption in thin (~ 500 nm) and ultrathin (~ 50 nm) polymers of intrinsic microporosity*. *Macromolecules*, 53(20), pp.8765-8774.

Mój udział: konceptualizacja, opracowanie metodologii i jej weryfikacja, przygotowanie próbek, gromadzenie i analiza danych, interpretacja teoretyczna, opracowanie manuskryptu, edycja końcowa, zaadresowanie komentarzy recenzentów. **Wkład w autorstwo: 70 %**

IF<sub>2020</sub> = 5.985, MEIN = 140, Liczba cytowań (X 2022) 9 razy (WoS), 9 razy (Scopus)

---

[H11] **Ogieglo, W.**, Idarraga-Mora, J.A., Husson, S.M. and Pinnau, I., 2020. *Direct ellipsometry for non-destructive characterization of interfacially-polymerized thin-film composite membranes*. *Journal of Membrane Science*, 608, p.118174.

Mój udział: konceptualizacja, adaptacja aparatury instrumentalnej, opracowanie procedury analizy danych, gromadzenie i analiza danych, opracowanie manuskryptu, edycja końcowa, zaadresowanie komentarzy recenzentów. **Wkład w autorstwo: 60 %**

IF<sub>2020</sub> = 8.742, MEIN = 140, Liczba cytowań (X 2022) 8 razy (WoS), 7 razy (Scopus)

---

[H12] **Ogieglo, W.**, Puspasari, T., Hota, M.K., Wehbe, N., Alshareef, H.N. and Pinnau, I., 2020. *Nanohybrid thin-film composite carbon molecular sieve membranes*. *Materials Today Nano*, 9, p.100065.

Mój udział: opracowanie procedury infiltracji z fazy gazowej oraz pirolizy, przygotowanie próbek, gromadzenie i analiza danych, analiza teoretyczna, opracowanie manuskryptu, edycja końcowa, zaadresowanie komentarzy recenzentów. **Wkład w autorstwo: 75 %**

IF<sub>2020</sub> = 9.6, MEIN = 200, Liczba cytowań (X 2022) 20 razy (WoS), 19 razy (Scopus)

---

[H13] **Ogiegło, W.**, Puspasari, T., Ma, X. and Pinnau, I., 2020. *Sub-100 nm carbon molecular sieve membranes from a polymer of intrinsic microporosity precursor: Physical aging and near-equilibrium gas separation properties*. Journal of Membrane Science, 597, p.117752.

Mój udział: opracowanie i weryfikacja metodologii, przygotowanie próbek, analiza danych, interpretacja teoretyczna, opracowanie manuskryptu, edycja końcowa, zaadresowanie komentarzy recenzentów. **Wkład w autorstwo: 80 %**

IF<sub>2020</sub> = 8.742, MEIN = 140, Liczba cytowań (X 2022) 20 razy (WoS), 17 razy (Scopus)

---

[H14] **Ogiegło, W.**, Song, K., Chen, C., Lei, Q., Han, Y. and Pinnau, I., 2021. *Nano-Confinement Effects on Structural Development and Organic Solvent-Induced Swelling of Ultrathin Carbon Molecular Sieve Films*. ACS Applied Materials & Interfaces, 13(18), pp.21765-21774.

Mój udział: opracowanie i weryfikacja metodologii, przygotowanie próbek, modyfikacja aparatury eksperymentalnej, gromadzenie i analiza danych, interpretacja teoretyczna, opracowanie manuskryptu, edycja końcowa, zaadresowanie komentarzy recenzentów. **Wkład w autorstwo: 80 %**

IF<sub>2020</sub> = 10.38, MEIN = 200, Liczba cytowań (X 2022) 3 razy (WoS), 2 razy (Scopus)

---

WoS – Web of Science

MEIN – Ministerstwo Edukacji i Nauki



### **Podsumowanie**

Publikacje tworzące osiągnięcie habilitacyjne charakteryzują się następującymi wskaźnikami bibliometrycznymi: (stan na październik 2022):

- Sumaryczny współczynnik oddziaływania IF: **154.3** (14 publikacji)
- Średnia wartość IF: **11.02 (min. 3.47 – max. 30.85)**
- Sumaryczna punktacja MEIN: **2380**
- Średnia punktacja MEIN: **170**
- Całkowita liczba cytowań (Web of Science/Scopus): **311/321**
- Całkowita liczba cytowań bez cytowań własnych (Web of Science/Scopus): **280/271**
- Zakres udziału aplikanta: **min. 30 – max. 90 %**

**Całkowite** współczynniki bibliometryczne habilitanta (2012 – październik 2022):

- H-index: **25** (Google Scholar), **22** (Web of Science), **22** (Scopus)
- H-index (z wyłączeniem cytowań własnych): **20** (Web of Science), **20** (Scopus)
- Całkowita liczba cytowań (Web of Science/Scopus): **1259/1320**
- Całkowita liczba cytowań z wyłączeniem cytowań własnych (Web of Science/Scopus):  
**1109/1152**

- c) Omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

### **Cel badań realizowanych w ramach habilitacji**

Nasza cywilizacja zmagą się z niespotykanymi wyzwaniami klimatycznymi związanymi ze zwiększającą się emisją gazów cieplarnianych. Paliwa kopalne, które przyczyniają się do tych emisji, ciągle stanowią znaczny udział w procesie wytwarzania energii, zwłaszcza w krajach rozwijających się. Zwiększający się stopień industrializacji, który przyczynia się do wzrastającego standardu życia, niewątpliwie będzie prowadził do ciągłego wzrastania zapotrzebowania na energię. Aby zredukować negatywny wpływ na środowisko naturalne, potrzebne są nowe energetycznie wydajne technologie, które mogłyby przyczynić się do trwałego rozwiązania problemu emisji gazów cieplarnianych. Na przykład, energochłonne przemysłowe procesy rozdziału mieszanin (głównie destylacja i absorpcja), które w krajach rozwiniętych (np. USA) pochłaniają około połowę energii wyprodukowanej dla przemysłu, mogłyby być w pewnym stopniu zastąpione technikami membranowymi. W niektórych przypadkach, zastosowanie membran może przyczynić się do obniżenia wymagań energetycznych aż o 90%<sup>1</sup>.



Rys. 1 Uproszczony diagram obrazujący typowy schemat badań wdrożeniowych nowych membran przemysłowych

Aby konkurować z klasycznymi energochłonnymi technikami rozdziału mieszanin, takimi jak te używane w wychwytywaniu dwutlenku węgla, oczyszczaniu gazu ziemnego, separacji olefin i parafin, lub oczyszczaniu rozpuszczalników, potrzebne jest opracowanie nowych membran. Membrany te powinny mieć odpowiednio korzystne właściwości rozdziału na poziomie

cząsteczkowym. Badania naukowe zwykle rozpoczynają się od opracowania odpowiednich materiałów organicznych lub nieorganicznych, Rys. 1. W grupie tej mogą znajdować się węglowe sita molekularne (carbon molecular sieves, CMS), sieci metaloorganiczne (metal organic frameworks, MOFs), czy hybrydowe lub mieszane materiały polimerowe. Jednakże znalezienie atrakcyjnego materiału bazowego to dopiero początek drogi prowadzącej do praktycznego wdrożenia danej membrany. Dzieje się tak dlatego, że przekształcenie danego materiału z postaci zwykle analizowanej w laboratorium (w przypadku polimerów – warstwy o grubości do 100 mikronów) do postaci możliwej do wykorzystania jako membrana jest bardzo trudne. W membranach mikroporowatych wymagane jest przygotowanie odpowiednio cienkiej warstwy selektywnej, możliwie bez defektów, na odpowiednim nośniku, minimalizującym opory przepływu rozdzielanej mieszaniny. To zadanie samo w sobie jest skomplikowane, zwłaszcza na skalę przemysłową i przy akceptowalnym koszcie. Dodatkowo, ostatnie odkrycia sugerują, że właściwości cienkich warstw w materiałach mikroporowatych i amorficznych, zwłaszcza dla polimerów o wewnętrznej porowatości (polymers of intrinsic microporosity, PIMs) oraz nieorganicznych CMS mogą znacznie się różnić od właściwości grubszych warstw.

Niniejsza praca habilitacyjna obejmuje badania autora polegające na dogłębnym fundamentalnym zrozumieniu zachowania się cienkich oraz ultracienkich warstw materiałów mikroporowatych wystawionych na działanie związków małych cząsteczkowych, a także zbadaniu i ewentualnemu zminimalizowaniu niekorzystnych efektów skali, prowadząc w efekcie do opracowania obiecujących i możliwych do wdrożenia rozwiązań membranowych.

### **Krótki opis badań naukowych autora przed uzyskaniem stopnia doktora**

**(2010 – 2014)**

Podczas moich studiów doktoranckich zajmowałem się wielowymiarowym badaniem połączonych efektów redukcji skali i ekspozycji na różnego rodzaju cieczy i gazy cienkich warstw modelowych systemów makromolekularnych, takich jak polistyren (PS) oraz poli(dimetylosiloksan) (PDMS). Grubość tych warstw zawierała się pomiędzy 5 nm a kilkoma mikrometrami czyli w zakresie interesującym z punktu widzenia wykorzystania ich jako warstw selektywnych w przypadku membran działających na poziomie molekularnym. Badania te wymagały wprowadzenia całkowicie nowej metodologii, opartej na elipsometrii spektroskopowej zastosowanej *in-situ* oraz *in-operando* dla próbek w postaci cienkich warstw na nieporowatych i

porowatych nośnikach. **Pierwsze osiągnięcie naukowe** polegało na opracowaniu oraz weryfikacji zaawansowanych modeli optycznych, które pozwalały badać procesy pęcznienia oraz relaksacji w złożonych układach, często wielowarstwowych, przy pomocy elipsometrii. Przykłady zawierają wielowarstwowe modele optyczne dla membran kompozytowych<sup>2</sup>, anizotropowy model optyczny pozwalający śledzić zmiany strukturalne w warstwach zwitterjonowych<sup>3, 4</sup>, oraz dwuwarstwowy model optyczny pozwalający śledzić propagację frontu dyfuzyjnego w spęcznionych warstwach o grubości poniżej jednego mikrona<sup>5</sup>. Bazując na tychże innowacjach, **drugie osiągnięcie naukowe** stanowiło opracowanie unikatowej metodologii do badania modelowych membran do nanofiltracji rozpuszczalników organicznych bazujących na PDMS, podczas permeacji *n*-heksanu pod wysokim ciśnieniem<sup>6</sup>. Praca ta umożliwiła bezprecedensową możliwość obliczenia udziału transportu przebiegającego zgodnie z modelem rozpuszczania-dyfuzji w zmianie grubości spęcznionej warstwy membranowej w czasie permeacji. **Trzecie osiągnięcie naukowe** stanowiło opis efektu dynamicznych zmian szybkości procesów relaksacyjnych w cienkich warstwach polistyrenowych w rezultacie sorpcji sprężonego CO<sub>2</sub><sup>7</sup>, które przypominały relaksacje w pobliżu temperatury zeszklenia,  $T_g$ . Tego rodzaju relaksacje wywołane małowcząsteczkowymi sorbentami prowadzą do zmian przypominających zeszklenie, jednak są wywoływane przez sorpcję ( $P_g$ ), a nie zmianę temperatury (jak w przypadku  $T_g$ ). Badania te pozwoliły na lepsze zrozumienie dynamiki pęcznienia, plastyfikacji oraz długofalowej stabilności membran używanych w warunkach wysokiego ciśnienia cząstkowego CO<sub>2</sub>, takich jak wychwytywanie dwutlenku węgla lub oczyszczanie gazu ziemnego.

### **Opis badań naukowych wchodzących w zakres tej pracy habilitacyjnej (2015 - 2022)**

Po uzyskaniu tytułu doktorskiego oraz bazując na zdobytej wiedzy w dziedzinie układów modelowych, celem moich zainteresowań stały się materiały mogące zostać wykorzystane w procesach rozdziału. Przykłady obejmują sieci metaloorganiczne MOFs, hybrydowe materiały bazujące na poliedrycznych oligomerycznych silseskwioxanach, POSS, polimery z wewnętrzną mikroporowatością, PIMs, oraz węglowe sita molekularne, CMS. Jednocześnie poświęciłem dużo uwagi dalszemu rozwojowi techniki elipsometrii spektroskopowej do badania złożonych struktur membranowych. W następnych rozdziałach znajduje się szczegółowy opis najważniejszych odkryć oraz osiągnięć, w których miałem istotny wkład. Część ta została podzielona na następujące sekcje:

- I. Zaawansowana elipsometria spektroskopowa zastosowana *in-situ* dla złożonych układów membranowych**
- II. Polimery z wewnętrzną mikroporowością (polymers of intrinsic microporosity, PIMs) oddziałujące z czystymi cieciami lub gazami oraz ich mieszaninami**
- III. Opracowanie wytrzymałych oraz łatwo skalowalnych membran bazujących na węglowych sitach molekularnych otrzymywanych z prekursorów poliimidowych o wysokiej mikroporowości**

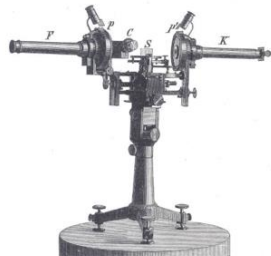
## I. Zaawansowana elipsometria spektroskopowa zastosowana *in-situ* dla złożonych systemów membranowych

### a) Rys historyczny i obecny stan elipsometrii spektroskopowej

Początki elipsometrii związane są z Paulem Karlem Ludwigiem Drude, Rys. 2, który był niemieckim fizykiem znanym również ze swojego istotnego wkładu w zrozumienie zależności między zjawiskami elektrycznymi oraz optycznymi. Był on aktywny na przełomie dziewiętnastego i dwudziestego wieku. W szczególności, model Druda opisujący przewodzenie elektryczne jest szeroko używany do opisu transportu elektronów w różnych materiałach. Najbardziej znane zastosowania modelu są związane z substancjami metalicznymi.

Elipsometry przeszły znaczną ewolucję, która przyspieszyła zwłaszcza w ostatnich 20 latach, jako rezultat wprowadzenia zaawansowanych elementów optycznych (obrotowe kompensatory, detektory CCD, czy źródła światła) Rys. 2. Obecnie dostępne elipsometry pozwalają na badania w szerokim zakresie widma światła: od głębokiego ultrafioletu, poprzez bliski ultrafiolet oraz światło widzialne, aż po bliską podczerwień i dalej w zakresie THz. Pozwala to wykorzystać elipsometrię do badań nad przejściami elektronowymi, pasmami wzbronionymi, stałymi dielektrycznymi, metamateriałami oraz chemiczną charakterystyką powierzchni. Ostatnio stały się także możliwe badania *in-situ* (w cieczech, gazach, próżni, parach) oraz mapowanie z rozdzielczością do kilku mikronów. Istnieje wielu dostawców elipsometrów spektroskopowych głównie z USA, Niemiec, Francji, Węgier, Szwecji oraz z Holandii. Kilka firm oferuje również dużą gamę aparatury wraz ze wsparciem eksperckim (na przykład J.A. Woollam, Accurion, SENTECH, Horiba).

Paul Drude 1888  
Prof. na Uniwersytecie w Lipsku



> 100 lat badań



UV-Vis-NIR  
M-2000  
J. A. Woollam Co., Inc. (USA)



VUV-VASE  
J. A. Woollam Co., Inc. (USA)

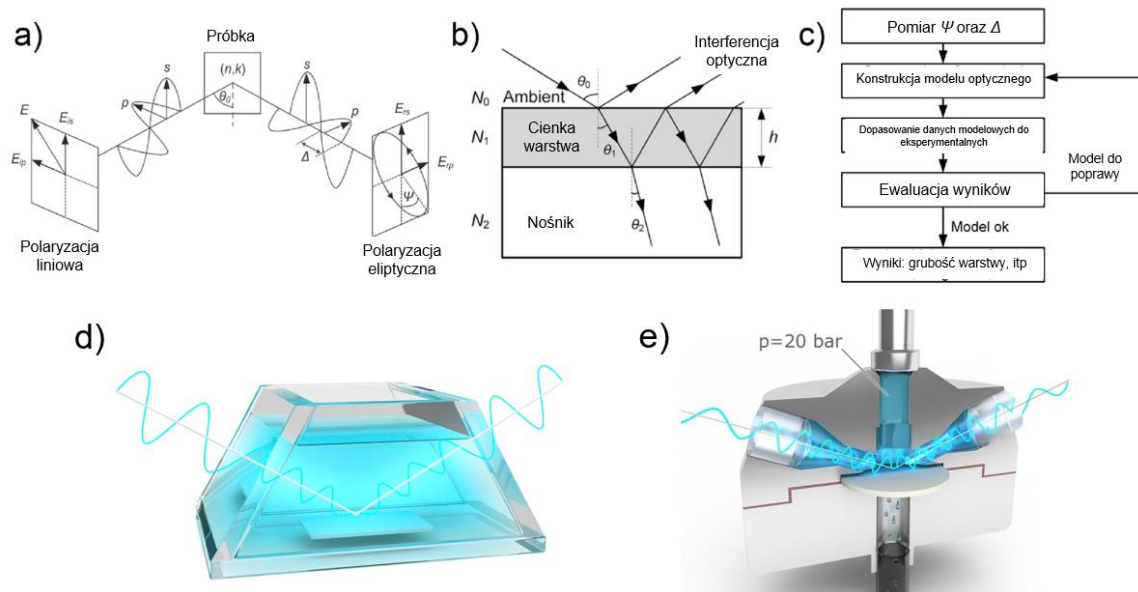


IR-VASE  
J. A. Woollam Co., Inc. (USA)

Rys. 2 (po lewej) Zdjęcie pokazujące Paul Druda oraz rycina jego oryginalnego pierwszego elipsometru opracowanego na Uniwersytecie w Lipsku (po prawej) przykłady obecnie używanych elipsometrów pracujących w różnych zakresach widm.

