



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

**Prof. dr hab. Monika Motak**  
DZIEKAN WYDZIAŁU ENERGETYKI I PALIW

Kraków, dn. 06.09.2024

## **Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Pauliny Jagódki**

### **pt.: Szkielety metalo-organiczne do katalitycznej konwersji CO<sub>2</sub>**

Podstawą formalną sporządzenia niniejszej recenzji jest pismo Pani Prof. dr hab. inż. Grażyny Gryglewicz, Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej. Recenzja została opracowana zgodnie z Ustawą z dn. 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023r., poz. 742 z późn. zm.) z uwzględnieniem, że praca realizowana jest w dziedzinie nauk inżynieryjno – technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Pauliny Jagódki powstała w Katedrze Chemii i Technologii Paliw Politechniki Wrocławskiej pod nadzorem Pani promotor dr hab. inż. Agaty Łamacz.

### **Wybór tematu**

Powstawanie niepożądanych produktów ubocznych w procesach produkcji energii ze spalania paliw kopalnych jest jednym z najistotniejszych problemów, z którymi mierzy się współczesna nauka. Do produktów tych należy, między innymi, ditlenek węgla, emisja którego podlega rygorystycznym ograniczeniom szczególnie w kontekście polityki zeroemisyjnej UE. Powstawanie dużych ilości CO<sub>2</sub>, zarówno w konwencjonalnych procesach pozyskiwania energii, jak i kluczowych procesach technologicznych, takich jak produkcja cementu, metalurgia żelaza, przemysł chemiczny, czy rafineryjny jest poważnym wyzwaniem naukowym i technologicznym. Emisja CO<sub>2</sub> z polskich instalacji objętych europejskim systemem handlu emisjami (EU ETS), łącznie z

---

**Prof. dr hab. Monika Motak**  
Akademia Górniczo-Hutnicza | Wydział Energetyki i Paliw  
al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,  
tel. +48 12 617 20 66, fax. +48 12 617 45 47  
e-mail: Monika.Motak@agh.edu.pl

---

sektorem lotniczym, w 2023 r. wyniosła blisko 154 mln ton CO<sub>2</sub>. To jest ponad 20 % mniej niż rok wcześniej. Niestety, efekt ten, nie jest tylko wynikiem wprowadzania nowoczesnych technologii i urządzeń ale także zamykania niektórych produkcji ze względu na ich nieopłacalność. Najwięcej CO<sub>2</sub> w Polsce powstaje w energetyce zawodowej i transporcie, emisje w 2023 r. wyniosły 90 mln ton. A zatem redukcja emisji ditlenku węgla jest ważnym problemem współczesnej gospodarki. W Polsce jest to problem szczególnie istotny. Po pierwsze polska gospodarka, a zwłaszcza energetyka jest oparta na procesach spalania paliw kopalnych (węgla i gazu ziemnego), co generuje duże ilości antropogenicznego CO<sub>2</sub>. Z drugiej strony Polska jest członkiem Unii Europejskiej i jest zobowiązana do przestrzegania przyjętych dyrektyw, które wymuszają drastyczne ograniczenia emisji CO<sub>2</sub>.

Prowadzonych jest wiele badań dotyczących ograniczenia emisji powstającego ditlenku węgla do atmosfery. Należą do nich np. metody CCS związane z magazynowaniem wyseparowanego CO<sub>2</sub> w pokładach podziemnych: w nieprzydatnych już wyrobiskach węgla, na dnie oceanów czy w pokładach skał wapiennych. Metody te jednak są drogie i nie rozwiązują problemu emisji definitywnie. W szczególności jest to trudne w Polsce, gdyż najwięcej CO<sub>2</sub> powstaje na południu kraju a pokłady umożliwiające składowanie są na północy. Dlatego wydaje się, że pożądaną drogą do redukcji emisji ditlenku węgla jest jego zagospodarowanie. Umożliwia to przekształcenie uciążliwego CO<sub>2</sub> w wartościowy produkt handlowy. Procesami pozwalającymi na takie zagospodarowanie CO<sub>2</sub> są np. suchy reforming metanu (DRM), uwodornienie do metanu czy metanolu. Są to procesy złożone, wymagające opracowania metod otrzymywania nowoczesnych materiałów jako katalizatorów. Recenzowana dysertacja dotyczy preparatyki, charakterystyki i analizy aktywności katalitycznej modyfikowanych struktur metaloorganicznych dedykowanych procesom katalitycznym dla chemicznego zagospodarowania CO<sub>2</sub>.

Możliwość redukcji emisji ditlenku węgla przez potraktowanie go jako wartościowego surowca chemicznego wpisuje się w światowe badania nad zagospodarowaniem CO<sub>2</sub>.



---

Jak pokazano, wybór tematu pracy doktorskiej Pani mgr inż. Pauliny Jagódki jest w pełni uzasadniony i wpisuje się w trendy prowadzonych na świecie badań.

