

Prof. dr hab. inż. Andrzej Świątkowski Warszawa,
Wojskowa Akademia Techniczna
w Warszawie

29.12.2020 r.

Recenzja

pracy doktorskiej mgr inż. Ewy Piróg pt. „Preparatyka i badania sorbentów na bazie TiO₂ do wychwytu ditlenku węgla”

Wśród czynników antropogenicznych odpowiedzialnych za obserwowane zmiany klimatu na Ziemi, do których zalicza się emisję gazów cieplarnianych, szczególne miejsce zajmuje ditlenek węgla. Wynika to z rosnącego zużycia paliw kopalnych: ropy naftowej, gazu ziemnego oraz węgla kamiennego i brunatnego zaspokajających potrzeby energetyczne współczesnych społeczeństw. Spalanie węgla kamiennego jest jednym z głównych źródeł emisji CO₂. Dla jej ograniczenia proponuje się optymalizację procesów spalania paliw kopalnych, rozszerzenie stosowania odnawialnych źródeł energii, a także jako jedną z technologii branych pod uwagę wychwytywanie i składowanie CO₂ w odpowiednich formacjach geologicznych lub dalszy jego przerób. Na uwagę zasługuje usuwanie CO₂ ze spalin i transport do miejsca składowania. Technologia „post combustion” wydaje się szczególnie korzystna w przypadku elektrowni węglowych czy gazowych już zmodernizowanych, w których ditlenek węgla można odseparować bezpośrednio ze spalin. Zaletą tej technologii jest możliwość usunięcia CO₂ zawartego w gazach spalinowych w odrębnej instalacji pracującej niezależnie od istniejących bloków energetycznych. Może to być realizowane z wykorzystaniem różnych metod, takich jak: absorpcyjne, membranowe, kriogeniczne czy coraz częściej stosowane metody adsorpcyjne. W metodzie adsorpcyjnej najważniejszym problemem jest adsorbent, który powinien spełnić szereg wymagań. W literaturze istnieje jak dotąd niewiele publikacji na temat adsorpcji ditlenku węgla z wykorzystaniem nanorurek na bazie ditlenku tytanu modyfikowanych różnymi aminami.

Mgr inż. Ewa Piróg podjęła się ambitnego zadania istotnego poszerzenia stanu wiedzy w tej dziedzinie. Wymagało to zrealizowania bardzo obszernego zakresu badań eksperymentalnych, których przedmiotem były adsorbenty na bazie ditlenku tytanu o różnym składzie fazowym oraz efekty ich modyfikacji różnymi aminami.

Zagadnienia stanowiące przedmiot pracy odznaczają się oryginalnością na tle aktualnego stanu wiedzy.

W liczącej 38 stron **Części literaturowej** poświęconej szczegółowemu przeglądowi literatury przedmiotu (aż 256 pozycji spośród 314 ogółem cytowanych w pracy) zawartych jest sześć rozdziałów w tym 1. Wprowadzenie. W kolejnych trzech krótkich rozdziałach (2-4) omówione są: metody i technologie wychwytywania ditlenku węgla ze spalin, charakterystyka adsorbentów wykorzystywanych w procesach separacji CO₂, absorpcja i adsorpcja z wykorzystaniem amin. Dalsze dwa obszerniejsze rozdziały związane są bezpośrednio z tytułem rozprawy. W pierwszym z nich (najobszerniejszym) omówione są metody otrzymywania adsorbentów na bazie TiO₂ do wychwytywania ditlenku węgla. Tematem drugiego (ostatniego) rozdziału są sorbenty na bazie TiO₂ modyfikowane aminami do wychwytu ditlenku węgla.

Omówione w Części literaturowej pracy zagadnienia, ich wybór i kolejność tworzą zwartą logiczną całość dobrze podbudowującą przeprowadzone w pracy badania oraz interpretację i dyskusję uzyskanych wyników. Cytowana literatura (w tym wiele pozycji z ostatnich lat) pozwoliła Autorce przedstawić aktualny stan wiedzy na temat zagadnień związanych z tematem pracy. Zostało stwierdzone, że w literaturze istnieje niewiele doniesień na temat badań adsorpcji ditlenku węgla z wykorzystaniem nanorurek na bazie TiO₂ modyfikowanych różnymi aminami.

Biorąc to za punkt wyjścia mgr inż. Ewa Piróg sformułowała cel pracy, którym było otrzymanie adsorbentów na bazie ditlenku tytanu o różnym składzie fazowym oraz poddanie ich modyfikacji aminami. Zakres pracy obejmował: preparatykę, modyfikację i charakteryzowanie otrzymanych adsorbentów oraz badanie ich przydatności do wychwytu CO₂, także z uwzględnieniem ich cyklicznej stabilności adsorpcji-desorpcji. Cel i zakres pracy zostały włączone do Części doświadczalnej jako jej pierwszy rozdział, choć mogłyby ją poprzedzać, jako odrębna część pracy.