## b) Zasada działania elipsometrii spektroskopowej *in-situ* – gromadzenie danych i modelowanie optyczne

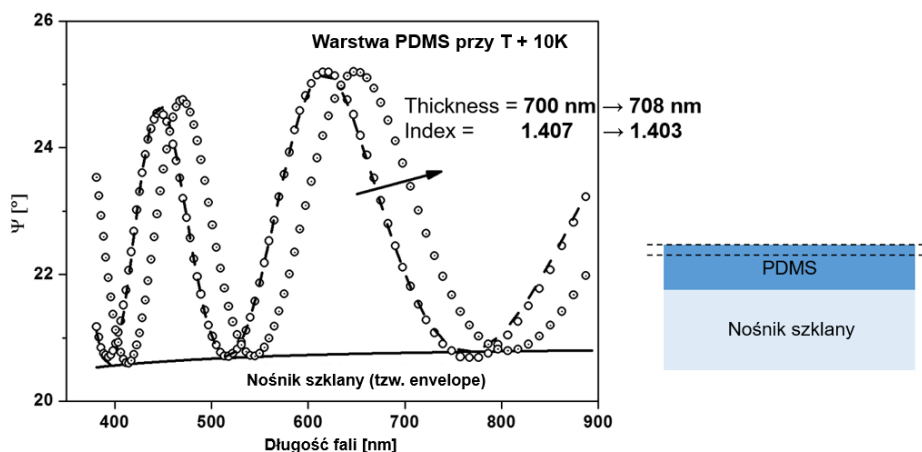
Elipsometria jest techniką bardzo czułą, która polega na wykrywaniu zmian stanu spolaryzowania światła odbitego od powierzchni lub cienkiej warstwy znajdującej się na nośniku. Z reguły światło padające na próbkę jest liniowo spolaryzowane i posiada jednakowe natężenie w kierunku  $p$  (in-plane) oraz  $s$  (out-of-plane). Po odbiciu, komponenty  $p$  i  $s$  zmieniają się w różnym stopniu i zostaje utworzona polaryzacja eliptyczna (Rys. 3a). Nazwa techniki pochodzi od kształtu polaryzacji. Do pomiarów może być użyte światło o jednej długości fali (monochromatyczne) lub w pewnym zakresie (spektroskopowe). Nowoczesne systemy z reguły używają światła w dość szerokim zakresie ze względu na dużo większe możliwości pomiarowe i zwiększoną dokładność pomiaru.



Rys. 3 a) zasady pomiaru elipsometrycznego b) model opisujący odbicie i transmisję światła na powierzchni próbki zawierającej cienką warstwę c) schemat typowej analizy optycznej d) zobrazowanie elipsometrii zastosowanej in-situ e) zaawansowana, wysokociśnieniowa komora do badań elipsometrii in-situ – wykorzystana w ramach tej pracy habilitacyjnej.

Uzyskanie informacji o próbce, takich jak grubości cienkich warstw lub ich współczynniki załamania światła, wymaga skonstruowania oraz zweryfikowania modelu optycznego, który w sposób wystarczający odzwierciedliłby złożoność danego systemu (Rys. 3b). Surowe dane spektroskopowe, zwykle w postaci elipsometrycznych kątów  $\psi$  oraz  $\Delta$ , są używane jako podstawa do dopasowania krzywej wygenerowanej na podstawie danego modelu optycznego. Dobra zgodność obu zestawów danych może być podstawą do pozytywnej ewaluacji modelu optycznego oraz dostępu do wielu ważnych właściwości próbek. Mogą to być na przykład: grubość warstwy, współczynnik załamania światła, jednorodność powierzchni, (mikro)porowatość, objętość swobodna, anizotropia optyczna, chropowatość, a także stopień niejednorodności gęstości (Rys. 3c). Ponieważ elipsometria jest techniką nieinwazyjną może być ona zastosowana do badań typu *in-situ* lub *in-operando*, to jest w przypadku, gdy próbka jest w bezpośrednim kontakcie z cieciami lub gazami. Do tego celu może być wykorzystana odpowiednia aparatura z komorami pomiarowymi przypominającymi trapez (Rys. 3d), lub znacznie bardziej zaawansowanymi komorami wysokociśnieniowymi wykonanymi ze stali nierdzewnej (Rys. 3e). Tego typu komory pomiarowe zostały wykorzystane w pracach wchodzących w ramy tej habilitacji.





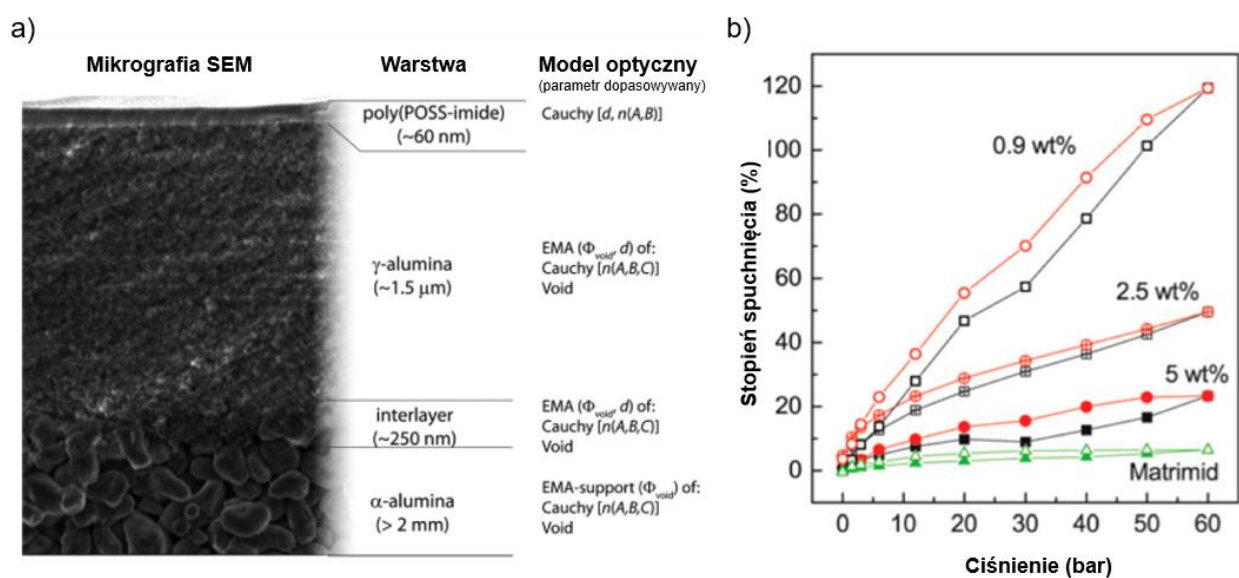
Rys. 4 Przykład widma elipsometrycznego otrzymanego dla cienkiej warstwy polimeru poli(dimetylosiloksanu) (PDMS) naniesionego na nośnik szklany oraz ogrzanego o 10 stopni Kelvina.

Rys. 4 pokazuje przykład widma parametru psi przy długości fali w zakresie 370 – 900 nm, które zostało uzyskane dla 700 nm warstwy poli(dimetylosiloksanu) (PDMS) naniesionej na nośnik szklany. Poprzez dopasowanie danych wygenerowanych przez odpowiedni model optyczny, możliwe jest dokładne zmierzenie grubości warstwy oraz jej współczynnika załamania światła. Po ogrzaniu próbki, warstwa rozszerza się termicznie, co powoduje przesunięcie się oscylacji widmowych w prawo – w kierunku dłuższych fal. To przesunięcie owocuje zwiększeniem uzyskanej grubości warstwy oraz zmniejszeniem współczynnika załamania światła. W optymalnych warunkach, tego typu zmiany mogą być przy pomocy elipsometrii mierzone z bardzo wysoką dokładnością, poniżej 1 nm dla grubości oraz około  $10^{-4}$  dla współczynnika załamania światła.

Obecnie, zdecydowana większość badań elipsometrycznych przedstawiana w literaturze technicznej oraz w przemyśle dotyczy warstw naniesionych na nośniki nieporowate, np. kryształy krzemowe, szklane, metale (złoto, tytan). Układy tego typu nie są jednak szczególnie interesujące z punktu widzenia badań nad membranami, ponieważ membrany wymagają nośników porowatych. Jednakże nośniki porowate mogą powodować problem z jednorodnością światła odbitego, jego rozproszeniem lub depolaryzacją, co utrudnia analizę danych.

c) **Elipsometria spektroskopowa *in-situ* do badań nad zaawansowanymi strukturami membranowymi – membrany kompozytowe cienkowarstwowe uzyskane na drodze nanoszenia z roztworu na nośnik porowaty**

Przełomowym osiągnięciem w moich badaniach było opracowanie złożonych, wielowarstwowych modeli optycznych pozwalających na charakterystykę rzeczywistych struktur membranowych (Rys. 5a). Wymagało to zastosowania technik komplementarnych do elipsometrii, takich jak mikroskopia elektronowa (SEM), mikroskopia sił atomowych (AFM)<sup>2</sup>, a także odpowiedniego doboru zmiennych i stałych parametrów decydujących o możliwości interpretacji odbitego i przepuszczonego światła. W szczególności, wykorzystanie tzw. effective medium approximation theory<sup>8</sup> do opisu porowatości substratów przyniosło dobre wyniki [H1].

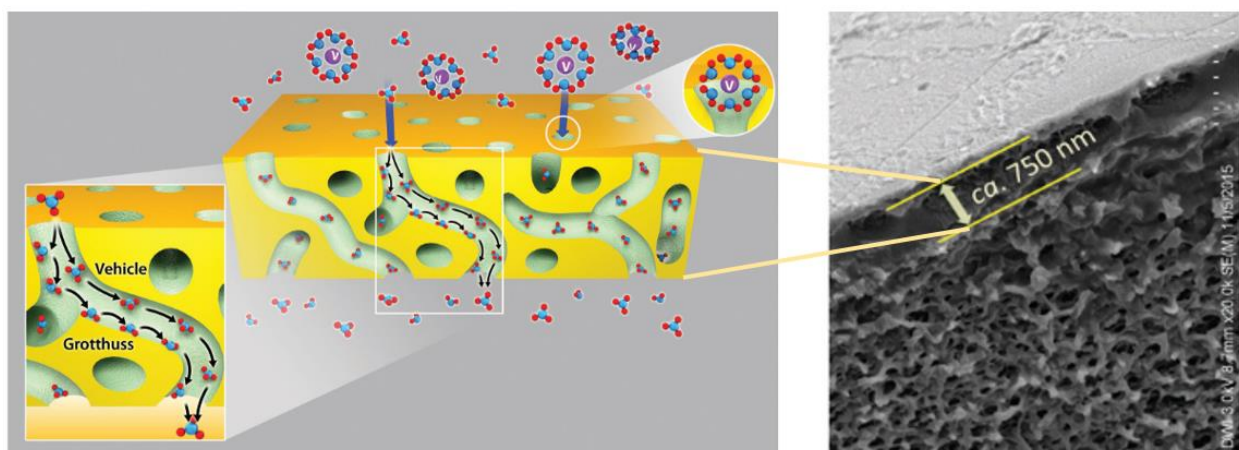


Rys. 5 Przykład złożonego modelu optycznego do charakterystyki membran bazujących na ultra-cienkich warstwach poly(POSS-imide) naniesionych na mezoporowaty system gamma/alpha tlenku glinu. Po prawej przykład parametrów opisujących poszczególne warstwy wchodzące w skład membrany. Grafika wykorzystana za pozwoleniem wydawcy z pozycji <sup>9</sup>

Opracowane modele optyczne zostały zweryfikowane poprzez badania oddziaływania membran z polimidu, Matrimid, na ekspozycję na CO<sub>2</sub> pod wysokim ciśnieniem. Membrany te składały się z cienkiej warstwy polimidu naniesionej na wielowarstwowy substrat posiadający zarówno mezo- jak i makroporowate warstwy [H1]. Weryfikacja modeli optycznych pozwoliła później na badania podobnych membran bazujących na poly(POSS-imide), który został wygrzany a następnie poddany działaniu wysokociśnieniowego CO<sub>2</sub>. Możliwe stało się określenia pęcznienia (Rys. 5b), współczynnika załamania światła, a także objętości molowych zaabsorbowanego CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>. To

unikatowe osiągnięcie umożliwiło oszacowanie przydatności tego typu nowych materiałów w rozdziale gazów w wysokich temperaturach [H1].

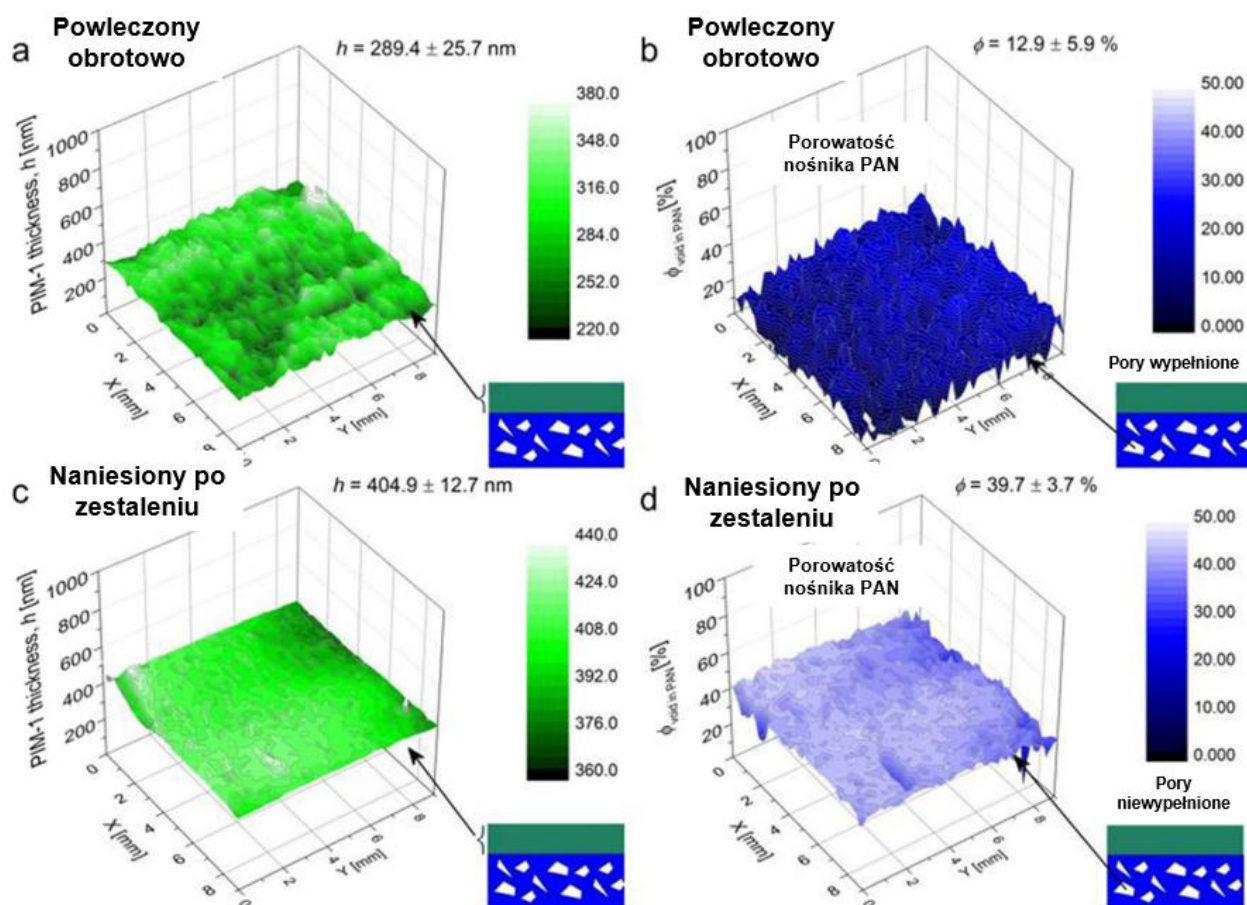
Zaawansowane modelowanie elipsometryczne okazało się nieodzowne do zrozumienia pęcznienia i sorpcji małych cząsteczek w nadmiarowej objętości swobodnej w polimerach z mikroporowością wewnętrzną (PIMs) [H2]<sup>10</sup>. Wysoka mikroporowość (do 25%) możliwa do wypełnienia przez cząsteczki wody wraz z umiarkowanym pęcznieniem pozwoliły na osiągnięcie wyjątkowo wydajnego transportu protonów poprzez membranę bazującą na polimerze PIM-1 w baterii przepływowej (flow battery). Jednocześnie niepożądany transfer jonów wanadu pomiędzy roztworami pracującymi w tejże baterii został praktycznie zniwelowany do zera, co zaowocowało bezprecedensowymi wydajnościami kulombowskimi, napięciowymi, a w rezultacie ogólną wydajnością badanych baterii przepływowych. Uzyskanie takich szczegółowych informacji na temat pracy separatora byłoby praktycznie niemożliwe przy wykorzystaniu innych technik niż elipsometria *in-situ*.



Rys. 6 Wizualizacja kanałów umożliwiających transport wody w polimerze PIM-1 użytym jako separator baterii przepływowych. Grafika wykorzystana za pozwoleniem wydawcy z pozycji.<sup>10</sup>

Kolejnym osiągnięciem było opracowanie techniki, bazującej na elipsometrii *in-situ*, do nieinwazyjnego obrazowania morfologii membran zanurzonych w mieszaninach rozpuszczalników ciekłych [H7]<sup>11</sup>. Tego typu informacja jest zwykle bardzo trudna do uzyskania przy użyciu innych technik. Jest ona jednak istotna, aby zrozumieć zachowanie zarówno warstwy selektywnej jak i nośnika przy kontakcie z rozdzielanym medium. Poprzez połączenie trapezoidalnej komory *in-situ*, soczewek ogniskujących (plamka światła o szerokości 300  $\mu\text{m}$ ), oraz zautomatyzowanej platformy translacyjnej stało się możliwe nieinwazyjne mapowanie

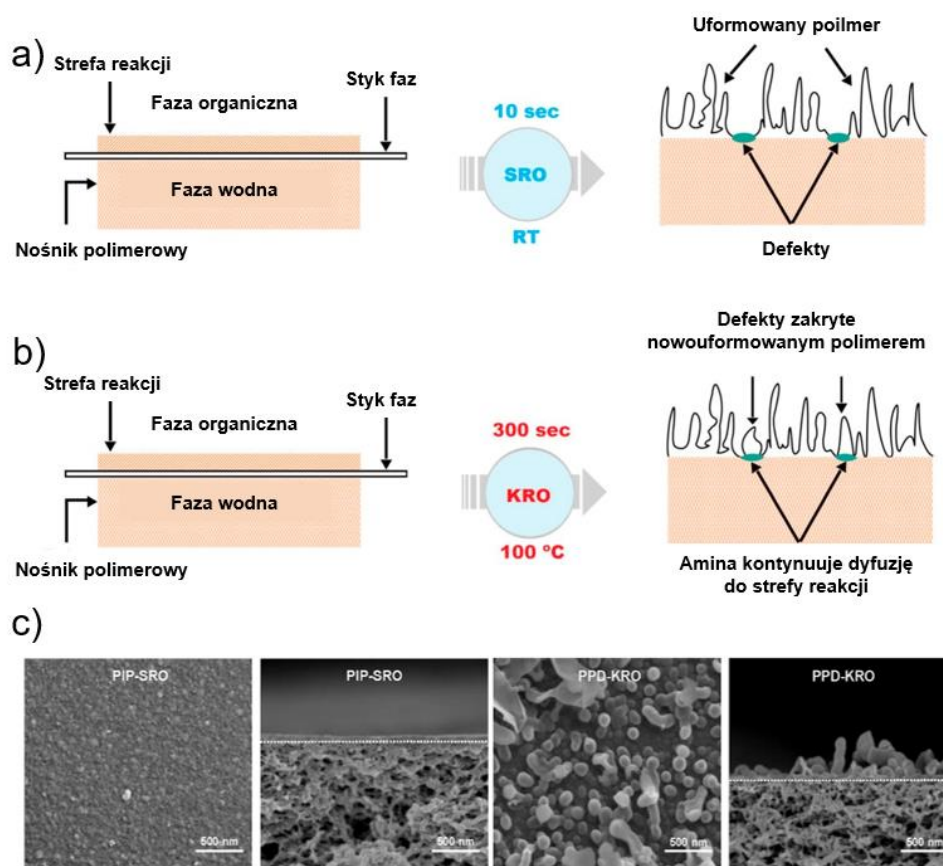
różnego rodzaju membran kompozytowych, różniących się na przykład sposobem otrzymania (Rys. 7). Co ważne, dzięki możliwości elipsometrii do analizy stosunkowo głęboko pod powierzchnią membrany stało się możliwe dość dokładne oszacowanie zmian porowatości nośnika w obecności warstwy selektywnej. Na przykład, możliwe było zmierzenie stopnia wypełnienia porów w nośniku polimerowym składającym się z makroporowatego polimeru PAN<sup>12</sup>.



