

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Wojciech Czerwonko

Trójskładnikowe i czteroskładnikowe azotki molibdenu

z żelazem, kobaltem i niklem

Ternary and quaternary molybdenum nitrides with iron, cobalt and nickel

Rozprawa doktorska

Promotor

Dr hab. inż. Dariusz Moszyński, prof. ZUT

Promotor pomocniczy

Dr inż. Paweł Adamski

Szczecin 2025

Praca naukowa finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu Preludium BIS-1 zatytułowanego "Trójskładnikowe i czteroskładnikowe azotki molibdenu z żelazem, kobaltem i niklem". Nr umowy UMO-2019/35/0/ST5/02500. Finansowanie stażu naukowego zorganizowano w porozumieniu z Narodową Agencją Wymiany Akademickiej NAWA. Nr umowy PPN/STA/2021/1/00001/U/00001.







.

Podziękowania

Na wstępie tej rozprawy chciałbym wyrazić moją głęboką wdzięczność wszystkim osobom, które w różnorodny sposób przyczyniły się do jej powstania i do mojego rozwoju naukowego na przestrzeni ostatnich lat. Proces pisania doktoratu to nie tylko indywidualna praca badawcza, ale również wielowymiarowe doświadczenie, w którym wsparcie innych osób odgrywa ogromną rolę.

Przede wszystkim pragnę podziękować mojemu Promotorowi, Dariuszowi Moszyńskiemu, za nieocenione wsparcie, cierpliwość oraz konstruktywną krytykę, która pozwalała mi stale doskonalić swoje pomysły i rozwijać się naukowo. Jego ogromna wiedza, otwartość umysłu oraz umiejętność zadawania trafnych pytań inspirowały mnie do głębszego poszukiwania odpowiedzi i nieustannego podnoszenia jakości mojej pracy badawczej. Współpraca z Panem była dla mnie zaszczytem i źródłem wielu cennych doświadczeń.

Dziękuję wszystkim Wykładowcom i Pracownikom Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej ZUT, którzy przez lata moich studiów doktoranckich służyli pomocą, dzielili się swoją wiedzą i doświadczeniem, oraz tworzyli atmosferę sprzyjającą nauce i rozwojowi intelektualnemu.

Dziękuję również wszystkim Koleżankom i Kolegom z zespołu badawczego oraz z lat studiów doktoranckich. Wasza obecność, rozmowy, wspólne dyskusje i wzajemna pomoc w chwilach zwątpienia były nieocenione.

Na koniec chciałbym podziękować wszystkim, którzy w jakikolwiek sposób przyczynili się do realizacji tej pracy, nawet jeśli nie zostali tu wymienieni z imienia i nazwiska. Każde wsparcie, dobre słowo i gest życzliwości były dla mnie ważne i dodawały mi sił w trakcie całego procesu.

Wojciech Czerwonko

Spis treści

Spis tre	eści 1
Streszc	zzenie pracy i słowa kluczowe
Abstra	ct4
Część I	literaturowa5
1.	Kataliza i katalizatory
2.	Katalityczne otrzymywanie amoniaku
2.1.	Mechanizm, kinetyka i termodynamika procesu9
3.	Katalizatory syntezy amoniaku11
3.1.	Katalizatory żelazowe i rutenowe11
3.2.	Katalizatory kobaltowe i niklowe
3.3.	Katalizatory zawierające związki molibdenu15
3.4.	Katalizatory zawierające azotki molibdenu z kobaltem, niklem lub żelazem. 16
3.5.	Prekursor katalizatorów19
3.6.	Otrzymywanie azotków molibdenu z niklem, kobaltem lub żelazem21
Cel pra	
Część	doświadczalna
4.	Metodyka otrzymywania prekursorów
5.	Metodyka otrzymywania katalizatorów31
5.1.	Metoda 1
5.2.	Metoda 2
6.	Zastosowane techniki analityczne
6.1.	Określenie składu chemicznego prekursorów
6.2.	Określenie składu fazowego prekursorów oraz analiza procesu ich redukcji 34
6.3.	Obrazowanie morfologii prekursorów i określenie ich składu chemicznego. 37
6.4.	Oznaczenie powierzchni właściwej metodą wolumetryczną
6.5.	Badanie aktywności katalitycznej w procesie syntezy amoniaku
Wyniki	i i dyskusja41
7.	Charakterystyka prekursorów niklowo-molibdenowych41
7.1.	Prekursor o symbolu Ni4523
7.2.	Prekursor o symbolu Ni5823
7.3.	Prekursory o symbolach Ni4823, Ni5123, Ni542348
7.4.	Prekursor o symbolu Ni6223
7.5.	Prekursor o symbolu Ni702356

8.	Charakterystyka prekursorów kobaltowo-molibdenowych	59
8.1.	Prekursory o symbolach Co5111, Co5112	60
8.2.	Prekursor o symbolu Co5811	63
8.3.	Prekursor o symbolu Co5411	66
8.4.	Prekursor o symbolu Co7011	69
8.5.	Prekursor o symbolu Co6523	72
8.6.	Prekursory o symbolach Co8011 i Co9011	75
9.	Charakterystyka prekursorów żelazowo – molibdenowych	79
10.	Charakterystyka prekursorów kobaltowo-niklowo-molibdenowych	81
11.	Analiza procesów redukcji prekursorów niklowych i kobaltowych	87
11.1	. Analiza procesów redukcji prekursorów niklowych i kobaltowych.	Metoda 1 87
11.2	2. Analiza procesów redukcji prekursorów niklowych i kobaltowych.	Metoda 2
		91
12.	Otrzymywanie aktywnych katalizatorów	91
12. 13.	Otrzymywanie aktywnych katalizatorów Testy aktywności katalitycznej w syntezie amoniaku	91 93 101
12. 13. 14.	Otrzymywanie aktywnych katalizatorów Testy aktywności katalitycznej w syntezie amoniaku Podsumowanie i dyskusja otrzymanych wyników	91 93 101 105
12. 13. 14. 14.1 mol	Otrzymywanie aktywnych katalizatorów Testy aktywności katalitycznej w syntezie amoniaku Podsumowanie i dyskusja otrzymanych wyników Preparatyka prekursorów niklowo-molibdenowych i ibdenowych	91 93 101 105 kobaltowo- 106
12. 13. 14. 14.1 mol 14.2	Otrzymywanie aktywnych katalizatorów Testy aktywności katalitycznej w syntezie amoniaku Podsumowanie i dyskusja otrzymanych wyników Preparatyka prekursorów niklowo-molibdenowych i ibdenowych Preparatyka aktywnej formy katalizatorów	91
12. 13. 14. 14.1 mol 14.2 14.3 kata	Otrzymywanie aktywnych katalizatorów Testy aktywności katalitycznej w syntezie amoniaku Podsumowanie i dyskusja otrzymanych wyników Preparatyka prekursorów niklowo-molibdenowych i ibdenowych Preparatyka aktywnej formy katalizatorów Preparatyka aktywnej formy katalizatorów Wpływ struktury krystalograficznej prekursorów i katalizatorów na ilityczną w procesie syntezy amoniaku	91
12. 13. 14. 14.1 mol 14.2 14.3 kata 15.	Otrzymywanie aktywnych katalizatorów Testy aktywności katalitycznej w syntezie amoniaku Podsumowanie i dyskusja otrzymanych wyników Preparatyka prekursorów niklowo-molibdenowych i ibdenowych Preparatyka aktywnej formy katalizatorów Preparatyka aktywnej formy katalizatorów Wpływ struktury krystalograficznej prekursorów i katalizatorów na ilityczną w procesie syntezy amoniaku Wnioski końcowe	91 93 101 105 kobaltowo- 106 115 a aktywność 117 119
12. 13. 14. 14.1 mol 14.2 14.3 kata 15. Autore	Otrzymywanie aktywnych katalizatorów Testy aktywności katalitycznej w syntezie amoniaku Podsumowanie i dyskusja otrzymanych wyników Podsumowanie i dyskusja otrzymanych wyników Preparatyka prekursorów niklowo-molibdenowych i ibdenowych Preparatyka aktywnej formy katalizatorów Preparatyka aktywnej formy katalizatorów Wpływ struktury krystalograficznej prekursorów i katalizatorów na ilityczną w procesie syntezy amoniaku Wnioski końcowe	
12. 13. 14. 14.1 mol 14.2 14.3 kata 15. Autore	Otrzymywanie aktywnych katalizatorów Testy aktywności katalitycznej w syntezie amoniaku Podsumowanie i dyskusja otrzymanych wyników Podsumowanie i dyskusja otrzymanych wyników Preparatyka prekursorów niklowo-molibdenowych i ibdenowych Preparatyka aktywnej formy katalizatorów Preparatyka aktywnej formy katalizatorów Wpływ struktury krystalograficznej prekursorów i katalizatorów na ilityczną w procesie syntezy amoniaku Wnioski końcowe eferat	
12. 13. 14. 14.1 mol 14.2 14.3 kata 15. Autore Wykaz Wykaz	Otrzymywanie aktywnych katalizatorów Testy aktywności katalitycznej w syntezie amoniaku Podsumowanie i dyskusja otrzymanych wyników Preparatyka prekursorów niklowo-molibdenowych i ibdenowych Preparatyka aktywnej formy katalizatorów Preparatyka aktywnej formy katalizatorów i katalizatorów na lityczną w procesie syntezy amoniaku Wnioski końcowe eferat z rysunków	

Streszczenie pracy i słowa kluczowe

Współczesne badania katalizatorów syntezy amoniaku koncentrują się na poszukiwaniu bardziej efektywnych i zrównoważonych rozwiązań dla przemysłowego procesu Habera-Boscha. Proces ten, mimo swojej przełomowości, cechuje się wysokim zużyciem energii, ze względu na ekstremalne warunki ciśnienia i temperatury, w których jest prowadzony. Opracowanie nowych materiałów katalitycznych może znacząco obniżyć wymagania energetyczne tej reakcji oraz ograniczyć emisję dwutlenku węgla. Zważywszy na globalne znaczenie amoniaku jako kluczowego prekursora nawozów sztucznych, udoskonalenie procesu jego syntezy ma istotne implikacje dla bezpieczeństwa żywnościowego i ochrony środowiska. Kierunki badań koncentrują się na modyfikacji istniejących układów katalizatorów oraz poszukiwaniu nowych materiałów o wyższej aktywności katalitycznej. Celem niniejszej pracy jest wytworzenie wybranych katalizatorów syntezy amoniaku oraz ocena ich potencjału.

Niniejsza dysertacja dotyczy otrzymywania katalizatorów procesu syntezy amoniaku, składających się z trójskładnikowych i czteroskładnikowych azotków molibdenu z żelazem, kobaltem i niklem, od wytwarzania tlenkowych prekursorów w procesie hydrotermalnego strącania osadów, przez procesy otrzymywania aktywnej formy azotków po badania aktywności katalitycznej tych materiałów.

W procesie syntezy tlenkowych prekursorów przygotowano serię związków zawierających dwa lub trzy różne pierwiastki metaliczne. Określono warunki prowadzenia tego procesu (temperatura, pH, stężenie substratów w roztworze) i ich wpływ na strukturę uzyskiwanych prekursorów.

Proces redukcji przeprowadzono dwoma metodami, z wstępną kalcynacją prekursorów i następującą po tym redukcją tlenków w amoniaku oraz metodą bez wstępnej kalcynacji. Aktywność niemal wszystkich otrzymanych katalizatorów przewyższała aktywność obecnie stosowanych katalizatorów przemysłowych, w niektórych przypadkach niemal trzykrotnie.

Słowa kluczowe: synteza amoniaku, katalizator, wytwarzanie prekursorów, trójskładnikowe azotki

Abstract

Contemporary research on ammonia synthesis catalysts focuses on finding more effective and sustainable solutions for the industrial Haber-Bosch process. This process, despite its groundbreaking nature, is characterized by high energy consumption due to the extreme pressure and temperature conditions in which it is carried out. The development of new catalytic materials can significantly reduce the energy requirements of this reaction and reduce carbon dioxide emissions. Considering the global importance of ammonia as a key precursor of fertilizers, improving its synthesis process has significant implications for food security and environmental protection. Research directions focus on modifying existing catalyst systems and searching for new materials with higher catalytic activity. The aim of this work is to prepare selected ammonia synthesis catalysts and assess their potential.

This dissertation concerns the preparation of catalysts for the synthesis of ammonia, consisting of ternary and quaternary molybdenum nitrides with iron, cobalt and nickel, from the preparation of oxide precursors in the process of hydrothermal precipitation, through the processes of obtaining the active form of nitrides to the study of the catalytic activity of these materials.

In the process of synthesis of oxide precursors, a series of compounds containing two or three different metallic elements were prepared. The conditions of conducting this process (temperature, pH, concentration of substrates in the solution) and their effect on the structure of the obtained precursors were determined.

The reduction process was carried out by two methods, with calcination of precursors and subsequent reduction of oxides in ammonia and without calcination. The activity of almost all obtained catalysts exceeded the activity of currently used industrial catalysts, in some cases almost three times.

Keywords: ammonia synthesis, catalyst, production of precursors, ternary nitrides

Część literaturowa

1. Kataliza i katalizatory

Termin *kataliza* został wprowadzony w 1835 roku przez szwedzkiego chemika Jönsa Jacoba Berzelius'a, który definiował ją jako "Zdolność wywierania działania na inne ciała, bardzo odmiennego od jego powinowactwa chemicznego. W wyniku tego działania, ciała ulegają rozkładowi i tworzą nowe kompozycje, w których skład nie wchodzi (katalizator)" [1]. Przez lata sposób definiowania tego terminu ulegał zmianie, ze względu na liczne dokonania w tej gałęzi nauk chemicznych. Zgodnie z obowiązującą definicją IUPAC [2]:

"Katalizatorem nazywać należy substancję, która zwiększa szybkość reakcji chemicznej nie zmieniając jej całkowitej energii swobodnej Gibbsa".

Brak wpływu na całkowitą energię swobodną Gibbsa reakcji oznacza, że rolą katalizatora jest skierowanie reakcji na alternatywną ścieżkę, gdzie energie aktywacji poszczególnych etapów będą bardziej korzystne energetycznie, a zgodnie z prawem Hessa, sumaryczna energia danej reakcji nie ulegnie zmianie. Dodatkowo, w przeciwieństwie do aktywatora, katalizator uczestniczący w reakcji chemicznej sam się nie zużywa i może być wykorzystany wielokrotnie.

Katalizatorem może być każda substancja, bez względu na jej stan skupienia. Z tego powodu katalizatory dzielą się na homogeniczne i heterogeniczne. Katalizatory homogeniczne to takie, które występują w tej samej fazie co reagenty, np. ciekły katalizator w reakcji powadzonej w środowisku wodnym. Katalizatory heterogeniczne są to katalizatory występujące w innej fazie niż reagenty, np. stały katalizator dla reakcji pomiędzy dwoma gazami.

Obecnie niemal 90% wszystkich produktów przemysłu chemicznego jest otrzymywana w procesach katalitycznych. Katalizatory pozwalają na zwiększenie produkcji w zakładach przemysłowych. Używane są przy produkcji chemikaliów, ropy naftowej, żywności, ale jednocześnie wykorzystywane są w oczyszczaniu wody czy powietrza z zanieczyszczeń [3]. Jednym z ważniejszych zastosowań katalizatorów jest otrzymywanie amoniaku, który stanowi jeden z podstawowych związków chemicznych stosowanych w przemyśle [4].

2. Katalityczne otrzymywanie amoniaku

Amoniak jest jednym z najważniejszych aplikacyjnie związków chemicznych. Stosowany jest do produkcji niemal wszystkich materiałów, w których składzie chemicznym znajduje się azot. Szczególnie znaczącym dla ludzi wykorzystaniem amoniaku jest rolnictwo, gdzie znajduje zastosowanie w produkcji nawozów sztucznych (około 70% całkowitego wykorzystania amoniaku) [5]. Estymuje się, że obecna produkcja amoniaku na poziomie 175 milinów ton rocznie ma zwiększać się o 3-5% rocznie ze względu na rosnące zapotrzebowanie na żywność [6]. Ponadto amoniak wykorzystuje się do wytwarzania polimerów, barwników oraz materiałów wybuchowych [7].

Już w 1785 roku Berthelot dowiódł eksperymentalnie, że amoniak jest cząsteczką zawierającą jeden atom azotu i trzy atomy wodoru, połączone ze sobą wiązaniami spolaryzowanymi [8]. Ponieważ otaczające nas powietrze zawiera w swoim składzie niemal 80% azotu, wydawać by się mogło, że produkcja amoniaku nie powinna nastręczać żadnych trudności. Jednak w XIX wieku, pomimo wielokrotnych prób, nie udało się otrzymać amoniaku w procesie bezpośredniej syntezy. Wynikało to głównie z braku zrozumienia termodynamiki procesu i pojęcia stanu równowagi chemicznej.

Azot zawarty w powietrzu występuje w postaci inertnej cząsteczki N₂ co powoduje, że wytwarzanie amoniaku na skalę przemysłową wymaga zastosowania dodatkowych technik, a wytwarzanie tak pożądanych nawozów sztucznych odbywało na początku XX wieku w procesach Frank–Caro i Birkeland–Eyede [9]. Jednak procesy te, wykorzystujące energię elektryczną jako siłę napędową reakcji, wymagały dużych nakładów finansowych przez co wzrastała presja znalezienia alternatywnego sposobu produkcji amoniaku, na który zapotrzebowanie było coraz większe. Największy sukces w tym obszarze zanotowano wraz z opracowaniem syntezy amoniaku metodą Habera–Boscha.

Otrzymywanie amoniaku w procesie Habera–Boscha, nazwano od nazwisk jego wynalazców Fritza Habera i Carla Boscha. Za swój wkład w rozwój tego procesu obaj zostali uhonorowani Nagrodą Nobla, odpowiednio, w 1918 i 1931 roku [9]. Innowacyjność procesu Habera–Boscha wynikała z wykorzystania ogólnodostępnego powietrza jako źródła azotu, w syntezie amoniaku w wysokociśnieniowym reaktorze przepływowym nad złożem stałego katalizatora. Technologia ta została odkupiona przez

niemiecką firmę BASF, będącą w tamtym czasie pracodawcą Carla Boscha i rozwinięta od skali laboratoryjnej do produkcji przemysłowej. Erisman dokonał estymacji wpływu procesu Habera–Boscha na populację ludzi na świecie na przestrzeni lat wraz z przedstawieniem jego wpływu na ułatwienie dostępu do żywności (Rysunek 1) [10]. Zauważyć można korelację między odsetkiem osób korzystających z żywności produkowanej ze wsparciem nawozów uzyskanych z amoniaku i wzrostem populacji ludzkości.



Rysunek 1 Wpływ populacyjny na zastosowanie amoniaku w różnych gałęziach przemysłu [10].

Pomimo dążeń do uzyskania stabilnej zielonej syntezy amoniaku, do tej pory proces Habera–Boscha stanowi ponad 96% całkowitej produkcji amoniaku na świecie, a ponad 50% światowej produkcji żywności jest od tego procesu ściśle uzależniona [11]. Jest to spowodowane ciągłym brakiem alternatywy dla tego procesu i stagnacją obecnie rozwijanych metod syntezy amoniaku, czego powodem jest duża trudność przeskalowania procesu od skali laboratoryjnej do przemysłowej, i ciągle niedościgniony aspekt opłacalności finansowej procesu produkcyjnego. Z tego powodu można zaobserwować ciągłe zainteresowanie tematyką rozwoju katalizy heterogenicznej w procesie syntezy amoniaku i nieustannie trwające badania dążące do wytwarzania nowych i bardziej wydajnych katalizatorów tej syntezy. W Tabeli 1 przedstawione zostały obecne trendy w produkcji amoniaku na skalę przemysłową [12].

Parametr	Proces Habera Boscha	Proces elektrochem. (wysokotemp.)	Proces elektrochem. (niskotemp.)	Proces fotokat.	Proces plazmowy
Źródło N2	N ₂	N2	N2	N_2	N_2
Źródło H ₂	H ₂	H_2 / H_2O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ (plazma)
Ciśnienie (MPa)	15 - 25	Otoczenia	Otoczenia	Otoczenia	Otoczenia
Temperatura (°C)	400 - 450	400 - 700	Otoczenia	Otoczenia	25 – 200
Wydajność reakcji	15 %	78 %	Niska (<100 μg / cm ² ·h)	Nie oznaczono	85%
Wydajność energetyczna	62 – 65 %	88 %	14 %	Nie oznaczono	90 %
Produkty uboczne	CO ₂	Brak	Brak	Brak	Brak
Aktywacja cząsteczki azotu N2	Dysocjacyjna	Asocjacyjna	Asocjacyjna	Asocjacyjna	Dysocjacyjna
Etap limitujący	Dysocjacja cząsteczki N2 do atomów N	Asocjacja cząsteczki N2 do jonów N2H+	Asocjacja cząsteczki N2 do jonów N2H+	Asocjacja cząsteczki N2 do jonów N2H+	Dysocjacja cząsteczki N2 do atomów N
Wkład energetyczny	Ciepło	Energia elektryczna	Energia elektryczna	Światło	Energia elektryczna
Stopień wdrożenia	Wdrożone w przemyśle	Etap badań laboratoryjnych	Etap badań laboratoryjnych	Etap badań laboratoryjnych	Etap badań laboratoryjnych

Tabela 1 Zestawienie różnych technologii przemysłowego otrzymywania amoniaku [12].

