



Warszawa, 08.08.2022 r.

Prof. dr hab. inż. Marcin Leonowicz

Wydział Inżynierii Materiałowej

Politechniki Warszawskiej

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Pawła Adamskiego

nt. „Katalizatory kobaltowo-molibdenowe syntezy amoniaku”

Recenzja została przygotowana na wniosek Dziekana Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, z dnia 29.06.2022 r., na podstawie uchwały Senatu z dnia 27.06.2022 r.

Synteza amoniaku została opanowana na początku XX wieku i stanowiła milowy krok w produkcji wielu wyrobów chemicznych, m.in. nawozów sztucznych i kwasu azotowego. Tak, jak to zwykle bywa, od tego momentu rozpoczęły się prace nad jej udoskonaleniem, a szczególnie zwiększeniem wydajności i obniżeniem energochłonności. Ten ostatni czynnik, szczególnie w ostatnich latach, staje się wyjątkowo istotny. Rozprawa doktorska mgr inż. Pawła Adamskiego, obejmująca badania nad charakteryzacją procesu wytwarzania nowej generacji katalizatorów kobaltowo-molibdenowych do produkcji amoniaku, jest więc wyjątkowo aktualna i wpisuje w się w nurt ważnych naukowo i technologicznie badań.

### Ocena rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska ma standardową formę i obejmuje przegląd stanu zagadnienia, sformułowanie celu pracy, opis metodyki badań, wyniki badań oraz ich dyskusję. W pierwszej części Doktorant omówił mechanizm i poszczególne etapy katalitycznej reakcji syntezy amoniaku. W dalszej kolejności przedstawił aktualnie stosowane przemysłowe katalizatory syntezy amoniaku, a wśród nich, głównie żelazowe i rutenowy. Autor omówił szczegółowo budowę i strukturę aktualnie stosowanych i badanych katalizatorów, wraz promotorami strukturalnymi i elektronowymi. Szczegółowo potraktowano katalizatory zawierające kobalt, przedstawiając wady i zalety różnych konfiguracji składu chemicznego i budowy fazowej. Doktorant wykazał, poprzez analizę literaturową, że azotki metali przejściowych mogą być aktywne w syntezie amoniaku. Przedstawił również przesłanki naukowe i doniesienia literaturowe wskazujące na to, iż katalizator kobaltowo-molibdenowy ma szansę zapewnić odpowiednio wysoką aktywność katalityczną. Istotną częścią przeglądu literatury jest omówienie aktualnej wiedzy na temat właściwości katalitycznych



azotków kobaltu i molibdenu. Ta część przeglądu stanu zagadnienia, oparta na 182 pozycjach literaturowych, jest bardzo wyczerpująca i szczegółowa, co świadczy o szerokiej wiedzy i wnikliwości Doktoranta w jej poznawaniu. Rozdział poświęcony katalizatorom kobaltowo-molibdenowym stanowi doskonałe źródło wiedzy na temat materiałów i mechanizmów katalizy amoniaku. Wynika z niego szereg istotnych wniosków, np., że szybkość reakcji syntezy amoniaku katalizowanej przez azotek kobaltu i molibdenu jest większa od uzyskiwanej dla standardowego katalizatora żelazowego, co stanowi przesłankę do bardziej wnikliwych badań tego parametru w funkcji temperatury i ciśnienia. Jednocześnie bardzo ważny jest dobór właściwych promotorów. Autor pracy omawia też liczne inne zastosowania azotków kobaltu i molibdenu. Jednocześnie Doktorant dowodzi, że autorzy publikacji często zbyt powierzchownie podchodzą do interpretacji uzyskanych wyników oraz zaniedbują niektóre, ważne czynniki, np. wpływ pH przy wytwarzaniu materiału. Zatem bardzo ważny, szczególnie w kwestii tematyki rozprawy, jest rozdział dotyczący otrzymywania azotków kobaltu i molibdenu. Omówiono tu znane metody jedno i dwuetapowe, wskazując na wady i zalety obu metod. Jest to ważna kwestia, gdyż metodyka wpływa na strukturę, a ta z kolei określa właściwości użytkowe materiału. Aktualną wiedzę nt. struktury prekursorów Co-Mo przedstawiono w kolejnej części rozprawy. Doktorant zebrał dostępne informacje w kwestii struktury katalizatorów kobaltowo-molibdenowych otrzymywanych w dwuetapowym procesie zawierającym etap strącania prekursora oraz etap amonolizy. Wiele miejsca poświęcono tu opisowi komórek elementarnych, rozlokowaniu w nich azotu oraz zmianom budowy fazowej w funkcji potencjału tlenowego.