Rys. 7 Przykład różnic strukturalnych dla membrany składającej się z warstwy selektywnej PIM-1 na nośniku makroporowatym z polimeru PAN, gdzie warstwy selektywne zostały nalożone z roztworu (a oraz b) lub naniesienie w stanie stałym (c oraz d). Grafika wykorzystana za pozwoleniem wydawcy z pozycji.<sup>11</sup>

**d) Elipsometria *in-situ* stosowana do charakterystyki wysoce chropowatych membran otrzymanych w wyniku reakcji międzyfazowej**

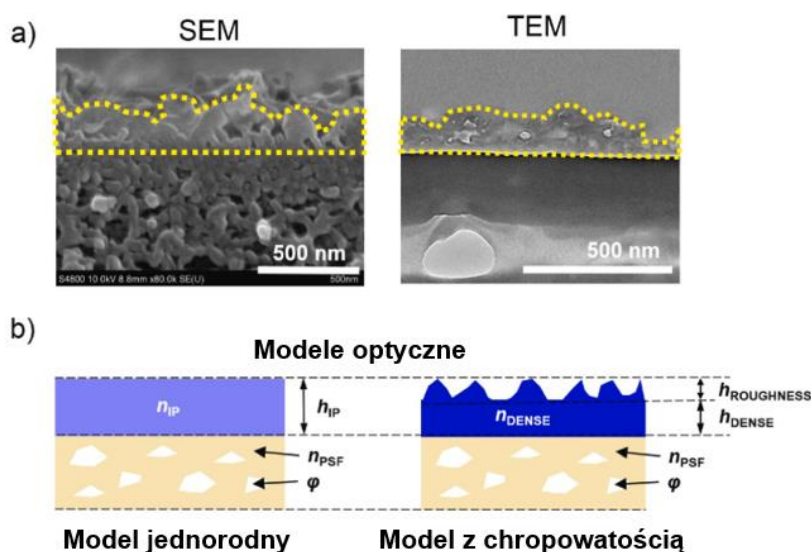
Wprowadzenie do przemysłu membran powstałych w wyniku reakcji międzyfazowej (interfacial polymerization, IP) było kluczowe dla jednego z największych sukcesów zastosowań technik membranowych – produkcji wody pitnej przy wykorzystaniu odwróconej osmozy oraz nanofiltracji<sup>13-15</sup>. Membrany typu IP powstają poprzez reakcję chlorku trimezoylu (TMC) rozpuszczonego w fazie organicznej z aromatyczną lub alifatyczną diaminą rozpuszczoną w fazie wodnej. W wyniku tej reakcji powstaje ultracienka warstwa poliamidu, która w czasie przepływu roztworu soli pod wysokim ciśnieniem (zwykle 10 do 70 bar) jest w stanie zatrzymać rozpuszczoną sól. W ostatnim czasie zostały opracowane niestandardowe techniki pozwalające uzyskać ultracienkie warstwy poliamidowe bez defektów, które dobrze nadają się także do rozdzielania mieszanin gazowych [H9]<sup>16, 17</sup>.



Rys. 8 Standardowo używana (a) oraz zmodyfikowana (a) metoda otrzymywania ultracienkich warstw poliamidowych typu IP, a także schemat ich porowatej struktury. Panel na samym dole (c) pokazuje zdjęcia SEM górnej powierzchni oraz przekroju standardowych i niestandardowych warstw IP. Grafika wykorzystana za pozwoleniem wydawcy z pozycji.<sup>16</sup>

Morfologie warstw typu IP mogą być bardzo zróżnicowane, od praktycznie gładkich ultracienkich warstw o grubości od 50 do 70 nm, aż do bardzo szorstkich, warstw rozciągających się na setki nm od nośnika (Rys. 8). Obrazowanie, a zwłaszcza nieniszczące i nieinwazyjne tego typu ważnych rodzajów membran, jest zwykle bardzo trudne i wymaga skomplikowanych technik<sup>18</sup>. Trudności są tym większe z uwagi na brak odpowiedniego kontrastu chemicznego pomiędzy warstwą IP a nośnikiem, gdyż obie fazy są z reguły podobnymi chemicznie polimerami.

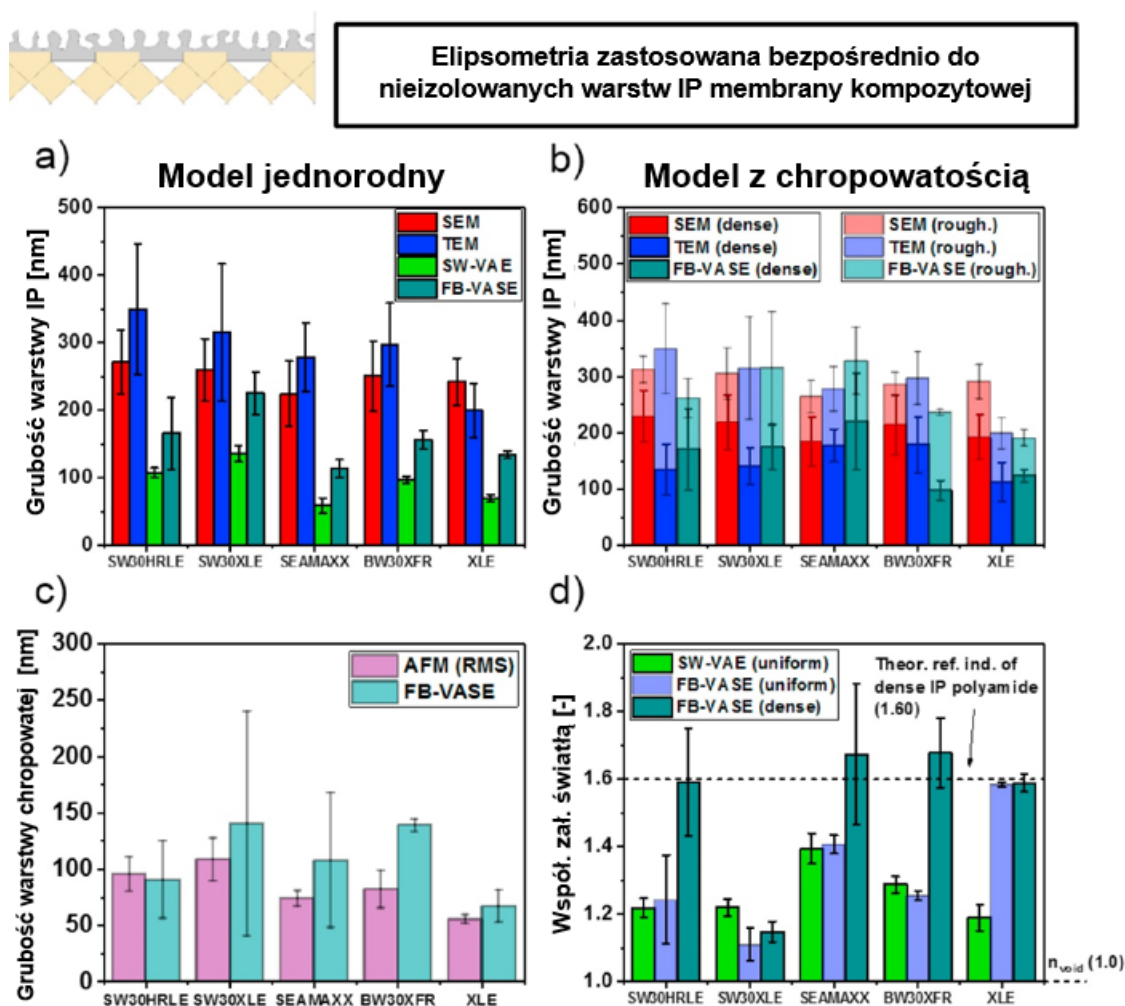
We współpracy z naukowcami z KAUST w Arabii Saudyjskiej oraz Clemson University, USA, [H11]<sup>19</sup> byliśmy w stanie opracować modele optyczne, przy pomocy których stało się możliwe zmierzenie grubości, współczynnika załamania światła oraz chropowatości warstw typu IP *bez potrzeby delaminacji tejże warstwy* (Rys. 9). Opracowanie tych modeli wymagało również odpowiedniej interpretacji depolaryzacji i rozpraszania światła odbitego od ich powierzchni, a także uwzględnienia chropowatości membran jako oddzielnej warstwy optycznej, tzw. Effective Medium Approximation<sup>8</sup>, zawierającej materiał poliamidowy i próżnię (wsp. załamania światła  $n = 1$ ) w stosunku objętościowym 50:50.



Rys. 9 (a) Obrazy SEM oraz TEM przekrojów typowej membrany typu IP razem z (b) modelami optycznymi zastosowanymi do ich analizy. Grafika wykorzystana za pozwoleniem wydawcy z pozycji.<sup>19</sup>

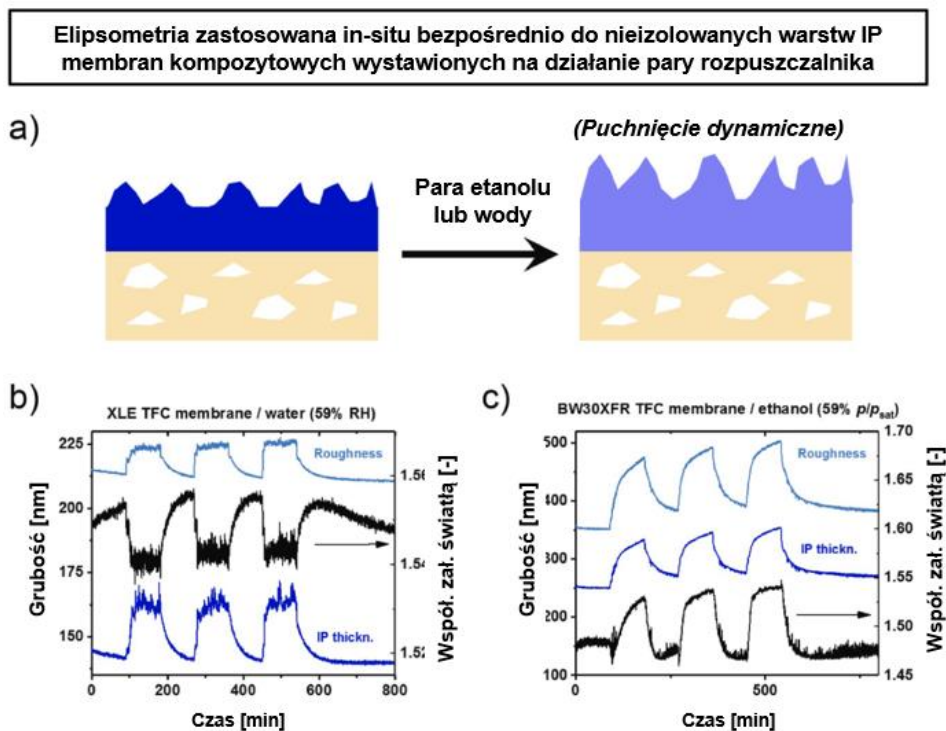
Porównanie wyników elipsometrycznych (focused beam – variable angle spectroscopic ellipsometry, FB-VASE) z mikroskopią SEM, TEM, oraz AFM wykazało dobrą zgodność pomiędzy tymi technikami dla pięciu komercyjnych membran typu IP [H11] (Rys. 10). Podobne

modele optyczne zostały również opracowane dla niekomercyjnych, bardzo obiecujących membran IP otrzymanych w naszym laboratorium w KAUST [H9]<sup>16, 17</sup>.



Rys. 10 Wyniki weryfikacji opracowanych modeli optycznych dla elipsometrii zastosowanej do pięciu rodzajów komercyjnych membran typu IP. Grafika wykorzystana za pozwoleniem wydawcy z pozycji.<sup>19</sup>

Szczególne znaczenie opracowanych modeli optycznych polega na tym, że otwierają one możliwość dynamicznej analizy *in-situ* na niezmodyfikowanych membranach kompozytowych typu IP. Rys. 11 pokazuje pomiary grubości, chropowatości oraz współczynnika załamania światła komercyjnych membran IP pod wpływem par wody oraz etanolu. Tego typu badania mogą dostarczyć ważnych informacji, które mogą zostać wykorzystane do opracowania lepszych membran nadających się pod konkretne zastosowania.



Rys. 11 a) Schemat pęcznienia spowodowanego ekspozycją membran typu IP na oddziaływujące z nimi małe cząsteczki w fazie pary b) oraz c) zmiany chropowatości, grubości oraz współczynnika załamania światła warstw IP wynikające ze zmian prężności pary wodnej oraz etanolu. Grafika wykorzystana za pozwoleniem wydawcy z pozycji. <sup>19</sup>

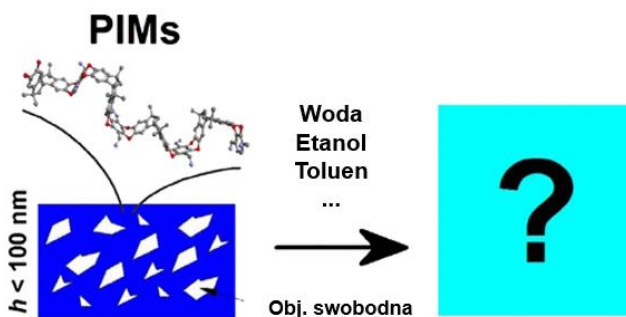
### Podsumowanie osiągnięć opisanych w części I: Zaawansowana elipsometria spektroskopowa zastosowana in-situ dla złożonych systemów membranowych

- Opracowanie oraz zweryfikowanie modeli optycznych nadających się do badań naukowych gładkich, złożonych struktur membranowych składającymi się z termoplastycznych oraz wygrzewanych materiałów polimerowych.
- Opracowanie oraz zweryfikowanie modeli optycznych dla gładkich i chropowatych membran otrzymanych poprzez procesy polimeryzacji międzyfazowej nadających się do rozdzielania mieszanin ciekłych i gazowych.
- Opracowanie nieinwazyjnej techniki obrazującej bazującej na elipsometrii spektroskopowej do badań morfologii rzeczywistych układów membranowych, w tym do badania zachowania warstw selektywnych osadzonych na porowatych nośnikach.
- Wprowadzenie całkowicie nowych możliwości analitycznych do badań nad zachowaniem istniejących oraz przyszłych układów membranowych w rzeczywistych warunkach ich pracy.



## II. Polimery z wewnętrzną mikroporowością (polymers of intrinsic microporosity, PIMs) oddziaływujące z czystymi cieciami lub gazami oraz ich mieszaninami

Polimery z wewnętrzną porowością (polymers of intrinsic microporosity, PIMs), są termoplastycznymi polimerami szklistymi posiadającymi sztywne, nieliniowe łańcuchy, które w stanie stałym charakteryzują się wysoką mikroporowością<sup>20, 21</sup>. Polimery typu PIMs łączą swoją wysoką mikroporowość (aż do 25% obj.) z możliwością przetwórstwa z roztworu co powoduje, iż mają one spory potencjał dla nowej generacji membran, katalizatorów oraz adsorbentów<sup>22-25</sup>. W wielu dziedzinach, a szczególnie w przypadku membran, użyteczność polimerów PIMs jest mocno ograniczona poprzez trudności w powtarzalnym i wielkoskalowym zastosowaniu jako cienkiej warstwy selektywnej membranach kompozytowych. Problem ten stał się motywacją do badań naukowych nad cienkimi warstwami polimerów PIMs o grubościach poniżej 1 mikrona (Rys. 12). W tej części, znajduje się podsumowanie badań, które przyczyniły się do pogłębienia wiedzy dotyczącej zachowania się cienkich i ultracienkich polimerów PIMs w jedno- i wieloskładnikowych cieczech i gazach.