2.1. Mechanizm, kinetyka i termodynamika procesu

Proces katalitycznego otrzymywania amoniaku jest procesem typu katalizy heterogenicznej zachodzącym na powierzchni katalizatora w stałym stanie skupienia w strumieniu przepływającej mieszaniny azotu i wodoru. Z tego względu, kluczowe znaczenie dla wydajności tej reakcji będzie miała powierzchnia właściwa katalizatora i ilość dostępnych miejsc aktywnych przypadających na jednostkę jego powierzchni. Poszukiwania nowych katalizatorów skupiają się na zastosowaniu nanocząsteczek, czyli cząsteczek o wielości nie przekraczających 100 nm [13], gdyż zmniejszenie rozmiaru cząsteczki prowadzi bezpośrednio do zwiększenia powierzchni właściwej, co jest jedną z prostych dróg zwiększenia efektywności katalizatorów [14,15].

Proces Habera Boscha jest prowadzony w podwyższonej temperaturze 400–500°C i przy zwiększonym ciśnieniu 200–300 bar [12]. Równanie syntezy amoniaku można przedstawić sumarycznie jako:

$$N_2 + 3H_2 \stackrel{katalizator}{\longleftrightarrow} 2NH_3 \qquad \Delta H_{298K} = -46 \frac{kJ}{mol NH_3}$$

gdzie stała równowagi dla danej reakcji będzie opisana równaniem:

$$K_{eq} = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2} p_{H_2}^{3/2}}$$

Biorąc pod uwagę równanie reakcji syntezy amoniaku, można zauważyć ujemną wartość entalpii reakcji Δ H, oznaczającą, że reakcja ta jest egzotermiczna, co może budzić pytanie, dlaczego w reakcji, w której ciepło jest generowane w trakcie jest przebiegu używa się wysokich temperatur. Celem jest osiągnięcie maksymalnej wydajności reakcji syntezy amoniaku, która w niższych temperaturach jest niewielka i nieopłacalna ekonomicznie [16]. Dodatkowo, zgodnie z tym równaniem, reakcja syntezy amoniaku jest reakcją równowagową, preferującą niskie wartości temperatury i wysokie wartości ciśnienia. Te wymagania są problematyczne ze względu na bardzo dużą ilość energii potrzebną do rozbicia cząsteczki azotu na azot atomowy. W stanie gazowym taka dysocjacja jest możliwa dopiero w temperaturach na poziomie 3000°C dla azotu i 1000°C dla wodoru [17]. Powoduje to, że użycie katalizatora jest niezbędnym elementem syntezy amoniaku w procesach przemysłowych. Mechanizm syntezy amoniaku opisany przez Ertla w 1980 roku zakłada pięć następczych etapów reakcji [18].

1.
$$H_2 \stackrel{kat}{\Leftrightarrow} 2H_{ads}$$

2.
$$N_2 \stackrel{kat}{\Leftrightarrow} N_{2,ads} \stackrel{kat}{\Leftrightarrow} 2N_{ads}$$

3.
$$H_{ads} + N_{ads} \stackrel{kat}{\Leftrightarrow} NH_{ads}$$

4.
$$NH_{ads} + H_{ads} \stackrel{kat}{\Leftrightarrow} NH_{2,ads}$$

5.
$$NH_{2,ads} + H_{ads} \stackrel{kat}{\Leftrightarrow} NH_{3,ads} \stackrel{kat}{\Leftrightarrow} NH_3$$

Czynnikiem ograniczającym w powyższych reakcjach jest dysocjatywna chemisorpcja cząsteczki azotu N₂ na powierzchni katalizatora [19,20].

Na podstawie znajomości mechanizmu reakcji syntezy amoniaku wykonano obliczenia mikrokinetyczne [21] pozwalające na przedstawienie aktywności wybranych metali oraz związków chemicznych w tym procesie. Powstała w ten sposób tzw. krzywa wulkaniczna (Rysunek 2) obrazuje potencjał danej rodziny związków chemicznych do efektywnej syntezy amoniaku [22].



Rysunek 2 Krzywa wulkaniczna aktywności związków w syntezie amoniaku [22]

Analiza tej zależności pozwala zauważyć, że najwyższe wartości TOF (*ang. turnover frequency*), czyli częstości cykli katalitycznych, otrzymać można dla związków zawierających w swoim składzie nikiel, molibden, kobalt, żelazo, ruten, osm oraz związki kobaltu z molibdenem. Z tego powodu badania aktywności katalitycznej tych związków chemicznych nieustannie przyciągają uwagę badaczy i są efektem istnienia szeroko rozwiniętej bazy badawczej [23-27]. W celu lepszego zrozumienia tematu należy więc dokładniej zapoznać się z najczęściej wykorzystywanymi, także na skalę przemysłową, katalizatorami syntezy amoniaku.

3. Katalizatory syntezy amoniaku

Na początku badań procesu syntezy amoniaku Haber zauważył, że katalizatory zawierające osm wykazywały bardzo dobrą wydajność. Następnie testował katalizatory typu uran/węglik uranu, jednak jego badania zostały zakończone w 1912 roku, ze względu na objęcie stanowiska dyrektora Instytutu Chemii Fizycznej i Elektrochemii. Bosch zlecił dalsze badania tych katalizatorów swojemu asystentowi Alwinowi Mittaschowi. Mittasch na początku intensywnie analizował zachowanie azotków metali, co nie doprowadziło do przełomu w badaniach, dało jednak podwaliny do dalszych badań i informacje o właściwościach katalitycznych niemal wszystkich metali z układu okresowego. Między rokiem 1909 a 1911 BASF przetestował ponad 2500 różnych katalizatorów syntezy amoniaku w ponad 6500 różnych testach. Testy były prowadzone do roku 1922, gdy zakończono je wykonując w sumie 20000 testów dla 5000 różnych układów katalitycznych. Sam Mittasch wysunął hipotezę, że "zwycięskim katalizatorem będzie taki, który składa się z wielu komponentów" [28]. To stwierdzenie jest niezwykle istotne, ponieważ obecnie badane układy katalityczne zazwyczaj wykorzystują materiały składające się z wielu komponentów.

3.1. Katalizatory żelazowe i rutenowe

Żelazo jest powszechnie dostępnym pierwiastkiem, którego zastosowanie jako katalizatora jest pożądane ze względu na niską cenę tego materiału. W czasie poszukiwań katalizatora procesu syntezy amoniaku prowadzonych w BASF pierwiastek ten został określony jako nieprzydatny. Wysiłki Mittascha pozwoliły jednak na odkrycie, że tlenek żelaza w połączeniu z niewielką ilością tlenku glinu i tlenku wapnia wykazują bardzo dobrą aktywność katalityczną. Przez niemal sto lat katalizatory oparte na domieszkowanych tlenkach żelaza stanowiły jedyny materiał wykorzystywany jako katalizator procesu syntezy amoniaku [29]. Obecnie katalizatory żelazowe mogą zostać przyporządkowane do trzech głównych grup, opierających się na strukturach najwcześniej wykorzystywanego, a jednak ciągle najpowszechniej używanego magnetytu (Fe₃O₄), a także hematytu (Fe₂O₃) oraz wustytu (Fe_{1-x}O) (Rysunek 3) [30-34].



Rysunek 3 Struktura krystaliczna wustytu, magnetytu i hematytu [30]

Magnetyt jest tlenkiem ferromagnetycznym składającym się z jonów żelaza Fe^{2+} i Fe^{3+} , o strukturze odwróconego spinelu, gdzie 7 kationów Fe^{3+} zajmuje pozycje tetraedryczne, a pozostałe kationy Fe^{2+} są w konfiguracji oktaedrycznej. Wykazano, że do otrzymania optymalnych właściwości katalitycznych stosunek liczby jonów Fe^{2+} do Fe^{3+} powinien wynosić 1:2 [35,36], a dodatkowe zastosowanie tlenku glinu (Al₂O₃) i potasu (K₂O) wspomaga efektywność katalizatora [37].

Zastosowanie promotorów, czyli związków chemicznych stanowiących niewielki udział w ogólnej masie katalizatora, ale znacząco zwiększających jego aktywność, stało się jednym z głównych nurtów badań katalizatorów żelazowych. Dowiedziono, że zastosowanie ok. 2%wag. Al₂O₃ nie zwiększa aktywności katalitycznej, prowadzi jednak do zmniejszenia efektu spiekania żelaza w podwyższonej temperaturze, przez co stabilizuje strukturę porowatą tego materiału [38]. Stwierdzono także, że dodatek ok. 1%wag. tlenku potasu znacznie zwiększa aktywność tego katalizatora [39]. Obecnie stosowane zestawy promotorów mają na celu zwiększanie aktywności katalitycznej, a także zwiększenie odporności chemicznej i termicznej i długoterminową stabilizację pracy katalizatora. Obecnie wykorzystywane jest kilkadziesiąt typów katalizatorów syntezy amoniaku opartych na żelazie. W Tabeli 2 przedstawiono najważniejsze z nich.

W przemyśle dominują katalizatory wytworzone w oparciu o magnetyt. Przez wiele lat uważano, że jedynie ta forma tlenku żelaza wykazuje wysokie wartości aktywności katalitycznej. W 1986 roku w Chinach przeprowadzono syntezę katalizatora wustytowego, który wykazuje konkurencyjne dla magnetytowego właściwości [41-45].

Symbol	Kraj	Związek	Duo uo oto urv	
katalizatora	pochodzenia	żelaza	Promotory	
A 202	Chiny	FacO	Al ₂ O ₃ / K ₂ O / CaO / CoO /	
A202	Chilly	1,6304	Ce_2O_3	
BASF	Niemcv	Fe ₃ O ₄	Al2O3 / K2O	
C73-1	USA	Fe ₃ O ₄	Al ₂ O ₃ / K ₂ O / CaO	
KM-1	Dania	Fe ₃ O ₄	Al ₂ O ₃ / K ₂ O / CaO	
	Wielka	E. O		
10135-4	Brytania	Fe ₃ O ₄	$AI_2O_3/K_2O/CaO/MgO$	
	Wielka	E. O		
IC1/4-1	Brytania	Fe ₃ O ₄	$AI_2O_3 / K_2O / CaO / CoO$	
PS-3-INS	Polska	Fe2O4	$Al_2O_2/K_2O/CaO$	
10.5 1110	1 01584	10304	112037 11207 CuO	
ZA-5	Chiny	Fe _{1-x} O	Al ₂ O ₃ / K ₂ O / CaO	

Tabela 2 Powszechnie wykorzystywane katalizatory syntezy amoniaku [40]

W badaniach prowadzonych jeszcze w 1917 roku, katalizatory rutenowe zostały uznane za mniej wydajne niż żelazowe i przez 50 lat temat tych katalizatorów był ignorowany. W roku 1969 zaproponowano stworzenie katalizatorów opartych o metale przejściowe [46], do których należały osm, kobalt, żelazo i ruten. W 1972 roku zaproponowano układ katalityczny, w którym ruten stanowi główny składnik, a potas i węgiel wykorzystane są odpowiednio jako promotor i nośnik. Zainteresowanie tymi katalizatorami wzrosło i przez niemal 20 lat starano się opracować rutenowy zamiennik żelazowych katalizatorów. British Petroleum (BP) opracowało katalizator rutenowy na nośniku grafitowym, który następnie Kellogg zastosował z powodzeniem w instalacji przemysłowej. W ten sposób w 1992 roku został opracowany nowy proces syntezy amoniaku Kellogg Advanced Ammonia Process (KAAP) [47-49], w którym katalizator rutenowy został wykorzystany po raz pierwszy w skali przemysłowej. Jednak ze względu na swoją cenę, mimo bardzo korzystnych właściwości katalitycznych, katalizatory te nie wyparły katalizatorów żelazowych [50].

3.2. Katalizatory kobaltowe i niklowe

Kobalt i nikiel, znajdujące się w tym samym okresie i bloku co żelazo, zwracają uwagę jako potencjalne katalizatory syntezy amoniaku od początku obecnego wieku. Podobnie jak katalizatory rutenowe, kobalt i nikiel wymagają zastosowania promotorów i nośników. Zarówno kobalt jak i nikiel są materiałami około dziesięciokrotnie droższymi od żelaza, jednak ich zastosowanie w procesie syntezy amoniaku jest intensywnie badane na całym świecie [51-60].

Ważnym przełomem były badania z początku XXI wieku, dotyczące syntezy amoniaku nad złożem katalizatora składającego się z promowanego barem kobaltu na nośniku węglowym. Otrzymane aktywności tego katalizatora przewyższały aktywność katalizatorów żelazowych i rutenowych. Ponadto były aktywne w relatywnie niewysokiej temperaturze nie przekraczającej 440°C, pod ciśnieniem 10 barów. To odkrycie zainspirowało serię badań katalizatorów, otrzymywanymi głównie metodą impregnacji na mokro z azotanów (V) niklu i kobaltu z dodatkiem promotorów na różnych nośnikach [61-68].

Zwiększanie aktywności katalitycznej katalizatorów kobaltowych może być uzyskane przez dodatek promotorów, które stanowią najczęściej związki baru oraz ceru. Przykładem jest synteza katalizatora poprzez współstrącanie z roztworów azotanu (V) kobaltu i azotanu (V) ceru z użyciem węglanu potasu jako środka strącającego. Otrzymany w ten sposób węglan kobaltu i ceru poddaje się prażeniu w 500°C w celu przeprowadzenia ich do form tlenkowych. Następnie tlenek poddaje się impregnacji na mokro z azotanem (V) baru w celu wprowadzenia go do układu w formie promotora [66]. Badano także serię katalizatorów kobaltowych, w których cer nie stanowił promotora, ale nośnik [67,68]. Katalizatory kobaltowe na nośniku z tlenku ceru, promowane barem, wykazują, póki co najwyższą wśród badanych kobaltowych katalizatorów syntezy amoniaku aktywność katalityczną.

Nikiel był traktowany jako potencjalny kandydat do roli katalizatora, jednak został skreślony z listy ze względu na niższą aktywność od żelaza, a wyższą cenę. Przeprowadzono próby zastosowania niklu w połączeniu z rutenem [69]. Nikiel stosować należy na nośniku lub wspólnie z innym materiałem, który spowoduje wystąpienie efektu synergii. Wymaga to zastosowania odpowiednich materiałów i procesów syntezy, które pozwolą na otrzymanie pożądanego efektu [70].

14

Ustalono, że aktywność katalityczna niklu w procesie syntezy amoniaku osiąga wysokie wartości, jeżeli zastosowanym nośnikiem jest azotek lantanu LaN [71]. Jednak aktywność tych katalizatorów jest jednak ciągle niższa niż katalizatorów rutenowych.

3.3. Katalizatory zawierające związki molibdenu

Molibden jest pierwiastkiem VI grupy układu okresowego, który ze względu na konfigurację [Kr] $4d^5$ 5s¹ wykazuje silne powinowactwo do wchodzenia w reakcje utleniania–redukcji. Te właściwości powodują, że molibden można łączyć z wieloma rodzajami ligandów organicznych i nieorganicznych, co daje pokaźną pulę różnych produktów znajdujących zastosowanie w przemyśle (Tabela 3) [72].

Katalizator	Aplikacja	Cel reakcji	Znaczenie
Siarczki Co-Mo lub	Hydroodsiarczanie	Usuwanie siarki	Przemysł
Ni-Mo na nośniku	Hydrorafinacja	z ropy naftowej	paliwowy
Tlenki Bi – Mo	Selektywne	Synteza	Przemysł
	utlenianie propenu	aldehydów	polimerowy
Tlenki V – Mo	Utlenianie	Synteza kwasu	Przemysł
	aldehydów	akrylowego	polimerowy
Tlenki Fe – Mo	Utlenianie	Synteza	Przemysł
	metanolu	formaldehydu	polimerów
Tlenek Mo na nośniku	Metateza olefin	Propen do etanu i butenu	Synteza olefin
Kompleksy Mo	Epoksydacja	Olefiny do eposkydów	Synteza polieterów
Fosfomolibdeniany	Hydratacja propenu	Propen do alkoholu	Synteza alkoholi

Tabela 3 Zastosowanie związków molibdenu w katalizie [72]

Molibden poddany odpowiednim reakcjom chemicznym tworzy cały szereg siarczków, fosforków, węglików i azotków [73]. Najczęściej wykorzystywane w przemyśle reakcje przedstawiono na Rysunku 4 [74].



Rysunek 4 Najczęstsze reakcje chemiczne związków molibdenu wykorzystywane w przemyśle [74]

Jako aktywne w procesie syntezy amoniaku rozważane były przede wszystkim azotki molibdenu, głównie azotek γ -Mo₂N. Azotek ten wykazywał wyższą aktywność pod ciśnieniem atmosferycznym od katalizatora rutenowego [75]. Ze względu na zdolność molibdenu do tworzenia związków z pierwiastkami bloku d, zaczęto prowadzić badania nad zwiększeniem wydajności katalitycznej molibdenu poprzez inkorporację dodatkowych pierwiastków w strukturze [75].

3.4. Katalizatory zawierające azotki molibdenu z kobaltem, niklem lub żelazem.

Pod koniec XX wieku Jacobsen [76,77], przedstawił wyniki badań dotyczących aktywności katalitycznej azotków molibdenu z niklem, kobaltem lub żelazem. Zauważył w nich, że w czystej postaci są mniej aktywne od żelazowego katalizatora przemysłowego, jednak dodatek niewielkich ilości promotorów w postaci cezu lub potasu pozwala uzyskać katalizatory o aktywności przewyższającej wartości typowe dla

katalizatora przemysłowego. Kojima i Aika [78] porównali aktywność katalityczną serii katalizatorów będących azotkami molibdenu z kobaltem, niklem lub żelazem: Co-Mo-N, Ni-Mo-N oraz Fe-Mo-N i wykazali, że najbardziej aktywnymi katalizatorem jest azotek kobaltu i molibdenu; nikiel i żelazo okazały się mniej korzystne. Badania tych katalizatorów prowadzone są nadal w kilku ośrodkach [79-82]. Mimo, że wskazanej powyżej zależności aktywności katalitycznej od zastosowanego pierwiastka nie kwestionowano, wartości aktywności katalitycznej w procesie syntezy amoniaku prezentowane w literaturze znacząco różnią się między sobą [83,84].

Do tej pory największe zainteresowanie w reakcji syntezy amoniaku wzbudzały przede wszystkim katalizatory azotkowe zawierające w strukturze molibden oraz kobalt. Stwierdzono, że szybkość reakcji syntezy amoniaku katalizowanej przez azotek kobaltu i molibdenu Co₃Mo₃N jest nieznacznie większa w stosunku do przemysłowego katalizatora żelazowego. Natomiast promowanie azotku kobaltu i molibdenu Co₃Mo₃N związkami cezu powoduje wzrost aktywności [85]. Atomy metali alkalicznych pełnią rolę donorów elektronów, powodując przeniesienie elektronów do centrów aktywnych katalizatora. Promotory alkaliczne wpływają także na strukturę tych katalizatorów. Ich dodatek prowadzi w warunkach syntezy amoniaku do spiekania i dezaktywacji katalizatora [86]. Także starzenie termiczne wpływa na zmniejszenie aktywności katalizatorów promowanych cezem lub potasem o połowę [87].

Aktywne katalitycznie azotki molibdenu z niklem, kobaltem lub żelazem określa się zazwyczaj ogólnym wzorem strukturalnym Me₃Mo₃N (lub Me₂Mo₃N), gdzie Me = Co, Ni lub Fe. W literaturze można spotkać się z różną interpretacją fazy Ni₃Mo₃N [88-94], która została uznana za prawidłową, ze względu na istnienie faz Fe₃Mo₃N i Co₃Mo₃N. Zgodnie z najnowszymi doniesieniami [95], synteza tego azotku nie prowadzi do otrzymywania Ni₃Mo₃N, lecz mieszaniny azotku Ni₂Mo₃N i Ni w postaci metalicznej. Ni₂Mo₃N krystalizuje w układzie regularnym, w grupie przestrzennej P4_132. Mo jest związany z sześcioma równoważnymi atomami Ni i dwoma równoważnymi atomami N. Model struktury azotku Ni₂Mo₃N przedstawiono na Rysunku 5a.

Stabilne azotki kobaltu i molibdenu to Co₂Mo₃N, Co₃Mo₃N oraz Co₆Mo₆N. Głównym azotkiem molibdenu z kobaltem jest Co₃Mo₃N, który krystalizuje w układzie regularnym, w grupie przestrzennej Fd3m. Jego strukturę zaprezentowano na Rysunku 5c. Azotek kobaltu i molibdenu Co₂Mo₃N także krystalizuje w układzie regularnym, lecz w grupie

przestrzennej P4_132, a jego strukturę zaprezentowano na Rysunku 5b. Analiza literatury przedmiotu wskazuje, że azotek kobaltu i molibdenu Co₂Mo₃N otrzymuje się wyłącznie w mieszaninach z Co₃Mo₃N. Azotek kobaltu i molibdenu Co₆Mo₆N powstaje w wyniku długotrwałego poddawania azotku Co₃Mo₃N działaniu wodoru [96-99]. Azotek kobaltu i molibdenu w temperaturze 700°C, w obecności wodoru, ulega przemianie do azotku kobaltu i molibdenu Co₆Mo₆N. Co jest związane z utratą połowy atomów azotu w sieci krystalicznej [96]. Tą przemianę można odwrócić w atmosferze amoniaku lub azotu, co prowadzić będzie do ponownego otrzymania struktury Co₃Mo₃N [97].



Rysunek 5 Budowa przestrzenna komórki elementarnej a) Ni₂Mo₃N, b) Co₂Mo₃N, c) Co₃Mo₃N, d) Fe₃Mo₃N

3.5. Prekursor katalizatorów.

Najczęściej wykorzystywanym substratem wykorzystywanym do syntezy katalizatorów zawierających molibden jest uwodniony heptamolibdenian (VI) amonu (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O [100,101]. Struktura tego związku złożona jest z siedmiu zniekształconych oktaedrów połączonych wierzchołkowo (Rysunek 6).