Przegląd stanu zagadnienia, opracowany przez Doktoranta stanowi pasjonującą lekturę dla znawców tematyki. Wskazuje jednocześnie na braki i luki w dostępnej wiedzy, które Autor pracy postanowił wypełnić przez swoje badania. Doprowadziło to do sformułowania celu i tezy rozprawy. Celem tym było poznanie przemian strukturalnych zachodzących w procesie otrzymywania katalizatorów syntezy amoniaku, których fazą aktywną są nanokrystaliczne azotki kobaltu i molibdenu. Doktorant stawia hipotezę, że struktura prekursora katalizatora kobaltowo-molibdenowego oraz warunki procesu aktywacji wpływają na jego aktywność w procesie otrzymywania amoniaku. Autor formułuje także trzy tezy szczegółowe, w uproszczeniu stwierdzające, że: (i) struktura krystaliczna prekursora zależy od parametrów strącania, (ii) reakcja amonolizy jest reakcją wieloetapową, (iii) aktywność katalizatora zależy od jego składu fazowego.



W celu realizacji programu badawczego i osiągnięcia zakładanych celów Doktorant przyjął określoną metodykę preparatyki prekursorów i fazy aktywnej oraz 2 metody charakteryzacji materiału. W zakres metodyki wytwarzania materiału weszły: strącanie z wybranych, nasyconych, gorących roztworów o zróżnicowanych dwóch wartościach pH, odpowiednio 5,5 oraz 7,5, z następującym odsączaniem i suszeniem oraz aktywacja prekursora, najpierw w azocie, a potem w amoniaku, w temp. do 700 °C. Metodyka preparatyki oparta jest głównie na danych literaturowych i nie budzi zastrzeżeń. W zakres metod charakteryzacji materiału weszły: oznaczenie składu chemicznego metodami spektralnymi, analiza budowy fazowej, z użyciem dyfrakcji rentgenowskiej, badania zmian masy z zastosowaniem termogravimetrii i oznaczenie aktywności katalitycznej w procesie syntezy amoniaku. Dobrane metody są prawidłowe, jednak można je było uzupełnić o obserwacje mikroskopowe morfologii i mikrostruktury materiału.

Kolejny rozdział zawiera przedstawienie wyników badań i ich dyskusję. Doktorant rozpoczął opis krótkim akapitem dotyczącym badań składu chemicznego prekursorów, który jednak tych wyników nie zawiera. Za to niezwykle wyczerpujący i doskonale przedstawiony jest opis wyników badań metodą dyfrakcji rentgenowskiej. W rozwiązywaniu dyfraktogramów Doktorant posłużył się programem komputerowym, z zastosowaniem dopasowania metodą Reitvelda, odpowiednimi kartami wzorcowymi z bazy oraz wynikami badań innych naukowców. W tej części rozprawy, doktorant wykazał się dużą biegłością i umiejętnością rozwiązywania i interpretacji dyfraktogramów i znajomości krystalografii. Wyniki badań są dobrze udokumentowane i przez to wiarygodne. Doktorant przedstawił, dla materiałów wytworzonych w środowisku kwaśnym i zasadowym, pełny opis struktur obejmujący: identyfikację faz, wskaźnikowanie dyfraktogramów, opis grup przestrzennych, obliczonych z zastosowaniem obliczeń *ab initio* i określenie pozycji atomów w sieci. Ze względu na skomplikowaną budowę analiza tego typu faz nie jest zadaniem trywialnym. Bardzo cennym i oryginalnym osiągnięciem jest badanie przemian fazowych w temperaturze amolizy, co umożliwiło poznanie całej sekwencji przemian w pełnym ciągu procesowym, od materiału wyjściowego do finalnych struktur równowagowych. Na podkreślenie zasługuje wyczerpująca dyskusja i krytyczna analiza własnych wyników w kontekście do danych zawartych w literaturze przedmiotu. Z konfrontacji tej wyłania się fakt, że doniesienia literaturowe okazały się często uproszczone i niedokładne. Praca Autora rozprawy te luki skutecznie uzupełnia, czym przyczyniła m.in. się do aktualizacji i uzupełnienia baz.