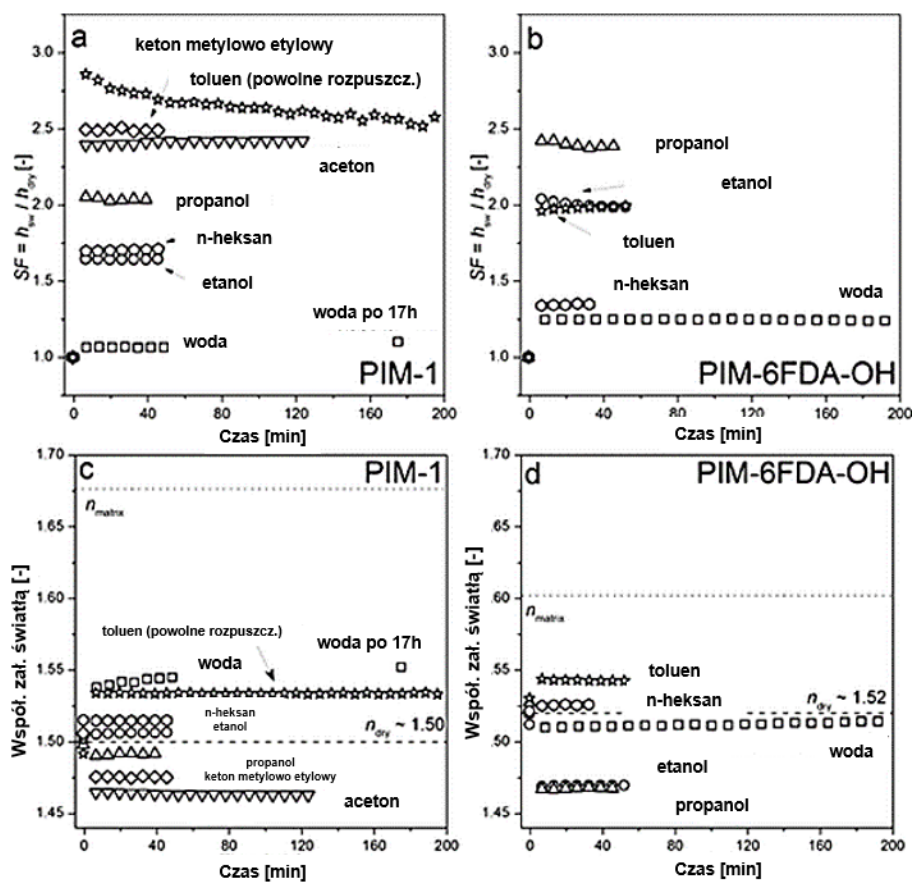


Rys. 12 Ilustracja problem pęcznienia polimerów z wewnętrzną porowością (PIMs) po wpływie związków małowcząstkowych. Grafika wykorzystana za pozwoleniem wydawcy z pozycji.<sup>26</sup>

### a) Cienkie i ultracienkie warstwy polimerów typu PIMs w kontakcie z ciekłymi związkami małowcząstkowymi

Aby zrozumieć naturę oddziaływania pomiędzy różnymi rozpuszczalnikami organicznymi, na przykładzie dwóch wybranych polimerów typu PIMs została zaproponowana aparatura do wykonania badań elipsometrii spektroskopowej *in-situ* [H3]<sup>26</sup>. PIM-1 oraz PIM-6FDA-OH (PIM poliimid otrzymany w naszych laboratoriach KAUST) zostały rozpuszczone w odpowiednich rozpuszczalnikach oraz naniesione na nośniki krzemowe. Po usunięciu termicznej historii warstw

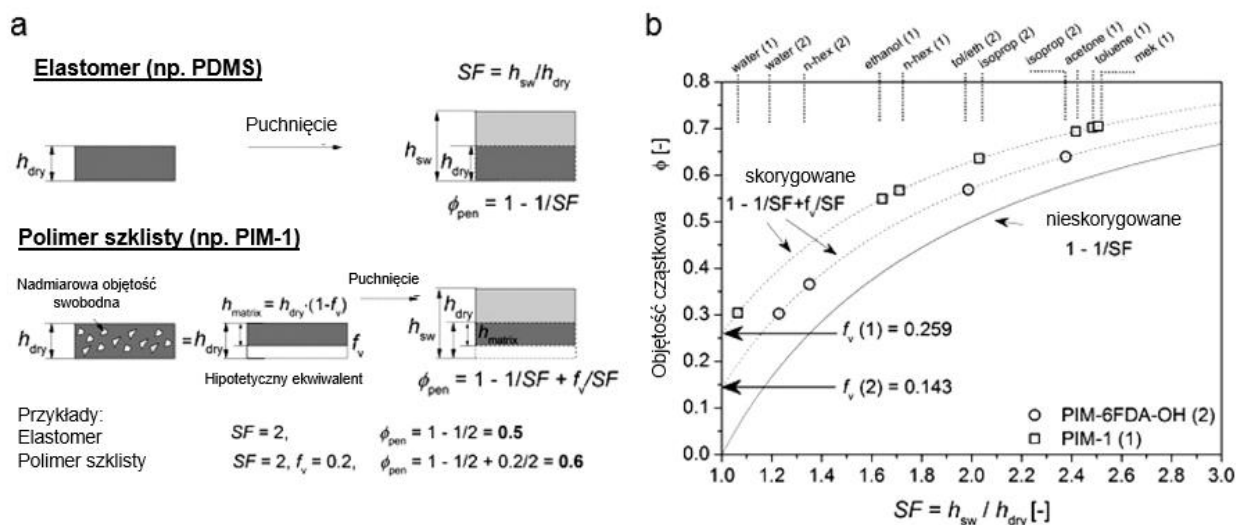
(poprzez potraktowanie *n*-heksanem oraz szybkim podgrzaniu) warstwy te zostały wystawione na działanie różnych rozpuszczalników, aż do osiągnięcia równowagi fizykochemicznej. Zastosowanie elipsometrii spektroskopowej *in-situ* umożliwiło obserwowanie zmian grubości (związanej z pęcznieniem) oraz zmian współczynnika załamania światła (związanych zarówno z pęcznieniem jak i zajmowaniem objętości swobodnej polimeru przez cząsteczki rozpuszczalnika) dla warstw o grubości w zakresie 53-72 nm, w temperaturze pokojowej (Rys. 13).



Rys. 13 Współczynnik pęcznienia (Swelling factor, SF) oraz współczynnik załamania światła dla polimerów PIM-1 oraz PIM-6FDA-OH w postaci warstw o grubości 53-72 nm po ekspozycji na różne rozpuszczalniki organiczne. Grafika wykorzystana za pozwoleniem wydawcy z pozycji.<sup>26</sup>

Wyniki pokazały, że warstwy PIMs pęcznią bardzo mocno w większości rozpuszczalników organicznych i osiągają stan równowagi w ciągu kilku minut (Rys. 13a, b). W wyniku sorpcji rozpuszczalnika oba, początkowo szkliste, polimery zostały całkowicie splastyfikowane i osiągnęły stan wysokoelastyczny. Innymi słowy, bardzo wysoka temperatura zeszklenia tychże polimerów (> 450 °C) została gwałtownie obniżona poniżej temperatury pokojowej w wyniku działania rozpuszczalników. Zmiany współczynnika załamania światła (Rys. 13 c, d) zostały

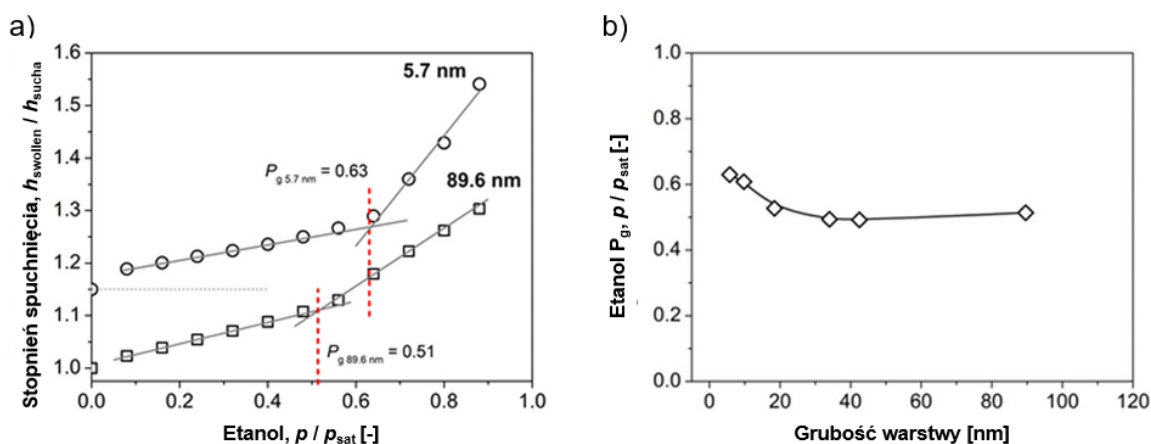
wykorzystane do wykonania unikatowych obliczeń objętościowego stężenia rozpuszczalnika w spęczniałej warstwie (Rys. 14). Zastosowanie elipsometrii umożliwiło jednoczesny i niezależny pomiar grubości oraz współczynnika załamania światła a następnie dokładne obliczenie udziału objętościowego rozpuszczalnika w spęczniałych wysoko mikroporowatych polimerach. Wykazałem, że celem dokładnego obliczenia składu mieszaniny należy znać początkowy udział objętości swobodnej w matrycy polimerowej, dochodzący do 30%. Jeśli by zastosować prostą zasadę addytywności objętości (tak jak dla polimerów wysoko elastycznych, np. PDMS) powstałby znaczny błąd w postaci niedoszacowania udziału objętościowego rozpuszczalnika. Dla przykładu, PIM-1 spęczniał (zmiana grubości) ok. 6% w wodzie, jednakże udział objętościowy wody w spęczniałej matrycy doszedł do ~30%, co jest wynikiem dużo większym niż przy zastosowaniu prostej addytywności. Te wyniki pozwoliły później zrozumieć wyjątkowo wydajny transport protonów w spęczniałych membranach bazujących na polimerze PIM-1 w zastosowaniach do baterii przepływowych [H2]<sup>10</sup>.



Rys. 14 Schemat obliczeń udziału objętościowego rozpuszczalnika w polimerach posiadających wysoką początkową objętość swobodną. Grafika wykorzystana za pozwoleniem wydawcy z pozycji.<sup>26</sup>

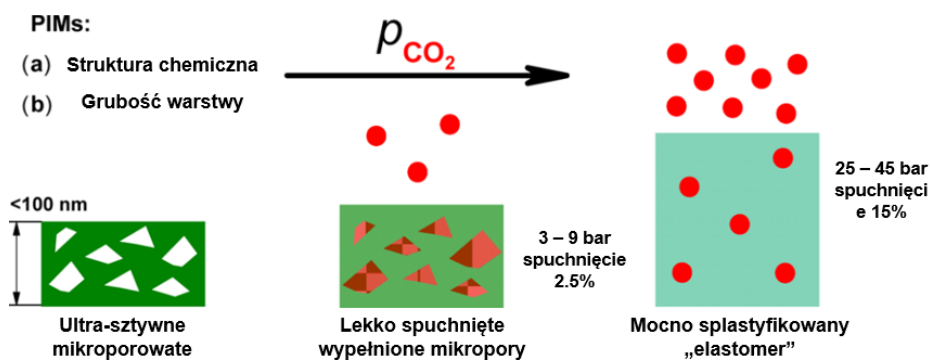
Podsumowując, nasze badania nad spęczniałymi polimerami PIMs pozwoliły na *odseparowanie efektów pęcznienia matrycy oraz zajmowania dostępnej objętości swobodnej* (lub mikroporowatości), co przyczyniło się do lepszego zrozumienia transportu związków małowcząsteczkowych w tych unikatowych polimerach.

Kolejne badania skupiły się na plastyfikacji matryc PIMs przed osiągnięciem całkowitego zmiękczenia (poniżej temperatury zeszklenia systemu polimer – rozpuszczalnik) wykorzystując do tego celu opary wybranych rozpuszczalników [H5]<sup>27</sup>. W wyniku tych badań okazało się, że ultrasztywne polimery PIMs mogą zostać zmiękczone w wyniku sorpcji par etanolu i toluenu. Możliwe jest także obniżenie temperatury zeszklenia polimerów spęcznionych oparami organicznymi. Dodatkowo okazało się, że w wyniku obniżenia grubości warstwy PIM-1 poniżej 20 nm pęcznienie różniło się od pęcznienia grubych warstw o grubości kilkudziesięciu mikronów i wykazało zależność od prężności pary. Co więcej, wolna powierzchnia warstwy oraz region przy nośniku odgrywały rolę w zmodyfikowaniu pęcznienia oraz dynamiki relaksacji łańcuchów polimerowych w ultracienkich warstwach polimerów PIMs.



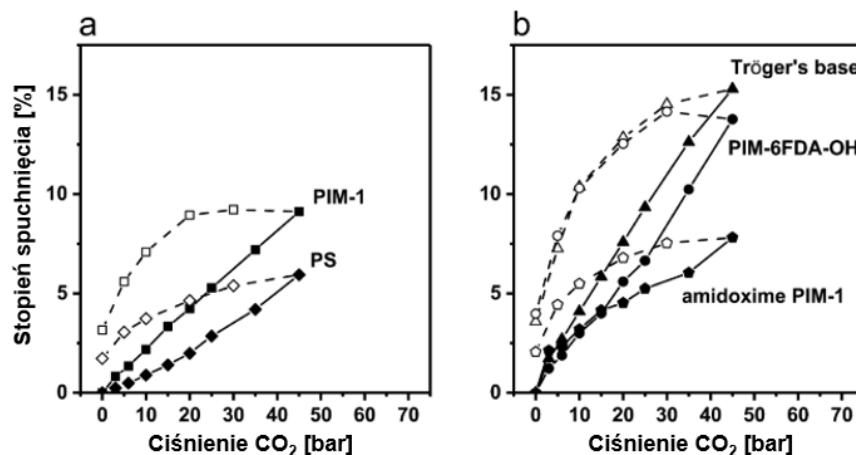
Rys. 15 a) współczynnik pęcznienia, swelling factor (SF), w funkcji prężności pary etanolu wskazujący na przejście z regionu szklanego do regionu wysoko elastycznego po wpływie oddziaływania rozpuszczalnika,  $P_g$  b) zależność punktu  $P_g$  od grubości warstwy wskazująca na delikatny wzrost wartości dla warstw poniżej około 40 nm. Grafika wykorzystana za pozwoleniem wydawcy z pozycji.<sup>27</sup>

Aby określić możliwości wykorzystania membran bazujących na polimerach PIMs, w rozdziale mieszanin gazowych, wykonaliśmy badania zachowania polimerów: PIM-1, PIM-6FDA-OH, Tröger's base PIM, and Amidoxime PIM-1 w skompresowanym CO<sub>2</sub> aż do 45 bar, [H6]<sup>28</sup> (Rys. 16) poprzez wykonanie pomiarów dla warstw o grubości zaledwie ok. 7 nm dzięki wykorzystaniu interferencyjnego wzmocnienia sygnału uzyskanemu poprzez nośnik zawierający warstwę SiO<sub>2</sub>. Badania te wykorzystano także do przetestowania zakresu pomiarowego wykorzystanej aparatury.

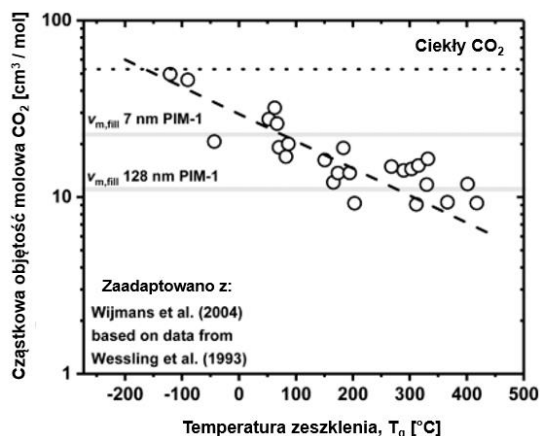


Rys. 16 Schematyczna reprezentacja pęcznienia oraz wypełniania objętości swobodnej (mikroporowatości) w polimerach typu PIMs pod działaniem wysokiego ciśnienia  $CO_2$ . Grafika wykorzystana za pozwoleniem wydawcy z pozycji.<sup>28</sup>

W pracy [H6]<sup>28</sup>, zmierzone zostało pęcznienie oraz zmiany współczynnika załamania światła wywołane przez  $CO_2$  pod wysokim ciśnieniem dla warstw polimerów o grubości 7 – 135 nm (Rys. 17). Pomiar względnego współczynnika załamania światła,  $n_{rel}$ , pozwolił na wyznaczenie wzajemnych powiązań pomiędzy rozszerzaniem się matrycy a wypełnianiem mikroporowatości. Co ciekawe, wszystkie badane polimery typu PIMs miały podobne maksimum  $n_{rel}$  w okolicach 2-2.5% pęcznienia oraz w zakresie ciśnienia 3 – 9 bar. Powyżej tego zakresu rozszerzanie się matrycy dominowało nad wypełnianiem objętości swobodnej. Fakt ten okazał się dobrą oznaką początkowych faz plastyfikacji polimeru wywołanej sorpcją  $CO_2$ . Wyniki te miały zatem spore praktyczne konsekwencje dla membran mających pracować w wysokim ciśnieniu cząstkowym gazów plastyfikujących, jak np.  $CO_2$ . Co więcej, okazało się, że redukcja grubości warstwy do 7 nm spowodowała znaczne zmiany pęcznienia i sorpcji. Efektywne obniżenie temperatury zeszklenia w ultracienkich warstwach PIM-1 osiągnęło aż  $\sim 200$  °C (Rys. 18).