Rysunek 6 Struktura heptamolibdenianu (VI) amonu (NH4)6M07O24·4H2O [102]

Heptamolibdenian (VI) amonu (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O jest stosowany jako substrat do otrzymania odpowiednich jonów oksomolibdenowych [MoO_4^{2-}], które stanowią podstawowy blok budulcowy w syntezowanych związkach. Szczególną uwagę zwrócić należy, na znaczny wpływ pH na przebieg tych procesów. Badania związków molibdenu przedstawiają zależność trwałości wybranych jonów od pH środowiska. Całkowity bilans masowy dla reakcji chemicznych może zostać przedstawiony w postaci równania [103]:

$$\begin{split} & [Mo]_{całkowite} = [MoO_4^{2-}] + [H_3MoO_4^+] + [MoO_2OH^+] + 2[Mo_2O_5OH^+] + \\ & 2[Mo_2O_2(OH)_6^{2+}] + 7[Mo_7O_{24}^{6-}] + 8[Mo_8O_{26}^{4-}] + 18[Mo_{18}O_{56}^{4-}] + [HMoO_4^-] + \\ & 7[HMo_7O_{24}^{5-}] + 7[H_2Mo_7O_{24}^{4-}] + 7[H_3Mo_7O_{24}^{3-}] + 7[Mo_7O_{24}OH^{7-}] + 6[H_2Mo_6O_{21}^{4-}] + \\ & 8[H_3Mo_8O_{28}^{5-}] + 13[HMo_{13}O_{42}^{5-}] + [MoO_3] + [H_2MoO_4] \end{split}$$

Oznacza to, że w procesie otrzymywania związków zawierających molibden skoordynowany z jonami tlenu oczekiwać należy nawet kilkunastu różnych produktów. Zeng w swojej pracy przedstawił zależność stężenia wybranych jonów molibdenowych w funkcji pH [104]. Obserwacje te zostały potwierdzone i rozszerzone przez innych badaczy [103,105,106], co pozwala wykreślić zależność stężenia jonów obecnych w roztworze w funkcji jego pH (Rysunek 7) [103].



Rysunek 7 Stężenie wybranych jonów molibdenowych w roztworach wodnych w funkcji pH [103]

W opisywanym układzie uwzględnić należy również wpływ temperatury [107,108], który przedstawiono na Rysunku 8 [109].



Rysunek 8 Wpływ temperatury na zawartość jonów molibdenowych w roztworze [109]

Tlenowe związki molibdenu są prekursorami aktywnych faz, które zazwyczaj stanowią azotki lub węgliki molibdenu z dodatkowymi metalami z triady żelaza [99]. Na Rysunku 9 przedstawiono szereg faz krystalicznych zawierających wyłącznie molibden związany z tlenem. Taka mnogość potencjalnych struktur krystalicznych wskazuje, że po

wprowadzeniu dodatkowych jonów pierwiastków triady żelaza, możliwe jest występowanie bardzo złożonych faz krystalicznych produktów końcowych [110].



Rysunek 9 Struktury różnych faz krystalicznych tlenku molibdenu [110]

3.6. Otrzymywanie azotków molibdenu z niklem, kobaltem lub żelazem.

Powszechnie stosowaną metodą otrzymywania azotków molibdenu z pierwiastkami takimi jak nikiel, kobalt czy żelazo jest dwuetapowy proces składający się z syntezy prekursora tlenkowego i redukcje tak otrzymanych złożonych tlenków w atmosferze redukcyjnej. Prekursor otrzymywany jest przez dodawanie wodnego roztworu azotanu(V) odpowiedniego pierwiastka triady żelaza do wodnego roztworu heptamolibdenianu (VI) amonu. Otrzymany przez filtrację osad przepłukuje się wodą i suszy. Następnie prekursor poddawany jest działaniu gazowego reduktora w temperaturze 700°C [111]. Najczęściej stosowanym gazem reakcyjnym jest amoniak i z tego powodu proces ten zwany jest amonolizą (*ang. ammonolysis*) [112]. Dostarczany do środowiska reakcji amoniak jest jednocześnie reduktorem tlenków, jak i czynnikiem azotującym. W skali przemysłowej proces azotowania najlepiej byłoby prowadzić w mieszaninie N₂/H₂ [113], lecz katalizator uzyskany przez redukcję w amoniaku wykazuje wyższą aktywność [114].

Innymi metodami wykorzystywanymi do otrzymywania opisywanych azotków metali przejściowych są:

• Reakcja chlorków kobaltu, niklu lub żelaza z metalicznym molibdenem.

Wymagana jest temperatura rzędu 750°C. Źródłem azotu jest azydek sodu, który w tej temperaturze rozkłada się do metalicznego sodu i wydziela się azot. Azot, molibden i metal przejściowy łączą się tworząc potrójny azotek. W końcowym produkcie znajduje się jednak sód, stanowiący zanieczyszczenie. Azydek jest związkiem toksycznym, który powoduje, że ten rodzaj syntezy jest rzadko stosowany [115].

• Rozkład termiczny mieszaniny dwóch soli.

Źródłem molibdenu jest (HMT)₂(NH₄)₄Mo₇O₂₄·2H₂O (HTM – heksametylenotetramina), natomiast metal przejściowy otrzymuje się z azotanu (V) niklu, kobaltu lub żelaza [116,117]. W trakcie reakcji otrzymuje się azotek γ-Mo₂N oraz metaliczny nikiel, kobalt bądź żelazo. Potrójny azotek powstaje poprzez łączenie się metalu z azotkiem molibdenu w podwyższonej temperaturze rzędu 700°C. Ponieważ heksametylenotetramina zawiera w swoim składzie atomy węgla, może w trakcie reakcji dojść do wytworzenia niepożądanych węglików lub węgloazotków [118,119].

• Metoda proszkowa.

Polega na mechanicznym wymieszaniu (moździerz, młyn kulowy) związków zawierających kobalt, nikiel, żelazo (metale, tlenki, wodorotlenki) oraz molibdenu. Jest to prosta i popularna metoda, umożliwiająca otrzymanie azotków w prosty sposób poprzez kalcynację zmieszanych ze sobą związków molibdenu i metalu przejściowego w celu otrzymania tlenku. Postać azotkową otrzymuje się poprzez prowadzenie procesu redukcji w gazowym amoniaku lub w mieszaninie azotu i wodoru w podwyższonych temperaturach. Wymagana jest wysoka temperatura (975°C) redukcji [120].

• Metoda cytrynianowa (zol – żel).

W tej metodzie związkiem chelatującym jest kwas cytrynowy [121], który wprowadzany jest do roztworu zawierającego mieszaninę heptamolibdenianu amonu i azotanu niklu lub kobaltu. Roztwór jest poddawany stopniowemu odparowaniu do otrzymania żelu, który następnie odfiltrowuje się, suszy i kalcynuje. Potrójny azotek otrzymywany jest poprzez prowadzenie procesu redukcji w gazowym amoniaku lub mieszaninie azotowo – wodorowej w temperaturze 700°C. Metoda ta zgodnie z doniesieniami literaturowymi [122-125] pozwala na uzyskanie dużych zawartości procentowych fazy Co₂Mo₃N w przypadku syntezy azotków zawierających kobalt.

• Metoda hydrotermalna.

W trakcie hydrotermalnego strącania osadów otrzymuje się tlenkowe prekursory, które następnie poddawane są obróbce termicznej i procesowi redukcji w celu przemiany postaci tlenkowej prekursora w postać azotkową gotowego produktu. Popularność tej metody jest efektem otrzymywania produktów o niewielkim stopniu zanieczyszczenia oraz powtarzalność procesu. Istnieje wiele wariacji tej metody, które różnią się procesem traktowania termicznego otrzymanych tlenkowych prekursorów, zarówno pod względem temperatury jak i atmosfery gazowej. Proces redukcji może być prowadzony w amoniaku lub mieszaninie gazowego azotu i wodoru. W trakcie procesów prowadzonych tą metodą można otrzymać azotki Co₂Mo₃N, Co₃Mo₃N, Co₆Mo₆N, Ni₃Mo₃N (Ni₂Mo₃N), i Fe₃Mo₃N [126-132].

Cel pracy

Tematyka trójskładnikowych i czteroskładnikowych azotków molibdenu z żelazem, kobaltem i niklem jest rozwijana od wielu lat, jednak cały czas pozostaje wiele zagadnień, które wymagają wyjaśnienia. Jednym z tych zagadnień jest wpływ warunków prowadzenia syntezy prekursorów, a także procesu aktywacji tych prekursorów na aktywność katalityczną wspomnianych azotków. Założono, że struktura krystaliczna prekursorów oraz pochodzących z nich katalizatorów powinna wpływać na aktywność tych materiałów w procesie syntezy amoniaku. Natomiast struktura krystaliczna prekursorów oraz katalizatorów zależeć powinna od warunków ich otrzymywania.

Cele pracy zakładały:

- Przeprowadzenie syntezy szeregu prekursorów, różniących się składem chemicznym, a także warunkami prowadzenia procesu ich strącania (temperaturą, pH i stężeniem roztworów substratów)
- Dobór odpowiedniej metody procesu redukcji prowadzącego do otrzymania aktywnej formy katalizatorów.
- Określenie aktywności katalitycznej w procesie syntezy amoniaku dla wybranych katalizatorów.

Część doświadczalna

4. Metodyka otrzymywania prekursorów

Stanowisko do prowadzenia syntezy tlenków molibdenu z niklem, kobaltem lub żelazem, składało się z reaktora szklanego o pojemności 1000 cm³ z zamknięciem hermetycznym wyposażonym w króćce umożliwiające przyłączenie pozostałych elementów. Reaktor szklany umieszczony został w łaźni olejowej w taki sposób, by poziom roztworu znajdował się poniżej poziomu oleju, co miało zapewnić równomierną temperaturę całej objętości cieczy. Mieszanie odbywało się za pomocą mieszadła mechanicznego firmy LLG Labware uniSTIRRER OH2 wyposażonego w teflonowy pręt mieszający typu śmigłowego. Wartości temperatury i pH były regulowane za pomocą urządzenia firmy Metler Toledo Transmitter MW300 Water 2CH_DIN z sondą pH InPro4260i/SG/225. Podaż substratów odbywała się za pomocą pomp perystaltycznych firmy LLG Labware uniPERIPUMP3 umożliwiających zachowanie stałej szybkości dozowania reagentów. Do układu podłączono pompę próżniową firmy AGA LABOR Pl2/2. Widok poglądowy na Rysunku 10.



Rysunek 10 Stanowisko do otrzymywania prekursorów metodą strącania osadów

Informacje dotyczące odczynników wykorzystywanych podczas procedury preparatyki wszystkich prekursorów wytworzonych w pracy przedstawiono w Tabeli 4.

Odczynnik	Czystość	Producent
Azotan (V) kobaltu (II) hydrat: Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	≥96%	ROTH
Azotan (V) niklu (II) hydrat: Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	≥98%	ROTH
Azotan (V) żelaza (III) hydrat: Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	≥96%	ROTH
Heptamolibdenian (VI) amonu hydrat: (NH4)6M07O24·4H2O	≥99%	CHEMPUR
Amoniak: NH ₃ ·H ₂ O roztwór 25%	Cz.d.a	CHEKMPUR
Kwas azotowy: (V) HNO3 roztwór 65%	Cz.d.a	POCH BASIC

Tabela 4 Spis odczynników wykorzystywanych w czasie syntezy tlenkowych prekursorów

Prekursory zostały wykonane zgodnie z wcześniej opracowaną procedurą strącania, której schemat przedstawiono poniżej.

- Przygotowanie roztworu heptamolibdenianu (VI) amonu (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O poprzez rozpuszczenie w reaktorze, w 300 cm³ wody destylowanej takiej masy soli molibdenu, aby całkowita liczba moli w tym roztworze odpowiadała założeniom dla danej próbki. Następnie po uruchomieniu mieszadła roztwór podgrzewano do 50°C i mieszano aż do całkowitego rozpuszczenia stałej zawartości.
- 2. Przygotowanie roztworu azotanu (V) odpowiedniego metalu poprzez rozpuszczenie w dodatkowej kolbie, w 300 cm³ wody destylowanej takiej masy odpowiedniej soli, aby całkowita liczba moli właściwego metalu w tym roztworze odpowiadała założeniom dla danej próbki. Następnie po uruchomieniu mieszadła roztwór podgrzewano do 50°C i mieszano aż do całkowitego rozpuszczenia stałej zawartości.

- Ogrzanie roztworu znajdującego się w reaktorze do temperatury 80°C.
 Doprowadzenie wartości pH roztworu w reaktorze do wartości zadanej, poprzez wkraplanie wody amoniakalnej
- 4. Rozpoczęcie podaży roztworu odpowiedniego azotanu do reaktora za pomocą pompy perystaltycznej pracującej z szybkością 10 cm³/min. Proces strącania zachodzący w reaktorze prowadzono z zachowaniem stałej wartości pH i temperatury roztworu.
- 5. Po zakończeniu podawania roztworu azotanu do reaktora uszczelnienie reaktora, obniżenie ciśnienia do wartości 0,2 bar, dobranego w taki sposób, by temperatura wrzenia roztworu wynosiła 80°C. Prowadzenie procesu strącania w stabilnych warunkach ciśnienia, temperatury i wartości pH z mieszaniem z prędkością 250 obrotów na minutę przez 3 godziny.
- Filtracja roztworu wraz z wytrąconym osadem, pod obniżonym ciśnieniem, z wykorzystaniem lejka Buchnera i papieru filtracyjnego, z przemyciem 2000 cm³ wody destylowanej.
- Suszenie otrzymanego osadu w suszarce w temperaturze 100°C przez 12 godzin, następnie suszenie w suszarce próżniowej, w temperaturze 100°C, przez 4 godziny.

Planowany skład otrzymywanych prekursorów oraz warunki ich przygotowania przedstawiono w Tabeli 5. Wartości pH w odpowiednich eksperymentach strąceniowych zawierały się w zakresach: dla niklu od 4,5 do 7,0, dla kobaltu od 5,1 do 9,0, dla żelaza 4,5 oraz 7,0. Dla prekursorów zawierających jednocześnie kobalt i nikiel pH wynosiło 5,8. Na podstawie analizy literatury przyjęto, że wytworzone zostaną zestawy prekursorów, w których stosunek moli odpowiedniego metalu do moli molibdenu w roztworze przed procesem strącania wynosił: 1:2, 2:3 lub 1:1. Odpowiednie wartości przedstawiono w ostatniej kolumnie poniższej tabeli.

			Stosunek molowy
Skład	Symbol	Środowisko	odpowiedniego
pierwiastkowy	próbki	strącania (pH)	metalu do
			molibdenu
Ni + Mo	Ni4523	4,5	2:3
Ni + Mo	Ni4823	4,8	2:3
Ni + Mo	Ni5123	5,1	2:3
Ni + Mo	Ni5423	5,4	2:3
Ni + Mo	Ni5823	5,8	2:3
Ni + Mo	Ni6223	6,2	2:3
Co + Mo	Co5111	5,1	1:1
Co + Mo	Co5112	5,1	1:2
Co + Mo	Co5411	5,4	1:1
Co + Mo	Co5811	5,8	1:1
Co + Mo	Co6511	6,5	1:1
Co + Mo	Co7011	7,0	1:1
Co + Mo	Co8011	8,0	1:1
Co + Mo	Co9011	9,0	1:1
Fe + Mo	Fe4823	4,8	2:3
Fe + Mo	Fe7023	7,0	2:3
Co + Ni + Mo	CoNi113	5,8	1:1:3
Co + Ni + Mo	CoNi213	5,8	2:1:3
Co + Ni + Mo	CoNi123	5,8	1:2:3

Tabela 5 Wykaz prekursorów tlenkowych otrzymanych metodą współstrącania

5. Metodyka otrzymywania katalizatorów

W oparciu o wcześniejsze badania procesu aktywacji prekursorów katalizatorów opartych o związki molibdenu z metalami triady żelaza [133] oraz o własne badania wstępne, opracowano dwie metody przygotowania fazy aktywnej badanych katalizatorów. Różnią się one przede wszystkim początkowym etapem procesu. W pierwszej metodzie, proces redukcji prekursorów katalizatorów poprzedzony jest etapem kalcynacji w powietrzu. Natomiast w drugiej metodzie, proces redukcji prekursorów prowadzony jest od początku w atmosferze amoniaku. Poniżej przedstawiono przebieg tych procedur. Niezależnie od procedury procesy prowadzone były w poziomym reaktorze stalowym z grzaniem elektrycznym i układem do regulacji składu gazów przepływających przez reaktor. W każdym procesie wykorzystywano 1 g prekursora.

5.1. Metoda 1

W metodzie tej proces rozpoczynano od szybkiego, w ciągu 1 godziny, ogrzewania prekursora w atmosferze powietrza do temperatury 500°C. Następnie prekursor pozostawiano w tej temperaturze przez 12 godzin. Po tym etapie materiał był chłodzony do temperatury 100°C. W tej temperaturze, najpierw reaktor przemywano azotem, a następnie amoniakiem. Przepływ gazów wynosił 100 cm³/min. Kolejny etap procesu polegał na ogrzaniu próbki, w atmosferze amoniaku, do temperatury 700°C, w ciągu 1 godziny i prowadzeniu reakcji amonolizy przez 6 godzin. Po zakończeniu tego procesu próbka była chłodzona do 500°C. Po osiągnięciu tej temperatury przez reaktor przepuszczano azot i chłodzono do temperatury otoczenia. Tabela 6 przedstawia zestawienie parametrów procesu **Metoda 1.**

Metoda 1				
Czas trwania etapu	Atmosfera gazowa	Zakres temperatury [°C]		
1 h	powietrze	25 - 500		
12 h	powietrze	500		
11 h	powietrze	500 - 100		
1 h	azot + amoniak	100		
1 h	amoniak	100 - 700		
6 h	amoniak	700		
2 h	amoniak	700 - 500		
16 h	azot	500 - 25		

Tabela 6 Otrzymywanie katalizatorów azotkowych - Metoda 1

5.2. Metoda 2

W metodzie tej reaktor już w temperaturze otoczenia był przemywany amoniakiem z przepływem 100 cm³/min. Następnie utrzymując stały przepływ amoniaku reaktor ogrzewano w czasie 1 godziny do temperatury 100°C i pozostawieniu go w tej temperaturze na kolejną godzinę. Następnie w ciągu 2 godzin temperaturę podnoszono do 500°C, ogrzewanie od 500 – 700°C trwało 16 godzin. Po osiągnięciu temperatury 700°C utrzymywaną tę temperaturę przez 1 godzinę, następnie reaktor schładzano nadal pod przepływem amoniaku do 500°C w czasie 3 godzin. W 500°C podobnie jak w Metodzie 1 reaktor przemywano azotem i chłodzono do temperatury otoczenia. Tabela 7 przedstawia zestawienie parametrów procesu **Metoda 2.**

Tabela 7 Otrzymywanie katalizatorów	azotkowych - Metoda 2

Metoda 2				
Czas trwania etapu	Atmosfera gazowa	Zakres temperatury [°C]		
1 h	amoniak	25 - 100		
1 h	amoniak	100		
2 h	amoniak	100 - 500		
16 h	amoniak	500 - 700		
1 h	amoniak	700		
3 h	amoniak	700 - 500		
16 h	azot	500 - 25		
6. Zastosowane techniki analityczne

6.1. Określenie składu chemicznego prekursorów

Skład chemiczny otrzymanych prekursorów oznaczono za pomocą analizy instrumentalnej z wykorzystaniem metody optycznej spektroskopii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ang. *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy ICP-OES*).

Próbki prekursorów zostały roztworzone w ultraczystym kwasie chlorowodorowym, a roztwory badane zostały rozcieńczone z wykorzystaniem wody destylowanej. Analizy przeprowadzono z użyciem spektrometru Perkin Elmer Avio 500. Krzywe kalibracyjne przygotowane zostały z wykorzystaniem certyfikowanych wzorców.

Metoda badawcza polega na zdyspergowaniu roztworu badanego w strumieniu argonu, który następnie jest jonizowany osiągając temperaturę rzędu 10 000 K. W tej temperaturze zachodzi wzbudzenie elektronów w atomach badanego materiału. W trakcie przechodzenia ze stanu wzbudzonego do stanu o niższym poziomie energetycznym elektrony emitują nadmiar energii w postaci światła o określonej długości, która jest charakterystyczna dla każdego pierwiastka. Za pomocą detektora możliwe jest, poprzez analizę opartą o prawo Lamberta–Beera, określenie zależności pomiędzy intensywnością światła a stężeniem danego pierwiastka w badanej próbce. Wykorzystując odpowiednią krzywą kalibracyjną można określić stężenie danego pierwiastka w roztworze w zakresie od 1ng/l do 1g/l. Użyty aparat zaprezentowano na Rysunku 11.



Rysunek 11 Aparat Perkin Elmer Avio 500 ICP OES

6.2. Określenie składu fazowego prekursorów oraz analiza procesu ich redukcji

Skład fazowy otrzymanych prekursorów oznaczono wykorzystując rentgenowską dyfrakcję proszkową (ang. X-ray powder diffraction XRPD). W celu przeprowadzenia analiz XRPD w niniejszej dysertacji zastosowano dyfraktometr proszkowy Philips X'Pert Pro MPD (przedstawiony na Rysunku 12a). Aparat wyposażony był w goniometr o promieniu 240 mm, wykonujący pomiary w trybie ciągłym w geometrii Bragga – Brentano. Proszkowe próbki umieszczane były na obrotowej przystawce, która zapewniała stałą szybkość obrotu próbki w czasie całego badania. Źródłem promieniowania rentgenowskiego była lampa z anodą kobaltową. Wybrane parametry analityczne przedstawiono w Tabeli 8.