Etap amonolizy poddał Doktorant także badaniom termogravimetrycznym, które razem z badaniami prowadzonymi w komorze dyfraktometru rentgenowskiego wniosły wiele informacji niezbędnych do zrozumienia procesu przemian fazowych. Autor zarejestrował pełny ciąg przemian zachodzących do temp. 700 °C, prowadzonych najpierw w środowisku neutralnym, a potem w amoniaku. Również w tych badaniach odniósł się krytycznie do doniesień literaturowych innych autorów. Doktorant prześledził kolejne reakcje prekursora z amoniakiem i zweryfikował dane literaturowe. Analizę przeprowadzono dla prekursora otrzymanego w odczynie kwaśnym i zasadowym. Uzyskane wykresy przebiegu temperatury i zmian masy w funkcji czasu są oryginalne i stanowią istotny wynik rozprawy. Badania są bardzo szczegółowe i świadczą o dużej dociekliwości Autora w poznawaniu zachodzących procesów. Stanowią one jednocześnie źródło wiarygodnych danych doświadczalnych. Doktorant wykazał, że w trakcie amonolizy zachodzą istotne zmiany w budowie fazowej oraz, że są one różne dla prekursorów otrzymywanych odpowiednio w środowisku kwaśnym i zasadowym. Końcowy skład materiału jest złożony, zawiera po 7 składników fazowych, a jego interpretacja nie jest zadaniem łatwym. Zmianom budowy fazowej towarzyszą zapewne zmiany wielkości kryształitów. Tym bardziej należy wysoko ocenić wyniki badań Doktoranta. Szczególnie cenne są sekwencje przemian fazowych, zachodzące w czasie 380 min., w procesie grzania materiału w obu środowiskach, przedstawione na rys. 27 i 38, które stanowią cenny wkład do badań na katalizatorami kobaltowo-molibdenowymi. Doktorant wykonał tu bardzo dużą pracę, która umożliwiła Mu sformułowanie reakcji zachodzących w trakcie procesu amonolizy. Wyniki te, wyznaczone na podstawie badań rentgenowskich i procesu badań amonolizy, cechują się dużą zgodnością, zarówno dla środowiska kwaśnego, jak i zasadowego, co świadczy o ich wiarygodności.

Ostatnim etapem badań, przeprowadzonych przez Doktoranta, były testy aktywności katalitycznej w procesie syntezy amoniaku. Przeprowadzono je dla obu wartości pH syntezy prekursora i w dwóch temperaturach 400 i 500 °C. Wyniki dla katalizatora kobaltowo-molibdenowego Doktorant porównał z otrzymanymi dla standardowego katalizatora żelazowo magnetytowego. Pomimo niewielkiej różnicy w wartościach pH Doktorant uzyskał zróżnicowane wartości aktywności katalitycznej. Wyższe wartości Autor pracy uzyskał dla materiału wytwarzanego w środowisku zasadowym niż kwaśnym. Jednocześnie w każdym przypadku aktywność dla materiałów wytworzonych ramach doktoratu była wyższa niż otrzymana dla materiału handlowego. Mając świadomość, że są to badania wstępne ich wynika można jednak uznać za znaczące osiągnięcie Doktoranta.

Podsumowując przedstawione wyniki eksperymentalne należy stwierdzić, że są one nowatorskie, w sposób znaczący uzupełniają i poszerzają dotychczasową, niekompletną wiedzę na temat przemian w trakcie wytwarzania katalizatorów kobaltowo-molibdenowych. Rozpatrywanie przemian w świetle odczynu środowiska przygotowania prekursora stanowi element nowości. Poziom badań i przedstawienia wyników wskazują na gruntowną znajomość przez Doktoranta prezentowanych zagadnień.

