



**IChF**

Instytut Chemii Fizycznej PAN

dr hab. Anna Śrębowata, prof. IChF  
Instytut Chemii Fizycznej PAN  
ul. Kasprzaka 44/52  
01-224 Warszawa  
e-mail: asrebowata@ichf.edu.pl  
tel. +(48 22) 343 3320

Warszawa, 23 sierpnia 2022

**R E C E N Z J A**

rozprawy doktorskiej **mgr Angeliki Patrycji Kiderys** zatytułowanej:

**„Fluorki oraz tleno-fluorki magnezu i glinu – synteza, charakterystyka, zastosowanie”**

wykonanej na Zakładzie Technologii Chemicznej

Wydziału Chemii

Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

promotor pracy: **dr hab. Michał Zieliński, profesor UAM**

Chociaż zjawisko katalizy znane jest od 186 lat, to nadal stanowi niewyczerpalne źródło dla nowych prac badawczych związanych z poszukiwaniem skutecznych katalizatorów kolejnych procesów, lub wydajnych zamienników dla materiałów aktualnie stosowanych w procesach katalitycznych. Z uwagi na fakt, że przeważająca liczba przemysłowych procesów chemicznych jest katalizowana głównie z wykorzystaniem katalizatorów heterogenicznych, szczególne miejsce zajmują badania skoncentrowane na opracowaniu nowych, stabilnych materiałów, które mogą znaleźć zastosowanie jako nośniki fazy aktywnej lub katalizatory. Do tej grupy zaliczane są między innymi fluorki metali, które ze względu na większą wartość elektrojemności fluoru, w porównaniu z wartością elektrojemności dla tlenu, mogą stanowić alternatywę o lepszych właściwościach kwasowo-zasadowych w porównaniu do popularnie stosowanych tlenków metali.

W związku z powyższym, tematyka badawcza podjęta w rozprawie doktorskiej Pani

as



IChF

Instytut Chemii Fizycznej PAN

mgr Angeliki Patrycji Kiderys, a dotycząca opracowania nowych układów nośnikowych i katalitycznych opartych na fluorkach i tleno-fluorkach metali (glinu i magnezu), jako alternatywie dla tlenków metali, wpisuje się w główny nurt poszukiwań nowych, aktywnych, selektywnych i stabilnych układów katalitycznych dla reakcji uwodornienia.

Przedłożona do recenzji rozprawa, licząca 238 ponumerowanych stron, podzielona jest na 9 głównych rozdziałów, a te na podrozdziały o zróżnicowanej długości. Rozprawa opatrzona jest licznymi rysunkami i tabelami i zawiera wszystkie elementy właściwe dla rozprawy doktorskiej. Imponujący jest także spis odnośników literaturowych. Bibliografia liczy bowiem 249 pozycji literaturowych, opublikowanych w latach 1926 - 2021.

Pracę rozpoczyna alfabetyczny spis wszystkich akronimów stosowanych w rozprawie. Następnie zamieszczono spis treści. Rozdział pierwszy stanowi „Wstęp”, w którym Autorka zawarła przede wszystkim motywację dla podjętych zadań badawczych, a także uwypukliła informacje dotyczące najważniejszych osiągnięć w ramach realizowanych zadań badawczych. Rozdział drugi rozprawy „Część literaturowa” jest podzielony na 9 podrozdziałów o różnej długości, a te na kolejne podrozdziały. Pierwszy podrozdział to zbiór podstawowych informacji dotyczących koncepcji katalizy, jej podziałów na różne typy, stanowi on także podkreślenie znaczenia katalizy w procesach technologicznych. Podrozdziały 2.2. pt. ”Fluorki metali” i 2.3.pt.”Fluorki metali w katalizie” stanowią istne kompendium wiedzy na temat tytułowych materiałów i ich zastosowania jako wydajnych katalizatorów w reakcjach dysmutacji, izomeryzacji, hydrodehalogenowania, dehydrohalogenowania, hydrofluorowania i wymiany F/Cl w halogenopochodnych węglowodorów. Osobny podrozdział został poświęcony zastosowaniu fluorków metali jako katalizatorów i/lub nośników dla fazy aktywnej w syntezie chemikaliów wysokowartościowych. W kolejnym podrozdziale autorka dokonała szczegółowego, a zarazem krytycznego przeglądu znanych metod syntezy fluorków metali i ich układów mieszanych fluorkowo – tlenkowych. Podrozdział 2.5 dedykowany jest wnikliwej analizie  $AlF_3$  (jego struktury, właściwości, a także porównaniu właściwości fizykochemicznych i katalitycznych krystalicznych i amorficznych form fluorku glinu). Podobnie Autorka skonstruowała kolejny podrozdział (2.6), w którym zawarła informacje dotyczące  $MgF_2$ . Z kolei rozdział 2.7 zawiera informacje podsumowujące i porównujące