Anoda	Co
Dhugoćć fali	$\lambda_{\alpha 1} = 0,1788970 \text{ nm}$
Diugose fair	$\lambda_{\alpha 2}=0,1792850 \text{ nm}$
Napięcie i natężenie	40 kV 30 m
generatora	40 K V, 50 III/Y
Filtr	żelazowy, o grubości 0,016 mm
Wiązka pierwotna	
Szczelina	1/2°
Maska	10 mm
Kolimator	Soller 0,04 radiana
Wiązka wtórna	
Szczelina	7,5 mm
Kolimator	Soller 0,04 radiana
Monochromator	Grafitowy

Tabela 8 Wybrane parametry analityczne aparatu XRPD

Badania XRPD prowadzono z wykorzystaniem standardowych pierścieni (patrz Rysunek 12b) w trybie stacjonarnym z zainstalowanym zmieniaczem, umożliwiającym zautomatyzowanie badania wielu próbek. Analizę dyfrakcyjną zastosowano również do obserwacji procesów redukcji otrzymanych prekursorów. Badania prowadzono w warunkach redukcyjnych, czyli podwyższonej temperatury i z zastosowaniem gazów reakcyjnych. Możliwe to było dzięki użyciu komory reakcyjnej Anton Paar XRK 900, która przyłączona została do dyfraktometru (Rysunek 12c). Proszkowe próbki nanoszono na specjalne podstawki (Rysunek 12d, 12e)

Próbki analizowano w trybie ciągłym w zakresie kątowym $9,5^{\circ}-95^{\circ}$, z krokiem 0.0262606°. Szybkość skanowania ustalono na $0.024774^{\circ}/_{s}$ co przekładało się na rejestrację 3256 punktów pomiarowych w czasie 1 godziny.



Rysunek 12 a) aparat do prowadzenia badań XRPD, b) komora Anton Paar XRK 900, c) pierścienie XRPD, d) podstawka XRK, e) widok próbki przed badaniem XRK

Otrzymane w badaniach dyfraktometrycznych dane poddano analizie za pomocą programu komputerowego PANalytical HighScore Plus v.3.0.e [134] z wykorzystaniem bazy danych ICCD (*ang. International Centre for Diffraction Data*) Powder Difraction File (PDF) 5+ 2025 [135]. Skład fazowy w badanych materiałach oznaczono za pomocą dopasowania profilu dyfrakcyjnego metodą Rietvelda.

Procedura analizy otrzymanych dyfraktogramów zawierała następujące etapy:

- Ustalanie tła za pomocą metody Sonnevelda i Vissera z manualną korektą punktów.
- Pozycje i intensywności refleksów określono za pomocą funkcji Savitsky i Golay, pozwalającej na określenie parametrów takich jak minimalna i maksymalna szerokość szczytu refleksu, minimalny udział intensywności.
- Dopasowanie linii profilu do kształtu refleksów w pozycjach określonych poprzednimi krokami, przeprowadzono z wykorzystaniem funkcji Pseudo-Voigt. Pozwoliło to rozróżnić refleksy pochodzące od dwóch rodzajów promieniowania, Kα1 i Kα2.
- Identyfikację fazową przeprowadzono z wykorzystaniem bazy ICDD PDF 5+ 2025, poprzez automatyczne wyszukanie i dopasowanie kart, o najwyższym wyniku dopasowania dyfraktogramu eksperymentalnego z kartą wzorca.
- Analizę ilościową przeprowadzono z wykorzystaniem trybu automatycznego funkcji Rietveld z algorytmem Pseudo-Voigt. Jedynym zabiegiem modyfikującym było ograniczenie obszaru badania do kąta $2\theta = 20-95^{\circ}$. Analiza pozwoliła na otrzymanie informacji o składzie badanego materiału jako udziałów wagowych wyselekcjonowanych w poprzednich krokach faz obecnych w materiale.

6.3. Obrazowanie morfologii prekursorów i określenie ich składu chemicznego

W celu otrzymania obrazów przedstawiających morfologię prekursorów otrzymanych według wcześniej opisanej procedury wykorzystano skaningową mikroskopię elektronowa (ang. Scanning Electron Microscopy, SEM). Jednocześnie z mikroskopie techniki wykorzystaniem dostępnej W spektrometrii dyspersji promieniowania rentgenowskiego (ang. Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) przeprowadzono dodatkowe badanie składu chemicznego tych materiałów. Do badań wykorzystano aparat Hitachi SU-8020 z analizatorem EDS Thermo 4505, przedstawiony na Rysunku 13.



Rysunek 13 Aparat Hitachi SU-8020 z analizatorem EDS Thermo 4505

W tej technice wykorzystywany jest skoncentrowany strumień elektronów, który skanuje powierzchnię badanego materiału i na podstawie detekcji elektronów odbitych generuje obraz jego powierzchni. Pozwala to na osiąganie wysokich rozdzielczości i obserwację powierzchni próbki w czasie rzeczywistym. Możliwy jest wybór miejsca do badania i dokładna analiza całej powierzchni materiału. Zastosowanie techniki spektrometrii dyspersji promieniowania rentgenowskiego EDS powala na określenie składu pierwiastkowego badanego materiału.

6.4. Oznaczenie powierzchni właściwej metodą wolumetryczną

Wykorzystując metodę wolumetryczną określono wartości powierzchni właściwej prekursorów otrzymanych w trakcie realizacji pracy. Metodą stosowaną do obliczenia powierzchni właściwej została opisana w 1938 roku przez twórców: Brunauera, Emmetta i Tellera [136], skąd bierze się jej obecnie stosowana nazwa BET. Analiza powierzchni BET jest powszechnie stosowaną techniką stosowaną do określania powierzchni właściwej katalizatorów, adsorbentów i innych materiałów. Do wyznaczania powierzchni właściwej BET wykorzystano aparat Quadrasorb QDS-MP-30 przedstawiony na Rysunku 14.



Rysunek 14 Aparat Quadrasorb QDS-MP-30

Przygotowanie materiałów do badania wolumetrycznego polegało na odgazowaniu materiału w 100°C przez 16 godzin przed wykonaniem pomiarów adsorpcji/desorpcji azotu. Ewaluacja powierzchni właściwej badanych materiałów została przeprowadzona przez izotermalną adsorpcję/desorpcję azotu w temperaturze 77 K i obliczenie powierzchni właściwej z zastosowaniem równań BET.

6.5. Badanie aktywności katalitycznej w procesie syntezy amoniaku

Badanie aktywności katalizatorów otrzymanych po procesie redukcji prekursorów przeprowadzono reaktorze sprzężonym W analizatorem składu gazów W wykorzystującym analizę w podczerwieni z wykorzystaniem transformaty Fouriera. Układ pomiarowy składał się z pieca pionowego firmy ATS Inc., z możliwością grzania do temperatury 1100°C (Rysunek 15). Wewnątrz znajdował się reaktor w postaci rury stalowej. Wewnątrz rury zamocowano koszyczek, na którym układano watę kwarcową i nasypywano utarty katalizator. Masa katalizatora w każdym z testów wynosiła 0.2 g. Z reaktora, w którym prowadzono reakcję katalitycznej syntezy amoniaku, strumień gazów kierowany był specjalnym przewodem do analizatora podczerwieni FTIR firmy BRUKER, model OMEGA5, skalibrowanego do pomiaru pary wodnej oraz amoniaku.



Rysunek 15 Stanowisko do badań aktywności katalitycznej

Analiza procesów zachodzących w czasie syntezy amoniaku była prowadzona według programu przedstawionego w Tabeli 9.

Etap	Czynność	Temperatura [°C]	Czas	Opis
Etap 0	Płukanie linii gazowej oraz reaktora	Otoczenia	Min. 12 godz.	Płukanie mieszaniną N ₂ :H ₂ = 15:5 obj.
Etap 1	Wstępne ogrzewanie	25-400	45 min.	Mieszanina gazowa $N_2:H_2 = 66:200$ obj.
Etap 2	Pomiar szybkości reakcji	400	40 min.	Mieszanina gazowa N ₂ :H ₂ = 66:200 obj.
Etap 3	Ogrzewanie	400–500	30 min.	Mieszanina gazowa $N_2:H_2 = 66:200$ obj.
Etap 4	Pomiar szybkości reakcji	500	40 min.	Mieszanina gazowa $N_2:H_2 = 66:200$ obj.
Etap 5	Symulacja starzenia katalizatora	500 700 500	210 min.	Mieszanina gazowa N ₂ :H ₂ = 66:200 obj. Zwiększenie temperatury do 700°C, 20 min Stabilizacja temperatury, 120 min Chłodzenie do temperatury 500°C i stabilizacja, 70 min
Etap 6	Pomiar szybkości reakcji	500	40 min.	Mieszanina gazowa $N_2:H_2 = 66:200$ obj.
Etap 7	Chłodzenie	500-400	50 min.	Mieszanina gazowa $N_2:H_2 = 66:200$ obj.
Etap 8	Pomiar szybkości reakcji	400	40 min.	Mieszanina gazowa $N_2:H_2 = 66:200$ obj.
Etap 9	Chłodzenie	400 - 25	60 min.	Wyłączenie pieca, chłodzenie zewnętrzne

Tabela 9 Opis etapów pomiarów katalitycznych w procesie syntezy amoniaku

Wyniki i dyskusja

7. Charakterystyka prekursorów niklowo-molibdenowych

Na podstawie procedury preparatyki przedstawionej w Rozdziale 4 otrzymano siedem prekursorów, w których skład wchodził nikiel i molibden. Różnice w kolorach otrzymanych próbek przedstawiono na Rysunku 16. Na podstawie analizy fazowej przeprowadzonej za pomocą proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej przygotowano zbiorcze zestawienie otrzymanych dyfraktogramów (Rysunek 17).



Rysunek 16 Zmiana koloru prekursorów niklowo-molibdenowych w zależności od wartości pH środowiska w czasie procesu strącania



Rysunek 17 Zestawienie dyfraktogramów otrzymanych prekursorów niklowomolibdenowych.

7.1. Prekursor o symbolu Ni4523

Otrzymany prekursor Ni4523 ma bladoniebieski kolor. Został strącony z roztworu o pH = 4,5 i dla stosunku molowego atomów niklu do atomów molibdenu w użytych solach wynoszącego 2:3. Jest rozpuszczalny w wodzie, jednak w niewielkim stopniu. Reaguje egzotermicznie z gazowym amoniakiem, nawet w temperaturze pokojowej.



Rysunek 18 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora niklowo-molibdenowego Ni4523: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo EDS (dla punktu 1)

W panelach a) i b) Rysunku 18 przedstawiono dwa obrazy wykonane techniką skaningowej mikroskopii elektronowej SEM w różnej skali powiększenia. Obraz tego prekursora wykazuje istnienie dużych struktur w kształcie płytek o rozmiarach kilkudziesięciu μm i o grubości około 2 μm. Badanie z wykorzystaniem spektrometrii promieniowania rentgenowskiego EDS przeprowadzono w punktach pomiarowych zaznaczonych na panelu c), otrzymując zestaw widm, z których jeden przykładowy przedstawiono na panelu d). Na podstawie tych widm zidentyfikowano obecność w materiale niklu, molibdenu oraz tlenu. Obecna na widmie linia AlKα pochodzi od stolika,

na którym instalowana jest podczas badania próbka. Wyniki analizy ilościowej w oparciu o to badanie przedstawiono w Tabeli 10. Badanie EDS pozwala stwierdzić, że materiał w całej objętości próbki jest homogeniczny. Zbadano także stężenie niklu i molibdenu w całej objętości prekursora wykorzystując metodę spektroskopii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES). W analizowanym materiale, stosunek molowy niklu do molibdenu wynosi 0,16 (Tabela 11). Na podstawie badań wolumetrycznych, przeprowadzonych po odgazowaniu w temperaturze 100°C przez 16 godzin, oznaczono wartość powierzchni właściwej tego materiału, i określono ją na 1 m²/g. Wskazuje to na bardzo niski stopień dyspersji materiału i brak struktury porowatej.

Tabela 10 Wyniki analizy ilościowej w oparciu o badania metodą EDS dla prekursora o symbolu Ni4523

Punkt pomiarowy	Stężenie [% wag.]		
	Ni	Мо	
1	5,94	55,23	
2	4,29	52,54	
3	5,40	53,60	
4	4,55	50,43	
5	4,81	53,18	
6	7,67	62,35	

Tabela 11 Wynik badania składu chemicznego metodą ICP-OES dla prekursora Ni4523

Prekursor	Stężenie Ni	Stężenie Mo	e Mo Stosunek molowy		
	[%wag.]	[% wag.]	niklu do molibdenu		
Ni4523	3,80	46,0	0,16		

Wynik badania prekursora Ni4523 za pomocą proszkowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego XRPD przedstawiono na Rysunku 19. Zidentyfikowano serie refleksów, z których najintensywniejsze znajdują się przy kątach ugięcia: 9.56°, 12,95°, 19,10° oraz 34,49°. Analiza fazowa przeprowadzona na podstawie położenia oraz intensywności refleksów obecnych na wykresie wykazała obecność wyłącznie fazy

krystalicznej o wzorze sumarycznym (NH₄)₄H₆NiMo₆O₂₄·4H₂O, której strukturę przedstawiono w bazie ICDD w karcie numerze PDF 04-011-1932.



Rysunek 19 Dyfraktogram proszkowy prekursora Ni4523

Związek (NH₄)₄[H₆NiMo₆O₂₄]·4H₂O jest przedstawicielem rodziny określanej jako związki heteropolioksometaliczne, w tym przypadku heteropolioksomolibdeniany, Andersona – Evansa o strukturze typu B.

7.2. Prekursor o symbolu Ni5823

Otrzymany prekursor Ni5823 ma żółty kolor. Został strącony z roztworu o pH = 5,8 i dla stosunku molowego atomów niklu do atomów molibdenu w użytych solach wynoszącego 2:3. Jest rozpuszczalny w wodzie, jednak w niewielkim stopniu. Reaguje egzotermicznie z gazowym amoniakiem, nawet w temperaturze pokojowej.



Rysunek 20 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora niklowo-molibdenowego Ni5823: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo EDS (dla punktu 1)

W panelach a) i b) Rysunku 20 przedstawiono dwa obrazy wykonane techniką skaningowej mikroskopii elektronowej SEM w różnej skali powiększenia. Obraz tego prekursora wykazuje istnienie pałeczek o długości dochodzącej do 500 nm i grubości kilkudziesięciu nm. Badanie z wykorzystaniem spektrometrii promieniowania rentgenowskiego EDS przeprowadzono w punktach pomiarowych zaznaczonych na panelu c), otrzymując zestaw widm, z których jeden przykładowy przedstawiono na panelu d). Na podstawie tych widm zidentyfikowano obecność w materiale niklu, molibdenu oraz tlenu. Wyniki analizy ilościowej w oparciu o to badanie przedstawiono

w Tabeli 12. Badanie EDS pozwala stwierdzić, że materiał w całej objętości próbki jest homogeniczny. Zbadano także stężenie niklu i molibdenu w całej objętości prekursora wykorzystując metodę spektroskopii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES). W analizowanym materiale, stosunek molowy niklu do molibdenu wynosi 0,72 (Tabela 13). Na podstawie badań wolumetrycznych, przeprowadzonych po odgazowaniu w temperaturze 100°C przez 16 godzin, oznaczono wartość powierzchni właściwej tego materiału, i określono ją na 27 m²/g. Wskazuje to na znacznie większy stopień dyspersji materiału niż w prekursorze Ni4523.

Punkt nomiaroway	Stężenie [% wag.]			
Funkt pointatowy	Ni	Мо		
1	21,62	39,08		
2	24,64	39,40		
3	27,10	39,16		
4	24,65	39,96		
5	25,30	39,97		
6	23,37	39,15		

Tabela 12 Wyniki analizy ilościowej w oparciu o badania metodą EDS dla prekursora o symbolu Ni5823

Tabela 13 Wynik badania składu chemicznego metodą ICP-OES dla prekursora Ni5823

Drolaurgor	Stężenie Ni	Stężenie Mo	Stosunek molowy		
Prekursor	[%wag.]	[% wag.]	niklu do molibdenu		
Ni5823	17,28	39,27	0,72		

Wynik badania prekursora Ni5823 za pomocą proszkowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego XRPD przedstawiono na Rysunku 21. Zidentyfikowano serie refleksów, z których najintensywniejsze znajdują się przy kątach ugięcia: 12,51°, 31,65°, oraz 34,56°. Analiza fazowa przeprowadzona na podstawie położenia oraz intensywności refleksów obecnych na wykresie wykazała obecność fazy krystalicznej o zmiennym stopniu uwodnienia i wzorze sumarycznym NiMoO₄·xH₂O, której strukturę przedstawiono w bazie ICDD w karcie numerze PDF 00-013-0128.



Rysunek 21 Dyfraktogram proszkowy prekursora Ni5823

7.3. Prekursory o symbolach Ni4823, Ni5123, Ni5423



Rysunek 22 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora niklowo-molibdenowego Ni4823: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo EDS (dla punktu 1)

Punkt nomiarowa	Stężenie [% wag.]			
i unkt poimatowy	Ni	Мо		
1	7,27	49,71		
2	8,93	52,26		
3	7,81	50,30		
4	18,52	39,29		
5	8,91	48,46		
6	18,56	39,55		

Tabela 14 Wyniki analizy ilościowej w oparciu o badania metodą EDS dla prekursora o symbolu Ni4823



Rysunek 23 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora niklowo-molibdenowego Ni5123: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo EDS (dla punktu 1)

Tabela 15	Wyniki analizy ilościowej w	[,] oparciu o badai	nia metoda El	DS dla prekursora	0
	SY	mbolu Ni5123			

Dunkt nomiorous	Stężenie [% wag.]				
Funkt ponnarowy	Ni	Мо			
1	8,91	56,96			
2	22,24	41,26			
3	18,560	39,86			
4	27,99	44,19			
5	21,11	40,01			
6	21,93	40,31			



Rysunek 24 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora niklowo-molibdenowego Ni5423: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo EDS (dla punktu 1)

Tabela 1	6 Wyniki	analizy	ilościowe	i w	oparciu	0	badania	metoda	EDS	dla	prekurso	ra	0
				syı	mbolu Ni	i54	423						

Dunkt nomiorowy	Stężenie [% wag.]				
r unkt ponnarowy	Ni	Мо			
1	23,41	40,93			
2	24,87	41,78			
3	22,43	41,11			
4	21,20	41,32			
5	28,26	45,22			
6	20,22	38,76			

Otrzymane prekursory Ni4823, Ni5123 oraz Ni5423 mają jasnożółty kolor. Zostały stracone z roztworów o pH wynoszącym odpowiednio 4,8, 5,1 i 5,4, dla stosunku molowego atomów niklu do atomów molibdenu w użytych solach wynoszącego 2:3. Są rozpuszczalne w wodzie, jednak w niewielkim stopniu. Reagują egzotermicznie z gazowym amoniakiem, nawet w temperaturze pokojowej. Na rysunkach 22-24 przedstawiono obrazy wykonane techniką mikroskopii elektronowej (SEM) o różnych skalach powiększenia dla prekursorów Ni4823, Ni5123 oraz Ni5423. Struktura tych prekursorów, składa się z dużych płytek podobnych do obserwowanych dla prekursora Ni4523 oraz z osadzonych na nich mniejszych struktur charakterystycznych dla prekursora Ni5823. Badanie z wykorzystaniem spektrometrii promieniowania rentgenowskiego EDS przeprowadzono w punktach pomiarowych zaznaczonych na panelach c), otrzymując zestaw widm, z których jeden przykładowy przedstawiono na panelach d). Na podstawie tych widm zidentyfikowano obecność w materiale niklu, molibdenu oraz tlenu. Wyniki analizy ilościowej w oparciu o to badanie przedstawiono w Tabelach 14-16. Badanie EDS pozwala stwierdzić, że w prekursorach Ni4823, Ni5123 oraz Ni5423 występuje znacznie większa niehomogeniczność składu chemicznego niż w poprzednio analizowanych prekursorach. Zbadano także stężenie niklu i molibdenu w całej objętości prekursora wykorzystując metodę spektroskopii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES), a otrzymane wartości przedstawiono w Tabeli 17. Stosunek molowy Ni:Mo w analizowanej grupie prekursorów rośnie wraz ze wzrostem pН czasie procesu strącania. Na podstawie badań wolumetrycznych, W przeprowadzonych po odgazowaniu w temperaturze 100°C przez 16 godzin, oznaczono wartość powierzchni właściwej tych materiałów. Prekursor Ni4823 ma powierzchnię właściwą 18 m²/g, prekursor Ni5123 ma powierzchnię właściwą 14 m²/g, natomiast prekursor Ni5423 ma powierzchnię właściwą 18 m²/g.

Prekursor	Stężenie Ni [%wag.]	Stężenie Mo [% wag.]	Stosunek molowy niklu do molibdenu
Ni4823	10,53	43,07	0,40
Ni5123	12,76	41,76	0,50
Ni5423	14,90	39,98	0,61

Tabela 17	' Wynik	badania	ICP-OES	Ni4823,	Ni51	123,	Ni5423
-----------	---------	---------	---------	---------	------	------	--------

Na Rysunku 25 przedstawiono dyfraktogramy prekursorów Ni4823, Ni5123 i Ni5423. Położenia refleksów w tych trzech prekursorach stanowią złożenie refleksów obecnych w prekursorach Ni4523 oraz Ni5823. Dokładna analiza tendencji tych zmian została omówiona w Rozdziale 14.



