



dr hab. inż. Rafał J. Wróbel, prof. ZUT

Szczecin 30.08.2022

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny

w Szczecinie

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Ul Pułaskiego 10; 70-322 Szczecin

## RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr Angeliki Patrycji Kiderys

Wykonanej w Zakładzie Technologii Chemicznej,

Wydziału Chemii

Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu

Pod kierunkiem dr. hab. Michała Zielińskiego, prof. UAM

Przedstawiona do recenzji rozprawa pod tytułem „*Fluorki oraz tleno-fluorki magnezu i glinu – synteza, charakterystyka, zastosowanie*” liczy 238 stron, zawiera 83 rysunki i 22 tabele. Dysertacja obejmuje 249 pozycji literaturowych.

Doktorantka podjęła się istotnej tematyki badawczej tj. syntezy, charakterystyki oraz aktywności katalizatorów heterogenicznych opartych o nośniki fluorkowe oraz fluorkowo-tlenkowe zawierających glin lub magnez.

Katalizatory oparte o tlenki oraz fluorki glinu i magnezu znajdują zastosowanie w ważnych gałęziach przemysłu chemicznego. Najważniejszym ich zastosowaniem są reakcje utleniania etylobenzenu, reakcje alkilacji oraz acylacji (tzw. reakcje Friedela-Craftsa), czy też reakcja eliminacji chloru ze szkodliwych chlorofluorowęglowodorów. Katalizatory z nośnikami fluorkowymi wykorzystywane są również w syntezie witamin E oraz K1.

Fazą aktywną katalizatorów w badaniach podjętych przez Doktorantkę był iryd oraz nikiel. Reakcją modelową do badania aktywności katalizatorów była reakcja uwodorniania toluenu do metylcykloheksanu. Metal w takich katalizatorach pełni rolę miejsca adsorpcji wodoru, który dysocjuje, a następnie poprzez zjawisko *spill-over* dociera i reaguje z cząsteczką toluenu zaadsorbowaną na powierzchni nośnika fluorko-tlenkowego. Najwyższą aktywność zazwyczaj wykazują katalizatory zawierające metale z 9-11 grupy układu okresowego w szczególności z grupy platynowców. Ze względu na wysoką cenę platynowców poszukuje się



zamienników, które pomimo niższej aktywności w przeliczeniu na gram metalu będą konkurencyjne cenowo. Doktorantka podjęła się zbadania niklu jako tańszego zamiennika i porównała aktywność otrzymanych katalizatorów w stosunku do irydu. Z kolei wybór nośnika katalizatora jest także istotny ponieważ odpowiedni jego dobór umożliwi aktywację zaadsorbowanej cząsteczki związku organicznego, co skutkuje szybszą reakcją z wodorem dyfundującym powierzchniowo do granicy metal-nośnik. W literaturze przedmiotu jest wiele doniesień opisujących nośniki tlenkowe oraz fluorkowe. Niewiele jest natomiast doniesień opisujących nośniki mieszane tj. tlenkowo-fluorkowe. Doktorantka podjęła się syntezy właśnie takich nośników. Motywacja takich badań wynika z tezy, że poprzez wytworzenie nośników mieszanych uzyska się właściwości pośrednie między nośnikami tlenkowymi a fluorkowymi. Natomiast właściwości te przełożą się na większe aktywności katalityczne katalizatorów. Doktorantka w toku badań jednoznacznie udowodniła, że nośniki tlenkowo-fluorkowe wykazują pośrednią kwasowość centrów Lewisa, co sprzyja ich większej aktywności katalitycznej w reakcji uwodorniania toluenu.

Doktorantka przeanalizowała bardzo bogatą literaturę w liczbie 249 pozycji, w skład których wchodzi głównie anglojęzyczne artykuły naukowe. Są to w dominującej części nowe doniesienia naukowe z literatury przedmiotu. 29% prac zostało opublikowanych po roku 2010, 41% stanowią prace z lat 2001-2010, a 30% prac zostało opublikowane w ubiegłym wieku. W części literaturowej opisane zostały m.in. zastosowanie fluorków metali w katalizie; sposoby syntezy fluorków metali; właściwości fluorków glinu oraz magnezu oraz katalityczne reakcje uwodornienia związków monoaromatycznych. Na podstawie wiedzy zdobytej podczas studiowania literatury sformułowany został cel pracy tj. synteza katalizatorów, których nośnikami są tlenki, tleno-fluorki oraz fluorki glinu lub magnezu. Jako fazę metaliczną zastosowano iryd oraz nikiel. Katalizatory miały zostać poddane kompleksowej charakterystyce, a ich aktywność zbadana w modelowej reakcji uwodorniania toluenu do metylocykloheksanu.