05





właściwości krystalicznych i amorficznych form  $AlF_3$  i  $MgF_2$ . Na kolejnych stronach pracy (podrozdział 2.8) Doktorantka zebrała dane literaturowe dotyczące właściwości układów podwójnych (fluorkowo-tlenkowych). Ostatni rozdział części literaturowej pracy (2.9) jest w całości poświęcony reakcji uwodornienia związków aromatycznych. Doktorantka zwraca w nim uwagę na dwa główne czynniki determinujące skuteczność katalizatora heterogenicznego: kwasowość nośnika oraz wielkość cząstek metalu osadzonego na powierzchni nośnika.

Motywacja do podjęcia prac badawczych oraz sam cel pracy (rozdział 3) są sformułowane niezwykle celnie i klarownie. W tym miejscu Pani mgr Angelika Patrycja Kiderys usystematyzowała swoje prace badawcze, dzieląc je na pięć głównych etapów. Ten krótki rozdział stanowi wprowadzenie do części pracy zawierającej opis metodyki prowadzonych badań (Rozdział 4), a następnie wyniki badań i ich dyskusję (Rozdział 5). W części metodycznej Doktorantka, z precyzją dziennika laboratoryjnego, opisała wszystkie etapy syntez materiałów nośnikowych i układów typu Metal/Nośnik, a następnie dokładnie opisała procedury pomiarów fizykochemicznych i katalitycznych, którym poddano zsyntezowane materiały. Niewątpliwie najcenniejszą część rozprawy stanowią wyniki badań i ich dyskusja. W sposób niezwykle systematyczny i drobiazgowy Autorka zanalizowała i zinterpretowała wyniki kompleksowych badań fizykochemicznych kolejno dla układów glinowych, układów magnezowych, katalizatorów irydowych i niklowych. Ostatni rozdział tej części pracy (5.5) zawiera wyniki i dyskusję badań katalitycznego uwodornienia toluenu, sprawdzając tym samym potencjał katalityczny samych nośników oraz katalizatorów irydowych i niklowych osadzonych na tych nośnikach. W pracy nie brakuje także elementów nowości naukowej, z których na szczególne podkreślenie zasługuje opracowanie nieznanej dotąd w literaturze nowatorskiej metody syntezy fluorku glinu oraz jego układów mieszanych  $AlF_3-Al_2O_3$ . Na zakończenie każdego z podrozdziałów znajduje się krótkie podsumowanie wyników w nim zawartych. Dodatkowo rozdział 6 stanowi podsumowanie i wnioski ze wszystkich przeprowadzonych prac. W końcowej części pracy Autorka zamieściła streszczenia rozprawy w języku polskim i angielskim (rozdział 7), a także dorobek naukowy w postaci wykazu publikacji ze współautorstwem Doktorantki, konferencji naukowych na których



prezentowane były wyniki prac oraz stypendia naukowe, których Pani Kiderys była beneficjentką i projekt badawczy, w ramach którego realizowana była praca doktorska. Rozprawę kończy spis literatury (rozdział 9).

Reasumując, na podkreślenie zasługują następujące cechy, charakteryzujące część pracy dotyczącą badań własnych, ich dyskusji oraz podsumowania i wniosków:

- dobór metod syntezy i charakterystyki fizykochemicznej powstałych materiałów są dobrze zaplanowane i przemyślane pod kątem osiągnięcia zamierzonych celów badawczych,
- dyskusja wyników jest dojrzała, dobrze osadzona w aktualnej literaturze źródłowej,
- przedstawione wnioski wyważone, dobrze udokumentowane i adekwatne do uzyskanych wyników.

Redakcja pracy jest staranna i nie wzbudza istotnych zastrzeżeń. Układ pracy jest przejrzysty – czyta się ją z przyjemnością. Jednak, jak w każdym dużym opracowaniu, tak i tu znaleźć można drobne błędy literowe i stylistyczne, a także pewne skróty myślowe, których odnotowanie jest obowiązkiem recenzenta, lecz w najmniejszym stopniu nie pomniejszają one wysokiej wartości rozprawy. I tak np. w nazwie związku o akronimie FDCA chyba zgubiła się literka „o” kwas 2,5-furandikarboksylowy.

Na str 33 pracy zawarte został sformułowanie „polepszyć środowiskową jakość produktów ubocznych” -co Autorka rozumie pod tym pojęciem?

Na str.41 dyskutując rysunek 2.6. nie do końca jest jasne co Autorka rozumie pisząc, że „Uwodnione fluorki bądź hydroksofluorki ulegają różnym etapom rozkładu, które często nachodzą na siebie”?