Rysunek 25 Dyfraktogramy proszkowe prekursorów Ni4823, Ni5123 i Ni5423

7.4. Prekursor o symbolu Ni6223

Otrzymany prekursor Ni6223 ma jasnozielony kolor. Został strącony z roztworu o pH = 6,2 i dla stosunku molowego atomów niklu do atomów molibdenu w użytych solach wynoszącego 2:3. Jest nierozpuszczalny w wodzie. Nie reaguje egzotermicznie z gazowym amoniakiem, nawet w temperaturze pokojowej.



Rysunek 26 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora niklowo-molibdenowego Ni6223: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo EDS (dla punktu 1)

Na Rysunku 26 w panelach a) i b) przedstawiono dwa obrazy wykonane techniką skaningowej mikroskopii elektronowej SEM w różnej skali powiększenia. Zauważyć można, że struktura prekursora Ni6223 jest zbudowana z dużych aglomeratów, na których umiejscowione są charakterystyczne dla prekursora Ni5823 cienkie pręciki, co pozwala założyć, że w prekursorze Ni6223 znajdować się mogą także kryształy charakterystyczne dla prekursora Ni5823. Badanie z wykorzystaniem spektrometrii promieniowania rentgenowskiego EDS przeprowadzono w punktach pomiarowych zaznaczonych na panelu c), otrzymując zestaw widm, z których jeden przykładowy przedstawiono na

panelu d). Na podstawie tych widm zidentyfikowano obecność w materiale niklu, molibdenu oraz tlenu. Wyniki analizy ilościowej w oparciu o to badanie przedstawiono w Tabeli 18. Zbadano także stężenie niklu i molibdenu w całej objętości prekursorów wykorzystując metodę spektroskopii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) i ustalono, że stosunek molowy niklu do molibdenu w prekursorze Ni6223 wynosi 0,72 (Tabela 19). Na podstawie badań wolumetrycznych, przeprowadzonych po odgazowaniu w temperaturze 100°C przez 16 godzin, oznaczono wartość powierzchni właściwej prekursora Ni6223, która wynosiła 13 m²/g.

Tabela 18 Wyniki analizy ilościowej w oparciu o badania metodą EDS dla prekursora o symbolu Ni6223

Punkt nomiarowa	Stężenie [% wag.]		
i unkt ponnarowy	Ni	Мо	
1	18,56	40,93	
2	21,37	41,78	
3	18,61	41,11	
4	28,57	41,32	
5	19,97	45,22	

Tabela 19 Wynik badania składu chemicznego metodą ICP-OES dla prekursora Ni6223

Drolaurcor	Stężenie Ni	Stężenie Mo	Stosunek molowy
Prekursor	[%wag.]	[% wag.]	niklu do molibdenu
Ni5823	16,48	37,41	0,72

Wynik badania prekursora Ni6223 za pomocą proszkowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego XRPD przedstawiono na Rysunku 27. Analiza fazowa przeprowadzona na podstawie położenia oraz intensywności refleksów obecnych na wykresie wykazała obecność wyłącznie fazy krystalicznej o wzorze sumarycznym o wzorze (NH₄)HNi₂Mo₂O₈(OH), której strukturę przedstawiono w bazie ICDD w karcie numerze PDF 00-050-1414.

Ten prekursor może zostać zakwalifikowany do rodziny związków opisanych jako $(NH_4)H_{2x}Ni_{3-x}O(OH)(MoO_4)_2$ gdzie $0 \le x \le 3/2$ [137].



Rysunek 27 Dyfraktogram proszkowy prekursora Ni6223

7.5. Prekursor o symbolu Ni7023

Otrzymany prekursor Ni7023 ma jaskrawozielony kolor. Został strącony z roztworu o pH = 7,0 i dla stosunku molowego atomów niklu do atomów molibdenu w użytych solach wynoszącego 2:3. Jest nierozpuszczalny w wodzie. Nie reaguje egzotermicznie z gazowym amoniakiem, nawet w temperaturze pokojowej.



Rysunek 28 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora niklowo-molibdenowego Ni7023: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo EDS (dla punktu 1)

Na Rysunku 28 w panelach a) i b) przedstawiono dwa obrazy wykonane techniką skaningowej mikroskopii elektronowej SEM w różnej skali powiększenia. Zauważyć można, że struktura prekursora Ni7023 zbudowana jest z warstwowo nałożonych na siebie układów płytkowych, z powierzchniowo osadzonymi strukturami drobnych płatków. Badanie z wykorzystaniem spektrometrii promieniowania rentgenowskiego EDS przeprowadzono w punktach pomiarowych zaznaczonych na panelu c), otrzymując zestaw widm, z których jeden przykładowy przedstawiono na panelu d). Na podstawie tych widm zidentyfikowano obecność w materiale niklu, molibdenu oraz tlenu. Wyniki

analizy ilościowej w oparciu o to badanie przedstawiono w Tabeli 20. Zbadano także stężenie niklu i molibdenu w całej objętości prekursorów wykorzystując metodę spektroskopii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) i ustalono, że stosunek molowy niklu do molibdenu w prekursorze Ni7023 wynosi 1,11 (Tabela 21). Na podstawie badań wolumetrycznych, przeprowadzonych po odgazowaniu w temperaturze 100°C przez 16 godzin, oznaczono wartość powierzchni właściwej prekursora Ni7023, która wynosiła 5 m²/g.

Tabela 20 Wyniki analizy ilościowej w oparciu o badania metodą EDS dla prekursora o symbolu Ni7023

Punkt nomiarowy	Stężenie [% wag.]		
T unkt pointarowy	Ni	Мо	
1	18,78	30,56	
2	19,87	33,26	
3	20,02	35,09	
4	17,27	34,21	
5	18,58	38,11	
6	18,96	39,52	

Tabela 21 Wynik badania składu chemicznego metodą ICP-OES dla prekursora Ni7023

Drolaursor	Stężenie Ni	Stężenie Mo	Stosunek molowy
Prekursor	[%wag.]	[% wag.]	niklu do molibdenu
Ni5823	20,91	30,76	1,11

Wynik badania prekursora Ni7023 za pomocą proszkowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego XRPD przedstawiono na Rysunku 29. Analiza fazowa przeprowadzona na podstawie położenia oraz intensywności refleksów obecnych na wykresie wykazała obecność wyłącznie fazy krystalicznej o wzorze sumarycznym o wzorze (NH₄)HNi₂Mo₂O₈(OH), której strukturę przedstawiono w bazie ICDD w karcie numerze PDF 00-050-1414.

Ten prekursor może zostać zakwalifikowany do rodziny związków opisanych jako $(NH_4)H_{2x}Ni_{3-x}O(OH)(MoO_4)_2$ gdzie $0 \le x \le 3/2$ [137].



Rysunek 29 Dyfraktogram proszkowy prekursora Ni7023

8. Charakterystyka prekursorów kobaltowo-molibdenowych

Na podstawie procedury preparatyki przedstawionej w Rozdziale 4 otrzymano siedem prekursorów, w których skład wchodził kobalt oraz molibden. Różnice w kolorach otrzymanych próbek przedstawiono na Rysunku 30. Na podstawie analizy fazowej przeprowadzonej za pomocą proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej przygotowano zbiorcze zestawienie otrzymanych dyfraktogramów (Rysunek 31).



Rysunek 30 Zmiana koloru prekursorów kobaltowo-molibdenowych w zależności od wartości pH środowiska w czasie procesu strącania



Rysunek 31 Zestawienie dyfraktogramów otrzymanych prekursorów kobaltowomolibdenowych.

8.1. Prekursory o symbolach Co5111, Co5112

Otrzymane prekursory Co5112 i Co5112 mają ciemnoniebieski kolor. Zostały strącone z roztworu o pH = 5,1 i dla stosunku molowego atomów kobaltu do atomów molibdenu w użytych solach wynoszącego odpowiednio 1:1 i 1:2. Są rozpuszczalne w wodzie, jednak w niewielkim stopniu. Reagują egzotermicznie z gazowym amoniakiem, nawet w temperaturze pokojowej.



Rysunek 32 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora kobaltowomolibdenowego Co5111: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo EDS (dla punktu 1)

W przypadku prekursorów Co5111 i Co5112 obrazy otrzymane techniką SEM były identyczne, i z tego powodu przedstawiono tylko obrazy prekursora Co5111. W panelach a) i b) Rysunku 32 przedstawiono dwa obrazy wykonane techniką skaningowej mikroskopii elektronowej SEM w różnej skali powiększenia. Prekursory zbudowane są z bardzo regularnych prostopadłościanów o długości kilku µm i grubości ok. 500 nm. Badanie z wykorzystaniem spektrometrii promieniowania rentgenowskiego EDS

przeprowadzono w punktach pomiarowych zaznaczonych na panelu c), otrzymując zestaw widm, z których jeden przykładowy przedstawiono na panelu d). Na podstawie tych widm zidentyfikowano obecność w materiale kobaltu, molibdenu oraz tlenu. Wyniki analizy ilościowej w oparciu o to badanie przedstawiono w Tabeli 22. Badanie EDS pozwala stwierdzić, że materiał w całej objętości próbki jest homogeniczny. Zbadano także stężenie kobaltu i molibdenu w całej objętości prekursora wykorzystując metodę spektroskopii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES). W analizowanych materiałach, stosunek molowy kobaltu do molibdenu jest bliski jedności (Tabela 23). Na podstawie badań wolumetrycznych, przeprowadzonych po odgazowaniu w temperaturze 100°C przez 16 godzin, oznaczono wartość powierzchni właściwej tych prekursorów. Wartość ta wynosiła 9 m²/g dla Co5111 i 10 m²/g dla Co5112, co można uznać za wielkości porównywalne.

Tabela 22 Wyniki analizy ilościowej w oparciu o badania metodą EDS dla prekursora Co5111

Punkt nomiorowy	Stężenie [% wag.]		
r unkt pointarowy	Со	Мо	
1	23,95	37,30	
2	27,61	38,99	
3	21,88	37,08	
4	27,97	37,10	
5	24,99	38,96	
6	23,43	37,49	

Tabela 23 Wynik badania składu chemicznego metodą ICP-OES dla prekursora Co5111

Drolaurcor	Stężenie Co	Stężenie Mo	Stosunek molowy	
Prekursor	[%wag.]	[% wag.]	niklu do molibdenu	
Co5111	24,61	38,44	1,04	

Wynik badania tych materiałów za pomocą proszkowej dyfrakcji promieniowanie rentgenowskiego XRPD dawał identyczny obraz dyfrakcyjny, a na Rysunku 33 przedstawiono dyfraktogram dla prekursora Co5111. Analiza fazowa przeprowadzona na

podstawie położenia oraz intensywności refleksów obecnych na wykresie wykazała obecność wyłącznie fazy krystalicznej o wzorze sumarycznym $CoMoO_4 \cdot 0,75 H_2O$, której strukturę przedstawiono w bazie ICDD w karcie numerze PDF 04-011-8282.



Rysunek 33 Dyfraktogram proszkowy prekursora Co5111

8.2. Prekursor o symbolu Co5811

Otrzymany prekursor Co5811 ma jasnoniebieski kolor. Został strącony z roztworu o pH = 5,8 i dla stosunku molowego atomów kobaltu do atomów molibdenu w użytych solach wynoszącego 1:1. Jest rozpuszczalny w wodzie, jednak w niewielkim stopniu. Reaguje egzotermicznie z gazowym amoniakiem, nawet w temperaturze pokojowej.



Rysunek 34 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora kobaltowomolibdenowego Co5811: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo EDS (dla punktu 1)

W górnym panelu Rysunku 34 przedstawiono dwa obrazy wykonane techniką skaningowej mikroskopii elektronowej SEM w skali 1 µm z lewej i 300 nm z prawej. Prekursor Co5811 jest zbudowany z prostopadłościanów, których długość nie przekracza 300 nm, a grubość wynosi około 30 nm. Struktura badanego prekursora jest podobna do struktury prekursora niklowego otrzymanego w tym samych pH Ni5823. Badanie spektrometrii dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego EDS pozwala stwierdzić, że materiał jest homogeniczny (Tabela 24). Stosunek udziału molowego kobaltu do

molibdenu obliczono za pomocą analizy spektroskopii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie ICP-OES i jest on bliski jedności (Tabela 25). Na podstawie badań wolumetrycznych BET oznaczono wartość powierzchni właściwej materiału po odgazowaniu w temperaturze 100°C przez 16 godzin. Wartość ta wynosiła 28 m²/g.

Tabela 24	Wyniki	analizy	ilościowej	W	oparciu o	badania	metodą	EDS	dla	prekur	sora
					Co5811						

Punkt nomiarowa	Stężenie [% wag.]			
i uliki polilialowy	Со	Мо		
1	24,28	44,19		
2	20,64	40,65		
3	22,53	41,31		
4	21,46	39,78		
5	22,72	40,12		

Tabela 25 Wynik badania składu chemicznego metodą ICP-OES dla prekursora Co5811

Drolourger	Stężenie Co	Stężenie Mo	Stosunek molowy
Prekursor	[%wag.]	[% wag.]	niklu do molibdenu
Co5111	24,61	38,44	1,04

Wynik badania prekursora Co5811 za pomocą proszkowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego XRPD przedstawiono na Rysunku 35. Najlepsze dopasowanie dyfraktogramu eksperymentalnego do karty referencyjnej otrzymano dla karty PDF 00-014-0868, której w bazie ICDD przypisano związek o wzorze sumarycznym CoMoO₆·0,9 H₂O. Zaznaczyć należy, że w karcie jest błąd wynikający z błędnego przeniesienia danych pomiędzy artykułem i kartą. W artykule Corbeta i innych [138] opisano strukturę tego związku jako "składającą się z CoO i MoO₃" o wzorze ogólnym CoMoO₄. Na tej podstawie wzór sumaryczny tej fazy przyjęto jako CoMoO₄·0,9 H₂O



Rysunek 35 Dyfraktogram proszkowy prekursora Co5811

8.3. Prekursor o symbolu Co5411

Otrzymany prekursor Co5411 ma niebieski kolor. Został strącony z roztworu o pH = 5,4 i dla stosunku molowego atomów kobaltu do atomów molibdenu w użytych solach wynoszącego 1:1. Jest rozpuszczalny w wodzie, jednak w niewielkim stopniu. Reaguje egzotermicznie z gazowym amoniakiem, nawet w temperaturze pokojowej.



Rysunek 36 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora kobaltowomolibdenowego Co5411: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo EDS (dla punktu 1)

W górnym panelu Rysunku 36 przedstawiono dwa obrazy wykonane techniką skaningowej mikroskopii elektronowej SEM w skali 2 µm z lewej i 1 µm z prawej. Struktura prekursora Co5411 jest efektem nałożenia się charakterystycznych dla struktury prekursora Co5111 dużych prostopadłościanów i o wiele mniejszych struktur prekursora Co5811, zbudowanych z prostopadłościanów, których długość nie przekracza 300 nm, a grubość wynosi około 30 nm. Badanie spektrometrii dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego EDS pozwala stwierdzić, że materiał nie jest homogeniczny (Tabela

26). Stosunek udziału molowego kobaltu do molibdenu obliczono za pomocą analizy spektroskopii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie ICP-OES. Jest on bliski jedności (Tabela 27), co jest poprawne, ponieważ zarówno w prekursorze Co5111, jak i Co5811 ten te stosunki również wynosiły 1. Na podstawie badań wolumetrycznych BET oznaczono wartość powierzchni właściwej materiału po odgazowaniu w temperaturze 100°C przez 16 godzin. Wartość ta wynosiła 20 m²/g.

Dunkt nomiorous	Stężenie [% wag.]			
r unkt polinarowy	Со	Мо		
1	37,24	40,11		
2	22,79	37,84		
3	24,91	39,60		
4	23,28	38,42		
5	28,38	40,28		
6	22,70	37,72		

Tabela 26 Wyniki analizy ilościowej w oparciu o badania metodą EDS dla prekursora Co5411

Tabela 27 Wynik badania składu chemicznego metodą ICP-OES dla prekursora Co5411

Dualauraan	Stężenie Co	Stężenie Mo	Stosunek molowy
Prekursor	[%wag.]	[% wag.]	niklu do molibdenu
Co5111	24,44	38,47	1,03

Na Rysunku 37 przedstawiono dyfraktogram Co5411. Dyfraktogram Co5411 stanowi nałożenie dyfraktogramów Co5111 i Co5811. Dokładna analiza została przedstawiona w Rozdziale 14.



Rysunek 37 Dyfraktogram proszkowy prekursora Co5411
8.4. Prekursor o symbolu Co7011

Otrzymany prekursor Co7011 ma różowy kolor. Został strącony z roztworu o pH = 7,0 i dla stosunku molowego atomów kobaltu do atomów molibdenu w użytych solach wynoszącego 1:1. Jest nierozpuszczalny w wodzie. Nie reaguje egzotermicznie z gazowym amoniakiem.



Rysunek 38 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora kobaltowomolibdenowego Co7011: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo EDS (dla punktu 1)

W górnym panelu Rysunku 38 przedstawiono dwa obrazy wykonane techniką skaningowej mikroskopii elektronowej SEM w skali 2 µm z lewej i 1 µm z prawej. Struktura prekursora Co7011 znacząco różni się od tych otrzymanych w niższych pH i ma budowę warstwową. Badanie z wykorzystaniem spektrometrii promieniowania rentgenowskiego EDS przeprowadzono w punktach pomiarowych zaznaczonych na panelu c), otrzymując zestaw widm, z których jeden przykładowy przedstawiono na panelu d). Na podstawie tych widm zidentyfikowano obecność w materiale kobaltu,

molibdenu oraz tlenu. Wyniki analizy ilościowej w oparciu o to badanie przedstawiono w Tabeli 28. Stężenie molibdenu określone tą metoda pozostaje zasadniczo stałe na całej powierzchni prekursora. Dużą zmienność stężenia kobaltu zaobserwowaną dla tego prekursora można wyjaśnić procesem strącania wodorotlenku kobaltu, który występuje w wyższych wartościach pH. Stosunek udziału molowego kobaltu do molibdenu obliczono za pomocą analizy spektroskopii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie ICP-OES i wynosi on 1,09 (Tabela 29). Na podstawie badań wolumetrycznych BET oznaczono wartości powierzchni aktywnej materiału po odgazowaniu w temperaturze 100°C przez 16 godzin. Wartość ta wynosiła 3 m²/g.

Tabela 28 Wyniki analizy ilościowej w oparciu o badania metodą EDS dla prekursora Co7011

Punkt pomiarowy	Stężenie [% wag.]			
	Со	Мо		
1	32,35	38,88		
2	39,87	37,74		
3	32,25	38,59		
4	27,70	39,34		
5	24,80	38,40		
6	34,45	38,01		

Tabela 29 Wynik badania składu chemicznego metodą ICP-OES dla prekursora Co7011

Dualman	Stężenie Co	Stężenie Mo	Io Stosunek molowy		
Prekursor	[%wag.]	[% wag.]	niklu do molibdenu		
Co5111	24,61	36,74	1,09		

Wynik badania proszkowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego XRPD Co7011 przedstawia Rysunek 39. Struktura otrzymanego w pH = 7 prekursora tlenkowego została rozwiązana [139] jako NH₄Co₂OH(MoO₄)₂·H₂O o numerze karty PDF 00-071-0747. Struktura przedstawia rodzinę warstwowych molibdenianów o wzorze ogólnym AT₂OH(MoO₄)₂·H₂O, gdzie A mogą stanowić kationy NH_4^+ , K^+ , Na^+ , natomiast T mogą stanowić metale przejściowe Co, Cu, Ni czy Zn [140].



Rysunek 39 Dyfraktogram proszkowy prekursora Co7011

8.5. Prekursor o symbolu Co6511

Otrzymany prekursor Co6511 ma fioletowy kolor. Został strącony z roztworu o pH = 6,5 i dla stosunku molowego atomów kobaltu do atomów molibdenu w użytych solach wynoszącego 1:1. Jest rozpuszczalny w wodzie, jednak w niewielkim stopniu. Reaguje egzotermicznie z gazowym amoniakiem, nawet w temperaturze pokojowej.



Rysunek 40 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora kobaltowomolibdenowego Co6511: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo EDS (dla punktu 1)

W górnym panelu Rysunku 40 przedstawiono dwa obrazy wykonane techniką skaningowej mikroskopii elektronowej SEM w skali 1 µm z lewej i 500 nm z prawej. Struktura prekursora Co6511 składa się w większości z identycznych podłużnych prostopadłościanów o długości ok. 500 nm i grubości kilkudziesięciu nm, jak w prekursorze Co5811 i widocznymi warstwowymi elementami pochodzącymi od struktury prekursora Co7011. Badanie spektrometrii dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego EDS pozwala stwierdzić, że materiał nie jest homogeniczny (Tabela 30). Stosunek

molowy udziału kobaltu do molibdenu obliczono za pomocą analizy spektroskopii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie ICP-OES i wynosi on 1,02 (Tabela 31). Ponieważ teoretyczna wartość pH, w której należy spodziewać się występowania wodorotlenku kobaltu jako produktu ubocznego wynosi 6.5, można założyć, że w próbce znajdować się również będzie wodorotlenek kobaltu. Na podstawie badań wolumetrycznych BET oznaczono wartości powierzchni właściwej materiału po odgazowaniu w temperaturze 100°C przez 16 godzin. Wartość ta wynosiła 22 m²/g.