#### Zagadnienia wymagające dodatkowych wyjaśnień

1. Doktorant zaznacza, że otrzymuje w pracy nanokrystaliczne, proszkowe materiały katalityczne. Nie ma na to jednak żadnego dowodu. Właściwym byłoby wykazanie tego np. z zastosowaniem wysokorozdzielczej mikroskopii skaningowej. Wielkości kryształitów można też zmierzyć rentgenowsko. Brak jest komentarza jak wielkość cząstek/kryształitów wpływa na właściwości katalityczne. Być może aktywność katalizatora zależy od jego składu fazowego ale również i od mikrostruktury. Może rozrostem ziarna można wytłumaczyć niektóre zmiany w wyglądzie widm rentgenowskich? Doktorant pominął ten aspekt charakteryzacji materiału.
2. Na str. 57 Doktorant zauważa zwiększenie intensywności i zmniejszenie szerokości połówkowej pików, co przypisuje „zwiększeniu stopnia krystaliczności materiału”. Jak należy rozumieć to stwierdzenie? Podobne stwierdzenie na str. 58 przypisuje fakt zmniejszenia szerokości połówkowej pików fazy CoM004 zwiększeniu średniej wielkości kryształitów. Jaka jest ich wielkość?
3. Na rys. 27 i 38, na osi rzędnych podano udział procentowy poszczególnych faz w materiale. Dlatego wydaje się, że lepszym parametrem na osi byłby „udział faz” niż stężenie.

Praca jest bardzo dobrze napisana, poprawnym językiem i czyta się ją z dużą przyjemnością. Nie zawiera widocznych błędów językowych i pomyłek.

#### Drobne uwagi redakcyjne

- Struktura, faza, związek krystalograficzne (lepiej krystaliczne).
- W jęz. polskim po podpisach pod rysunkami, i po tytułach tablic, nie stawia się kropek.

Wyszczególnione przez mnie drobne niedociągnięcia nie zmieniają stopnia oceny pracy, który jest bardzo wysoki.



### Wniosek końcowy

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Pawła Adamskiego „Katalizatory kobaltowo-molibdenowe syntezy amoniaku” prezentuje kompletny ciąg badań katalizatorów kobaltowo-molibdenowych, poczynwszy od wytworzenia prekursorów, w dwóch środowiskach, poprzez analizę procesów amonolizy i zbadanie właściwości katalitycznych, co bardzo korzystnie wyróżnia ją wśród typowych rozpraw, skupiających się często na rozwiązaniu pojedynczego zagadnienia naukowego. Badania są bardzo szczegółowe i dobrze udokumentowane. Praca ma wysokie walory poznawcze, jak również aspekty aplikacyjne, wynikające z wysokich wartości aktywności katalitycznej, przewyższających otrzymywane dla standardowych katalizatorów żelazowych. Wymienione walory poświadczą także opublikowanie wyników w renomowanych czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Pawła Adamskiego nt. „Katalizatory kobaltowo-molibdenowe syntezy amoniaku” spełnia wymagania 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) i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Wysoki poziom naukowy rozprawy, wraz z walorami aplikacyjnymi, co zostało potwierdzone znaczącymi publikacjami, skłaniają mnie do wnioskowania o wyróżnienie pracy.

*Marcin Leonowicz*

Warszawa, 08.08.2022 r.

Prof. dr hab. inż. Marcin Leonowicz  
Wydział Inżynierii Materiałowej  
Politechniki Warszawskiej

Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Pawła Adamskiego nt.  
„Katalizatory kobaltowo-molibdenowe syntezy amoniaku”

### Uzasadnienie

Rozprawa doktorska mgr inż. Pawła Adamskiego „Katalizatory kobaltowomolibdenowe syntezy amoniaku” prezentuje kompletny ciąg badań katalizatorów kobaltowo-molibdenowych, poczynwszy od wytworzenia prekursorów, w dwóch środowiskach, poprzez analizę procesów amonolizy i zbadanie właściwości katalitycznych, co bardzo korzystnie wyróżnia ją wśród typowych rozpraw, skupiających się na rozwiązaniu pojedynczego zagadnienia naukowego. Badania są bardzo szczegółowe i dobrze udokumentowane. Praca ma wysokie walory poznawcze, jak również aspekty aplikacyjne, wynikające z wysokich wartości aktywności katalitycznej, przewyższających otrzymane dla standardowych katalizatorów żelazowych. .

Wymienione walory poświadczą także opublikowanie wyników w renomowanych czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej. Doktorant jest współautorem 11 publikacji z listy JCR, prace swoje prezentował na 10 konferencjach naukowych. Mgr inż. Paweł Adamski jest dojrzałym naukowcem i laureatem wielu prestiżowych nagród, stypendiów i projektów, w tym Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz Diamentowego grantu.

Przedstawione argumenty skłaniają mnie do wnioskowania o wyróżnienie pracy.

*Marcin Leonowicz*