



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

**Dr hab. Monika Motak, prof. AGH**  
**DZIEKAN WYDZIAŁU ENERGETYKI I PALIW**

Kraków, dn. 22.08.2022

**Recenzja rozprawy doktorskiej**  
**Pani mgr inż. Michaliny Stawowy - Kuc**

**pt.:**

**Synteza, charakterystyka oraz właściwości katalityczne szkieletów**  
**metaloorganicznych zawierających kationy ceru**

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. 13 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r. poz. 882 i 1311) oraz Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 26 września 2016 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. poz.1586), oraz art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (Dz.U. z 30 sierpnia 2018 r. poz. 1669).

Recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr inż. Michaliny Stawowy - Kuc powstała w Katedrze Chemii i Technologii Paliw Politechniki Wrocławskiej pod nadzorem promotora Pana Prof. dr hab. inż. Janusza Trawczyńskiego. Promotorem pomocniczym w przewodzie była Pani dr inż. Agata Łamacz.

**Wybór tematu**

Powstawanie niepożądanych produktów ubocznych w procesach spalania paliw, jak również procesach przemysłowych, jest jednym z najistotniejszych problemów, z którymi mierzy się współczesna nauka. Producenci

---

**dr hab. Monika Motak, prof. AGH**  
**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

---

energii i ciepła oraz produktów przemysłowych zobligowani są do stosowania często drogich procedur, które pozwalają na zminimalizowanie ilości zanieczyszczeń i produktów ubocznych.

Jednym z najistotniejszych i najpilniejszych do rozwiązania problemów jest powstawanie dużych ilości CO<sub>2</sub>, zarówno w konwencjonalnych procesach pozyskiwania energii, jak i w kluczowych procesach technologicznych, takich jak produkcja cementu, metalurgia żelaza, przemysł chemiczny czy rafineryjny. Emisja CO<sub>2</sub> z polskich instalacji objętych Europejskim Systemem Handlu Emisjami (EU ETS), łącznie z sektorem lotniczym, w 2021 r. wyniosła blisko 192 mln ton CO<sub>2</sub> i była wyższa o 11,5 proc. w porównaniu do 2020 roku (wg KOBiZE). Największym emitentem CO<sub>2</sub> w Polsce jest energetyka zawodowa, której emisje w 2021 r. wyniosły 104,9 mln ton ditlenku węgla. Na drugim miejscu uplasowały się elektrociepłownie zawodowe z 23,6 mln ton CO<sub>2</sub>, a na trzecim sektor cementowy z 10,5 mln ton. A zatem redukcja emisji ditlenku węgla jest ważnym problemem współczesnej gospodarki. W Polsce jest to problem szczególnie istotny z dwóch powodów. 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>, i zgodnie z prowadzoną polityką, w najbliższych latach tak pozostanie. 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. 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 tych procesów.

---

Recenzowana dysertacja dotyczy preparatyki, charakterystyki i analizy aktywności katalitycznej modyfikowanych struktur metaloorganicznych dedykowanych procesom katalitycznym i sorpcyjnym dla chemicznego zagospodarowania CO<sub>2</sub>.

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

Jak pokazano, wybór tematu pracy doktorskiej Pani mgr inż. Michaliny Stawowy-Kuc 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 i zakres pracy, metodyka badań, wyniki i dyskusja oraz wnioski, co daje łącznie 174 strony. Bibliografia obejmuje 333 pozycje literaturowe. W skład pracy wchodzi dodatkowo: zestawienie stosowanych skrótów, spisy 101 rysunków, 35 tabel oraz 8 komunikatów i 5 publikacji, w których Doktorantka jest współautorką. Cała dysertacja liczy 221 stron. Rozdział pierwszy pracy poświęcony jest teoretycznym rozważaniom dotyczącym budowy, właściwości fizykochemicznych i możliwości modyfikacji struktur metaloorganicznych. W tym rozdziale omówiono także metody wychwytu ditlenku węgla z gazów odlotowych oraz wpływ CO<sub>2</sub> na środowisko. Przedstawiono także opis procesów adsorpcji CO<sub>2</sub>, katalityczne metody konwersji ditlenku węgla, takie jak synteza metanolu poprzez uwodornienie CO<sub>2</sub> i utlenianie CO. Rozdział drugi zawiera bardzo jasno sformułowane tezy i cele naukowe pracy wraz z krótkim opisem sposobu ich realizacji. W rozdziale trzecim Doktorantka opisuje metodykę badań i procedurę badawczą. W tym rozdziale szczegółowo opisano metody syntezy materiałów metaloorganicznych i sposoby ich modyfikacji cerem i miedzią. Tutaj także opisane są techniki badania właściwości fizykochemicznych oraz warunki prowadzenia procesów adsorpcyjnych i katalitycznych wraz ze schematami. Czwarty, najobszerniejszy (96 stron) rozdział pracy to wyniki i dyskusja, w którym przeprowadzono analizę fizykochemicznych badań próbek oraz szukano zależności

---

**dr hab. Monika Motak, prof. AGH**

**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

---

miedzy modyfikacjami a budową i właściwościami otrzymanych układów. Ostatni, piąty, rozdział dysertacji stanowią syntetycznie przedstawione wnioski z całości realizowanej pracy.

### **Ocena merytoryczna**

Celem pracy Pani mgr inż. Michaliny Stawowy-Kuc było **określenie efektu modyfikacji szkieletów metaloorganicznych o trzech różnych topologiach na ich strukturę, teksturę, morfologię i stabilność termiczną oraz badanie możliwości ich zastosowania w procesach katalitycznych takich jak uwodornienie ditlenku węgla do metanolu i utlenianie tlenu węgla.**

W toku realizacji pracy wykonano kilka etapów preparatyki:

1. wykonano szereg preparatów wyjściowych struktur metaloorganicznych i na podstawie badań fizykochemicznych dokonano optymalizacji preparatyki nośników, w celu otrzymania tych o najlepszych właściwościach, tj. odpowiednio rozwiniętej powierzchni, porowatości i strukturze krystalograficznej. Zastosowano syntezę solwotermalną, solwotermalną z mieszaniami i sonochemiczną,
2. wybrane struktury MOF, o trzech różnych topologiach, tj. typu: UiO-66, MOF-808 i HKUST-1 (o odpowiednio zdefiniowanej strukturze krystalograficznej i zadawalająco rozwiniętej powierzchni właściwej), zastosowano jako nośniki, na które wprowadzano materiał aktywny, tj. jony miedzi i/lub ceru metodami impregnacji suchej i mokrej. W ten sposób otrzymano materiały hybrydowe bimetaliczne. Dodatkowo, w przypadku struktur UiO-66 i MOF-808, poddano je modyfikacji polegającej na całkowitej substytucji jonów cyrkonu jonami ceru w klastrach metalicznych, w celu poprawy ich właściwości sorpcyjnych względem CO<sub>2</sub> i wprowadzeniu jonów miedzi w celu poprawy właściwości katalitycznych w reakcji uwodornienia CO<sub>2</sub> do metanolu.

Wszystkie otrzymane układy poddano badaniom fizykochemicznym, w tym również sorpcyjnym w celu określenia ich struktury, tekstury i morfologii. Przeanalizowano szczególnie trzy aspekty: (1) dobór warunków preparatyki na uzyskanie odpowiedniego nośnika i katalizatora, (2)

---

wpływ dodatku ceru i/lub miedzi na strukturę teksturę i właściwości sorpcyjne, (3) wykonano także analizę wyników pod kątem powiązania właściwości fizykochemicznych z właściwościami katalitycznymi badanych próbek.

Dobór metod fizykochemicznych zastosowanych w ocenianej dysertacji jest prawidłowy i pozwala na pełną analizę struktury, tekstury 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 oraz metody sorpcyjne pozwalające na określenie wielkości i rozkładu porów oraz ich dostępności dla cząsteczek reagentów: niskotemperaturową sorpcję azotu, sorpcję ditlenku węgla oraz sorpcję benzenu. Taki dobór metod pozwolił na wyciągnięcie szeregu interesujących wniosków dotyczących struktury, składu i właściwości powierzchniowych otrzymanych układów katalitycznych oraz powiązanie metody preparatyki z właściwościami fizykochemicznymi badanych próbek. Przebadano także aktywność układów w procesie uwodornienia CO<sub>2</sub> do metanolu oraz utlenienia CO i przedyskutowano właściwości katalityczne układów w zależności od ich struktury, tekstury i rodzaju materiału aktywnego. Testy katalityczne prowadzono do 25 godzin w przypadku uwodornienia, co dostarczyło informacji na temat stabilności pracy katalizatora i ewentualnej szybkości dezaktywacji powierzchni.

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 UiO-66(Zr) fakt opracowania metody preparatyki pozwalającej na wymianę bazowo występujących kationów cyrkonu na jony ceru. Możliwość zastąpienia cyrkonu w 100% bez degradacji struktury. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że w syntezie szkieletów metaloorganicznych po raz pierwszy zastosowano trietyloaminę (TEA) jako modulator. Pokazano, że wprowadzenie ceru do

---

struktury UiO-66 powoduje szereg zmian właściwości strukturalnych takich jak zwiększenie parametrów komórki elementarnej i wielkości kryształitów oraz powstawanie defektów strukturalnych. Jest też odpowiedzialne za wprowadzenie centrów kwasowych Brønsteda i Lewisa. Wpływa także na obniżenie stabilności termicznej układów. Wprowadzenie modulatora zasadowego TEA w syntezie układu zawierającego w strukturze tylko cer wpływa na właściwości teksturalne otrzymanego materiału. Wprowadzenie dodatkowo jonów miedzi jako materiału aktywnego nie wpływa na właściwości krystaliczne ale obniża powierzchnie właściwą oraz całkowitą objętość porów.