Prawie trzykrotnie obszerniejsza od Części literaturowej, **Część doświadczalna** składa się z siedmiu rozdziałów, po których następują Wnioski, Spis rysunków, Spis tabel, Dorobek naukowy, Streszczenie i Literatura przedmiotu. W pierwszym rozdziale (rozd. 2) faktycznie rozpoczynającym Część doświadczalną przedstawiona jest charakterystyka stosowanych sorbentów z podziałem na amorficzny TiO₂, amorficzny TiO₂ modyfikowany NH₄OH i komercyjny P25. W następnym (rozd. 3) podane są stosowane odczynniki chemiczne

(aminy, inne odczynniki i stosowane gazy). Dalszy rozdział (rozd. 4) poświęcony jest metodyce otrzymywania kompozytów nanorurek tytanianowych na bazie TiO_2 oraz ich modyfikacji aminami. W kolejnym rozdziale (rozd. 5) omówione są zastosowane w pracy metody analityczne: termogravimetria, izotermy adsorpcji/desorpcji N_2 w temp. 77 K, spektroskopia w podczerwieni FTIR/DRS, XRD, SEM-EDS, TEM, analiza elementarna, analiza wolumetryczna (analiza Sievertsa), rentgenowska spektroskopia fotoelektronów XPS. Oprócz typów stosowanej aparatury podane są warunki pomiarowe. Dalej następuje najobszerniejszy (58 stron) rozdział 6. **Wyniki i dyskusja** stanowiący zasadniczą część pracy. Podzielony jest na cztery podrozdziały zgodnie z założeniami celu i zakresu pracy. Tematem pierwszego (6.1.) jest wszechstronna charakterystyka (z wykorzystaniem XRD, SEM, XPS, FTIR/DRS) modyfikowanego różnymi aminami (DEA, TEA, TEPA) amorficznego TiO_2 . Następnie omówione są tam wyniki badań sorpcji CO_2 na jego czterech preparatach (pojemność sorpcyjna w stosunku do CO_2 w konfrontacji z parametrami ich struktury porowatej oraz rodzajem i zawartością amin) oraz wieloetapowej cyklicznej adsorpcji-desorpcji CO_2 .

Tematem drugiego podrozdziału (6.2.) jest metodyka otrzymywania kompozytów nanorurek tytanianowych na bazie amorficznego TiO_2 i komercyjnego P25, jest to dobór kolejnych parametrów procesowych, temperatury procesu otrzymywania kompozytów tytanianowych (jako optymalną wyznaczono 140°C), wpływ związków alkalicznych na proces otrzymywania kompozytów nanorurek tytanianowych (porównanie zastosowania NaOH i KOH), wpływ neutralizacji pH (płukanie kwasem solnym) na proces tworzenia się kompozytów nanorurek tytanianowych (obserwowany wzrost S_{BET} jest większy dla formy z K niż z Na).

Dalszy podrozdział 6.3 poświęcony jest charakterystyce kompozytów tytanianowych na bazie wyjściowego TiO_2 oraz P25 modyfikowanych TEPA. Efekty tego działania badano z wykorzystaniem termogravimetrii, FTIR/DRS, analizy elementarnej, adsorpcji azotu (obserwowany był spadek S_{BET} i objętości porów). Dla otrzymanych sorbentów wyznaczono zdolność sorpcyjną względem CO_2 (przeanalizowano wpływ/rolę różnych czynników). Dla wybranego sorbentu o najwyższym wychwycie CO_2 przeprowadzono cykliczny test wydajności adsorpcji-desorpcji. Po drugim cyklu obserwowana była już dobra stabilność.

Ostatni najobszerniejszy (26 stron) podrozdział 6.4. Kompozyty tytanianowe otrzymane na bazie amorficznego TiO_2 modyfikowanego NH_4OH podzielony jest na sześć punktów. W pierwszych trzech przedstawiona jest ich preparatyka, modyfikacja otrzymanych

kompozytów różną zawartością TEPA i charakterystyka otrzymanych w ten sposób sorbentów (XRD, SEM, TEM, FTIR/DRS, termogravimetria TG/DTG, adsorpcja N₂, analiza elementarna).