Tabela 30 Wyniki analizy ilościowej w oparciu o badania metodą EDS dla prekursora Co6511

Punkt pomiarowy	Stężenie [% wag.]			
	Со	Мо		
1	22,83	37,98		
2	23,29	37,69		
3	32,97	43,66		
4	38,62	39,95		
5	26,30	40,99		
6	24,05	39,98		

Tabela 31 Wynik badania składu chemicznego metodą ICP-OES dla prekursora Co6511

Prekursor	Stężenie Co	Stężenie Mo	Stosunek molowy		
	[%wag.]	[% wag.]	niklu do molibdenu		
Co6511	23,86	37,98	1,02		

Wynik badania proszkowej dyfrakcji promieniowanie rentgenowskiego XRPD Co6511 otrzymanego w pH = 6,5, przedstawiono na Rysunku 41. Dyfraktogram Co6511 jest wynikiem złożenia dyfraktogramu Co5811 i Co7011. Analiza porównawcza tych dyfraktogramów została przedstawiona w Rozdziale 14.



Rysunek 41 Dyfraktogram proszkowy prekursora Co6511

8.6. Prekursory o symbolach Co8011 i Co9011



Rysunek 42 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora niklowo-molibdenowego Co8011: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo EDS (dla punktu 1)

Punkt nomiarowy	Stężenie [% wag.]			
i unkt pointarowy	Со	Мо		
1	44,36	24,66		
2	39,71	25,50		
3	35,83	25,67		
4	37,69	25,78		
5	44,81	23,77		

Tabela 32 Wyniki analizy ilościowej w oparciu o badania metodą EDS dla prekursora o symbolu Co8011



Rysunek 43 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora niklowomolibdenowegoCo9011: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo EDS (dla punktu 1)

Dunlet nomiorous	Stężenie [% wag.]			
Funkt pointarowy	Со	Мо		
1	22,83	37,98		
2	23,29	37,69		
3	32,97	43,66		
4	38,62	39,95		
5	26,30	40,99		
6	24,05	39,98		

Tabela 33 Wyniki analizy ilościowej w oparciu o badania metoda EDS dla prekursora o symbolu Co9011

Prekursor 8011 ma bladoróżowy kolor, prekursor Co9011 jest koloru szarego. Zostały strącone z roztworów o pH wynoszącym odpowiednio 8,0 i 9,0, dla stosunku molowego atomów kobaltu do atomów molibdenu w użytych solach wynoszącego 1:1. Są nierozpuszczalne w wodzie i nie reagują z gazowym amoniakiem w temperaturze pokojowej.

Struktury prekursorów, których syntezę przeprowadzono w pH 8 i 9 charakteryzują się odmienna morfologia w porównaniu do struktury prekursora otrzymanego w pH 7 (Rysunki 42,43). Prekursory Co8011 i Co9011 składają się z bardzo widocznych płatkowych struktur, z miejscowo widocznymi, typowymi dla prekursora Co7011, strukturami warstwowymi. Zgodnie z opisanymi powyżej zależnościami, ze względu na zwiększenie pH, w obu przypadkach w czasie syntezy otrzymywano produkty uboczne postaci wodorotlenku kobaltu. Badanie spektrometrii promieniowania w rentgenowskiego pozwala określić, że oba prekursory charakteryzują się niską niejednorodnością rozkładu molibdenu i wysoką kobaltu (Tabele 32,33). Powoduje to, że należy zakwalifikować je jako niehomogeniczne. Analiza stosunków molowych kobaltu do molibdenu obliczono za pomocą analizy spektroskopii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie ICP-OES. Wyniki wskazują, że prekursor Co8011 zawierał 2,34 razy więcej kobaltu niż molibdenu w badanej próbce. Dla prekursora Co9011 ta wartość przekroczyła 3 (Tabela 34). Na podstawie badań wolumetrycznych w obu próbkach określono powierzchnię właściwą BET, która wynosiła 51 m²/g dla Co8011 i 38 m²/g dla Co9011. Taki rozwinięcie powierzchni właściwej w stosunku do prekursorów strącanych w niższych pH jest spowodowane wystąpieniem płatkowej struktury wodorotlenku kobaltu na powierzchni próbki.

Tabela 34 Wynik badania składu chemicznego metodą ICP-OES dla prekursorów Co8011 i Co9011

Prekursor	Stężenie Co [%wag.]	Stężenie Mo [% wag.]	Stosunek molowy kobaltu do molibdenu
Co8011	36,16	25,19	2,34
Co9011	38,49	20,72	3,02

Wynik badania proszkowej dyfrakcji promieniowanie rentgenowskiego XRPD Co8011 otrzymanego w pH = 8 i Co9011 otrzymanego w pH =9, przedstawiono na Rysunku 44. Dyfraktogram Co8011 jest wynikiem złożenia dyfraktogramu Co7011 i Co9011. Analiza porównawcza tych dyfraktogramów została przedstawiona w Rozdziale 14.



Rysunek 44 Dyfraktogramy proszkowe prekursorów Co8011 i Co9011

9. Charakterystyka prekursorów żelazowo – molibdenowych

Na podstawie procedury preparatyki przedstawionej w Rozdziale 4 otrzymano trzy prekursory, w których skład wchodziło żelazo i molibden. Różnice w kolorach otrzymanych próbek przedstawiono na Rysunku 45. Na podstawie analizy fazowej przeprowadzonej za pomocą proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej przygotowano zbiorcze zestawienie otrzymanych dyfraktogramów (Rysunek 46).



Rysunek 45 Zmiana koloru prekursorów żelazowo – molibdenowych w zależności od wartości pH środowiska w czasie procesu strącania



Rysunek 46 Zestawienie dyfraktogramów otrzymanych prekursorów żelazowomolibdenowych

Prekursory żelazowe otrzymane w reakcji strącania osadów prowadzą do otrzymania produktów reakcji, których analiza fazowa nie była możliwa.

Prekursor	Stężenie Fe [%wag.]	Stężenie Mo [% wag.]	Stosunek molowy żelaza do molibdenu
Fe4523	16,10	40,58	0,68
Fe4823	15,95	41,53	0,68
Fe7023	34,06	19,99	2,93

Tabela 35 Wynik badania składu chemicznego metodą ICP-OES dla prekursorów Fe4523, Fe4823 i Fe7023

Stosunek molowy żelaza do molibdenu w prekursorach obliczono za pomocą analizy spektroskopii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie ICP-OES. Próbki Fe4523 i Fe4823 zachowały po strąceniu stosunek molowy żelaza do molibdenu taki sam, jaki został zastosowany do syntezy. Prekursor Fe7023 ma bardzo zawyżony udział żelaza, co sugeruje wytrącenie bardzo dużych ilości wodorotlenku żelaza w trakcie prowadzenia syntezy (Tabela 35). Na podstawie badań wolumetrycznych metodą BET wyznaczono powierzchnie właściwe dla tych prekursorów. Powierzchnia właściwa Fe4523 i Fe4823 wynosiły odpowiednio 13 m²/g i 10 m²/g. Powierzchnia właściwa Fe7023 wynosiła 115 m²/g. co podobnie jak w przypadku Co8011 jest podyktowane strącaniem się płatkowej struktury wodorotlenku żelaza.

10. Charakterystyka prekursorów kobaltowo-niklowomolibdenowych

Na podstawie procedury preparatyki przedstawionej w Rozdziale 4 otrzymano trzy prekursory, w których skład wchodziły jednocześnie nikiel, kobalt i molibden. Różnice w kolorach otrzymanych próbek przedstawiono na Rysunku 47. Na podstawie analizy fazowej przeprowadzonej za pomocą proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej przygotowano zbiorcze zestawienie otrzymanych dyfraktogramów (Rysunek 48).



Rysunek 47 Wpływ stosunku molowego niklu i kobaltu na kolor prekursora



Rysunek 48 Zestawienie dyfraktogramów otrzymanych prekursorów niklowo-kobaltowomolibdenowych



Rysunek 49 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora niklowo-molibdenowego CoNi113: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo EDS (dla punktu 1)

Tabela 36	Wyniki	analizy	ilościowej	w	oparciu	o bac	lania	metodą	EDS	dla	prekı	ursora	0
			2	ym	ibolu Co	Ni113	3						

Punkt pomiarowa	Stężenie [% wag.]					
i unkt ponnarowy	Со	Ni	Мо			
1	11,54	11,26	44,27			
2	12,65	11,85	45,55			
3	15,34	11,82	42,94			
4	12,63	11,40	43,57			
5	11,93	10,84	43,00			
6	11,88	11,79	42,67			



Rysunek 50 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora niklowo-molibdenowego CoNi123: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo EDS (dla punktu 1)

Duplet nominerous		Stężenie [% wag.]					
r unkt pointarowy	Со	Ni	Мо				
1	7,61	15,53	44,66				
2	4,91	12,50	40,06				
3	4,91	11,56	39,29				
4	6,20	14,55	41,97				
5	5,41	11,97	41,19				
6	5,33	13,13	37,46				

Tabela 37 Wyniki analizy ilościowej w oparciu o badania metoda EDS dla prekursora o symbolu CoNi123



Rysunek 51 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora niklowo-molibdenowego CoNi213: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo EDS (dla punktu 1)

Tabela 38 Wyniki analizy ilościowej w oparciu o badania metoda EDS dla prekursora o symbolu CoNi213

Dunkt nomiorougy	Stężenie [% wag.]					
Funkt pointarowy	Со	Ni	Мо			
1	20,70	8,96	45,28			
2	15,06	5,41	42,39			
3	15,41	6,29	38,55			
4	18,53	6,83	43,71			
5	17,50	6,13	40,74			
6	16,08	6,34	43,35			

Prekursory CoNi113 i CoNi213 mają kolor jasnoniebieski, natomiast prekursor CoNi123 ma kolor niebieskoszary. Prekursory te zostały strącone w pH = 5.8, dla stosunku molowego atomów kobaltu do atomów niklu do atomów molibdenu wynoszących kolejno 1:1:3 dla prekursora CoNi113, 1:2:3 dla prekursora CoNi123 oraz 2:1:3 dla prekursora CoNi213.

Analiza morfologii powierzchni pokazuje, że zgodnie z oczekiwaniami struktury są podobne do tych otrzymanych dla Ni5823 i Co5823. Struktura składa się z równoległościanów o długości ok. 500 nm i grubości kilkudziesięciu nm w każdej z próbek. W próbce CoNi123, można zauważyć zanieczyszczenie inną fazą, której morfologia odpowiada Co5111 (Rysunki 49-51). Badanie spektrometrii promieniowania rentgenowskiego EDS, wykazało, że prekursor CoNi113 ma homogeniczną strukturę. W prekursorach CoNi123 i CoNi213 odchylenie stężeń jest większe i może wskazywać na zanieczyszczenia innymi fazami (Tabele 36-38). Stosunek molowy kobaltu, niklu i molibdenu obliczono za pomocą analizy spektroskopii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie ICP-OES. Ponieważ prekursory te stanowiły mieszaninę kobaltu i niklu, należało się spodziewać, że wartości stechiometryczne po strącaniu, będą przyjmować średnią wartość z wyników dla Co5811 i Ni5811. Na podstawie badań wolumetrycznych przeprowadzonych po wygrzaniu prekursorów przez 16 godzin w 100°C oznaczono powierzchnię właściwą BET, która wynosiła 21 m²/g dla CoNi113, 33 m²/g dla CoNi213 i 9 m²/g dla CoNi123.

Prekursor	Stężenie Co [%wag.]	Stężenie Ni [%wag.]	Stężenie Mo [% wag.]	Stosunek molowy niklu do molibdenu
CoNi113	12,83	8,36	40,20	0,52:0,34:1
CoMo123	8,60	10,19	39,40	0,36:0,42:1
CoNi213	16,64	5,149	38,94	0,70:0,22:1

Tabela 39 Wynik badania składu chemicznego metodą ICP-OES dla prekursorów CoNi113, CoNi123, CoNi213

Wynik badania proszkowej dyfrakcji promieniowanie rentgenowskiego XRPD CoNi113, CoNi123 i CoNi213 przedstawiono na Rysunku 52. Dyfraktogram CoNi113 odpowiada dyfraktogramom otrzymanym dla prekursorów Ni5811 i Co5811. Dyfraktogram CoNi123 zawiera w sobie refleksy przy kątach ugięcia charakterystycznych dla prekursorów otrzymywanych w niskich pH. Dyfraktogram CoNi213 jest najbardziej zbliżony do dyfraktogramów Co5811 i Ni5811.



Rysunek 52 Dyfraktogramy proszkowe prekursorów CoNi4823, CoNi123 i CoNi213

11. Analiza procesów redukcji prekursorów niklowych i kobaltowych

Jak wspomniano w Rozdziale 5 w pracy wykorzystano dwie metody otrzymywania aktywnych faz katalizatorów. W **Metodzie 1** prekursor był najpierw poddawany procesowi kalcynacji w powietrzu, w temperaturze 500°C i następnie schłodzony do temperatury 100°C. Dopiero po tym procesie atmosfera gazowa była zamieniana na czysty amoniak i prowadzono proces amonolizy do temperatury 700°C. Natomiast w **Metodzie 2** prekursory były poddawane działaniu amoniaku od początku procesu aktywacji. W efekcie tych działań otrzymywano szereg aktywnych katalizatorów pochodzących z tych samych prekursorów, lecz z innej procedury redukcji tlenków. Wykorzystując komorę reakcyjną dyfraktometru rentgenowskiego, przeprowadzono szereg eksperymentów (metodykę opisano w Rozdziale 5), w których analizowano przemiany fazowe zachodzące w czasie procesów aktywacji.

11.1. Analiza procesów redukcji prekursorów niklowych i kobaltowych. Metoda 1.

W przypadku prekursora niklowo-molibdenowego otrzymanego w pH=5,8, po strącaniu zidentyfikowano fazę krystaliczną odpowiadającą karcie PDF o numerze 00-013-0128 i opisaną wzorem stechiometrycznym NiMoO₄·xH₂O. Ogrzewanie tego prekursora do temperatury 400°C doprowadziło do powstania fazy odpowiadającej karcie PDF o numerze 04-017-6376 i opisanej wzorem stechiometrycznym NiMoO₄.



Rysunek 53 Dyfraktogramy prekursora Ni5823 zebrane dla procesu kalcynacji

Na podstawie przedstawionych dyfraktogramów można zasugerować, że proces kalcynacji doprowadził do uwolnienia wody krystalizacyjnej i nieznacznej rekonstrukcji struktury krystalicznej tego materiału. W temperaturze 500°C nie jest już obserwowana dalsza przemiana prekursora (Rysunek 53).

W przypadku prekursora niklowo-molibdenowego otrzymanego w pH=7,0, po strącaniu zidentyfikowano fazę krystaliczną odpowiadającą karcie PDF o numerze 00-050-1414 i opisaną wzorem stechiometrycznym (NH₄)HNi₂Mo₂O₈(OH). Ogrzewanie tego prekursora w powietrzu już do temperatury 400°C prowadzi do wyraźnego rozkładu tej fazy krystalicznej z powstaniem tego samego produktu, co w przypadku prekursora otrzymanego przy pH = 5,8, czyli NiMoO₄. Dalsze ogrzewanie do 500°C nie powoduje zauważalnych przemian strukturalnych. W efekcie, niezależnie od początkowego składu fazowego prekursora otrzymywana jest w takim procesie ta sama faza krystaliczna (Rysunek 54).



Rysunek 54 Dyfraktogramy prekursora Ni7023 zebrane dla procesu kalcynacji

W przypadku prekursora kobaltowo-molibdenowego otrzymanego w pH = 5,8, po strącaniu zidentyfikowano fazę krystaliczną odpowiadającą karcie PDF o numerze 00-014-0868 i opisaną wzorem stechiometrycznym CoMoO₄·0,9 H₂O. Ogrzewanie tego prekursora do temperatury 400°C doprowadziło do powstania fazy krystalicznej odpowiadającej karcie PDF o numerze 04-027-7722 i opisanej wzorem stechiometrycznym CoMoO₄. Na podstawie przedstawionych dyfraktogramów można zasugerować, że proces kalcynacji doprowadził do uwolnienia wody krystalizacyjnej, z pierwotnego prekursora (Rysunek 55).



Rysunek 55 Dyfraktogramy prekursora Co5811 zebrane dla procesu kalcynacji

W przypadku prekursora kobaltowo-molibdenowego otrzymanego w pH = 7,0, po strącaniu zidentyfikowano fazę krystaliczną odpowiadającą karcie PDF o numerze 00-071-0747 i opisaną wzorem stechiometrycznym NH₄Co₂OH(MoO₄)₂·H₂O. Ogrzewanie tego prekursora w powietrzu już do temperatury 400° prowadzi do wyraźnego rozkładu tej fazy krystalicznej z powstaniem tego samego produktu, co w przypadku prekursora otrzymanego przy pH = 5,8, czyli CoMoO₄. Dalsze ogrzewanie do 500°C nie powoduje znaczącej przemiany. W efekcie, niezależnie od początkowego składu fazowego prekursora otrzymywana jest w takim procesie ta sama faza krystaliczna (Rysunek 56).



Rysunek 56 Dyfraktogramy prekursora Co7011 zebrane dla procesu kalcynacji

Po procesie kalcynacji, przedstawionym dla czterech przykładowych prekursorów na rysunkach powyżej, następował proces amonolizy, prowadzony do temperatury 700°C w atmosferze czystego amoniaku. Przebieg przemian fazowych dotyczących jednego z badanych prekursorów o symbolu Co7011 przedstawiono na Rysunku 57. Nie zaprezentowano podobnych wykresów dla pozostałych prekursorów, ponieważ obserwowane przemiany fazowe były analogiczne dla wszystkich materiałów.



Rysunek 57 Dyfraktogramy prekursora Co7011 zebrane dla procesu aktywacji

Po procesie kalcynacji prekursory były schładzane do 100°C i w tej temperaturze następowała zmiana atmosfery na czysty amoniak. Na Rysunku 57, w najniższym panelu przedstawiono dyfraktogram otrzymany dla tej próbki w atmosferze amoniaku już po podniesieniu temperatury do 400°C. Dyfraktogram ten jest identyczny z dyfraktogramem znajdującym się na górnym panelu Rysunku 56, co oznacza, że w tych warunkach nie zachodzi jeszcze przemiana prekursora. Dopiero podniesienie temperatury procesu do 500°C prowadzi do zajścia przemiany fazowej, w której tlenek CoMoO₄ ulega rozkładowi oraz częściowemu azotowaniu, z powstaniem fazy azotku molibdenu Mo₂N (karta PDF o numerze 00-025-1368). Zaobserwowano jednak dodatkowe refleksy dyfrakcyjne, których nie udało się zidentyfikować na podstawie kart referencyjnych odpowiadających związkom kobaltu lub molibdenu. Zauważono natomiast, że istniejąca w tej bazie danych karta PDF o numerze 04-007-6188, odpowiadająca fazie Fe₂MoO₄ pozwala na bardzo wysokie dopasowanie refleksów dyfrakcyjnych pojawiających się na

zaprezentowanych wykresach. Przyjęto zatem, że faza Co₂MoO₄ może być izostrukturalna do fazy Fe₂MoO₄ i przypisano jej odpowiedni wzór sumaryczny. Dalsze ogrzewanie próbki w atmosferze amoniaku prowadzi do przemian fazowych, w których tworzy się już w temperaturze 650°C azotek kobaltu i molibdenu Co₃Mo₃N. W końcowej fazie przemiany zaobserwowano ślady fazy Co₃Mo.

11.2. Analiza procesów redukcji prekursorów niklowych i kobaltowych. Metoda 2.

W procesie przeprowadzonym według procedury **Metoda 2** nie występuje etap kalcynacji. Przemiany fazowe odbywają się od razu w atmosferze czystego amoniaku. Odpowiednie dyfraktogramy dla prekursorów zawierających nikiel lub kobalt przedstawiono na Rysunkach 58 i 59. Ponieważ przemiany zachodzące w badanych prekursorach, zarówno niklowych jak i kobaltowych są analogiczne, proces **Metoda 2** został przedstawiony dla prekursorów Ni6223 oraz Co7011 odpowiadających odpowiednio strukturom (NH₄)HNi₂Mo₂O₈(OH) i NH₄Co₂OH(MoO₄)₂·H₂O.

Pierwsza przemiana fazowa dla prekursora Ni6223 ma miejsce w 400°C. Fazy tlenkowe ulegają rozkładowi do azotku molibdenu Mo₂N oraz czystej fazy metalicznej Ni (karta PDF o numerze 01-090-6555). Dalsze ogrzewanie prowadzi do powstania w temperaturze 650°C fazy azotku niklu i molibdenu Ni₂Mo₃N (karta PDF o numerze 01-090-6554).



Rysunek 58 Dyfraktogramy proszkowe prekursora Ni6223 zebrane dla procesu aktywacji

Pierwsza przemiana fazowa dla prekursora Co7011 obserwowana jest także w temperaturze 400°C. Podobnie jak w przypadku prekursora niklowego, fazy tlenkowe ulegają rozkładowi do azotku molibdenu Mo₂N oraz czystej fazy metalicznej Co (karta PDF o numerze 01-086-9011). Dalsze ogrzewanie prowadzi do powstania w temperaturze 650°C fazy Co₃Mo₃N.



Rysunek 59 Dyfraktogramy proszkowe prekursora Co7011 zebrane dla procesu aktywacji

12.Otrzymywanie aktywnych katalizatorów

W celu określenia aktywności katalitycznej badanych w niniejszej pracy materiałów niezbędne było wytworzenie z otrzymanych prekursorów odpowiednich próbek zawierających aktywne katalitycznie fazy azotków molibdenu z metalami triady żelaza. Jak opisano w Rozdziale 5.1 proces ten przeprowadzono w poziomym reaktorze kwarcowym z grzaniem elektrycznym, w którym można było przygotować wystarczająco duże (ok. 1 g) próbki katalizatorów. Po procesie aktywacji prowadzonym **Metodą 1** lub **Metodą 2**, otrzymane katalizatory były pasywowane powierzchniowo, w celu uniknięcia gwałtownej reakcji tych materiałów z atmosferą zawierającą tlen. Następnie próbki katalizatorów były analizowane ex-situ za pomocą dyfraktometrii proszkowej, w celu określenia ich składu fazowego. Wyniki tej analizy dla odpowiednich grup katalizatorów przedstawiono poniżej.