### **Ogólna charakterystyka rozprawy**

Dysertacja ma tradycyjny układ, typowy dla eksperymentalnych prac doktorskich. Napisana jest w języku polskim. Na pracę składa się: część teoretyczna, cel pracy, część eksperymentalna składająca się z trzech podrozdziałów: preparatyka katalizatorów, metody i techniki badawcze wykorzystane do określania właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów i testy aktywności katalitycznej w reakcjach cykloaddycji CO<sub>2</sub> do epoksydów i uwodornienia CO<sub>2</sub> do metanolu, kolejny obszerny rozdział to dyskusja wyników, a ostatni to wnioski i perspektywy, co daje łącznie 190 stron. W skład pracy wchodzi dodatkowo: zestawienie stosowanych skrótów, spisy 102 rysunków i 42 tabel, załączniki z zestawionymi wynikami (to kolejne 5 tabel). Bibliografia obejmuje 396 pozycji literaturowych. Ponadto wykaz 5 publikacji naukowych w tym 4 z bazy JCR, w których Doktorantka jest współautorką oraz 19 wystąpień konferencyjnych. Cała dysertacja liczy 240 stron. Rozdział pierwszy pracy zaczyna się rozważaniem dotyczącym emisji CO<sub>2</sub> i jego wpływu na zmiany klimatyczne, dalej omówiono metody wychwytu ditlenku węgla i jego wykorzystania w przemyśle lub chemicznego przetworzenia do wartościowych produktów. Dalej zamieszczono rozważania dotyczące budowy, właściwości fizykochemicznych i możliwości modyfikacji struktur metaloorganicznych. Rozdział drugi zawiera bardzo jasno sformułowane tezy i cele naukowe pracy wraz z krótkim opisem sposobu ich realizacji. W rozdziale trzecim Doktorantka opisuje preparatykę, metodykę badań i procedurę badawczą. W tym rozdziale szczegółowo opisano metody syntezy materiałów metaloorganicznych i sposoby ich modyfikacji. Tutaj także omówione są techniki badania właściwości fizykochemicznych oraz warunki prowadzenia procesów katalitycznych wraz ze schematami. Czwarty, najobszerniejszy (94 strony) rozdział pracy to dyskusja wyników, w którym przeprowadzono analizę fizykochemicznych badań próbek oraz szukano zależności między modyfikacjami a budową i właściwościami otrzymanych układów. Ostatni

---

piąty rozdział dysertacji stanowią syntetycznie przedstawione wnioski z całości realizowanej pracy oraz potencjalne możliwości rozszerzenia niektórych uzyskanych w toku realizacji doktoratu wyników.

### Ocena merytoryczna

Celem pracy Pani mgr inż. Pauliny Jagódki było **określenie właściwości katalitycznych wybranych modyfikowanych szkieletów metaloorganicznych w reakcji konwersji CO<sub>2</sub> do cyklicznych węglanów oraz metanolu**. Prace badawcze skupiały się na powiązaniu metody modyfikacji materiałów o trzech różnych topologiach na ich strukturę, teksturę, morfologię i stabilność termiczną i wpływ tych właściwości na możliwości ich zastosowania w procesach katalitycznych takich jak cykloaddycja CO<sub>2</sub> do epoksydów i uwodornienie ditlenku węgla do metanolu.

W toku realizacji przedstawionej do oceny pracy wykonano kilka etapów preparatyki struktur MOF o trzech różnych topologiach, tj. typu: HKUST-1, MIL-100 i PCN-222, o odpowiednio zdefiniowanej strukturze krystalograficznej i zadawalająco rozwiniętej powierzchni właściwej, a następnie modyfikowano je poprzez wprowadzenie drugiego metalu lub połączenie z materiałem grafenowym. W celu określenia ich struktury, tekstury i morfologii, wszystkie otrzymane układy poddano badaniom fizykochemicznym. Przeanalizowano następujące aspekty: dobór warunków preparatyki na uzyskanie odpowiedniego nośnika i katalizatora, wpływ dodatku grafenu lub drugiego metalu (ceru i/lub miedzi lub cynku) na strukturę, teksturę, morfologię i właściwości katalityczne badanych próbek.

Dobór metod fizykochemicznych zastosowanych w ocenianej dysertacji jest prawidłowy i pozwala na pełną analizę struktury, tekstury, morfologii i właściwości katalitycznych badanych materiałów. Użyte metody obejmują: rentgenowską spektroskopię fotoelektronów XPS, dyfrakcję promieni rentgenowskich XRD, spektroskopię adsorpcyjną w podczerwieni FTIR, skaningową mikroskopię elektronową SEM, transmisyjną mikroskopię elektronową TEM, analizę termogravimetryczną TGA, niskotemperaturową sorpcję azotu, termoprogramowaną



redukcję wodorem H<sub>2</sub>TPR, temperaturowo programowanej desorpcji NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>. Taki dobór metod pozwolił na wyciągnięcie szeregu interesujących wniosków dotyczących struktury, składu i właściwości powierzchniowych otrzymanych układów katalitycznych oraz na powiązanie metody preparatyki z właściwościami fizykochemicznymi badanych próbek. Przebadano także aktywność katalityczną układów w procesie uwodornienia CO<sub>2</sub> do metanolu oraz cykloaddycji CO<sub>2</sub> do epoksydów. Przedyskutowano także właściwości katalityczne układów w zależności od ich struktury, tekstury i sposobu modyfikacji. Testy katalityczne prowadzono do 25 godzin w przypadku uwodornienia CO<sub>2</sub> do metanolu, co daje także informację o stabilności pracy katalizatora i ewentualnej szybkości dezaktywacji powierzchni. Niektóre testy katalityczne prowadzono trzykrotnie, co też umożliwiło dyskusję stabilnej pracy materiałów.

Analiza właściwości fizykochemicznych badanych układów oraz powiązanie ich z metodą preparatyki były głównym celem recenzowanej dysertacji dlatego omówieniu ich Doktorantka poświęciła najwięcej czasu. Jako szczególnie interesujące zależności między preparatyką a budową i właściwościami Autorka wskazała:

- w przypadku układów na bazie HKUST-1 fakt opracowania metody syntezy jednorodnych kompozytów z wykorzystaniem zredukowanego tlenku grafenu z naniesioną miedzią oraz optymalizacja warunków syntezy cyklicznych węglanów z ich użyciem.
- dla układów MIL-100 ocena wpływu stężenia jonów cynku na właściwości fizykochemiczne i katalityczne.
- w przypadku PCN-222 określenie aktywności i stabilności układów w reakcji uwodornienia CO<sub>2</sub> do metanolu.
- Wprowadzenie niewielkiej ilości fazy cerowej do PCN-222(Zr) znacząco zwiększa wydajność tworzenia metanolu, co Autorka tłumaczy m.in. wynikiem oddziaływań Zr-Ce w uzyskanym materiale.
- wprowadzenie miedzi do materiałów Ce@PCN-222(Zr) oraz PCN-222(Zr/Ce) negatywnie wpływa na wydajność tworzenia metanolu. Co jest związane z utlenianiem fazy miedzi.

---

Na podkreślenie zasługuje fakt, że Doktorantka krytycznie analizuje wyniki badań. Zauważa, że w przypadku niektórych układów szybko następuje degradacja tekstury (PCN-222), ale znalazła inne sposoby modyfikacji, w wyniku których układy znacząco lepiej znoszą warunki reakcji.

Praca doktorska Pani Pauliny Jagódki jest dobrze zaplanowana i zrealizowana. Jest to praca wielowątkowa. Analiza tak obszernego materiału badawczego świadczy o dużej wiedzy i umiejętnościach, a także o dojrzałości naukowej Autorki.

Niestety Doktorantka nie uniknęła licznych błędów językowych i edytorskich. W niektórych zdaniach brakuje całego słowa, w innych pojawiają się liczne literówki. Nie umniejsza to wartości merytorycznych pracy. Na pochwałę zasługują bardzo ładnie opracowane rysunki i tabele.

Podczas lektury pracy nasunęła mi się refleksja, że technologia produkcji metanolu z ditlenku węgla najczęściej badana jest na katalizatorach niklowych oraz jedyna działająca na Islandii instalacja także pracuje na takim katalizatorze. Uprzejmie proszę o przedyskutowanie, jak katalizatory testowane w pracy w reakcji uwodornienia ditlenku węgla do metanolu plasują się w stosunku do najczęściej rozważanych niklowych osadzonych na nośniku.

### **Konkluzja recenzji**

Recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska Pani mgr inż. Pauliny Jagódki przedstawia oryginalne podejście do chemicznego zagospodarowania ditlenku węgla oraz pokazuje, że wykonane badania i ich analiza stanowią istotny wkład do opracowania nowych materiałów katalitycznych, pozwalających na konwersję CO<sub>2</sub> do użytecznych produktów, możliwych do dalszego wykorzystania w gospodarce. Takie podejście wpisuje się to w trendy, zarówno gospodarki obiegu zamkniętego, jak i dbałości o środowisko oraz poszanowania surowców naturalnych. Uzyskane w toku realizacji pracy wyniki wykazują, niezbędne w pracach naukowych nowości i dużą wartość poznawczą oraz wpisują się w nauki techniczne w dyscyplinę inżynieria chemiczna.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Pauliny Jagódki pt.: „Szkielety metaloorganiczne do katalitycznej konwersji CO<sub>2</sub>”

---

spełnia wymagania formalne w odniesieniu do prac doktorskich i odpowiada wymogom Ustawy dn. 20 lipca 2018r. Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (Dz. U. z 2023r., poz. 742 z późn. zm.) i stawiam wniosek do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę dużą wartość merytoryczną pracy, zaangażowanie Autorki w prace naukową Zespołu poprzez udział w realizacji projektów badawczych, wnoszę do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o rozważenie wyróżnienia pracy, o ile spełnia inne wymagania stawiane przez Radę.



Prof. dr hab. Monika Motak