Rys. 17 Izotermę pęcznienia pod wpływem sorpcji i desorpcji w przypadku polistyrenu (PS) oraz kilku polimerów typu PIMs pokazujące typowe zależności od ścieżki. Grafika wykorzystana za pozwoleniem wydawcy z pozycji.<sup>28</sup>



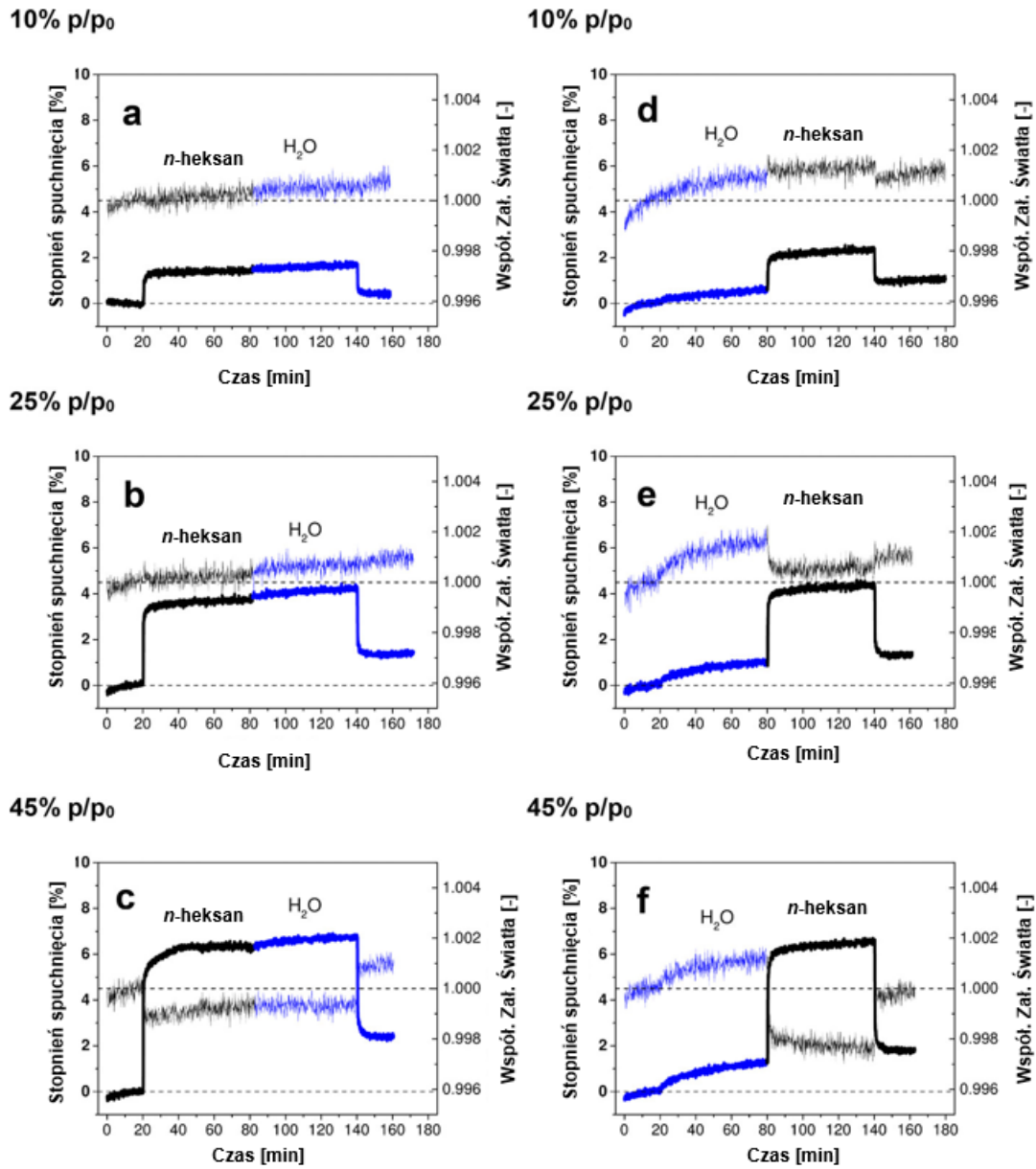
Rys. 18 Cząstkowa objętość molowa  $\text{CO}_2$  jako funkcja temperatury zeszklenia. Symbole okręgów symbolizują dobrze znane „tradycyjne” polimery szkliste natomiast zacieniowane linie odpowiadają warstwom PIM-1 o grubości 128 i 7 nm. Grafika wykorzystana za pozwoleniem wydawcy z pozycji.<sup>28</sup>

### b) Cienkie i ultracienkie warstwy PIMs w kontakcie z mieszaninami gazowymi i ciekłymi

Zrozumienie zachowania warstw selektywnych membran podczas oddziaływania z mieszaninami ciekłymi i gazowymi jest nieodzowne, aby móc je wykorzystać w procesach przemysłowych. Należy podkreślić, że większość badań skupia się na transporcie i sorpcji układów jednoskładnikowych, natomiast badania nad mieszaninami są bardzo rzadkie. Dlatego też zaprojektowaliśmy i wykonaliśmy badania związane z oddziaływaniem mieszanin par  $[\text{H4}]^{29}$  oraz gazów  $[\text{H10}]^{30}$  z cienkimi warstwami polimerów PIMs.

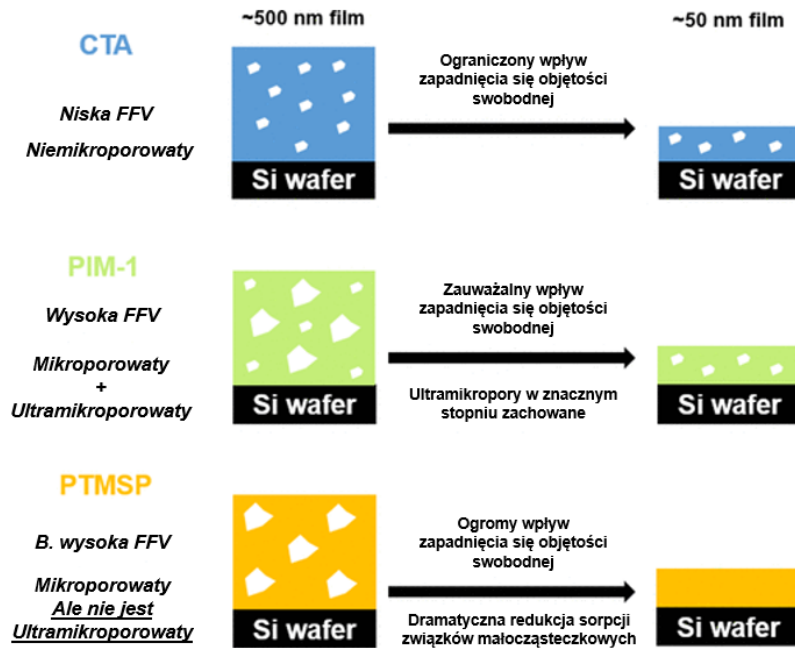
Rys. 19 pokazuje pęcznienie i zmiany współczynnika załamania światła dla cienkich warstw PIM-1 w funkcji czasu dla jedno- i dwuskładnikowych par zawierających wodę i *n*-heksan<sup>29</sup>. W pracy tej uwzględnione zostały w sumie trzy rodzaje par: wody, etanolu oraz *n*-heksanu, które cechowały się różnym stopniem powinowactwa w stosunku do siebie jak i do matrycy polimerowej. W wyniku tych badań, mogliśmy prześledzić w sposób bezpośredni takie zjawiska jak rywalizację cząsteczek par o miejsca sorpcji (zwłaszcza dla wody/*n*-heksanu oraz etanolu/*n*-heksanu) oraz wzmocnienie sorpcji wody (zwykle słabo sorbującej) w obecności mocno sorbującego etanolu. Zjawiska tego typu często komplikują zrozumienie zachowania polimerów szklistych w zastosowaniach separacyjnych.

Przy procesie oczyszczania gazu ziemnego, które stanowi jedno z najważniejszych przemysłowych zastosowań membran, istotne jest zrozumienie zachowania się polimerów w mieszaninach CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> pod wysokim ciśnieniem. W pracy [H10], zostały użyte trioctan celulozy (cellulose triacetate, CTA), PIM-1 oraz poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP) w postaci cienkich warstw eksponowanych na jedno- i dwuskładnikowe (50:50 stosunek obj.) CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>, Rys. 20 [H10]<sup>30</sup>. W konwencjonalnym polimerze CTA posiadającym niską objętość swobodną redukcja warstwy z 500 nm do 50 nm nie miała istotnego wpływu na pęcznienie ani sorpcję w stosunku to grubych warstw (>50 mikronów). Jednakże dla mikroporowatego PIM-1 bardzo został zaobserwowany bardzo wyraźny efekt. Rozpuszczalność gazu była o wiele mniejsza w warstwach 50 nm i efekt ten był bardziej wyraźny dla CH<sub>4</sub>. Dla PTMSP efekty zmniejszenia skali spowodowały właściwie całkowite zapadnięcie się mikroporowatości dla najcieńszych warstw i zachowanie tego polimeru przypominało zachowanie się polimerów wysoko elastycznych, np. PDMS. Różnice pomiędzy PIM-1 i PTMSP zostały wytłumaczone przez różniące się znacznie rozkłady mikroporowatości, gdzie PIM-1 posiadał znaczny udział ultramikroporów (< 7 Å). W przypadku eksperymentów z mieszaninami, sorpcja była zdominowana przez CO<sub>2</sub>, natomiast całkowita sorpcja dla PTMSP oraz PIM-1 zgadzała się z poprzednio podanymi wartościami dla cienkich warstw (Rys. 21).

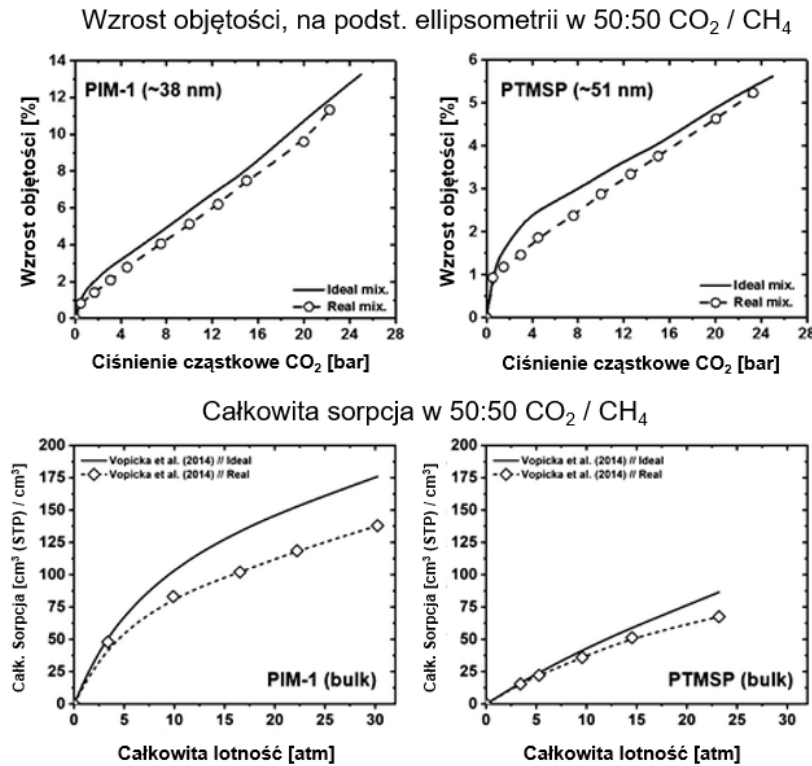


Rys. 19 Pęcznienie oraz zmiany współczynnika załamania światła dla cienkich warstw PIM-1 eksponowanych na działanie  $n$ -heksanu oraz pary wodnej w różnej kolejności (najpierw  $n$ -heksan, potem woda oraz najpierw woda potem  $n$ -heksan). Wyniki pokazują rażącą asymetrię w odpowiedzi cienkich warstw na różną kolejność ekspozycji. Grafika wykorzystana za pozwoleniem wydawcy z pozycji.<sup>29</sup>





Rys. 20 Schemat pokazujący wpływ obniżenia grubości warstw z 500 do 50 nm na charakter objętości swobodnej w wybranych polimerach. Grafika wykorzystana za pozwoleniem wydawcy z pozycji.<sup>30</sup>



Rys. 21 (górne wykresy) pęcznienie związane z sorpcją mieszaniny 50:50 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (dolne wykresy) sorpcja w grubych warstwach PIM-1 zmierzona metodą grawimetryczną. Grafika wykorzystana za pozwoleniem wydawcy z pozycji.<sup>30</sup>

**Podsumowanie osiągnięć opisanych w części II: Polimery z wewnętrzną mikroporowością (polymers of intrinsic microporosity, PIMs) oddziałujące z czystymi cieczami lub gazami oraz ich mieszaninami**

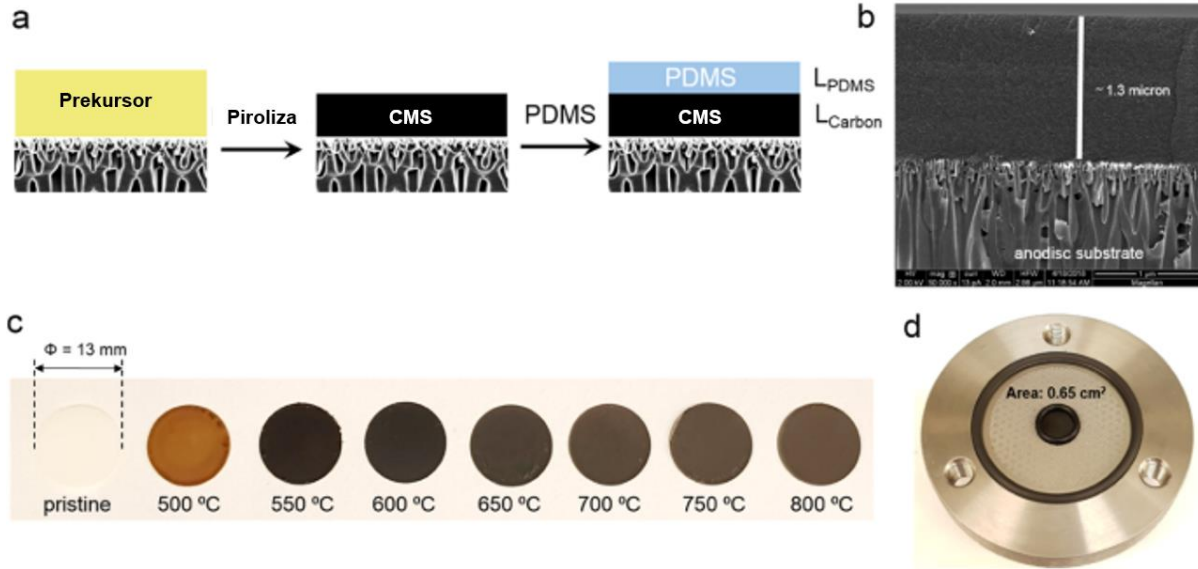
- *Opracowanie metody in-situ do dokładnego badania cienkich i ultracienkich warstw polimerów PIMs w kontakcie z różnymi płynami, w tym jedno- i wieloskładnikowymi mieszaninami gazów i cieczy, również pod wysokim ciśnieniem.*
- *Opracowanie metody do obliczenia składu spęczniałych polimerów szklistych, biorącej pod uwagę objętość swobodną w wyjściowym polimerze. Metoda ta ma ważne konsekwencje dla zrozumienia, np. transportu protonów w wypełnionych wodą mikroporach polimerów typu PIMs w potencjalnych zastosowaniach jako separatora w bateriach przepływowych.*
- *Wprowadzenie unikatowej metody bezpośredniej obserwacji efektów wywoływanych przez mieszaniny takich jak konkurencja o miejsca adsorpcji oraz wzmocnienie pęcznienia poprzez współobecność składników mieszaniny. Tego typu efekty mają ważne konsekwencje w rozdziale mieszanin składników mocno oddziałujących ze sobą.*
- *Uwypuklenie roli ultramikroporów ( $< 7 \text{ \AA}$ ) w efektach zmniejszenia skali w polimerach mikroporowatych. Mikropory te okazały się trudniejsze do zapadnięcia się w ultracienkich warstwach co przyczynia się do zachowania selektywności w ultracienkich membranach.*

### **III. Opracowanie wytrzymałych oraz łatwo skalowalnych membran bazujących na węglowych sitach molekularnych otrzymywanych z prekursorów poliimidowych o wysokiej mikroporowatości**

#### **a) Membrany bazujące na węglowych sitach molekularnych (carbon molecular sieve, CMS) z cienkimi i ultracienkimi warstwami selektywnymi**

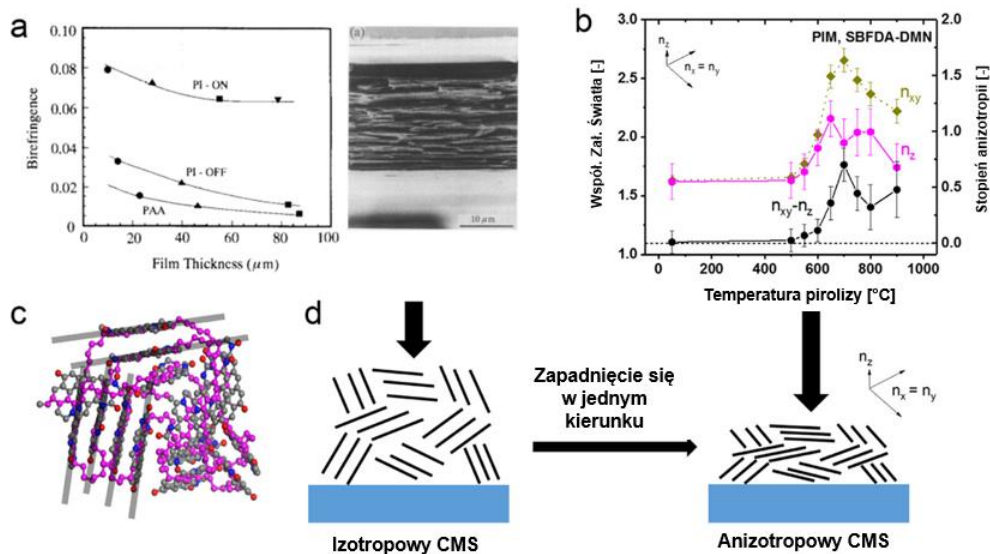
Węglowe sita molekularne (CMS) stanowią klasę amorficznych, mikroporowatych materiałów membranowych z dużym potencjałem w wysoko energochłonnych procesach rozdziału mieszanin takich jak oczyszczanie gazu ziemnego lub biogazu oraz rozdział olefin i parafin<sup>31, 32</sup>. W literaturze fachowej większość membran CMS wytwarzana jest poprzez pirolizę dobrze znanych materiałów polimerowych, takich jak poliimidy aromatyczne, żywice fenolowe, czy pochodne celulozy. Podczas mojej pracy naukowej w KAUST skupiłem się na otrzymywaniu membran CMS bazujących na polimerach typu PIMs, a w szczególności na poliimidach z wewnętrzną mikroporowatością (PIM-PIs). Membrany CMS bazujące na PIM-PIs wykazują się wyjątkowo dobrymi właściwościami separacyjnymi zwłaszcza dla trudnych w rozdziale mieszanin. Jednakże przekształcenie materiałów CMS w membrany o cienkich warstwach selektywnych do tej pory nie było badane.

W publikacji [H8]<sup>33</sup>, przeprowadziliśmy szczegółowe badania dotyczące zmian właściwości cienkich membran CMS bazujących na prekursorach PIM-PI w stosunku do właściwości grubych warstw. Użyty prekursor, SBFDA-DMN, został niedawno opracowany w naszej grupie i cechował się bardzo wysoką mikroporowatością (BET,  $\sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$ ) a także świetnymi właściwościami formowania warstw. Membrany węglowe CMS zostały otrzymane poprzez naniesienie kropli roztworu polimeru na gładki, porowaty nośnik z tlenku glinu z jednorodnymi porami o średnicy 20 nm i całkowitej powierzchniowej porowatości ( $\sim 60\%$ ) (Rys. 22). W ten sposób stało się możliwe wyizolowanie właściwości warstwy selektywnej membrany od często niepożądanych efektów nośnika (takich jak wypełnienie jego porów, opory transportu, czy niejednorodny rozkład średnic porów).