Na Rysunku 60 przedstawiono zestawienie dyfraktogramów proszkowych otrzymanych dla grupy katalizatorów niklowo-molibdenowych otrzymanych podczas procesu aktywacji **Metodą 1**, a na Rysunku 61 dyfraktogramy katalizatorów otrzymanych **Metodą 2**. W Tabeli 40 zestawiono skład fazowy tych katalizatorów obliczony na podstawie danych dyfrakcyjnych.

We wszystkich analizowanych materiałach, poza próbką Ni4523, fazą dominującą jest azotek niklu i molibdenu Ni₂Mo₃N. Należy zauważyć, że zgodnie z danymi przedstawionymi w Rozdziale 7 stosunek atomów niklu do atomów molibdenu w prekursorze tego katalizatora wynosił 0,4:3, czyli był dużo niższy niż pierwotnie planowany stosunek 2:3. Znaczny nadmiar molibdenu występujący w tym materiale spowodował wytworzenie się azotku molibdenu Mo₂N, stanowiącego prawie dwie trzecie masy całego katalizatora. Azotek Mo₂N był obserwowany dla katalizatorów, których prekursory były otrzymywane przy pH nie przekraczającym 5,5. Natomiast w prekursorach otrzymanych przy wyższej wartości pH występował nadmiar niklu. W aktywnych formach tych katalizatorów objawiło się to występowaniem fazy czystego niklu metalicznego.



Rysunek 60 Dyfraktogramy proszkowe serii katalizatorów niklowo-molibdenowych otrzymanych po procesie aktywacji Metodą 1



Rysunek 61 Dyfraktogramy proszkowe serii katalizatorów niklowo-molibdenowych otrzymanych po procesie aktywacji Metodą 2

	Skład fazowy (%wag)					
Symbol prekursora	Ni ₂ Mo ₃ N	Mo ₂ N	Ni			
1	Proces Metoda 1					
Ni4523	37	63	-			
Ni4823	83	17	-			
Ni5423	86	4	10			
Ni5823	88	-	12			
Ni6223	88	-	12			
Ni7023	71	-	29			
	Proces Metoda 2					
Ni5823	88	-	12			
Ni7023	71	-	29			

Tabela 40 Skład fazowy serii katalizatorów niklowo-molibdenowych otrzymanych po procesie aktywacji

Na Rysunku 62 przedstawiono zestawienie dyfraktogramów proszkowych otrzymanych dla grupy katalizatorów kobaltowo-molibdenowych otrzymanych podczas procesu aktywacji **Metodą 1,** a na Rysunku 63 dyfraktogramy katalizatorów otrzymanych **Metodą 2**. W Tabeli 41 zestawiono skład fazowy tych katalizatorów obliczony na podstawie danych dyfrakcyjnych.

We wszystkich analizowanych materiałach, fazą dominującą jest azotek kobaltu i molibdenu Co₃Mo₃N, w większości próbek stanowiący ponad 60% wag. katalizatora. Drugim z istotnych składników tych katalizatorów jest azotek kobaltu i molibdenu Co₂Mo₃N. W katalizatorach tych zidentyfikowano także obecność kliku procent wagowych fazy Co₃Mo.

Szczególną uwagę należy zwrócić na wynik procesu aktywacji prekursorów do fazy aktywnej katalizatorów otrzymanych za pomocą **Metody 2**. W tym wariancie preparatyki

katalizatorów udało się uzyskać materiał zawierający bardzo czysty azotek Co₃Mo₃N, zawierający nie więcej niż 5 %wag. zanieczyszczeń.



Rysunek 62 Dyfraktogramy proszkowe serii katalizatorów kobaltowo-molibdenowych otrzymanych po procesie aktywacji Metodą 1



Rysunek 63 Dyfraktogramy proszkowe serii katalizatorów kobaltowo-molibdenowych otrzymanych po procesie aktywacji Metodą 2

Symbol	Skład fazowy (%wag)			
prekursora	Co ₃ Mo ₃ N Co ₂ Mo ₃ N		Co ₃ Mo	
	Proces Metoda 1			
Co7011	80	12	8	
Co5811	66	30	4	
Co5111	84	14	2	
	Proces Metoda 2			
Co7011	95	-	5	
Co5811	98	2	-	

Tabela 41 Skład fazowy serii katalizatorów kobaltowo-molibdenowych otrzymanych po procesie aktywacji

Jak pokazano w Rozdziale 9 analiza fazowa prekursorów katalizatorów żelazowomolibdenowych wykazała istnienie materiału o dużej amorficzności i nie było możliwe określenie ich składu fazowego bezpośrednio po procesie strącania. Na Rysunku 64 przedstawiono zestawienie dyfraktogramów proszkowych otrzymanych dla dwóch katalizatorów żelazowo-molibdenowych, Fe4823 i Fe7023, otrzymanych **Metodą 1**. W Tabeli 42 zestawiono skład fazowy tych katalizatorów obliczony na podstawie danych dyfrakcyjnych.

Główną fazą krystaliczną zidentyfikowaną w tych katalizatorach jest azotek żelaza i molibdenu Fe₃Mo₃N. W obu przedstawionych materiałach zidentyfikowano także tlenowe związki żelaza i molibdenu (Fe₂Mo₃O₈ karta PDF o numerze 00-035-1479 oraz Fe₃O₄, karta PDF o numerze 01-091-6189). Obecność tych faz związana jest najprawdopodobniej z częściowym utlenieniem powierzchni katalizatorów powietrzem atmosferycznym. Efekt ten wynika z niepełnej pasywacji powierzchni pod koniec procesu aktywacji. Pasywacja ta powinna chronić zredukowany metaliczny katalizator przed oddziaływaniem z tlenem z powietrza. Niestety w przypadku katalizatorów żelazowo-molibdenowych obserwowano zawsze żarzenie podczas wyjmowania katalizatora z kwarcowego reaktora. Uniemożliwiło to otrzymanie czystej fazy katalizatora, którą można by wykorzystać do badań aktywności katalitycznej. Z tego powodu nie prowadzono dalszych badań tych katalizatorów.



Rysunek 64 Dyfraktogramy proszkowe serii katalizatorów żelazowo-molibdenowych otrzymanych po procesie aktywacji Metodą 1

Tabela 42 Skład fazowy serii katalizatorów żelazowo-molibdenowych otrzymanych po procesie aktywacji

Symbol	Skład fazowy (%wag)					
prekursora	Fe ₃ Mo ₃ N	Mo ₂ N	Fe ₄ N	Fe ₂ Mo ₃ O ₈	Fe ₃ O ₄	
Fe7023	59	-	32	-	9	
Fe4823	72	17	-	11	-	

Na Rysunku 65 przedstawiono zestawienie dyfraktogramów proszkowych otrzymanych dla grupy katalizatorów kobaltowo-niklowo-molibdenowych otrzymanych podczas procesu aktywacji **Metodą 1.** W Tabeli 43 zestawiono skład fazowy tych katalizatorów obliczony na podstawie danych dyfrakcyjnych.

We wszystkich analizowanych materiałach, fazą dominującą jest azotek kobaltu, niklu i molibdenu o wzorze stechiometrycznym CoNiMo₃N, zidentyfikowany w oparciu o kartę PDF o numerze 04-010-6427. W obu katalizatorach stanowi on ponad 80% wag, materiału. W katalizatorze o symbolu CoNi113 zidentyfikowano także występowanie metalicznego kobaltu. Natomiast w katalizatorze o symbolu CoNi213 występuje faza azotku kobaltu i molibdenu o wzorze Co₃Mo₃N, a także faza Co₃Mo.



Rysunek 65 Dyfraktogramy proszkowe serii katalizatorów kobaltowo-niklowomolibdenowych otrzymanych po procesie aktywacji Metodą 1

Tabela 43 Skład	fazowy serii kataliza	torów kobaltowa	o-niklowo-mol	libdenowych
	otrzymanych p	o procesie aktyw	acji	

Symbol	Skład fazowy (%wag)				
prekursora	CoNiMo ₃ N	Co ₃ Mo ₃ N	Co ₃ Mo	Co	
CoNi113	87	-	2	11	
CoNi213	80	5	15	-	

13. Testy aktywności katalitycznej w syntezie amoniaku

Testy aktywności katalitycznej przeprowadzano za pomocą systemu pomiarowego przedstawionego w Rozdziale 6.5. Pomiary aktywności katalitycznej przeprowadzono dla katalizatorów niklowo-molibdenowych, kobaltowo-molibdenowych, oraz niklowo-kobaltowo-molibdenowych, których symbole przedstawiono w Tabeli 44. Próbki katalizatorów pochodziły z procesów aktywacji prekursorów wykonanych zarówno Metodą 1 jak i Metodą 2 (Rozdział 5.1, 5.2). Ponadto wykonano test aktywności przemysłowego katalizatora żelazowego o symbolu KM1R firmy Haldor-Topsoe. Ten ostatni katalizator służył jako katalizator odniesienia.

Przygotowany wcześniej w procesie amonolizy prekursora katalizator umieszczany był w reaktorze pionowym. Podczas całego procesu rejestrowano stężenie amoniaku oraz pary wodnej opuszczających przestrzeń reakcyjną. Zmiany stężenia tych gazów w czasie testu katalitycznego dla przykładowego katalizatora Co7011 otrzymanego **Metodą 1** przedstawiono na Rysunku 66. Proces odbywał się w całości w mieszaninie azotowowodorowej.



Rysunek 66 Zmiany stężenie pary wodnej i amoniaku podczas procesu prowadzonego w atmosferze azotowo-wodorowej dla katalizatora Co7011

W pierwszym etapie, przestrzeń reakcyjna była ogrzewana od temperatury otoczenia do temperatury 400°C. Po przekroczeniu temperatury ok. 100°C obserwowany był intensywny sygnał pochodzący od pary wodnej. W tym samym zakresie temperatury zaobserwowano także niewielki sygnał pochodzący od amoniaku. Ze względna na relatywnie niską temperaturę panującą w przestrzeni reakcyjnej przyjęto, że oba obserwowane maksima pochodzą do zaadsorbowanych powierzchniowo: pary wodnej i amoniaku.

Wraz ze wzrostem temperatury zaczyna także rosnąć sygnał amoniaku. W temperaturze 400°C sygnał od pary wodnej jest bardzo słaby, natomiast sygnał amoniaku stabilizuje się na pewnej wartości stężenia. Po ok. 40 minutach temperaturę procesu podniesiono do 500°C. Obserwowany jest bardzo duży przyrost stężenia amoniaku. W początkowym okresie tego etapu zaobserwowano także niewielki sygnał pochodzący od pary wodnej. Może być on wynikiem uwalniania atomów tlenu związanych w warstwie powierzchniowej katalizatora. Po osiągnięciu temperatury 500°C stężenie amoniaku w gazach wylotowych jest bardzo stabilne, a jego wartość została przyjęta jako miara aktywności tego katalizatora w tej temperaturze.

Następnie temperatura w przestrzeni reakcyjnej została podniesiona do 700°C, w celu symulacji procesu starzenia katalizatora. Po około 3 godzinach temperatura była najpierw obniżana do 500°C, a następnie do 400°C. Na obu tych etapach obserwowano stabilne stężenie amoniaku w gazach opuszczających reaktor.

Wartości stężenia amoniaku odczytane w obszarze stabilizacji, w temp. 400°C oraz 500°C, zarówno przed jak i po procesie starzenia zaprezentowano w Tabeli 44.

	Stężenie amoniaku w gazie poreakcyjnym					
Secondard 1	[ppm]					
katalizatora	Katalizatory świeże		Katalizatory starzone			
	400°C	500°C	500°C	400°C		
KM1R	93	1168	1147	183		
Ni4823_Metoda1	317	2202	1898	400		
Ni5823_Metoda1	280	1773	1738	296		
Ni6223_Metoda1	233	1513	1440	227		
Ni7023_Metoda1	42	535	462	56		
Co5111_Metoda1	270	1711	1728	378		
Co5111_Metoda2	62	1269	1314	277		
Co5811_Metoda1	456	2932	2490	699		
Co5811_Metoda2	450	1909	1806	546		
Co7011_Metoda1	496	3270	3064	742		
Co7011_Metoda2	579	2491	1942	497		
CoNi113_Metoda1	250	1926	1876	421		
CoNi213_Metoda1	337	1851	1543	412		

Tabela 44 Stężenie amoniaku podczas procesu prowadzonego w atmosferze azotowowodorowej dla katalizatorów
14. Podsumowanie i dyskusja otrzymanych wyników

Wiedza dotycząca procesów syntezy azotków molibdenu z niklem, kobaltem i żelazem, w dalszym ciągu zawiera elementy niepewności wynikające z braku systematycznej analizy wpływu warunków jej prowadzenia na skład i strukturę krystaliczną tych związków. Metodyka opisana w literaturze zakłada zazwyczaj prowadzenie procesu strącania w warunkach, w których wartość pH została oznaczona jedynie na początku trwania procesu [141,142]. Typowa metoda preparatyki polega na zmieszaniu soli molibdenu z solami jednego z metali triady żelaza, w odpowiedniej temperaturze, bez pomiarów lub prób modyfikacji odczynu środowiska [143-146]. Jedynie w pojedynczych pracach kontrolowano w sposób ciągły wartość odczynu środowiska [147,148], a zaledwie w jednej podjęto próbę regulacji wartości pH podczas całego procesu strącania tych materiałów [149].

W czasie badań wstępnych do niniejszej pracy przeprowadzono analizę wpływu temperatury, stężenia początkowego substratów, stosunku molowego molibdenu do pozostałych metali oraz pH, na przebieg analizowanych procesów. Ustalono, że wydajność procesu strącania jest najwyższa w zakresie temperatur 70-80°C, co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi dotyczącymi procesów przemysłowych strącania związków kobaltu lub molibdenu [150,151]. Przyjęto także, że stabilizację temperatury uzyska się prowadząc proces strącania w temperaturze wrzenia roztworu. Biorąc pod uwagę obydwa kryteria określono, że wszystkie procesy strącania będą prowadzone pod ciśnieniem obniżonym do wartości 475 mbar, co sprawia, że temperatura wrzenia roztworu wynosi 80°C.

Wstępna analiza wpływu stężenia substratów wykazała, że należy korzystać z relatywnie stężonych roztworów, zarówno heptamolibdenianu (VI) amonu, jak i odpowiednich azotanów (V) kobaltu, niklu i żelaza. Na tej podstawie przyjęto, że wyjściowym stężeniem roztworów tych soli będzie stężenie molowe wynoszące 1 mol/dm³.

14.1. Preparatyka prekursorów niklowo-molibdenowych i kobaltowomolibdenowych

Analiza literatury przedmiotu wskazuje, że jedynym azotkiem molibdenu i niklu, jest związek opisany wzorem sumarycznym Ni₂Mo₃N [152]. Na tej podstawie przyjęto, że podczas procedur otrzymywania związków niklu i molibdenu, stosunek moli tych pierwiastków w substratach wynosił będzie 2:3. Na podstawie analizy chemicznej osadów otrzymanych w procedurze strącania przedstawionej w Rozdziale 7, ustalono wpływ wartości pH środowiska na stosunek molowy niklu do molibdenu i przedstawiono go w Tabeli 45 i na Rysunku 67.

Symbol prekursora	pН	Stosunek moli atomów Ni do moli atomów Mo	Stosunek molowy, n Ni: 3 Mo
Ni4523	4,5	0,13	0,4 : 3
Ni4823	4,8	0,40	1,2:3
Ni5123	5,1	0,50	1,5 : 3
Ni5423	5,4	0,61	1,8:3
Ni5823	5,8	0,72	2,2:3
Ni6223	6,2	0,72	2,2:3
Ni7023	7,0	1,11	3,3 : 3

Tabela 45 Wpływ pH na stosunek Ni:Mo w prekursorach niklowo-molibdenowych z rozszerzeniem do 3 moli molibdenu



Rysunek 67 Wpływ pH na stosunek Ni: Mo w prekursorach niklowo-molibdenowych

Najniższa wartością pH, przy której obserwowano strącanie, było 4,5. W tych warunkach otrzymywano związek o wzorze stechiometrycznym (NH₄)₄[H₆NiMo₆O₂₄]·4H₂O, w którym stosunek molowy niklu do molibdenu wynosi 0,16 (Prekursor Ni4523 na Rysunku 68). Związek ten należy do rodziny związków heteropolioksomolibdenianów Andersona – Evansa o strukturze typu B [137]. Wraz ze zwiększaniem wartości pH w czasie procesu stracania, stosunek molowy niklu do molibdenu zwiększa się. Przy wartości pH wynoszącej 5,8, otrzymywana jest struktura o wzorze stechiometrycznym NiMoO₄·xH₂O, w której stosunek molowy niklu do molibdenu powinien być równy jedności (Prekursor Ni5823 na Rysunku 68). W niniejszej pracy stosunek niklu do molibdenu w otrzymanym prekursorze wynosi 0,72, mimo że dopasowanie dyfraktogramu eksperymentalnego do referencyjnej karty ICDD jest bardzo wysokie. Ta wątpliwość poruszana jest również przez autora artykułu, na którym oparto wspomnianą kartę ICDD, gdzie strukturę opisano jako "składającą się z NiO oraz MoO₃" [138]. Dalsze zwiększanie pH od wartości 5,8 do wartości 6,2 powoduje kolejną zmianę strukturalną. Otrzymany w pH=6,2 prekursor o wzorze stechiometrycznym (NH₄)HNi₂Mo₂O₈(OH) (prekursor Ni7023 na Rysunku 68) może być zakwalifikowany do rodziny związków $(NH_4)H_{2x}Ni_{3-x}O(OH)(MoO_4)_2$, gdzie $0 \le x \le 3/2$ [137]. Prekursor otrzymany w pH=7,0, charakteryzuje się niemal identycznym dyfraktogramem i również może zostać zakwalifikowany do tej samej rodziny związków. Niestechiometryczność w tego typu związkach jest związana ze zmiennym położeniem niklu w strukturze. Teoretycznie obliczono, że w tego typu związkach zawartość niklu może zawierać się od 0,75 do 1,5. Zestawione w Tabeli 46 informacje, przedstawiają w jaki sposób stosunek molowy niklu do molibdenu wpływa na wzór stechiometryczny tych związków.

Wartość x we wzorze	Stosunek	
(NH4)H _{2x} Ni ₃₋	molowy	Wzór związku
_x O(OH)(MoO ₄) ₂	Ni : Mo	
0	1.5	(NH ₄)Ni ₃ O(OH)(MoO ₄) ₂
0.5	1.25	(NH4)Ni _{2.5} (OH) ₂ (MoO ₄) ₂
1	1	(NH ₄)HNi ₂ (OH) ₂ (MoO ₄) ₂
1.5	0.75	$(NH_4)H_2Ni_{1.5}(OH)_2(MoO_4)_2$

Tabela 46 Wpływ stosunku molowego niklu do molibdenu na strukturę otrzymanego prekursora w pH > 6 [137]



Rysunek 68 Zestawienie dyfraktogramów otrzymanych prekursorów niklowomolibdenowych faz głównych Ni4523, Ni5823 i Ni7023 oraz faz pośrednich Ni4823, Ni5123, Ni5423 i Ni6223.

Prekursory Ni5823 i Ni6223 mają identyczny stosunek moli niklu do moli molibdenu w składzie chemicznym, różnią się jednak strukturą krystalograficzną. Określono, że prekursory Ni5823 i Ni6223 stanowią odrębne struktury krystalograficzne, natomiast Ni6223 i Ni7023 mają jednakową strukturę krystalograficzną, jednak różnią się stosunkiem pierwiastków wchodzących w jej skład. Analiza ta prowadzi do wniosku, że prekursorowi o symbolu Ni6223 można przypisać wzór stechiometryczny (NH₄)H₂Ni_{1.5}(OH)₂(MoO₄)₂, natomiast prekursorowi o symbolu Ni7023 można przypisać wzór stechiometryczny (NH₄)Ni_{2.5}(OH)₂(MoO₄)₂.

Zgodnie z powyższymi rozważaniami, dla prekursorów otrzymywanych w procesie strącania osadów, składających się z niklu i molibdenu, można wyróżnić trzy główne struktury krystaliczne.

- Struktura krystaliczna I (prekursor Ni4523): otrzymywana w czasie strącania przy wartości pH nie wyższej od 4,5
- Struktura krystaliczna II (prekursor Ni5823): otrzymywana w czasie strącania przy wartości pH wynoszącej 5,8
- Struktura krystaliczna III (prekursor Ni7023): otrzymywana w czasie strącania przy wartości pH wyższej od 6,2

Zaznaczyć należy, że te trzy struktury krystalograficzne można otrzymać jedynie w procesie, podczas którego wartość pH będzie utrzymywana na stałym poziomie w czasie całego procesu. Jeżeli wartość pH procesu ulegnie zmianie w czasie jego trwania, spodziewać się należy otrzymania mieszaniny struktur krystalograficznych I i II lub II i III. Jest to charakterystyczne do procesów opisywanych w literaturze, w czasie których pH ustalano na początku procesu i pozostawiano bez kontroli [153-157]. Takie mieszaniny otrzymywano w czasie strącanie prowadzonym w pH o wartościach 4,8, 5,1 i 5,4 (fazy I i II). Natomiast mieszaninę struktur krystalograficznych II i III otrzymano w czasie procesu strącania prowadzonego w pH = 6,2, jednak zawartość struktury krystalograficznej II w tym konkretnym przypadku była nieznaczna w porównaniu do zawartości struktury krystalograficznej III, co zaznaczono strzałką na Rysunku 68, biegnącą ku górze od prekursora Ni5823. Oznacza to, że mieszaninę struktur krystalograficznych II i III można otrzymać w zakresie pH 5,8 – 6,2.