Str 57 Tabela 2.3 zatytułowana jest Aktywność katalityczna heterogenicznej reakcji wymiany Cl/F na przykładzie krystalograficznych faz fluorku glinu – jednakże nagłówki kolumn oznaczono jako: %CHF<sub>3</sub>(5) i %CFCl<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (6), które są produktami reakcji wymiany. Czy w związku z tym wartości liczbowe podane w kolumnach, to wartości selektywności do produktów? .

Na str 66 Rysunek 2.19. Uwodornianie o-CNB do o-CAN w fazie ciekłej na katalizatorach





IChF

Instytut Chemii Fizycznej PAN

metalowych osadzonych na nośniku w temperaturze 353 K. – metalowych powinno być zastąpione słowem metalicznych.

Na str 72 : Rysunek 2.22. Schemat układów podwójnych fluorkowo-tlenkowych magnezu i glinu, które tworzą się w wyniku metody współstrącania oraz metody zol-żel – wydaje się, że brakuje słowa „powstawania” lub „tworzenia” pomiędzy słowem schemat a układów.

Na str.95 Tabela 4.1. Symbole zsyntezowanych nośników poddane różnym temperaturom prażenia. - W tabeli pojawia się informacja, że układy nie tylko prażono, ale też suszono, jednakże w tym miejscu nie pojawia się informacja o procedurze suszenia.

Katalizatory typu Metal/Nośnik syntezowano metodą impregnacji nośników wodnymi roztworami soli odpowiednich metali. Jednakże w opisie syntezy (podrozdział 4.3) nie sprecyzowano, czy była to impregnacja mokra, czy sucha (zwana kapilarną). Opis zawierający zwroty „do odpowiedniej ilości roztworu dodano odpowiednią ilość nośnika” może sugerować, że zastosowano metodę kapilarną. Jednakże, jaki byłby cel zastosowana wyparki rotacyjnej w dalszym etapie syntezy?

Czy chromatograf był wyposażony w zawór pneumatyczny umożliwiający automatyczne dozowanie mieszaniny reakcyjnej do analizy?

Na stronie 117 napisano: „Symbol AlF stosowany jest do opisu układu pojedynczego, czyli fluorku glinu i wszystkich struktur z nim związanych, otrzymanych podczas różnych temperatur prażenia” – wydaje się zasadne użycie w tym kontekście zwrotu „w efekcie” lub „podczas prażenia w różnych temperaturach.

Analizę termogravimetryczną prowadzono także dla próbek traktowanych w bardzo wysokich temperaturach (700, 800 i 900°C). Jaki był cel tych badań? Czy spodziewano się zaobserwowania jakichkolwiek zmian, czy badania te miały jedynie charakter porównawczy, odniesienia?

Na str 138 pracy Autorka napisała: „Dla wszystkich prób zaobserwowano niewielkie egzotermiczne piki powyżej 800°C, które są związane z przejściem fazowym układów AlOF do nieznanymi struktur, które obserwowane są także w badaniach XRD”. Czy z naukowego punktu widzenia, w dalszej perspektywie, planowane jest dokonanie dalszej analizy tych nieznanymi struktur? Dodatkowo, dla próbki AlOF-300 krzywa derywatograficzna DTG



ICChF

Instytut Chemii Fizycznej PAN

posiada delikatne maksimum w zakresie temperatur 800-900°C, które nie jest widoczne dla innych układów. Czy Autorka domyśla się czym ono może być spowodowane?

Na str 157 autorka napisała:” Takie obserwacje zostały zauważone także w pracach [94,115], gdzie autorzy potwierdzili fakt, że wprowadzenie silnie elektroujemnych atomów fluorku do MgO powoduje zmniejszenie zasadowości układu, na rzecz wzrostu kwasowości Lewisa, za którą odpowiadają koordynacyjnie nienasycone jony  $Mg^{2+}$  – najprawdopodobniej zakradł się tu pewien lapsus i chodziło o atomy fluoru.

W tabeli 5.9 na str 162 porównanie parametrów struktury porowatej dla katalizatorów irydowych redukowanych w temperaturze 500°C i wyjściowych nośników prażonych w temperaturze 500°C wskazało na wzrost powierzchni właściwej, a także średniej objętości porów i średniego rozmiaru porów dla układu Ir/MO-500 i Ir/AlF-500, w stosunku do wyników uzyskanych dla nośników. Podobny trend zaobserwowano dla układów Ni/AlOF-500 i Ni/MO-500 (dane zawarte w tabeli 5.11). Czym może być spowodowany ten wzrost?