Tematem dalszych trzech jest adsorpcja CO₂, jest to kolejno: wpływ temperatury na proces adsorpcji, wpływ zawartości TEPA w modyfikowanych kompozytach tytanianowych na adsorpcję (projektowanie i symulacja, modele izoterm Sipsa, Freundlicha, zmodyfikowany model Sipsa, suma fizysoadsorpcji i chemisorpcji), izosteryczne ciepło adsorpcji (dla materiału TiO₂/NRs-T_{27.4}). Ostatni numerowany rozdział ocenianej pracy doktorskiej to 7. Cykliczny test wydajności adsorpcji-desorpcji. Przeprowadzony został dla próbki TiO₂/NRs-T_{27.4} wykazującej najwyższą pojemność adsorpcyjną względem CO₂. W 12 kolejnych cyklach zbadana została cykliczna stabilność adsorpcji-desorpcji. Wytypowany adsorbent wykazywał się stabilnym wychwytem CO₂ w wielokrotnych cyklicznych operacjach. Postawiony w pracy cel został z powodzeniem zrealizowany.

Na podstawie przeprowadzonej interpretacji oraz analizy uzyskanych wyników Autorka sformułowała 8 szczegółowych wniosków końcowych.

Materiały uzyskane metodą hydrotermalną miały strukturę kompozytów nanorurek tytanianowych, które można łatwo otrzymywać z użyciem stężonego NaOH i KOH w temp. 140°C. Materiały wyjściowe składały się głównie z aglomeratów (widocznych na zdjęciach SEM). Analiza TEM wykazała, że nanorurki tytanianowe w próbce P25-NRsk są znacznie mniejsze niż dla P25-NRNa. Pojedyncze krystality ze względu na mały rozmiar (<10 nm) nie były widoczne.

Zawartość K w próbkach była znacznie wyższa w porównaniu z Na, co wskazuje iż śladowe ilości sodu występują głównie na powierzchni cząstki. Trudności w wymyciu potasu wodą destylowaną wskazują na jego silniejsze wiązanie w krystalitach.

Średnica nanorurek tytanianowych próbki TiO₂/NRs w wyniku modyfikacji TEPA ulegała zwiększeniu z 40-50 do 50-60 nm (przez pokrycie ich powierzchni przez aminę). Zdjęcia SEM pokazały dobry rozkład aminy przy zachowaniu dobrej porowatości i zachowanej morfologii nanorurek tytanianowych.

Powierzchnia właściwa ulegała zmianie po procesie hydrotermalnym (dla większości próbek wzrastała). Podobnie było w przypadku objętości mezoporów. próbka P25-NRsk osiągnęła aż 1,68 cm³/g.

Wyższa objętość mezoporów kompozytów nanorurek tytanianowych może ułatwić zdyspergowanie konglomeratów aminowych w porach, dając równomierne rozmieszczenie aminy w próbce. Modyfikacja TEPA spowodowała znaczny spadek S_{BET} i V_{me} . Obecność aminy przełożyła się na pojawienie się znacznych ilości węgla i azotu w próbkach.

Badania FTIR wykazały pojawienie się grup funkcyjnych w efekcie modyfikacji kompozytów aminami: pasma 2931 i 2831 cm^{-1} (od asymetrycznego C-H), 1589 cm^{-1} (drgania rozciągające N-H), pasma 1482 i 1320 cm^{-1} (drgania CH_2), wreszcie pasmo 1401 cm^{-1} , które pojawiło się na powierzchni $\text{TiO}_2/\text{NRs-T}_{27.4}$ po adsorpcji CO_2 (drgania szkieletowe NCOO wskazujące na tworzenie się karbaminianów).

Zbadana długoterminowa stabilność materiałów o najwyższym wychwycie CO_2 (6 lub 12 cykli pomiarowych) i przeprowadzona potem analiza potwierdziły ich stabilność w cyklach adsorpcyjno-desorpcyjnych (małe spadki pojemności), co wskazuje, że materiały TEPA- TiO_2 mogą być obiecującą alternatywą dla ciekłych amin.

Badania sorpcji CO_2 wykazały istotny wpływ na nią ilości TEPA użytych do modyfikacji kompozytów tytanianowych oraz warunków procesu. Wśród użytych do opisu izoterm adsorpcji modeli najlepsze dopasowanie stwierdzono dla Sipsa, Freundlicha i zmodyfikowanego równania Sipsa. W przypadku $\text{TiO}_2/\text{NRs-T}_{27.4}$ adsorpcja miała charakter fizyczny jak i chemiczny. Określono pojemności monowarstwy, współczynniki powinowactwa i czynnik heterogeniczności w zakresie temp. $25\text{-}100^\circ\text{C}$. Różnice w ciepłach fizysorpcji wynikały z heterogeniczności powierzchni. Na podstawie izosterycznego ciepła oraz niższej energii regeneracji w procesach cyklicznych stwierdzono, że $\text{TiO}_2/\text{NRs-T}_{27.4}$ jest sorbentem mogącym zminimalizować wpływ efektów podczas wahań ciśnienia.