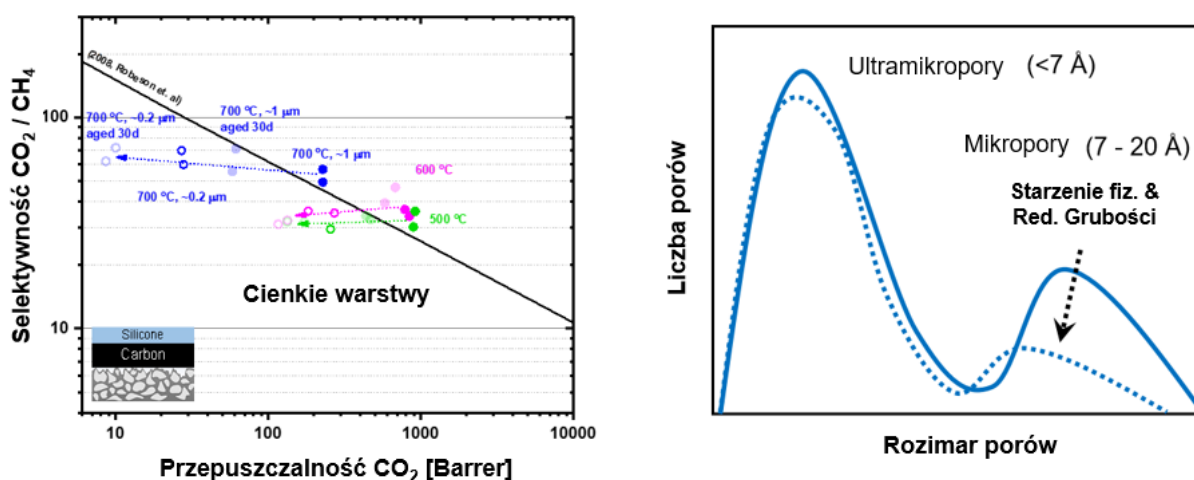
Rys. 22 Schemat przygotowania cienkich i ultracienkich membran CMS bazujących na poliimidzie z wewnętrzną porowatością SBFDA-DMN. Grafika wykorzystana za pozwoleniem wydawcy z pozycji.<sup>33</sup>

Odkryto znaczne różnice w stopniu zapadnięcia się (densyfikacji) struktury w wyniku pirolizy pomiędzy prekursorem mikroporowatym PIM-PI a bardziej standardowym, niemikroporowatym poliimidem. W szczególności okazało się, że PIM-PI zapada się znacznie bardziej (objętościowo) co owocuje cieńszymi warstwami selektywnymi. Dodatkowo, wymuszona geometria warstwy (unieruchomiona cienka warstwa) powodowała ukierunkowanie struktury w płaszczyźnie równoległej do nośnika co skutkowało znaczną anizotropią optyczną (Rys. 23).



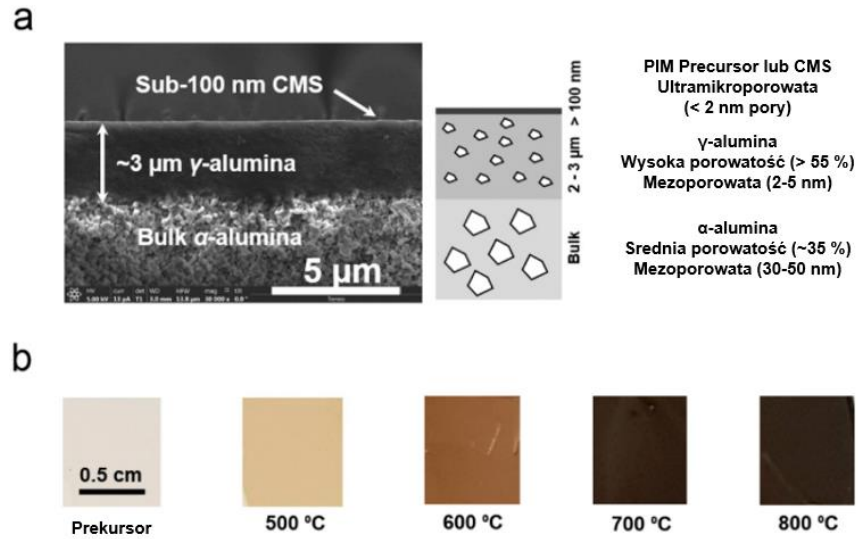
Rys. 23 Powstanie anizotropii optycznej w efekcie pirolizy w cienkich membranach CMS. Tego typu anizotropia optyczna praktycznie nie występuje w grubych, samonośnych warstwach CMS. Grafika wykorzystana za pozwoleniem wydawcy z pozycji.<sup>33</sup>

Tworząca się anizotropia optyczna miała wyraźny wpływ na transport cząsteczkowy zwłaszcza poprzez ultracienkie warstwy CMS. Tego typu warstwy selektywne charakteryzowały się znacznie niższymi przepuszczalnościami niż wskazywałyby na to wartości dla grubych warstw. Zmniejszenie grubości warstw selektywnych cechowało się podobnym efektem jak starzenie się fizyczne, co wskazywało na wyraźny związek pomiędzy tymi dwoma właściwościami (Rys. 24).

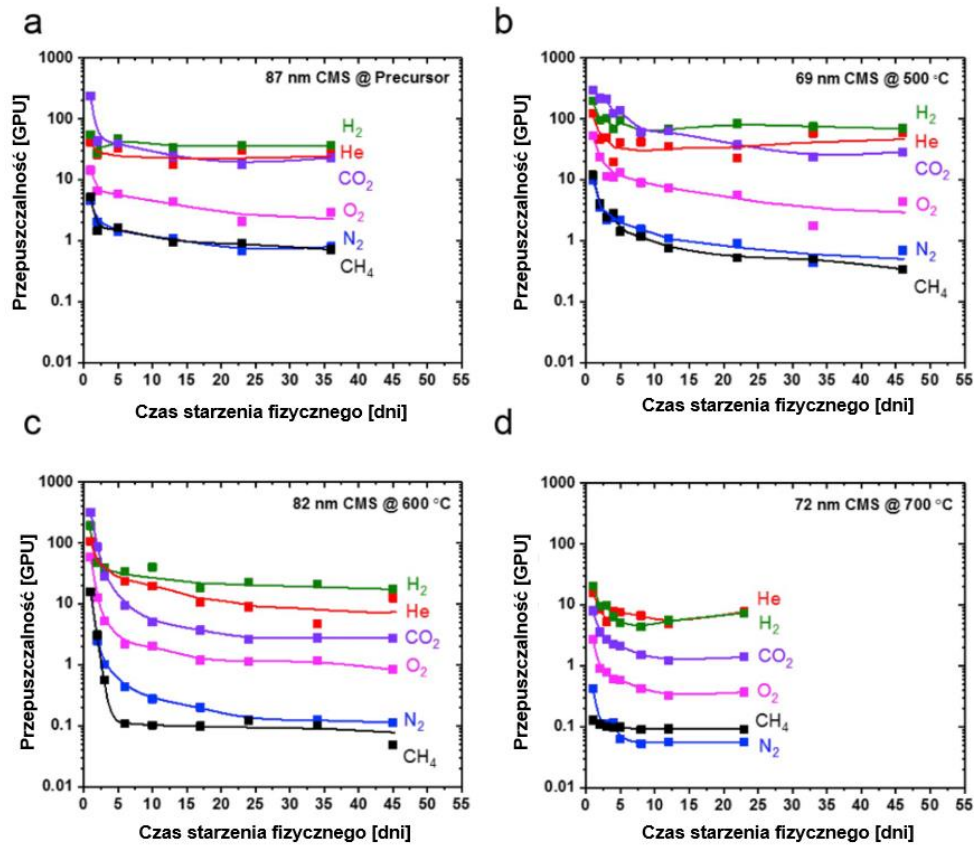


Rys. 24 (a) Wpływ grubości oraz starzenia się fizycznego na właściwości rozdziału gazów dla membran CMS (b) schemat towarzyszących zmian w mikroporowatości membran CMS. Grafika wykorzystana za pozwoleniem wydawcy z pozycji.<sup>33</sup>

Nieoczekiwane zapadnięcie się (densyfikacja) ultracienkich warstw CMS zostało bliżej zbadane w przypadku warstw poniżej 100 nm [H13]<sup>34</sup>. W tym przypadku, użyty został bardziej złożony nośnik zawierający warstwę pośrednią  $\gamma$ -tlenku glinu z porami 2 – 5 nm, co pozwoliło przygotować dobrze zdefiniowaną ultracienką warstwę membrany CMS (Rys. 25). Okazało się, że zapadnięcie się struktury stwierdzone w pracy [H8]<sup>33</sup> zachodzi również w jeszcze cieńszych warstwach CMS. Co więcej, ultracienkie warstwy CMS bazujące na PIM-PI charakteryzowały się jeszcze bardziej przyspieszonym starzeniem się fizycznym i osiągały stan równowagi w niespotykanie krótkim czasie kilku dni (Rys. 26). Odkrycia te zaowocowały nieintuicyjnym wnioskiem, iż *redukcja grubości warstwy selektywnej niekoniecznie musi prowadzić do podwyższenia przepuszczalności membrany*.

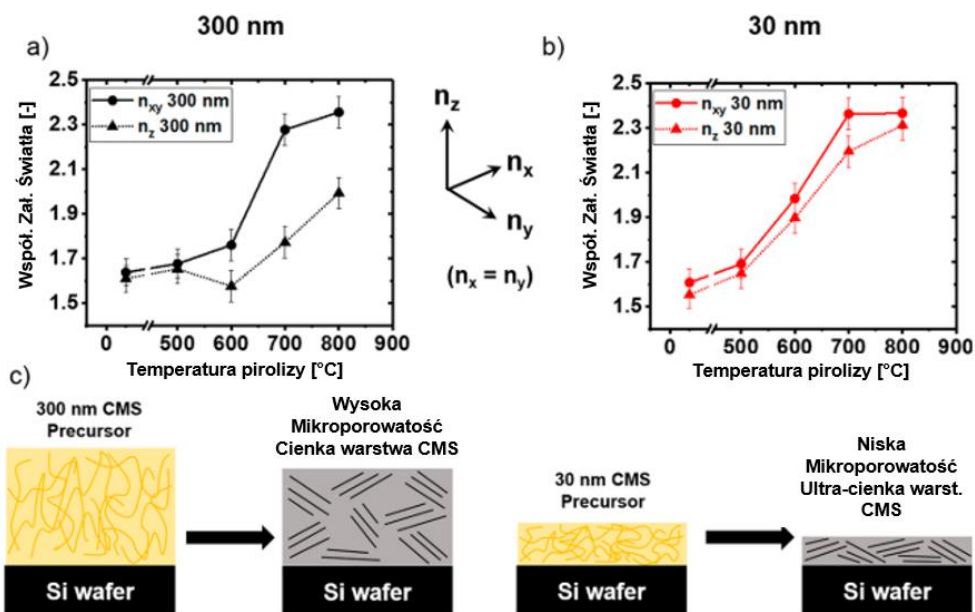


Rys. 25 (a) schemat membran CMS o warstwach selektywnych poniżej 100 nm przygotowanych na złożonych porowatych nośnikach bazujących na tlenku glinu (b) fotografie powierzchni warstw selektywnych w funkcji temperatury pirolizy. Grafika wykorzystana za pozwoleniem wydawcy z pozycji.<sup>34</sup>



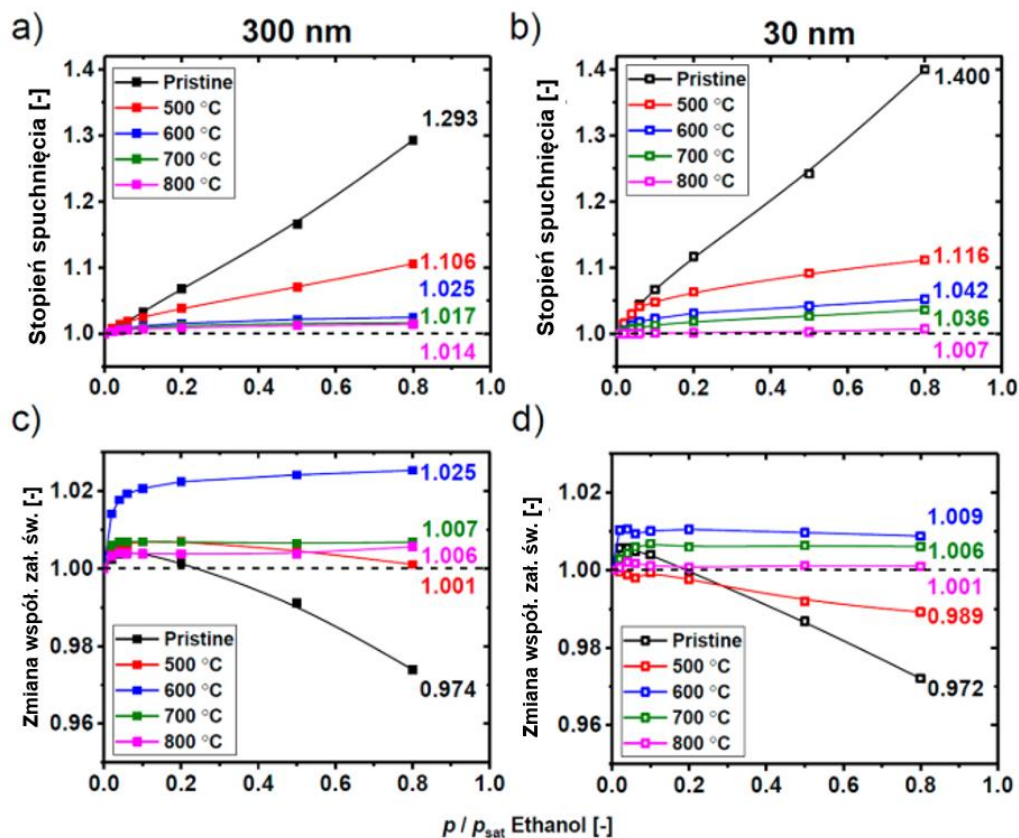
Rys. 26 Przepuszczalność kilku gazów dla warstw CMS o grubości poniżej 100 nm (a także prekursora polimerowego) w funkcji czasu i temperatury pirolizy. Grafika wykorzystana za pozwoleniem wydawcy z pozycji.<sup>34</sup>

W artykule [H14], skupiłem się na osobliwym zachowaniu się cienkich i ultracienkich warstw CMS wystawionych na działanie oparów etanolu. Tego typu wiedza jest kluczowa dla lepszego zrozumienia właściwości separacyjnych membran tego typu w zastosowaniach do filtracji rozpuszczalników organicznych lub perwaporacji.



Rys. 27 Współczynnik załamania światła w funkcji temperatury wygrzewania dla (a) cienkich (ok. 300 nm) oraz (b) ultracienkich (ok. 30 nm) warstw CMS bazujących na polimerze typu PIM-PI; (c) proponowane różnice strukturalne pomiędzy cienkimi a ultracienkimi warstwami. Grafika wykorzystana za pozwoleniem wydawcy z pozycji [H14]

Dowody dostarczone przez elipsometrię (anizotropia optyczna) a także elektronową mikroskopię transmisyjną (TEM) wskazywały na anizotropową strukturę cienkich warstw CMS odzwierciedloną w komponencie współczynnika załamania światła w płaszczyźnie warstwy ( $n_{xy}$ ), który miał wyższą wartość niż komponent prostopadły ( $n_z$ ). Odkryto także wyraźną zależność zapadnięcia się struktury od grubości warstwy zwłaszcza dla ultracienkich warstw poniżej 100 nm (Rys. 27). Wyniki te są w zgodne z mocno ograniczonymi przepuszczalnościami tego typu membran dla gazów badanymi w pracy [H13]<sup>34</sup>.



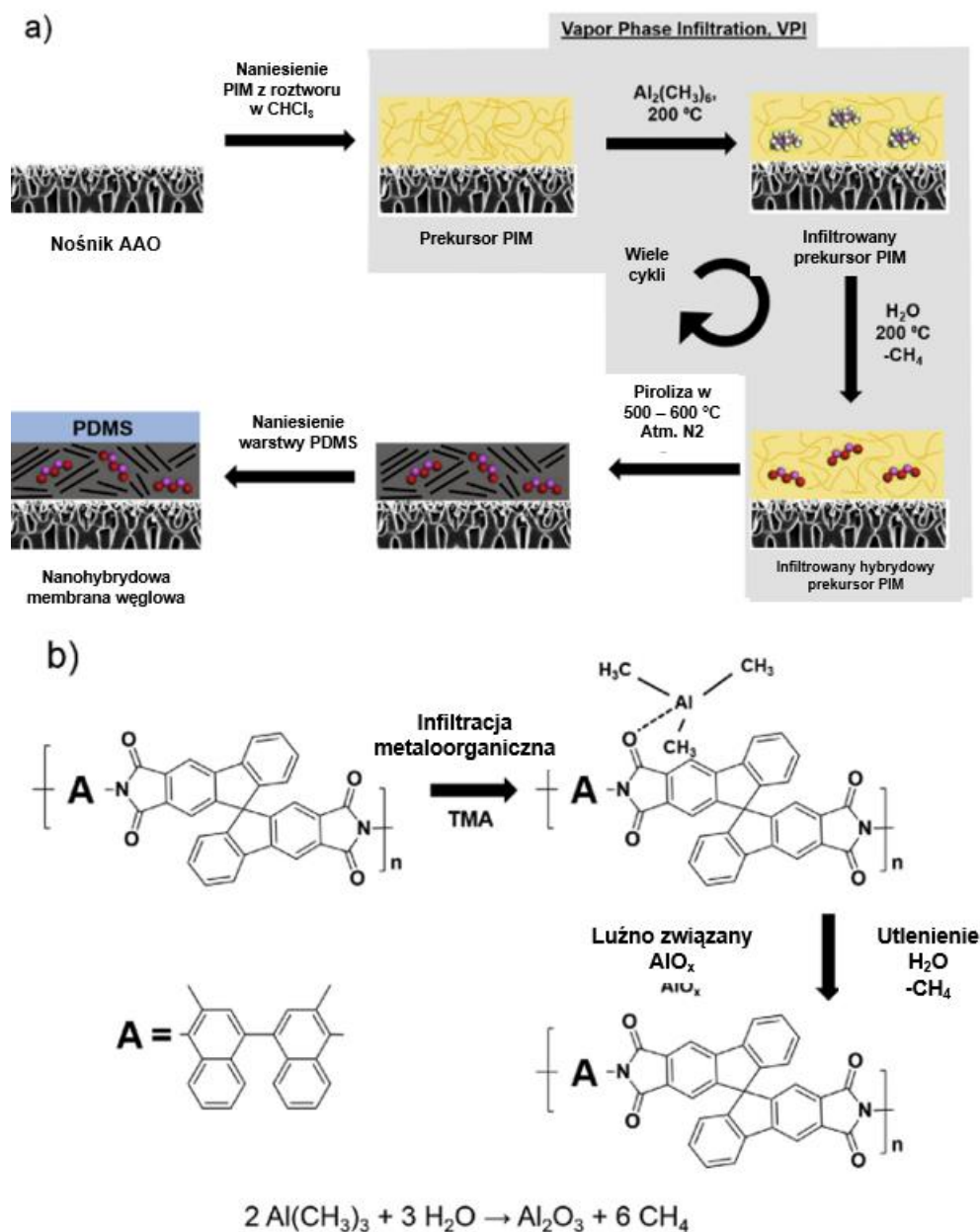
Rys. 28 Pęcznienie spowodowane oparami etanolu dla cienkich (ok. 300) i ultracienkich (ok. 30 nm) warstw CMS (a i b) oraz odpowiadające zmiany współczynnika załamania światła (c i d). Grafika wykorzystana za pozwoleniem wydawcy z pozycji [H14]

Eksperymenty sorpcji *in-situ* przeprowadzone przy pomocy elipsometrii spektroskopowej potwierdziły poprzednie wnioski wskazujące na znacznie mniejszą ilość dostępnej mikroporowatości w ultracienkich warstwach (ok. 30 nm) w porównaniu do cienkich warstw (ok. 300 nm) (Rys. 28). Z drugiej strony, warstwy cienkie wykazały się zwiększoną podatnością na pęcznienie co mogło prowadzić do gorszych właściwości separacyjnych.