- W przypadku układów MOF-808, że nie jest możliwe całkowite zastąpienie w strukturze cyrkonu cerem. Ilość wprowadzonego ceru jest znacznie niższa od zakładanej i nie powoduje dużych różnic w stabilności termicznej zmniejsza się natomiast powierzchnia właściwa układów. Impregnacja jonami miedzi nieznacznie obniża stabilność termiczną i nie powoduje destrukcji struktury krystalicznej MOF-808 za to nie ma korelacji z powierzchnią właściwą, gdyż dla jednych próbek zmalała dla innych wzrosła, co Autorka przypisuje usuwaniu podczas impregnacji nieprzereagowanych cząsteczek linkera.
- Układy o topologii HKUST-1 zawierające w strukturze miedź poddawano impregnacji suchej i mokrej roztworami zawierającymi cer. W przypadku tych układów zaobserwowano zmniejszenie stabilności termicznej po modyfikacji. Dowiedziono także silnych oddziaływań między kationami miedzi a naniesioną fazą tlenków ceru na podstawie obserwacji wzrostu stężenia jonów  $\text{Cu}^+$  w wyniku transferu tlenu z jonów  $\text{Cu}^{2+}$  do  $\text{Ce}^{3+}$ .

Analiza wyników badań katalitycznych pozwoliła Autorce na sformułowanie ważnych wniosków dotyczących aktywności badanych układów:

- W przypadku reakcji utleniania CO najbardziej aktywny okazał się materiał zawierający cer i miedź  $\text{Ce@HKUST-1(D)}$ , o równomiernie zdyspergowanych  $\text{CeO}_x$  i dobrym kontakcie tlenków ceru z klastrami miedzi. Materiał ten miał dobrze rozwiniętą powierzchnię i wysoką stabilność termiczną, co sprzyjało aktywności katalitycznej. Brak

---

aktywności katalitycznej obserwowano dla układów UiO-66 natomiast próbki z wprowadzoną dodatkowo miedzią wykazywały bardzo niską aktywność w reakcji testowej. W grupie katalizatorów o topologii MOF-808 aktywność wykazała próbka z częściowo zastąpionym przez cer cyrkonem z wprowadzoną miedzią. W tym przypadku autorka powiązała dobrą aktywność próbki z obecności w układzie tlenków ceru. W przypadku tych próbek analiza badań XRD wykazały, że po reakcji zachowały swoją strukturę.

- W przypadku reakcji uwodornienia ditlenku węgla do testów wybrano tylko materiały o topologii UiO-66 (za wyjątkiem katalizatora Cu@UiO-66(Ce)), co było podyktowane badaniami stabilności termicznej i wytrzymałością mechaniczną. Testy wykonywano w temperaturze 200° C pod ciśnieniem 1,8 MPa. Szczególnie istotnym wnioskiem tej części badań było pokazanie, że charakter oddziaływań miedzi z cerem i/lub cyrkonem ma kluczowe znaczenie dla aktywności i selektywności w testowanej reakcji. Częściowa wymiana cyrkonu na cer wpływa korzystnie na selektywność do metanolu. Warunki reakcji powodują zmiany w strukturze testowanych materiałów.

Praca doktorska Pani Michaliny Stawowy-Kuc jest dobrze zaplanowana, zrealizowana i zredagowana. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że analiza tak obszernego materiału badawczego świadczy o dużej wiedzy i umiejętnościach Autorki i o dojrzałości naukowej, pozwalającej w przyszłości prowadzić samodzielnie prace naukowe.

#### **Uwagi krytyczne**

- W pracy pojawiają się drobne błędy językowe i edytorskie. Autorka używa zwrotów żargonowych, takich jak np. konwersja w kontekście stopnia konwersji.
- Nie do końca wydaje mi się celowe dyskutowanie właściwości teksturalnych względem CO<sub>2</sub> sorbowanego w temperaturze 25° C. Rozumiem określenie pojemności sorpcyjnej względem CO<sub>2</sub>, co może mieć przełożenie na reakcję uwodornienia do metanolu, ale określanie rozkładu porów w tej sytuacji nie

---

wydaje się potrzebne. Reakcja i tak jest prowadzona w znacząco różnych warunkach temperatury, ciśnienia i przy innym składzie gazu reakcyjnego.

- Na stronie 58 omawiana jest synteza metanolu. Błędnie reakcję uwodornienia CO<sub>2</sub> opisano jako endotermiczną. Brak też w opisie trzeciej z reakcji współzachodzących, tj.  $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$  o  $\Delta H = -90,9 \text{ kJ/mol}$ .

Mimo tych uwag o charakterze dyskusyjnym pracę oceniam wysoko.

### **Konkluzja recenzji**

Recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska Pani mgr inż. Michaliny Stawowy-Kuc, 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 wykazują dużą wartość poznawczą.

**Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Michaliny Stawowy- Kuc pt.: „Synteza, charakterystyka oraz właściwości katalityczne szkieletów metaloorganicznych zawierających kationy ceru” spełnia wymagania formalne w odniesieniu do prac doktorskich i odpowiada wymogom Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. z 2016 r. poz. 882 i 1311) oraz art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (Dz.U. z 30 sierpnia 2018 r. poz. 1669) i stawiam wniosek do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**



Dr hab. Monika Motak, prof. AGH