Sformułowane przez Autorkę wnioski z przeprowadzonych badań istotnie wzbogacają i pogłębiają wiedzę na temat możliwości wykorzystania sorbentów na bazie TiO_2 modyfikowanych aminami do wychwytu ditlenku węgla.

Lektura pracy nasuwa kilka uwag. Na str. 58. Jest napisane ...o powiększeniu 5, 10 i 20 krotnym... zamiast ...5, 10 i 20 kx. Wiersz 9 od dołu – jest napisane ...poniżej 1 nm stanowią aglomeraty o wiele mniejszych kryształach... zamiast ...poniżej 1 μm stanowią aglomeraty o wiele mniejszych krystalitów.

Wiersz 4 od góry - jest napisane ...Rysunek 17... zamiast ... Rysunek 12...

W tab. 8 dla próbki P25 jest podane: anataz 75%, zawartość TiO_2 w fazie przypisywanej monokrystalicznej formie 25%, rutyl 0%, a w tab. 12 - anataz 75%, rutyl 25%, a TiO_2 w fazie przypisywanej monokrystalicznej formie 0%. Na str. 76 w 7 wierszu od dołu jest stwierdzenie ...dostępne dla cząsteczek N_2 podczas pomiaru Brunauer Emmett Teller (BET)... chyba chodziło o ... dostępne dla cząsteczek azotu podczas pomiaru izoterm jego adsorpcji... Tabela 4 (str. 65) powinna być umieszczona w tekście po rysunku 16 (str. 66), ponieważ rysunek przedstawia surowe wyniki doświadczalne z analizatora Quadrasorb (izoterm adsorpcji N_2), a tabela obliczone na ich podstawie parametry strukturalne. Tabele 4, 9, 11 i 13 mają niewłaściwe nagłówki: t.4. i t.9. Parametry strukturalne badanych materiałów metodą BET, t.11 i t.13. Parametry strukturalne badanych materiałów przed i po modyfikacji wyznaczone metodą BET. Faktycznie tylko powierzchnię właściwą S_{BET} obliczono z równania BET, a rozkład wielkości porów metodą BJH (str. 53).

Na str. 86 w ostatnim wierszu zamiast 273 powinno być $278 \text{ m}^2/\text{g}$.

Inną sprawą są powtórzenia tych samych pozycji w Literaturze przedmiotu (i w tekście) pod różnymi numerami: [65] i [75], [98] i [99], [194] i [196]. W tekście występuje też pewna liczba usterek literowych. Powyższe uwagi nie wpływają na całkowicie pozytywną ocenę całości pracy.

Ogólnie można stwierdzić, że recenzowana praca wnosi wiele elementów nowości naukowej, zarówno w swojej części badawczej jak i interpretacyjnej. Wybór i sposób omówienia przez Autorkę tematów zawartych w części teoretycznej pracy wskazuje natomiast na bardzo dobrą znajomość literatury przedmiotu. Z kolei część doświadczalna odznacza się trafnym z punktu widzenia celów pracy wyborem zastosowanych metod badawczych i bardzo dużą liczbą wykonanych pomiarów. Interpretacja i analiza uzyskanych wyników przynosi wiele nowych i wartościowych informacji. Rozprawa została napisana poprawnie. Należy podkreślić szatę graficzną: bardzo starannie wykonane rysunki i tabele.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia całkowicie wszelkie ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Autorka jasno określiła zagadnienia naukowe, które stanowiły cel pracy, a otrzymane w niej wyniki i ich interpretacja znacznie poszerzają dotychczasowy stan wiedzy na temat preparatyki, badania właściwości i zastosowania modyfikowanych sorbentów na bazie TiO_2 do wychwytu ditlenku węgla.

Zwracam się więc z wnioskiem o przyjęcie pracy oraz dopuszczenie mgr inż. Ewy Piróg do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Uważam, że ze względu na istotne elementy nowości naukowej, pomyślnie zrealizowany bardzo obszerny program badawczy, przejrzysty sposób opracowania dużej liczby uzyskanych wyników oraz ich znaczenie aplikacyjne praca zasługuje na wyróżnienie. Na podkreślenie zasługuje bogaty dorobek publikacyjny Autorki rozprawy, szczególnie cztery publikacje, w tym jedna o IF=3,615, a dwie o IF=3,201. Do istotnych osiągnięć mgr inż. Ewy Piróg należy także zaliczyć 2 udzielone patenty i 3 zgłoszenia patentowe, a także współautorstwo w 15 komunikatach i doniesieniach konferencyjnych (w tym 10 razy jako pierwszy autor). Jest to duży pod względem ilościowym i wartościowy pod względem merytorycznym dorobek.

Prof. dr hab. inż. Andrzej Świątkowski