Pozwolę sobie w tym miejscu na uwagę - Cel pracy jest sformułowany jako „*wykorzystanie glinowych i magnezowych układów fluorkowych ( $AlF_3$ ,  $MgF_2$ ) oraz fluorkowo-tlenkowych ( $AlF_3-Al_2O_3$ ,  $MgF_2-MgO$ ) jako nośników irydowej i niklowej fazy aktywnej w reakcji uwodornienia.*” Moim zdaniem lepiej byłoby doprecyzować, że celem pracy było wyznaczenie wpływu parametrów syntezy oraz parametrów fizykochemicznych otrzymanych układów katalitycznych na szybkość reakcji uwodornienia. Doktorantce w dalszej części dysertacji udaje





się wyznaczyć takie zależności i uważam, że jest to osiągnięcie o znacznie większej wadze niż tylko „zastosowanie” ww. nośników w reakcji uwodorniania.

Doktorantka w części metodycznej opisuje syntezę oraz charakterystykę otrzymanych katalizatorów. Na uznanie zasługuje dobór i bogactwo użytych metod. Skład fazowy został scharakteryzowany metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD), skład pierwiastkowy mikroanalizą rentgenowską (EDS), właściwości teksturalne metodą sorpcji azotu w temperaturze jego wrzenia (BET), morfologia za pomocą skaningowej oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej (SEM, TEM), stabilność termiczna metodami termogravimetrii (TG) oraz termoprogramowalnej redukcji wodorem (TPR-H<sub>2</sub>). Ilościowa oraz jakościowa analiza kwasowości miejsc sorpcyjnych została wykonana za pomocą termoprogramowalnej desorpcji amoniaku oraz dwutlenku węgla. Podobny cel miała analiza widm FT-IR zaadsorbowanej pirydyny. Wyniki z otrzymane za pomocą powyższych metod przedstawione są za pomocą bardzo starannie wykonanych i czytelnych rysunków. Analiza otrzymanych wyników jest logiczna, a wyciągnięte wnioski przekonujące. Za szczególnie wartościowe oceniam wyniki otrzymane metodą TPD-NH<sub>3</sub>. Wyniki otrzymane przez Doktorantkę jednoznacznie pokazują, jak zmienia się ilość oraz kwasowość miejsc adsorpcyjnych na powierzchni otrzymanych nośników. Nośniki, które miały kwasowość pośrednią między tlenkowymi oraz fluorkowymi wykazywały najwyższą aktywność katalityczną. Mając takie narzędzie analityczne możliwe jest dalsze zwiększanie aktywności katalitycznej poprzez precyzyjną regulację zawartości fluoru w nośnikach. W przypadku kontynuowania badań o tej tematyce w zespole Promotora proponuję rozważenie metody XPS, która jest czuła na tzw. otoczenie chemiczne. Możliwe jest zatem obserwowanie przesunięć sygnałów pochodzących od glinu lub magnezu w zależności od elektroujemności pierwiastków z bezpośredniego otoczenia. Przesunięcie to powinno silnie korelować z kwasowością miejsc adsorpcyjnych. Ponadto metoda XPS charakteryzuje atomy powierzchniowe, co jest kluczowe w badaniach katalizatorów heterogenicznych.

W części zatytułowanej „Wyniki Badań i Ich Dyskusja” Doktorantka szczegółowo dyskutuje parametry fizykochemiczne otrzymanych nośników oraz katalizatorów w kontekście ich znaczenia dla reakcji uwodorniania toluenu. Nośniki o szczególnie korzystnych parametrach posłużyły do syntezy katalizatorów poprzez wprowadzenie nanokrystalicznej fazy niklu lub irydu. Następnie katalizatory zostały poddane kluczowemu testowi tj. pomiarowi pozornej szybkości reakcji uwodorniania toluenu. Doktorantka poszukiwała kluczowych



parametrów wpływających na wysoką aktywność katalizatorów. Takimi parametrami okazały się wysoka zawartość miejsc adsorpcyjnych na nośnikach o pośredniej kwasowości oraz niski rozmiar krystalitów metalu. To właśnie nośniki mieszane tlenkowo-fluorkowe wykazywały największe aktywności katalityczne. Jeżeli chodzi o wpływ metalu to katalizatory niklowe wykazywały 10-krotnie niższą aktywność katalityczną w porównaniu do ich odpowiedników na bazie irydu. Biorąc pod uwagę zanedbywalną cenę niklu w porównaniu do irydu uważam, że jest to bardzo obiecujący wynik. Szybkość otrzymywania metylocykloheksanu może być zwiększana proporcjonalnie poprzez zastosowanie większej ilości taniego katalizatora niklowego.

Ostatnim eksperymentem przeprowadzonym przez Doktorantkę były testy starzeniowe najlepszych katalizatorów. W badaniach trwających 26 h stwierdzono, że aktywność katalityczna spada o około 20% i stabilizuje się na stałym poziomie. Pozwala to oczekiwać, że otrzymane katalizatory będą wykazywały się wysoką aktywnością w znacznie dłuższych okresach czasu, co jest kluczowe dla ich aplikacji w przemyśle.

Doktorantka osiągnęła wszystkie zakładane cele badawcze i uzyskała wyniki, które w mojej ocenie mogą mieć wysoki potencjał aplikacyjny w nowoczesnej syntezie organicznej.

#### **Uwagi edytorskie:**

Podczas lektury dysertacji doszukałem się nielicznych błędów edytorskich lub sformułowań, które uznałem za niepoprawne. Poniżej wymieniam uwagi w kolejności ich występowania.

Str. 43 – „*hydrokofluorków*” – powinno być „*hydroksyfluorków*”

Str. 38 – „*reakcje Friedla-Craftsa*” powinno być „*Friedela-Craftsa*”. Podobnie na stronach 39, 78, 207.

Str. 47 – „*...przemianie fazowej w sześcienną strukturę alfa ReO<sub>3</sub>*” – może lepiej „*w strukturę o regularnym układzie krystalograficznym typu ...*”

Str. 52 tlenek węgla (II) – poprawnie bez spacji wg. IUPAC

Str. 53 – „*Bardzo kwasowe centra osiągają przesunięcie w kierunku wyższych liczb falowych o częstotliwość 100 cm<sup>-1</sup>.*” - liczba falowa nie jest częstotliwością, którą wyraża się Hz.

Str. 53 – DFT – brak w spisie skrótów





Str. 54 – „Zaadsorbowany CO ulega przesunięciu w kierunku wyższych liczb falowych o częstotliwości 95 cm<sup>-1</sup> przy niskich współczynnikach pokrycia”. Lepiej „Sygnał od zaadsorbowanego CO ulega przesunięciu...”

Str. 89 – „z szkodliwych chlorofluorowęglowodorach” powinno być „z szkodliwych chlorofluorowęglowodorów”

Str. 95 – oznaczenia układów z magnezem „MOF-500”. Moim zdaniem lepiej byłoby podobnie jak to było w przypadku układów z glinem zastosować nazwę „MgOF”. Oznaczenie MOF mylnie może kojarzyć się z *Metal Organic Framework*.

Str. 97 „przez 4h” – poprawnie „przez 4 h”. Podobnie na stronie 155, 166 oraz 188.

Str. 104 – „badania promieniowania rentgenowskiego XRD” – moim zdaniem lepiej: „Charakterystyka nośników za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Obecny tytuł sugeruje, że było badane promieniowanie rentgenowskie. W rozdziale 5.1.2.1. Użyty jest tytuł „Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego”. Tytuł ten nie budzi zastrzeżeń.

Str. 104 „stosując promieniowanie CuK $\alpha$  o długości fali  $\lambda = 154 \text{ nm}$ ” – lepiej użyć oznaczenia CuK $\alpha$ . Długość fali tego promieniowania to 0,154 nm.

Str. 104 Zamiast „Skaningowa mikroskopia elektronowa z dyspersją energii promieniowania rentgenowskiego” moim zdaniem lepiej użyć „Skaningowa mikroskopia elektronowa z mikroanalizą rentgenowską lub z spektroskopią rentgenowska z dyspersją energii.”

Str. 107 zamiast „...próbki ewakuowano...” lepiej napisać „próbki odgazowywano”. Podobnie na stronie 149 „ewakuacji prób”.

Rysunek 5.1 – analiza XRD – można pokusić się o pomiar średniej wielkości krystalitów oraz monitorowanie procesu spiekania prekursorów.

Str. 121 w tabeli jest  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}$ . Powinno być  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Strona 133 - Rysunek 5.10 – brak opisu osi rzędnych np. zliczenia

Str. 135 – „wraz ze wzrostem temperatury prażenia układu AIOF zmienia się intensywność wiązań Al-O, Al-F i O-H... „ lepiej „zmienia się intensywność pasm odpowiadających wiązaniom”



Str. 138 – „*Kolejny endotermiczny efekt cieplny widoczny jest w zakresie temperatur 700-750C....*” Czy były mierzone efekty cieplne w analizie TG? Ubytek masy nie jest jednoznaczny z efektem cieplnym. W najprostszym przypadku mierzona jest temperatura próbki względem próbki odniesienia, która nie ulega żadnym przemianom. Na podstawie różnicy temperatur można rozróżnić efekty endotermiczne od egzotermicznych.

Str. 189 – „*Dla wszystkich katalizatorów niklowych zauważono spadek*” – powinno być: „*Dla wszystkich katalizatorów niklowych zauważono spadek*”

Str. 199 – „*Na podstawie badań rentgenograficznych zidentyfikowano poszczególne struktury związków..*” lepiej „*...zidentyfikowano poszczególne fazy krystalograficzne...*”

Str. 200 - „*Ponadto wraz ze wzrostem prażenia układów odnotowano spadek powierzchni właściwej*” – lepiej „*...wraz ze wzrostem temperatury prażenia układów odnotowano...*”

Str. 207 niepoprawny skrót dla chlorofluorowęglowodorów (CHCs). W wersji angielskiej (str. 209) występuje poprawny tj. CFCs.

Str. 181 - Krzywa wulkaniczna – może lepiej krzywa Gausa?

Wszystkie odnotowane powyżej błędy edytorskie wynikają z moich obowiązków recenzenta i nie umniejszają bardzo wysokiej oceny pracy.

#### **Pytania do Doktorantki:**

Str. 102 – prekursor do preparatyki katalizatorów „*kwasy heksachloroirydowy*”. Czy chlor może mieć negatywny wpływ na proces katalityczny uwodornienia? Jeżeli tak, to może warto w przyszłości używać innego prekursora np. azotanu czy też octanu?

Na stronie 162 Doktorantka przedstawiła w tabeli 5.9 Parametry struktury porowatej dla katalizatorów irydowych zredukowanych w temperaturze 500°C i wyjściowych nośników prażonych w temperaturze 500°C wyznaczone na podstawie badań sorpcyjnych.

W większości przypadków obserwowany jest spadek powierzchni właściwej, średniej objętości porów oraz średniego rozmiaru porów, co jest zrozumiałe. Przypadek katalizatora Ir/MO-500 wyróżnia się w tym zestawieniu. Proszę o możliwą interpretację i zaproponowanie przyczyny wzrostu wartości tych 3 parametrów.





Na zakończenie pragnę podkreślić, że najlepszą oceną wysokiej jakości badań jest opublikowanie ich w recenzowanych i uznanych czasopismach o obiegu międzynarodowym.

Na stronie 217 zamieszczono dorobek naukowy mgr Angeliki Patrycji Kiderys, który uważam za bardzo bogaty. Obejmuje on aż 7 publikacji z listy JCR (*Journal Citation Reports*) o sumarycznym współczynniku **IF = 27,607**. Prace były cytowane **42** razy (bez autocytowań) uzyskując współczynnik **Hirscha = 4** według indeksu Web of Science. Moim zdaniem jest to bardzo wysoki dorobek w stosunku do typowych wymagań stawianym pracom doktorskim.

Podsumowując uważam, że praca doktorska mgr Angeliki Patrycji Kiderys stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i potwierdza jej ogólną wiedzę teoretyczną i praktyczną oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Stanowi to podstawę do stwierdzenia, że powierzona mi do recenzji dysertacja spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w Art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z dnia 21.06.2016 r., poz. 882).

Dlatego wnioskuję o dopuszczenie mgr Angeliki Patrycji Kiderys do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Przedłożona mi do recenzji praca w znaczący sposób wzbogaca bazę wiedzy na temat heterogenicznych katalizatorów z nośnikami opartymi o fluorki glinu oraz magnezu. Mając na uwadze wysoki poziom dysertacji oraz ponadprzeciętne osiągnięcia naukowe doktorantki takie jak liczbę publikacji w renomowanych czasopismach, wskaźniki sciento-metryczne oraz staże naukowe wnioskuję o **wyróżnienie** pracy Pani mgr Angeliki Patrycji Kiderys „*Fluorki oraz tleno-fluorki magnezu i glinu – synteza, charakterystyka, zastosowanie*”.

Rafał J. Wróbel

Rafał J. Wróbel