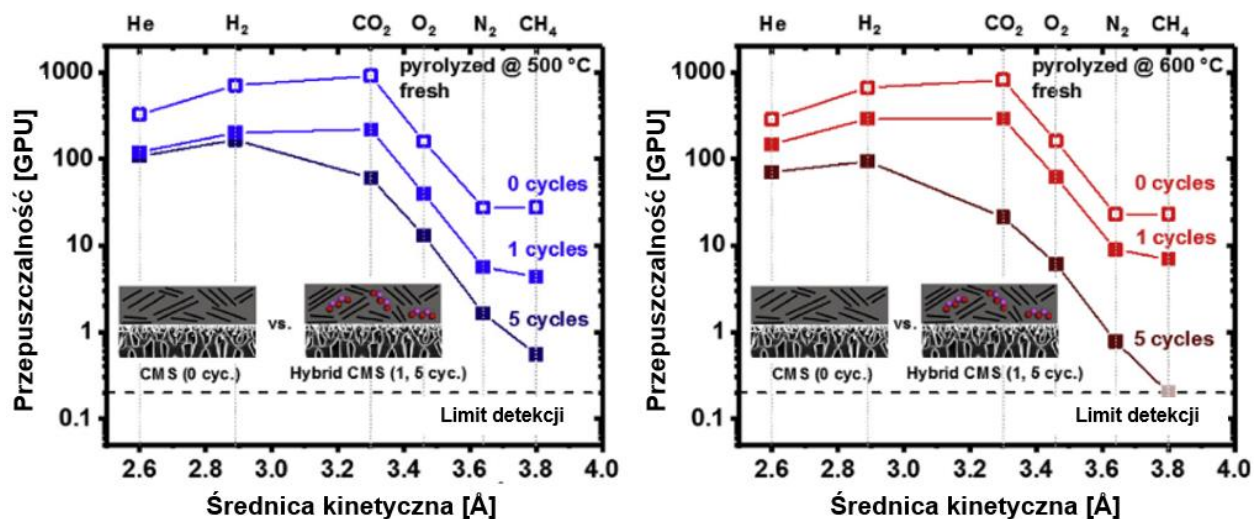
b) **Nanohybrydowe membrany węglowe otrzymane metodą infiltracji z fazy gazowej**

Aby przeciwdziałać niepożądanemu zapadaniu się struktury w ultracienkich warstwach CMS, została opracowana technika nanodomieszkowania prekursora polimerowego poprzez rozproszony tlenek glinu z fazy gazowej (vapor phase infiltration, VPI), z następującą po nim pirolizą [H12]<sup>35</sup>.



Rys. 29 (a) schemat procesu infiltracji z fazy gazowej (vapor phase infiltration, VPI) z następującą pirolizą, w wyniku której powstają nanohybrydowe membrany węglowe dopowane rozproszonym tlenkiem glinu (b) proponowany mechanizm reakcji kompleksacji wybranego prekursora PIM-PI z prekursorem VPI. Grafika wykorzystana za pozwoleniem wydawcy z pozycji.<sup>35</sup>

Proces VPI bazuje na kontakcie prekursora typu PIM-PI z trimetyloglinem (TMA) w fazie gazowej, połączeniu ze strukturą polimeru oraz utlenieniem przy pomocy pary wodnej. Kończącym etapem jest piroliza, w wyniku której powstaje nanohybrydowa membrana węglowa CMS z mikroporami zawierającymi rozproszone aglomeraty tlenku glinu. Powstałe membrany charakteryzują się mniejszą densyfikacją struktury oraz lepszymi właściwościami rozdzielania gazów (Rys. 30).



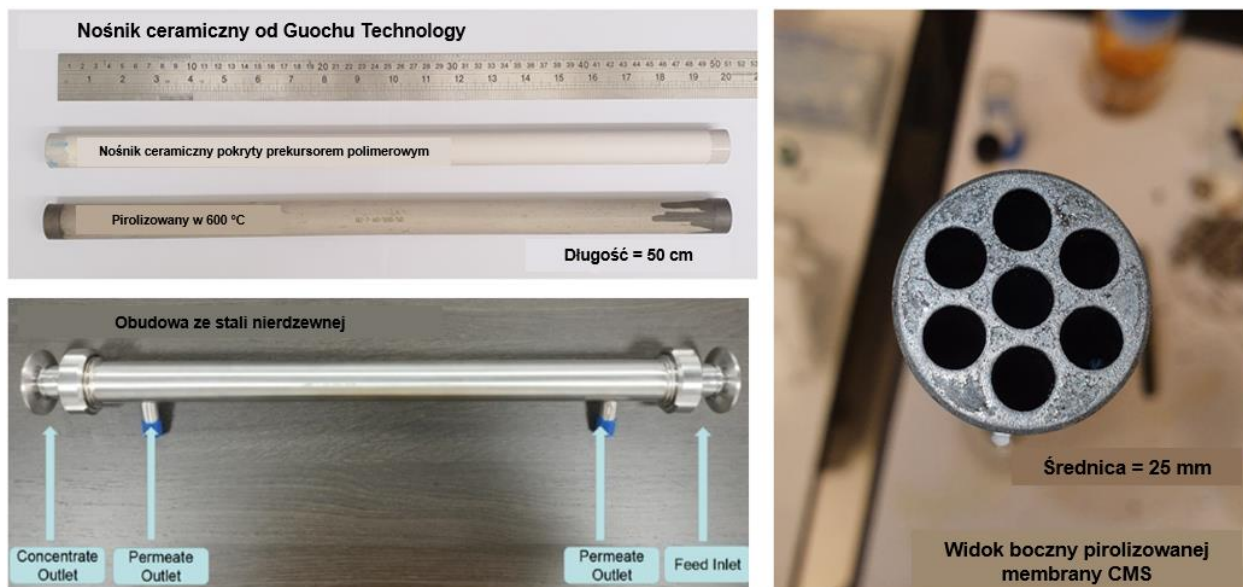
Rys. 30 Przepuszczalność gazów dla nanohybrydowych membran CMS pirolizowanych w temperaturze 500 °C (po lewej) oraz 600 °C (po prawej) w funkcji stopnia dopowania. Grafika wykorzystana za pozwoleniem wydawcy z pozycji.<sup>35</sup>

Otrzymane nanohybrydowe membrany CMS cechują się większą selektywnością w rozdziale gazów, podobną do niedopowanych membran CMS pirolizowanych w temperaturach o 200-300 °C wyższych. Zwłaszcza ten ostatni fakt ma ważne konsekwencje z praktycznego punktu widzenia i sprzyja obniżeniu ryzyka wystąpienia defektów strukturalnych, a także rozszerza dostępne spektrum możliwych do użycia nośników dla cienkich warstw CMS. Proces VPI pozwala również na dobór innych poza TMA czynników infiltrujących, takich jak tlenek cynku lub tytanu. Niedawno, zespół otrzymał patent US na ten wynalazek (US20220219125A1).

**c) Skalowanie membran węglowych w kierunku zastosowań przemysłowych**

W ciągu ostatnich 2 lat, poświęciłem dużo czasu próbom transferu badanych membran węglowych CMS ze skali laboratoryjnej do skali przemysłowej. Praca ta została wykonana w obrębie kilku grantów translacyjnych przyznanych mojemu przełożonemu, prof. Ingo Pinnau, przez centrum Advanced Membranes and Porous Materials Center (AMPMC) w obrębie uniwersytetu KAUST.

Główne kierunki pracy zostały określone jako wykonanie modułów pilotowych w skali kilkuset  $\text{cm}^2$  aktywnej powierzchni membrany (Rys. 31). Jako nośniki została użyta zarówno porowata ceramika jak i metalowe porowate włókna kanalikowe<sup>36</sup>. Jak do tej pory, udało nam się wyprodukować kilka modułów cechujących się bardzo dobrymi właściwościami separacyjnymi gazów, przy stosunkowo niskich ciśnieniach. Obecnie pracujemy nad modułami wysokociśnieniowymi, pracującymi w przepływie krzyżowym z większymi powierzchniami aktywnymi, które mogą być przetestowane w realistycznych warunkach przemysłowych.



Rys. 31 Przykład wielokanałowego modułu ceramicznego służącego jako nośnik dla membran CMS w skali pilotowej.

**Podsumowanie osiągnięć opisanych w części III: Opracowanie wytrzymałych oraz łatwo skalowalnych membran bazujących na węglowych sitach molekularnych otrzymywanych z prekursorów poliimidowych o wysokiej mikroporowatości**

- *Udane otrzymanie małoskalowych membran kompozytowych CMS, bazujących na poliimidach z wewnętrzną porowatością (PIM-PIs), ich dogłębna charakterystyka strukturalna oraz określenie właściwości w rozdziale gazów, w funkcji temperatury pirolizy.*
- *Przedstawienie wyczerpujących dowodów eksperymentalnych dotyczących niepożądanego densyfikacji struktury ultracienkich warstw CMS (o grubości poniżej 1 mikrona), co doprowadziło do wniosku, iż cieńsze warstwy separacyjne nie zawsze prowadzą do bardziej produktywnych membran.*
- *Wprowadzenie nowej koncepcji nanohybrydowych membran CMS, zawierających rozproszony na poziomie molekularnym tlenek nieorganiczny jako domieszka, która pozytywnie wpływa na właściwości rozdziału gazów. Membrany tego typu cechują się świetnymi właściwościami separacyjnymi, typowymi dla wysokotemperaturowych membran węglowych, jednakże bez potrzeby użycia wysokich temperatur pirolizy (>700 °C). Cecha ta jest niezmiernie istotna z punktu widzenia praktycznych zastosowań. Dodatkowo, starzenie się fizyczne membran nanohybrydowych przebiega w sposób bardziej korzystny niż dla membran niedopowanych.*
- *Znaczny postęp w przeniesieniu skali z badań laboratoryjnych do modułów pilotowych dla membran węglowych CMS bazujących na poliimidach z wewnętrzną mikroporowatością PIM-PIs.*

## **Pozostałe osiągnięcia**

### **Aktywność naukowa przed otrzymaniem stopnia doktora (2007 – 2014)**

Podczas moich studiów (2007 r.) na Politechnice Krakowskiej brałem udział w zajęciach Koła Chemika prowadzonych przez prof. dr. hab. inż. Dariusza Bogdała. Zajęcia te rozbudziły moje zainteresowanie badaniami naukowymi w dziedzinie chemii, a także pozwoliły mi na udział w wymianie studenckiej w ramach programu ERASMUS przy współpracy uczelni Fachhochschule Münster w Niemczech (2008 r.). Następnie, z sukcesem zaaplikowałem o rozpoczęcie pracy nad podwójnym dyplomem magistra, przyznany z wyróżnieniem, zarówno przez Politechnikę Krakowską jak i Fachhochschule Münster w 2009 r. Praca była wykonana pod nadzorem prof. dr. hab. inż. Jana Pielichowskiego oraz Prof. Dr. rer. nat. Martina Kreyenschmidta. Praca magisterska była zatytułowana: *“Investigation of interactions between ultraviolet laser beam and polymer matrices with a use of Total Organic Carbon and Laser Ablation ICP-MS”* i miała wysoce interdyscyplinarny charakter. Rozbudziła ona także moje zainteresowania zaawansowanymi technikami analitycznymi.

Po uzyskaniu tytułu magistra, zostałem przyjęty na 4-letni program studiów doktoranckich (2010 – 2013) na uniwersytecie Twente w Holandii pod opieką światowego eksperta w dziedzinie membran Prof. Dr.-Ing. Matthiasa Wesslinga oraz z mentorstwem Prof. dr. ir. N.E. Benesa. Praca doktorska skupiona była na badaniach połączonych efektów zmniejszenia skali i oddziaływania związków małowcząsteczkowych na cienkie warstwy polimerowe. Podczas studiów doktoranckich miałem szansę uczestniczyć w wielu kursach, zarówno z nauk ścisłych jak i humanistycznych. W szczególności, ukończyłem prestiżowy czteroczęściowy kurs RPK (skrót z holenderskiego: Registerpolymeerkundige) Register Polymer Scientist organizowany przez szkołę naukową w obrębie holenderskiego instytutu technologii polimerowych PTN (z holenderskiego Polymeer Technologie Nederland) w Holandii. Doktorat obroniłem z wyróżnieniem (*cum laude*) w 2014 roku, a moja praca doktorska została wyróżniona drugim miejscem w konkursie Dutch Challa Polymeer Prijs 2015 przyznawanym w dziedzinie chemii/technologii polimerów za doktoraty obronione w Holandii w latach 2013 i 2014. W 2012 otrzymałem Medal Paula Druda, przyznawany młodym naukowcom za ich wkład w rozwój dziedziny elipsometrii spektroskopowej podczas siódmych warsztatów elipsometrycznych (7<sup>th</sup> Workshop Ellipsometry) w Lipsku, Niemcy. W tym samym roku otrzymałem również nagrodę za najlepszą prezentację podczas

Euromembrane 2012 w Londynie, UK. W 2013 r. byłem finalistą LANXESS Talent Award, konkursu zorganizowanego na instytucie DWI oraz uniwersytecie RWTH w Aachen, Niemcy. W obrębie mojego dorobku związanego z doktoratem znalazło się w sumie 20 artykułów naukowych opublikowanych pomiędzy 2012 a 2019 rokiem. Artykuły związane z moją pracą doktorską były do tej pory (koniec 2022 r.) cytowane ponad 400 razy.

Moja praca doktorska skupiała się na badaniach podstawowych polegających na próbie zrozumienia zachowania modelowych systemów makromolekularnych w postaci cienkich warstw w czasie ich oddziaływania ze związkami małowcząsteczkowymi. W tym celu, opracowałem, zaadaptowałem i zoptymalizowałem technikę eksperymentalną elipsometrii spektroskopowej *in-situ* do tego typu badań. Ważnym osiągnięciem było wprowadzenie elipsometrii do obszaru badań nad membranami, co pozwoliło na niespotykane do tej pory możliwości charakterystyki zachowania cienkich i ultracienkich (< 100 nm) warstw separacyjnych w sposób dynamiczny a zarazem nieinwazyjny.

Dodatkowo, w czasie studiów doktorskich miałem szansę zdobyć doświadczenie w wielu technikach charakterystyki i preparatyki membran i cienkich warstw, takich jak nanoszenie (spin- i dip-coating), rozdział fazowy, mikroskopia elektronowa, mikroskopia sił atomowych, spektroskopia relaksacji dielektrycznych oraz porozymetria.

Praca w jednej z najlepszych grup membranowych na świecie, na uniwersytecie Twente, pozwoliła mi dogłębnie poznać podstawy preparatyki membran (zarówno organicznych i nieorganicznych), teorii transportu, oraz nawiązać kontakt z ekspertami z całego świata podczas wielu konferencji i sympozjów w Holandii i na świecie. Pomimo, iż moje badania miały charakter podstawowy, miałem również szansę poznać podstawy badań wdrożeniowych, które pozwoliły mi docenić trud polegający na transferze technologii z laboratoriów do przemysłu.

W czasie studiów doktoranckich miałem również przyjemność współopieki nad pracami wielu studentów BSc i MSc. Wszystkim z nich udało się obronić swoje prace z bardzo dobrymi wynikami. Badania tych studentów od moim nadzorem stanowiły istotny wkład w dwa artykuły naukowe. Wielu z nich zdecydowało się kontynuować studia na poziomie doktorskim.

Interdyscyplinarny charakter mojej pracy miał odzwierciedlenie w mojej aktywności zarówno w środowisku membranowym jak i elipsometrycznym. W 2011, brałem udział w organizacji

największej konferencji membranowej na świecie ICOM w Amsterdamie, Holandia. Z kolei w 2015, byłem odpowiedzialny za nadzór nad procesem zarządzania podaniami uczestników, organizacji miejsca spotkania i strony internetowej konferencji 9<sup>th</sup> Workshop Ellipsometry w Enschede, Holandia.

### **Aktywność naukowa po uzyskaniu stopnia doktora (2014 - 2022)**

W styczniu 2014 roku rozpocząłem staż naukowy jako postdoc w ramach holenderskiego instytutu naukowego ISPT związaną z badaniami nad membranami do separacji gazów i rozpuszczalników organicznych bazujących na hybrydowych poliedrycznych oligomerycznych silseskwioxanach POSS, nadających się do pracy w trudnych warunkach (podwyższona temperatura i ciśnienie). Praca ta dała mi unikatową szansę praktycznego zastosowania rozwiniętych w czasie studiów doktoranckich technik charakterystyki membran.

W marcu 2015 roku otrzymałem propozycję stażu jako postdoc na uniwersytecie RWTH w Aachen, Niemcy. Podczas pracy w Aachen miałem okazję znacznie poszerzyć moje doświadczenie w technikach analitycznych i preparatywnych w zakresie inżynierii membranowej. W szczególności, zdobyłem doświadczenie w reflektometrii rentgenowskiej, drukowaniu 3D oraz mikrograwimetrii kwarcowej z dyssypacją. Pogłębiłem także wiedzę dotyczącą najnowszych trendów w inżynierii procesów rozdziału, a także systemów takich jak baterie przepływowe, procesy jednostkowe, kopolimery blokowe, zaawansowane biosensory oraz techniki obrazowania. W Aachen kontynuowałem także nadzór nad pracą studentów BSc oraz MSc. Większość z tych studentów i studentek kontynuowało swoje zainteresowania akademickie w ramach studiów doktoranckich.

Głównym moim zainteresowaniem w Aachen było wykorzystanie wysokociśnieniowej elipsometrii *in-situ* do badań nad nową klasą amorficznych materiałów mikroporowatych: polimerami z wewnętrzną mikroporowością (polymers of intrinsic microporosity, PIMs). Był to projekt polegający na współpracy naukowej pomiędzy RWTH Aachen a uniwersytetem King Abdullah University of Science and Technology (KAUST) w Arabii Saudyjskiej. Projekt ten zaowocował kilkoma publikacjami naukowymi a także rozdziałem w książce poświęconej elipsometrii. W 2016 zostałem zaproszony do wygłoszenia seminariów: w instytucie ISAS w Berlinie, Niemcy, instytucie IPF w Dreźnie oraz uniwersytecie KAUST, Arabia Saudyjska. Byłem również zaproszony do wygłoszenia wykładu i zaprezentowania plakatu w czasie największej

konferencji elipsometrycznej na świecie ICSE-7 oraz konferencji New Materials Horizon for Energy Intensive Industrial Separations w KAUST. Na konferencji w KAUST zdobyłem nagrodę za najlepszy plakat naukowy.

We wrześniu 2017 zaoferowano mi stanowisko badacza naukowego na poziomie R3 (research scientist, R3) w grupie badawczej kierowanej przez prof. Ingo Pinnau w obrębie centrum badawczego Advanced Membranes and Porous Materials Center w KAUST. W czasie pracy na KAUST miałem możliwość większego skupienia się na amorficznych materiałach mikroporowatych takich jak węglowe sita molekularne (carbon molecular sieve, CMS). Początkowo, w latach 2017-2019, praca moja miała charakter badań podstawowych jednak stopniowo moje zainteresowanie przesunęło się w stronę badań aplikacyjnych (2020 – obecnie). Jestem przekonany, że wyzwania związane z transferem technologii z laboratorium do przemysłu są obecnie wyjątkowo ważne, jeśli celem jest faktyczne wykorzystanie świetnych materiałów w praktyce. Biorąc to pod uwagę, miałem istotny udział w przygotowaniu i realizacji dwóch grantów aplikacyjnych w centrum AMPMC na KAUST. Obecnie pracuję nad projektem finansowanym przez KAUST Translation Funding (niemal 900 000 USD) mającym na celu badania wdrożeniowe nad membranami CMS dla wyjątkowo trudnych problemów separacyjnych na poziomie molekularnym. W lipcu 2022, po uzyskaniu doskonałej oceny pracownika, zostałem awansowany na badacza naukowego w stopniu R4, co jest równoważne ze stanowiskiem Assistant Research Professor w niektórych instytucjach naukowych.

W czasie pracy na KAUST uzyskałem dużo lepsze zrozumienie nie tylko membran do rozdziału mieszanin gazowych, ale także do oczyszczania wody i mieszanin organicznych. Stało się to dzięki współpracy z naukowcami z KAUST, a także z USA i Niemiec. Niedawno udało nam się opatentować (patent US) całkowicie nową metodę do modyfikacji membran mikroporowatych. Kolejne zgłoszenie patentowe dotyczącej innowacyjnej szybkiej pirolizy zostało zainicjowane wewnątrz na KAUST. Ostatnio nasza praca naukowa została doceniona w reportażu umieszczonym w magazynie KAUST Discovery:

(<https://discovery.kaust.edu.sa/en/article/1140/sweet-spot-for-membrane-thickness-offers-sustainable-separations>).

W ostatnich kilku latach, brałem udział w dwóch naukowych pobytach zagranicznych. W 2019 r. zrealizowałem 3 tygodniowy projekt na uniwersytecie RWTH w Aachen, co zaowocowało



wspólną publikacją w *Macromolecules* w 2020 r. W 2021 r. otrzymałem Grant Mobilności na uniwersytecie Mikołaja Kopernika w Toruniu i zrealizowałem 1 miesięczny projekt (2022) dotyczący perwaporacji przy użyciu membran CMS. Obecnie przygotowwany jest artykuł bazujący na wynikach tychże badań.

Dużą część swojego czasu ciągle przeznaczam na rozwój techniki elipsometrii spektroskopowej *in-situ*, co zaowocowało osiągnięciami dotyczącymi sposobu charakterystyki membran. Można się spodziewać, że technika ta będzie miała dalsze bardzo ciekawe zastosowania w tej dziedzinie, zwłaszcza w badaniach typu *in-situ/in-operando* membran produkowanych w oparciu o polimeryzację międzyfazową (interfacial polymerization, IP) reprezentujących jeden z najważniejszych rynków membranowych – do produkcji wody pitnej. Aby poszerzyć swoje kompetencje w dziedzinie elipsometrii, współpracuję blisko z naukowcami z instytutu ISAS w Berlinie (zwłaszcza z doktorem Andreasem Furchnerem) a w 2020 roku ukończyłem kurs analizy próbek anizotropowych.

Na KAUST miałem wiele okazji do współpracy ze studentami MSc oraz doktorantami jako asystent naukowy oraz współpracownik. W 2019 byłem mentorem w programie młodych naukowców, zorganizowanym przez saudyjski instytut (Saudi Research Science Institute, SRSI) który polegał na intensywnej pracy ze studentem w czasie 6-tygodniowego projektu letniego. W skład tego projektu wchodziła praca laboratoryjna, a także nadzorowanie procesu raportowania oraz prezentowania wyników. Mój student ukończył projekt ze świetnym wynikiem i znalazł się w najlepszej piątce uczestników (spośród ok. 50). Niedawno, w 2022 r., brałem udział jako członek komisji oceniającej raporty i wystąpienia 45 uczestników tegorocznej edycji programu SRSI. W 2020 oraz w 2022 zostałem wybrany, aby zaprezentować nasze badania w serii wykładów dla studentów inżynierii chemicznej. Dodatkowo, średnio dwa razy w roku, prezentuję wyniki badań na seminariach w centrum badawczym AMPMC w obecności 11 członków kadry naukowej (kierowników projektów) oraz studentów (ok. 200 naukowców). W 2021 zgłosiłem się jako ochotnik w czasie dnia otwartego centrum AMPMC, aby brać udział w dyskusjach z członkami społeczności KAUST. Podczas procesu przyznawania akredytacji międzynarodowej dla naszego centrum w 2021 roku zostałem wybrany przez dyrektora centrum jako reprezentant wszystkich osób pracujących na stanowiskach research scientist w czasie promocyjnego materiału wideo.

Cały czas kontynuuję swoje zaangażowanie w szerokokorozumianym środowisku naukowym poprzez pracę jako recenzent dla takich czasopism jak m.in.: Nature Communications, The Journal of Membrane Science, Polymer, Materials Letters, Materials Today Nano. Od 2018 r. wykonałem ponad 30 tego typu recenzji. Kontynuuję również udział w przynajmniej 2-3 konferencjach rocznie w dziedzinach nauki o membranach i elipsometrii. Jestem także członkiem niemieckiej organizacji AKE Drude Ellipsometry (<http://www.ake-pdv.org/>), oraz the North American Membrane Society (<https://membranes.org/>).

### **Dalsze plany naukowe**

Moje badania naukowe pozwoliły mi na określenie kilku poważnych przeszkód w rozwoju praktycznych i wydajnych membran, które mogłyby zostać zastosowane w energochłonnych procesach przemysłowych (oczyszczanie gazu ziemnego, rozdział mieszanin olefin i parafin). Część z nich wiąże się z nierozłączną tendencją materiałów amorficznych mikroporowatych do przechodzenia przez etap starzenia się fizycznego, zwłaszcza w formie cienkich i ultracienkich warstw. Starzenie się fizyczne potrafi drastycznie ograniczyć osiągalne dla tych materiałów strumienie przepływu mediów co w wielu przypadkach wyklucza je z możliwości praktycznego zastosowania. Obecnie staram się rozwiązać tego typu problemy poprzez np. wprowadzenie nowego typu materiałów mikroporowatych jak nanohybrydy CMS/tlenki metali.

Chciałbym także dalej rozwijać możliwości elipsometrii spektroskopowej *in-situ* zwłaszcza w najbardziej wymagających dziedzinach takich jak określanie rozkładu mikroporowatości w cienkich warstwach. Byłoby to bezprecedensowe rozwiązanie podobne w swojej zasadzie do kriogenicznej sorpcji azotu i analizy NLDFT jednak zastosowane bezpośrednio do cienkich warstw. Obecnie tego typu badania pozostają niemożliwe.

Moje plany na przyszłość również obejmują dalszą współpracę z Zespołem Membran i Technik Membranowych na Uniwersytecie Mikołaja Kopernika w Toruniu kierowanym przez prof. dr. hab. Wojciecha Kujawskiego. W szczególności, chciałbym we współpracy z tym zespołem dalej badać zastosowanie membran CMS w rozdziale mieszanin organicznych techniką nanofiltracji i perwaporacji. W perspektywie kilku lat, rozważam powrót do Polski i kontynuowanie samodzielnej kariery naukowej na jednej z Polskich uczelni.

## Bibliografia

1. Sholl, D. S.; Lively, R. P., Seven chemical separations to change the world. *Nature* **2016**, 532 (7600), 435-437.
2. Ogieglo, W.; Wormeester, H.; Wessling, M.; Benes, N. E., Spectroscopic ellipsometry analysis of a thin film composite membrane consisting of polysulfone on a porous alpha-alumina support. *ACS Appl Mater Interfaces* **2012**, 4 (2), 935-43.
3. Ogieglo, W.; de Grooth, J.; Wormeester, H.; Wessling, M.; Nijmeijer, K.; Benes, N. E., Relaxation induced optical anisotropy during dynamic overshoot swelling of zwitterionic polymer films. *Thin Solid Films* **2013**, 545 (0), 320-326.
4. de Grooth, J.; Ogieglo, W.; de Vos, W. M.; Gironès, M.; Nijmeijer, K.; Benes, N. E., Swelling dynamics of zwitterionic copolymers: The effects of concentration and type of anion and cation. *European Polymer Journal* **2014**, 55 (0), 57-65.
5. Ogieglo, W.; Wormeester, H.; Wessling, M.; Benes, N. E., Temperature-induced transition of the diffusion mechanism of n-hexane in ultra-thin polystyrene films, resolved by in-situ Spectroscopic Ellipsometry. *Polymer* **2013**, 54 (1), 341-348.
6. Ogieglo, W.; van der Werf, H.; Tempelman, K.; Wormeester, H.; Wessling, M.; Nijmeijer, A.; Benes, N. E., n-Hexane induced swelling of thin PDMS films under non-equilibrium nanofiltration permeation conditions, resolved by spectroscopic ellipsometry. *Journal of Membrane Science* **2013**, 437 (0), 313-323.
7. Ogieglo, W.; Wessling, M.; Benes, N. E., Polymer Relaxations in Thin Films in the Vicinity of a Penetrant- or Temperature-Induced Glass Transition. *Macromolecules* **2014**, 47 (11), 3654-3660.
8. Bruggeman, D., The calculation of various physical constants of heterogeneous substances. I. The dielectric constants and conductivities of mixtures composed of isotropic substances. *Annalen der Physik* **1935**, 24 (7).
9. Raaijmakers, M. J.; Ogieglo, W.; Wiese, M.; Wessling, M.; Nijmeijer, A.; Benes, N. E., Sorption Behavior of Compressed CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on Ultrathin Hybrid Poly(POSS-imide) Layers. *ACS Appl Mater Interfaces* **2015**, 7 (48), 26977-88.
10. Chae, I. S.; Luo, T.; Moon, G. H.; Ogieglo, W.; Kang, Y. S.; Wessling, M., Ultra-High Proton/Vanadium Selectivity for Hydrophobic Polymer Membranes with Intrinsic Nanopores for Redox Flow Battery. *Advanced Energy Materials* **2016**, 6 (16).
11. Ogieglo, W.; Pinnau, I.; Wessling, M., In-situ non-invasive imaging of liquid-immersed thin film composite membranes. *Journal of Membrane Science* **2018**, 546, 206-214.
12. Scharnagl, N.; Buschatz, H., Polyacrylonitrile (PAN) membranes for ultra- and microfiltration. *Desalination* **2001**, 139 (1), 191-198.
13. Castro-Munoz, R., Breakthroughs on tailoring pervaporation membranes for water desalination: A review. *Water Res* **2020**, 187, 116428.
14. Tang, C. Y.; Chong, T. H.; Fane, A. G., Colloidal interactions and fouling of NF and RO membranes: a review. *Adv Colloid Interface Sci* **2011**, 164 (1-2), 126-43.
15. Lee, K. P.; Arnot, T. C.; Mattia, D., A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—Development to date and future potential. *Journal of Membrane Science* **2011**, 370 (1-2), 1-22.
16. Ali, Z.; Wang, Y.; Ogieglo, W.; Pacheco, F.; Vovusha, H.; Han, Y.; Pinnau, I., Gas separation and water desalination performance of defect-free interfacially polymerized para-linked polyamide thin-film composite membranes. *Journal of Membrane Science* **2021**, 618.

17. Ali, Z.; Ghanem, B. S.; Wang, Y.; Pacheco, F.; Ogieglo, W.; Vovusha, H.; Genduso, G.; Schwingenschlogl, U.; Han, Y.; Pinnau, I., Finely Tuned Submicroporous Thin-Film Molecular Sieve Membranes for Highly Efficient Fluid Separations. *Adv Mater* **2020**, *32* (22), e2001132.
18. Pacheco, F.; Sougrat, R.; Reinhard, M.; Leckie, J. O.; Pinnau, I., 3D visualization of the internal nanostructure of polyamide thin films in RO membranes. *Journal of Membrane Science* **2016**, *501*, 33-44.
19. Ogieglo, W.; Idarraga-Mora, J. A.; Husson, S. M.; Pinnau, I., Direct ellipsometry for non-destructive characterization of interfacially-polymerized thin-film composite membranes. *Journal of Membrane Science* **2020**, *608*.
20. Budd, P. M.; Elabas, E. S.; Ghanem, B. S.; Makhseed, S.; McKeown, N. B.; Msayib, K. J.; Tattershall, C. E.; Wang, D., Solution-Processed, Organophilic Membrane Derived from a Polymer of Intrinsic Microporosity. *Advanced Materials* **2004**, *16* (5), 456-459.
21. Budd, P. M.; Ghanem, B. S.; Makhseed, S.; McKeown, N. B.; Msayib, K. J.; Tattershall, C. E., Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): robust, solution-processable, organic nanoporous materials. *Chemical Communications* **2004**, (2), 230-231.
22. McKeown, N. B.; Budd, P. M., Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): organic materials for membrane separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage. *Chemical Society Reviews* **2006**, *35* (8), 675-683.
23. Ma, C.; Urban, J. J., Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs) Gas Separation Membranes: A mini Review. *Proceedings of the Nature Research Society* **2018**, *2*.
24. Ramimoghadam, D.; Gray, E. M.; Webb, C. J., Review of polymers of intrinsic microporosity for hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41* (38), 16944-16965.
25. Murali, R. S.; Sankarshana, T.; Sridhar, S., Air Separation by Polymer-based Membrane Technology. *Sep Purif Rev* **2013**, *42* (2), 130-186.
26. Ogieglo, W.; Ghanem, B.; Ma, X.; Pinnau, I.; Wessling, M., How Much Do Ultrathin Polymers with Intrinsic Microporosity Swell in Liquids? *The journal of physical chemistry. B* **2016**, *120* (39), 10403-10410.
27. Ogieglo, W.; Rahimi, K.; Rauer, S. B.; Ghanem, B.; Ma, X.; Pinnau, I.; Wessling, M., How Do Organic Vapors Swell Ultrathin Films of Polymer of Intrinsic Microporosity PIM-1? *The journal of physical chemistry. B* **2017**, *121* (29), 7210-7220.
28. Ogieglo, W.; Ghanem, B.; Ma, X.; Wessling, M.; Pinnau, I., High-Pressure CO<sub>2</sub> Sorption in Polymers of Intrinsic Microporosity under Ultrathin Film Confinement. *ACS Appl Mater Interfaces* **2018**, *10* (13), 11369-11376.
29. Ogieglo, W.; Furchner, A.; Ghanem, B.; Ma, X.; Pinnau, I.; Wessling, M., Mixed-Penetrant Sorption in Ultrathin Films of Polymer of Intrinsic Microporosity PIM-1. *The journal of physical chemistry. B* **2017**, *121* (43), 10190-10197.
30. Ogieglo, W.; Genduso, G.; Rubner, J.; Hofmann-Préveraud de Vaumas, J.; Wessling, M.; Pinnau, I., CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Pure- and Mixed-Gas Dilution and Sorption in Thin (~500 nm) and Ultrathin (~50 nm) Polymers of Intrinsic Microporosity. *Macromolecules* **2020**, *53* (20), 8765-8774.
31. Galizia, M.; Chi, W. S.; Smith, Z. P.; Merkel, T. C.; Baker, R. W.; Freeman, B. D., 50th Anniversary Perspective: Polymers and Mixed Matrix Membranes for Gas and Vapor Separation: A Review and Prospective Opportunities. *Macromolecules* **2017**, *50* (20), 7809-7843.

32. Park, H. B.; Kamcev, J.; Robeson, L. M.; Elimelech, M.; Freeman, B. D., Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity. *Science* **2017**, *356* (6343).
33. Ogieglo, W.; Furchner, A.; Ma, X.; Hazazi, K.; Alhazmi, A. T.; Pinnau, I., Thin Composite Carbon Molecular Sieve Membranes from a Polymer of Intrinsic Microporosity Precursor. *ACS Appl Mater Interfaces* **2019**, *11* (20), 18770-18781.
34. Ogieglo, W.; Puspasari, T.; Ma, X.; Pinnau, I., Sub-100 nm carbon molecular sieve membranes from a polymer of intrinsic microporosity precursor: Physical aging and near-equilibrium gas separation properties. *Journal of Membrane Science* **2020**, *597*.
35. Ogieglo, W.; Puspasari, T.; Hota, M. K.; Wehbe, N.; Alshareef, H. N.; Pinnau, I., Nanohybrid thin-film composite carbon molecular sieve membranes. *Materials Today Nano* **2020**, *9*.
36. Ogieglo, W.; Puspasari, T.; Alabdulaaly, A.; Nga Nguyen, T. P.; Lai, Z.; Pinnau, I., Gas separation performance and physical aging of tubular thin-film composite carbon molecular sieve membranes based on a polyimide of intrinsic microporosity precursor. *Journal of Membrane Science* **2022**.