Dla układów Ir/AlOF-500 i Ir/MOF-500 odnotowano spadek aktywności w czasie w reakcji uwodornienia toluenu. Czy Autorka domyśla się co może być przyczyną dezaktywacji katalizatorów podczas testów stabilizacyjnych (rys. 5.38)?

W zdaniu na str 200: „Ponadto wraz ze wzrostem prażenia układów odnotowano spadek powierzchni właściwej.” wydaje się, że brakuje wyrazu „temperatury” przed „prażenia”.

Wymienione powyżej uwagi mają charakter porządkowy, a zapytania wynikają jedynie z ciekawości recenzenta i nie mają żadnego wpływu na ogólnie bardzo wysoką ocenę pracy.

Podsumowując, tematyka podjęta w pracy jest niezwykle ciekawa i ważna dla rozwoju katalizy heterogenicznej. Praca doktorska wnosi wiele nowych elementów do wiedzy o syntezie, charakterystyce fizykochemicznej oraz właściwościach katalitycznych układów opartych na fluorkach i tleno-fluorkach magnezu i glinu.

Optymalizacja metod syntezy i charakterystyka fizykochemiczna nowych materiałów jest procesem bardzo żmudnym, który wymagał od Doktorantki pokładów cierpliwości i uporu naukowego. Bez wątplenia, Autorka udowodniła, że ma predyspozycje dojrzałego naukowca.

Reasumując, stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa spełnia wszelkie wymagania stawiane pracom doktorskim określone w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 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 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). Dlatego wnoszę o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz wnioskuję o wyróżnienie pracy.

Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

Pani mgr Angelika Patrycja Kiderys przedstawiła bardzo dobrą rozprawę doktorską, zawierającą wyraźne elementy nowości naukowej. Wszystkie prace badawcze były bardzo dobrze zaplanowane i przemyślane. Interpretacja wyników i ich dyskusja jest na bardzo wysokim poziomie naukowym. Nie mam żadnych wątpliwości, że Doktorantka posiada umiejętności krytycznej analizy literatury, prowadzenia badań i interpretacji ich wyników. Efektem prac badawczych Pani mgr Angeliki Patrycji Kiderys jest wzbogacenie bazy literaturowej o nowe, dobrze zdefiniowane materiały, o potencjalnym zastosowaniu jako katalizatory np. w procesach katalizycznego uwodornienia o znaczeniu środowiskowym i w technologii chemicznej. Na szczególne podkreślenie zasługuje opracowanie unikatowej drogi syntezy układów glinowych, poprzez zastosowanie zasadowego amonowego węgla glinu jako prekursora Al. W ten sposób doktorantka opracowała jednoetapową metodę syntezy  $AlF_3$  oraz dwuskładnikowych układów  $AlF_3-Al_2O_3$  o kontrolowanej zawartości fluorku glinu w syntezowanych materiałach. Autorka wykazała także wyższą aktywność katalizatorów opartych na materiałach dwuskładnikowych, jako nośnikach, w porównaniu z układami opartymi na nośnikach jednoskładnikowych. O wysokim poziomie przedstawionych wyników, jak również dyskusji, świadczy bezspornie ich opublikowanie w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym o IF od 1,986 do 6,308, w tym 7 już opublikowanych oraz jednego w przygotowaniu do druku w czasopiśmie Journal of Fluorine Chemistry. W jednej pracy opublikowanej i w jednej przygotowywanej do druku, Doktorantka jest pierwszą autorką. Dodatkowo, wyniki uzyskane w ramach pracy doktorskiej, Doktorantka zaprezentowała w formie wystąpień ustnych i posterowych, zarówno podczas międzynarodowych, jak i krajowych konferencji. W czasie studiów doktoranckich, Pani mgr Angelika Patrycja Kiderys odbyła staż w National Tsing Hua University, Hsinchu na Tajwanie, zdobywając tym samym



**IChF**

Instytut Chemii Fizycznej PAN

doświadczenie w pracy badawczej w zagranicznym ośrodku naukowym. Na podkreślenie zasługuje również fakt, że w toku studiów doktoranckich Pani mgr Angelika Patrycja Kiderys była nagrodzona przez Rektora UAM stypendium dla najlepszych doktorantów (lata 2017-2018), a dodatkowo w latach 2017-2020 stypendium to było zwiększone z dotacji podmiotowej na dofinansowanie zadań projakościowych, co dodatkowo potwierdza wartość prowadzonych prac, również dla Władz Uczelni.

Dlatego też, biorąc pod uwagę wysoką wartość przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej, zakres wykonanych prac, dużą wnikliwość i rzetelność Doktorantki w prowadzeniu pracy naukowej, a także ogólny dorobek naukowy Doktorantki, zdobytą wiedzę i doświadczenie, wnioskuję o wyróżnienie pracy.

*Anna Sykora*