Odmiennie niż w przypadku azotków niklu i molibdenu, w przypadku azotku kobaltu i molibdenu występują co najmniej dwie struktury, różniące się stosunkiem kobaltu do molibdenu opisane wzorami sumarycznymi Co₃Mo₃N i Co₂Mo₃N [158,159]. Z tego powodu w badaniach wstępnych sprawdzono, czy wykonanie strąceń przy różnym stosunku Co:Mo wpływa na końcową strukturę prekursora. Na Rysunku 69 przedstawiono dyfraktogramy otrzymane dla próbek o symbolach Co5111 (stosunek Co:Mo = 1:1) oraz Co5112 (stosunek Co:Mo = 1:2). Zasadniczo dyfraktogramy te są identyczne. Podobne badania wykonano dla próbek w całym zakresie analizowanego pH i otrzymano analogiczne wyniki. Oznacza to, że stosunek molowy Co:Mo dla prekursorów kobaltowych nie miał wpływu na proces strącania osadów i z tego powodu

przyjęto, że we wszystkich procesach syntezy prekursorów kobaltowych zachowany zostanie stosunek przewidywany dla struktury azotku Co₃Mo₃N.



Rysunek 69 Zestawienie dyfraktogramów prekursorów o symbolach Co5111 i Co5112

Badania procesów syntezy prekursorów kobaltowo-molibdenowych zazwyczaj przywołują struktury krystalograficzne tych materiałów otrzymanych po procesie kalcynacji w podwyższonej temperaturze [160-162]. W przypadku badań odwołujących się do materiałów nie poddanych procesowi kalcynacji wskazuje się na możliwość występowania co najmniej dwóch struktur krystalicznych: uwodnionej formy tlenku kobaltu i molibdenu CoMoO₄·xH₂O [139,163] oraz związku NH₄Co₂OH(MoO₄)₂·H₂O [139]. W niniejszej pracy struktura krystalograficzna prekursorów określana była po ich suszeniu w temperaturze 100°C.

W przeciwieństwie do prekursorów niklowych, prekursory kobaltowe charakteryzowały się względną stałością stosunku kobaltu do molibdenu Co:Mo (Tabela 47 i Rys 70). Prekursory otrzymane w zakresie pH 5,1-7,0 miały niemal identyczną wartość stosunku moli kobaltu do molibdenu, bliską jedności. Zatem w tym relatywnie szerokim zakresie zmienności pH otrzymać można materiały o niezwykle zbliżonym składzie chemicznym.

Symbol prekursora	пU	Stosunek moli atomów Co	Stosunek molowy,
	pm	do moli atomów Mo	n Co: 3 Mo
Co5111	5,1	1,04	3,1:3
Co5112	5,1	0,98	2,9:3
Co5411	5,4	1,03	3,1:3
Co5811	5,8	0,98	2,9:3
Co6511	6,5	1,02	3,1:3
Co7011	7,0	1,09	3,3 : 3
Co8011	8,0	2,34	7,0:3
Co9011	9,0	3,02	9,1 : 3

Tabela 47 Wpływ pH na stosunek Co:Mo w prekursorach kobaltowo-molibdenowych z rozszerzeniem do 3 moli molibdenu



Rysunek 70 Wpływ pH na stosunek Co: Mo w prekursorach kobaltowo-molibdenowych

Na podstawie analizy dyfrakcyjnej przedstawionej na Rysunku 72 zauważyć należy, że mimo utrzymywania się relatywnie stałego stosunku kobaltu do molibdenu, struktura krystalograficzna tych prekursorów ulega zmianie. Przy wartości pH=5,1 otrzymywany jest związek o wzorze sumarycznym CoMoO4·0,75 H₂O, natomiast przy pH=5,8 związek o wzorze sumarycznym CoMoO4·0,9 H₂O. Podobnie jak w przypadku prekursorów niklowo-kobaltowych, w pośrednim zakresie pH otrzymano mieszaninę skrajnych struktur krystalicznych (co zaznaczono strzałkami na Rysunku 72). Przy wyższych wartościach pH otrzymywana jest natomiast zupełnie odmienna struktura opisana

wzorem sumarycznym NH₄Co₂OH(MoO₄)₂·H₂O; w pośrednich warunkach środowiska otrzymuje się mieszaninę ze strukturą krystaliczną CoMoO₄·0,9 H₂O.

Dyfraktogramy zebrane dla prekursorów otrzymanych przy pH=8,0 i wyższym (o symbolach Co8011 i Co9011) zawierały także refleksy od niezidentyfikowanej struktury krystalicznej. Analiza chemiczna wskazywała, że materiały te charakteryzowały się dużym nadmiarem kobaltu w stosunku do molibdenu. Zgodnie z literaturą przedmiotu [164,165], kobalt jest pierwiastkiem, który z wodą amoniakalną tworzy kompleksy typu [Co(NH₃)_x(H₂O)_{6-x}]²⁺. W trakcie kompleksowania związków kobaltu wodą amoniakalną może dojść do sytuacji strącenia dodatkowego produktu reakcji w postaci wodorotlenku kobaltu. W celu potwierdzenia takiej możliwości przeprowadzono dodatkowy eksperyment laboratoryjny.



Rysunek 71 Eksperyment - kompleksowanie kobaltu

Do cylindra miarowego wprowadzono wodny roztwór azotanu (V) kobaltu i powoli wkraplano wodę amoniakalną. Zgodnie z teorią, po rozpuszczeniu azotanu (V) kobaltu w wodzie powstaje jasnoczerwony roztwór zawierający jony $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, dodatek wody amoniakalnej powoduje wytrącenie zielonego osadu $Co(H_2O)_4(OH_2)$, który rozpuszcza się w nadmiarze amoniaku z wytworzeniem jonów $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, a dalsza reakcja z tlenem na powierzchni cieczy prowadzi do utlenienia do $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ [165]. Reakcję przeprowadzono w cylindrze miarowym i odseparowano zielony osad wodorotlenku z roztworu. Wykonano analizę XRD i porównano wynik badania z otrzymanymi w wysokim pH prekursorami. Położenia refleksów w próbce osadu zebranego eksperymentalnie pasują do kart PDF o numerze 01-087-3562 opisującej strukturę $Co(OH)_2$.



Rysunek 72 Zestawienie dyfraktogramów otrzymanych prekursorów kobaltowomolibdenowych faz głównych Co5111, Co5811 i Co7011 oraz faz pośrednich Co5411, Co6511, Co8011, Co9011.

Poprzez analogię do opisu prekursorów niklowo-molibdenowych, dla prekursorów kobaltowo-molibdenowych można wyróżnić istnienie trzech struktur krystalicznych, które można otrzymać w przedziale pH 5-7 oraz struktur pośrednich.

- Struktura krystaliczna I (prekursor Co5111): otrzymywana w czasie strącania przy wartości pH nie wyższej od 5
- Struktura krystaliczna II (prekursor Co5811): otrzymywana w czasie strącania przy wartości pH wynoszącej 5,8

- Struktura krystaliczna III (prekursor Co7011): otrzymywana w czasie strącania przy wartości pH wyższej więcej niż 7
- Dodatkowa struktura (prekursor Co9011): otrzymana w czasie strąca przy wartości pH wynoszącej 9

Wyróżnienie trzech różnych struktur krystalograficznych, występujących zarówno w procesie otrzymywania prekursorów niklowo-molibdenowych, jaki i kobaltowomolibdenowych, pozwala na przeprowadzenie uogólnionej, krytycznej dyskusji dotyczącej opisu tego procesu w literaturze przedmiotu. Brito ze współautorami [166] przedstawił rozszerzony opis procesów otrzymywania tlenków molibdenu z kobaltem, niklem oraz żelazem w szerokim zakresie zmienności pH środowiska, w których zachodziło ich strącanie. Jedynie jeden przedstawionych w tej publikacji materiał można zakwalifikować jako czystą fazę krystalograficzną. W pozostałych przypadkach, autorzy przypisali proste wzory strukturalne do mieszanin faz krystalograficznych, głównie o strukturze II i III.

Rodrigues ze współautorami [167] zaobserwował pomocą analizy za rentgenostrukturalnej dwa odmienne dyfraktogramy jeden dla prekursora niklowomolibdenowego i jeden dla prekursora kobaltowo-molibdenowego, jednak przypisał im analogiczny wzór sumaryczny. Opierając się na analizie podanej w niniejszej pracy można jednak wskazać, że struktura oznaczona jako H2O-NiMoO4 odpowiada strukturze krystalograficznej II prekursorów niklowych i kobaltowych (są one bowiem izostrukturalne). Natomiast struktura H2O-CoMoO4 odpowiada strukturze I prekursorów kobaltowo-molibdenowych z niniejszej pracy. Podobnie upraszczające podejście do identyfikacji składu fazowego omawianych w tym rozdziale związków znaleźć można w pracach Edy [168] oraz Dinga [169].

Podsumowując niniejsze rozważania należy podkreślić niezwykle ważną rolę stabilnego utrzymywania warunków (pH) środowiska, w którym prowadzone są procesy strącania omawianych związków. Należy także zwrócić uwagę na właściwy dobór temperatury procesu oraz początkowych stężeń roztworów substratów. Brak tego typu kontroli prowadzi zwykle do otrzymywania trudnych do zdefiniowania mieszanin faz krystalicznych.

14.2. Preparatyka aktywnej formy katalizatorów

Proces redukcji (amonolizy) prekursorów jest drugim z kluczowych etapów procesu preparatyki katalizatorów azotkowych, będących przedmiotem niniejszej pracy. Dotychczasowe badania tego procesu opierały się o dwustopniowy proces składający się z etapu kalcynacji i następującego po nim etapu redukcji. W pracy proces ten został nazwany **Metoda 1** i jest szczegółowo opisany w Rozdziale 5 przedstawiającym proces polegający na kalcynacji prekursorów otrzymanych w procesie strącania osadów w temperaturze 500°C oraz prowadzonej w atmosferze czystego amoniaku, w temperaturze 700°C redukcji tlenkowych prekursorów [170]. **Metoda 2** to proces amonolizy prekursorów czystym amoniakiem z pominięciem kalcynacji. Tak prowadzony proces nie został dotychczas opisany w literaturze przedmiotu.

Korzystając z procedury Metoda 1, podczas ogrzewania prekursorów, zarówno niklowomolibdenowych, jak i kobaltowo-molibdenowych do temperatury 500°C, niezależnie od struktury krystalicznej prekursora po procesie strącania, obserwowano przemianę strukturalną prowadząca do uzyskania wiodącej struktury krystalicznej, izostrukturalnej zarówno dla prekursorów kobaltowo-molibdenowych, jak i niklowo-molibdenowych. Zestawienie dyfraktogramów dla dwóch prekursorów niklowo-molibdenowych i dwóch prekursorów kobaltowo-molibdenowych przedstawiono na Rysunku 73. Te wiodące struktury krystaliczne zostały zidentyfikowane dla prekursorów kobaltowomolibdenowych jako bezwodny CoMoO₄, a dla prekursorów niklowo-molibdenowych jako bezwodny NiMoO₄. Zaobserwowano nieznaczne przesunięcie odpowiednich refleksów pomiędzy tymi obserwowanymi dla związków kobaltu i tymi dla związków niklu. Wynikaja one najprawdopodobniej z nieznacznych różnic promienia jonowego kobaltu i molibdenu. W przypadku materiałów o dużym odchyleniu stosunku Co:Mo lub Ni:Mo od wartości 1, obserwowane sa dodatkowe fazy krystaliczne pochodzace od pierwiastka będącego w nadmiarze.



Rysunek 73 Zestawienie prekursorów Ni6223, Ni7023, Co5811 i Co7011 po kalcynacji w temperaturze 500°C

Przeprowadzenie procesu redukcji **Metodą 2** sprawia problemy eksperymentalne ze względu na wysoką reaktywność prekursorów, szczególnie o strukturach krystalicznych I i II (niezależnie od pierwiastka), która objawia się intensywną reakcją egzotermiczną już w temperaturze pokojowej po ekspozycji tych materiałów na atmosferę gazowego amoniaku. W reakcji tej obserwuje się powstawanie produktu o znacznie zwiększonej objętości w stosunku do materiału pierwotnego. Efekt ten uniemożliwia przeprowadzenie właściwych analiz procesu redukcji wewnątrz komory reakcyjnej dyfraktometru rentgenowskiego. Z tego powodu wykonano wyłącznie analizę produktu końcowego reakcji amonolizy, które zaprezentowano w Rozdziale 12. Przejściowy produkt reakcji zachodzącej w gazowym amoniaku poddano analizie fazowej, a dyfraktogram przedstawiono na Rysunku 74. Na podstawie próbki zawierającej kobalt i molibden zasugerowano, że związek ten może być fazą izostrukturalną do fazy Zn(NH₃)₄(MnO₄), której karta ICDD o numerze 00-027-1483 wykazuje dużą zgodność do dyfraktogramu eksperymentalnego.



Rysunek 74 Dyfraktogram Co5811 po 24 godzinach ekspozycji na atmosferę gazowego amoniaku w temperaturze otoczenia

Prowadząc proces amonolizy **Metodą 2** i analizując jego produkty końcowe ustalono, że dla katalizatorów zawierających nikiel głównym produktem jest Ni₂Mo₃N z dodatkiem niklu metalicznego (Tabela 40), a w przypadku katalizatorów zawierających kobalt, otrzymywano prawie czystą fazę Co₃Mo₃N (Tabela 41).

Przedstawione powyżej wyniki analizy procesu redukcji prekursorów wskazują, że za pomocą **Metody 1** w przypadku katalizatorów zawierających kobalt uzyskuje się materiał z dominującą fazą Co₃Mo₃N, lecz zawierającą znaczny dodatek faz Co₂Mo₃N i Co₃Mo.

14.3. Wpływ struktury krystalograficznej prekursorów i katalizatorów na aktywność katalityczną w procesie syntezy amoniaku

Pełne dane dotyczące aktywności katalizatorów niklowo-molibdenowych, kobaltowomolibdenowych oraz niklowo-kobaltowo-molibdenowych przedstawiono w Rozdziale 13 w Tabeli 44. Natomiast na Rysunku 75 porównano aktywność tych katalizatorów w temperaturze 500°C przed i po procesie starzenia. Aktywność większości otrzymywanych katalizatorów jest znacząco wyższa niż referencyjnego katalizatora przemysłowego KM1R. Jedynym wyjątkiem jest katalizator o symbolu Ni7023, o bardzo wysokiej zawartości niklu metalicznego. Katalizatory zawierające kobalt są aktywniejsze od katalizatorów zawierających nikiel. Najwyższą aktywność zaobserwowano dla katalizatorów kobaltowo-molibdenowych o symbolach Co7011 i Co5811 otrzymanych Metoda 1. W przypadku katalizatora Co7011 jest ona prawie trzykrotnie wyższa od katalizatora referencyjnego. Katalizatory kobaltowe wytworzone Metoda 2, a otrzymane z prekursorów strąconych w tych samych wartościach pH są mniej aktywne od odpowiednich katalizatorów otrzymanych Metoda 1. Niższą aktywność katalizatorów kobaltowych otrzymanych Metoda 2 można powiązać z większą zawartością fazy krystalicznej Co₃Mo₃N. Katalizatory kobaltowo-niklowo-molibdenowe maja podobna aktywność katalityczną do najbardziej aktywnych katalizatorów niklowomolibdenowych. W przypadku katalizatorów niklowo-molibdenowych można zauważyć korelację pomiędzy wzrostem zawartości metalicznego niklu w strukturze katalizatora, a spadkiem jego aktywności katalitycznej (Tabela 40). Fakt ten wskazywać może, że metaliczny nikiel w tym układzie katalitycznym może pełnić rolę trucizny.

Proces starzenia przeprowadzony w temperaturze 700°C w przypadku większości badanych katalizatorów doprowadził do zmniejszenia się ich aktywności katalitycznej w stosunku do aktywności rejestrowanej dla katalizatorów świeżych. Obniżenie aktywności po procesie starzenia nie przekracza zwykle kilku procent aktywności pierwotnej.



Rysunek 75 Aktywność katalityczna katalizatorów otrzymanych Metodą 1 i Metodą 2 przed i po starzeniu.

15. Wnioski końcowe

W niniejszej pracy przedstawiono metodykę otrzymywania prekursorów dla wysokoaktywnych katalizatorów syntezy amoniaku w postaci azotków molibdenu z kobaltem, niklem bądź żelazem.

W trakcie prowadzonych badań dowiedziono, że wpływ parametrów prowadzenia procesu strącania osadów z wykorzystaniem azotanów (V) odpowiednich metali triady żelaza i heptamolibdenianu (VI) amonu, ma znaczący wpływ na otrzymaną strukturę krystaliczną produktów reakcji.

W trakcie prowadzonych badań dokonano rewizji i ponownej klasyfikacji możliwych do uzyskania struktur krystalicznych prekursorów, rozszerzając dostępny w literaturze przedmiotu podział struktur krystalicznych z dwóch do trzech oraz określono ścisłe przedziały pH, w których można otrzymać te struktury krystaliczne.

W trakcie prowadzonych badań dokonano redukcji prekursorów do azotków z wykorzystaniem dwóch metod prowadzenia procesu. **Metoda 1** doprowadziła do uzyskania zdefektowanych katalizatorów, gdzie jako defekty traktowano struktury krystaliczne odbiegające od struktur Co₃Mo₃N i Ni₂Mo₃N, przy czym aktywność katalityczna tych katalizatorów była wyższa od aktywności katalizatorów czystych. **Metoda 2** pozwoliła na otrzymanie czystych faz katalizatorów azotkowych, bez defektów, które posłużyły jako struktury odniesienia w trakcie badań aktywności katalitycznej katalizatorów.

W trakcie prowadzonych badań określono wpływ struktury prekursora na aktywność katalityczną w procesie syntezy amoniaku i określono, że katalizatory kobaltowe, otrzymywane w procesie **Metoda 1** i strącane w wysokim pH = 7, mają najwyższą aktywność katalityczną w syntezie amoniaku, wynoszącą trzykrotność aktywności katalitycznej obecnie stosowanych katalizatorów przemysłowych. Dodatkowo, większość uzyskanych katalizatorów z metalami przejściowymi triady żelaza, wykazała wyższą aktywność katalityczną od przemysłowo stosowanego katalizatora KM1R.

Autoreferat

Edukacja

Od 2020 - doktorant

"Trójskładnikowe i czteroskładnikowe azotki molibdenu z żelazem, kobaltem i niklem"

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska;

<u>2019 – magister inżynier nanotechnologii</u>

"Funkcjonalizowane struktury 2D jako dodatki uniepalniające w kompozytach polimerowych"

ZUT w Szczecinie, WTiICh;

<u>2017 – inżynier nanotechnologii</u>

"Otrzymywanie i badanie katalizatorów typu metal/zeolit"

ZUT w Szczecinie, WTiICh;

Projekty i staże naukowe

<u>10.2020 - obecnie</u>

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

"Trójskładnikowe i czteroskładnikowe azotki molibdenu z żelazem, kobaltem i niklem"

- Wykonawca;

- Finansowanie ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu Preludium BIS-1. Nr umowy UMO-2019/35/0/ST5/02500.

04.2022 - 10.2022

ENSTA Paris, Unité Chimie et Procédés, Palaiseau, Francja

-Stażysta

-Finansowanie stażu naukowego w porozumieniu z Narodową Agencją Wymiany Akademickiej NAWA. Nr umowy PPN/STA/2021/1/00001/U/00001.

 $\underline{09.2019 - 09.2020}$

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

-Wykonawca

"Badanie procesów zachodzących w układzie nanokrystaliczne żelazo/amoniak/wodór"

-Finansowanie ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach programu "OPUS 14", umowa nr UMO-2017/27/B/ST8/02947

Publikacje naukowe

"Synthesis of cobalt molybdenum nitrides by a gas-solid reaction–In situ XRPD study", Paweł Adamski, Aleksander Albrecht, Wojciech Czerwonko, Dariusz Moszyński, Journal of Solid State Chemistry 326, 2023, 124222, https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124222;

"<u>The Influence of Potassium Promotion on the Structural Properties of Cobalt</u> <u>Molybdenum Nitrides in Ammonia Synthesis</u>", Paweł Adamski, Wojciech Czerwonko, Aleksander Albrecht, Dariusz Moszyński, Catalysts, 13(8), 2023, 1158, <u>https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124222</u>;

"<u>Thermal Stability of Potassium-Promoted Cobalt Molybdenum Nitride Catalysts</u> <u>for Ammonia Synthesis</u>", Paweł Adamski, Wojciech Czerwonko, Dariusz Moszyński, Catalysts 2022, 12(1), 11, <u>https://doi.org/10.3390/catal12010100</u>

"Flame retardant effect and mechanism of nanosized NiO as synergist in <u>PLA/APP/CSi-MCA composites</u>", Doudou Gao, Xin Wen, Yanyan Guan, Wojciech Czerwonko, Yunhui Li, Ying Gao, Ewa Mijowska, Tao Tang, Composites Communications, 2020, 17, 170-176. <u>https://doi.org/10.1016/j.coco.2019.12.007</u>

Wystąpienia konferencyjne

20.05-24.05.2024	50th International Conference of Slovak Society of Chemical
	Engineering SSCHE 2024, Słowacja
	Czerwonko W. Preparation of ammonia synthesis catalysts based
	on nitrides of selected transition metals.
<u>16.05.2023</u>	VIII Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików, Szczecin
	Czerwonko W. