WYDZIAŁ
CHEMII
Uniwersytet Łódzki

Łódź, dnia 26.08.2022 r.

dr hab. prof. UŁ Michał Cichomski
Katedra Technologii i Chemii Materiałów
Wydział Chemii UŁ

RECENZJA

pracy doktorskiej Pana mgra inż. Pawła Adamskiego
pt. **"Katalizatory kobaltowo-molibdenowe syntezy amoniaku"**

Praca została wykonana w Katedrze Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie pod kierunkiem Pana dr hab. Dariusza Moszyńskiego Prof. ZUT. Tematyka przedstawionej do recenzji dysertacji dotyczy interesującego zagadnienia jakim jest wytwarzanie katalizatorów syntezy amoniaku, których fazą aktywną są azotki kobaltu i molibdenu. Jak wiadomo amoniak ma wielkie znaczenie gospodarcze. Jest związkiem chemicznym używanym jako substrat przy produkcji nawozów sztucznych, oraz wielu związków chemicznych stosowanych w przemyśle. Jednym z głównych problemów przy jego otrzymywaniu jest efektywność energetyczna. Z tego też powodu trwają prace nad udoskonaleniem procesu jego katalitycznej syntezy.

Jedną z takich prac jest przedstawiona do recenzji dysertacja doktorska Pana mgra inż. Pawła Adamskiego, która bardzo dobrze wpisuje się w obszarze najnowszych trendów w inżynierii chemicznej. Dotyczy bowiem ona badań skoncentrowanych na ustaleniu wpływu warunków syntezy prekursora, składającego się z molibdenianów kobaltu, na jego skład, strukturę krystaliczną oraz

Katedra Technologii i Chemii Materiałów
Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego
ul. Pomorska 163, 90-236 Łódź, tel., fax (+48) (42) 635-58-32,
www.chemia.uni.lodz.pl/ktchm/

w konsekwencji na proces syntezy amoniaku w porównaniu z katalizatorami stosowanymi obecnie w przemyśle.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została napisana na 104 stronach maszynopisu formatu A4. Składa się z dwóch rozdziałów, licznej liczby podrozdziałów oraz z podsumowania i wniosków. Całość przedstawionej rozprawy doktorskiej dopełnia wykaz dorobku naukowego doktoranta, spis 38 rysunków, 7 tabel oraz literatury obejmujący 182 pozycje (w tym 7 własnych). Uzyskane wyniki zostały w sposób syntetyczny zrekapitulowane w kontekście celu pracy w części zatytułowanej „Dyskusja".

W oparciu o przeprowadzony przegląd literatury, dotyczący szczególnie katalitycznej syntezy amoniaku Autor rozprawy doktorskiej postawił hipotezy badawcze, które obejmowały trzy zasadnicze punkty:

- określenie wpływu struktury krystalograficznej prekursora zależy od parametrów strącenia, przede wszystkim od odczynu środowiska,
- reakcja amonolizy jest reakcją wieloetapową, w której tworzą się produkty przejściowe. Reakcja może zachodzić według kilku mechanizmów, zależnych od struktury krystalicznej prekursora,
- aktywność katalizatora zależy od jego składu fazowego.

Do realizacji założonych celów Doktorant zastosował metodę zaproponowaną przez Bema i współpracowników polegającą na strąceniu molibdenianów kobaltu, a następnie ich amonolizie w wysokiej temperaturze. Zastosował również szereg metod analitycznych takich jak:

-oznaczanie składu chemicznego metodą emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-OES, ang. inductively coupled plasma optical emission spectrometry),

- określanie składu fazowego oraz parametrów krystalograficznych (stałych sieciowych komórki elementarnej i rozmieszczenia atomów/jonów) metodą proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (XRPD, ang. X-ray powder diffraction) z wykorzystaniem metody pełnozakresowego udokładnienia profilu dyfrakcyjnego Rietvelda,

www.chemia.uni.lodz.pl

- badanie przebiegu zmian masy w procesie aktywacji prekursorów katalizatorów, które obserwowano za pomocą metody termograwimetrycznej TG (ang. thermogravimetry),
- oznaczanie aktywności katalitycznej w procesie syntezy amoniaku.

Dzięki zastosowaniu technik eksperymentalnych Doktorant określił wpływ odczynu prekursora na strukturę krystalograficzną otrzymanego produktu. W prekursorze strąconym w środowisku kwasowym (pH 5,5) zidentyfikował fazę krystalograficzną hydratu molibdenianu(VI) kobaltu(II) o wzorze sumarycznym $CoMoO_4 \cdot 0,9H_2O$ krystalizującą w grupie przestrzennej *P1 2/m 1*, o stałych sieciowych a=16,644 Å, b=7,2217 Å, c=4,0511 Å, α=90°, β=98,065°, γ=90°. W prekursorze otrzymanym w środowisku zasadowym (pH 7,5) stwierdził obecność fazy krystalograficznej akwa bismolibdenian(VI) wodorotlenku amonu i dikobaltu $NH_4Co_2OH(MoO_4)_2 \cdot H_2O$ o strukturze sklasyfikowanej jako Φ_y. Parametry komórki elementarnej wynoszą a=6,1 Å, b=6,1 Å c=21,8 Å α=90° β=90° γ=120°. Strukturę tej fazy prekursora została zgłoszona i przyjęta do bazy ICDD PDF4+(International Centre for Diffraction Dat) jako pierwsza na świecie tego typu. Doktorant zaproponował również prawidłowo mechanizm przebiegu procesu aktywacji obydwu prekursorów prowadzący do powstania azotków kobaltu i molibdenu. Na podstawie badań wykazał istnienie różnic aktywności między badanymi katalizatorami. Wyniki badań przedstawiają, że katalizator otrzymany w środowisku zasadowym był o około 8% bardziej aktywny w temperaturze 400°C, oraz o około 19% bardziej aktywny w temperaturze 500°C, w stosunku do katalizatora otrzymanego z prekursora strąconego z roztworu o odczynie kwasowym. Porównując katalizator otrzymany z prekursora strąconego z roztworu o odczynie zasadowym z przemysłowym katalizatorem odniesienia wyznaczono, że katalizator kobaltowo-molibdenowy jest o około 178% bardziej aktywny w temperaturze 400°C, oraz o około 38% w temperaturze 500°C. Różnica w aktywności tłumaczona jest obecnością faworyzowanych miejsc aktywnych pochodzących od faz krystalicznych odbiegających od azotku kobaltu i molibdenu o stechiometrii Co_3Mo_3 co jest słuszną argumentacją tego faktu. Przedstawione wyniki i ich analiza świadczą o dużych zdolnościach eksperymentatorskich Doktoranta i dowodzą kompetencji

Katedra Technologii i Chemii Materiałów
Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego
ul. Pomorska 163, 90-236 Łódź, tel., fax. (+48) (42) 635-58-32,
www.chemia.uni.lodz.pl/ktchm/

w planowaniu i interpretacji wyników badań.

Biorąc pod uwagę interdyscyplinarny charakter pracy daje to dodatkowy dowód dojrzałości naukowej Doktoranta. Autor w spójny i logiczny sposób opisał zaplanowane i zrealizowane eksperymenty, wyciągając z nich prawidłowe wnioski potwierdzające postawione hipotezy badawcze. Za najbardziej interesującą i wartościową część rozprawy uważam tę poświęconą właściwościom strukturalnym katalizatorów, a za największe osiągnięcie rozprawy uważam otrzymanie katalizatora kobaltowo-molibdenowego o bardzo wysokim poziomie aktywacji oraz jej nowatorski charakter oraz wysoki potencjał tak naukowy, jak i aplikacyjny.

Praca została przygotowana starannie, zarówno od strony edycyjnej, jak i graficznej. Autor nie ustrzegł się kilku błędów czy niedociągnięć o których wspominam jedynie z obowiązku recenzenta. Wymieniam kilka z nich: „roztwory o odczynie pośrednim", „odczyn lekko kwasowy lub zasadowy", „odporność na zatrucie wodorem".

Po analizie dysertacji nasuwają się też pytania. Jakimi względami kierowano się wyborem temperatury (400 i 500°C) w przypadku badania aktywności katalitycznej katalizatorów? Jak dalsze obniżenie temperatury przy tych badaniach wpływa na ich właściwości katalityczne? Proces amonolizy był prowadzony przez 380 min. Czym taki dobór był uwarunkowany. Czy po tym okresie nie zachodzi amonoliza? Czy stosowane były też inne techniki umożliwiające charakteryzujące powierzchnie katalizatorów pod względem porowatości czy chropowatości?

Muszę jednak podkreślić, że wymienione uwagi, w niczym nie umniejszają mojej merytorycznej bardzo wysokiej oceny pracy. Jak łatwo zauważyć, powyższe zastrzeżenia dotyczą z reguły drobnych niedociągnięć. W ocenie recenzenta Doktorant wykonał pracę doktorską na bardzo wysokim poziomie naukowym, z wykorzystaniem aktualnych metod i nowoczesnych technik badawczych.

Warto również zauważyć, że Pan mgr inż. Paweł Adamski jest współautorem 11 artykułów o łącznym współczynniku odziaływania (IF) wynoszącym 36,52 oraz 10 wystąpień konferencyjnych. Był kierownikiem dwóch projektów badawczych realizowanych w ramach programu „Diamentowy Grant" otrzymanego z Ministerstwa Edukacji i Nauki, oraz programu „Lider X", otrzymanego z Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, dzięki którym praca doktorska była finansowana.

Katedra Technologii i Chemii Materiałów
Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego
ul. Pomorska 163, 90-236 Łódź, tel., fax. (+48) (42) 635-58-32,
www.chemia.uni.lodz.pl/ktchm/

Ponadto doktorant został wyróżniony siedmioma nagrodami, wyróżnieniami oraz stypendiami o zasięgu krajowym i międzynarodowym.

Podsumowując, przedłożona do recenzji praca doktorska Pana mgra inż. Pawła Adamskiego w dziedzinie nauki inżynieryjno-technicznych, dyscyplinie inżynieria chemiczna, spełnia w mojej opinii wymogi 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), wnioskuję zatem do Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie z uwagi na bardzo wysoki, nowatorski i aplikacyjny poziom badań przedstawiony w dysertacji oraz dorobek naukowy Doktoranta wnioskuję o wyróżnienie pracy Pana mgra inż. Pawła Adamskiego pt." Katalizatory kobaltowo-molibdenowe syntezy amoniaku".

dr hab. Michał Cichomski prof UŁ

www.chemia.uni.lodz.pl

Katedra Technologii i Chemii Materiałów
Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego
ul. Pomorska 163, 90-236 Łódź, tel., fax. (+48) (42) 635-58-32,
www.chemia.uni.lodz.pl/ktchm/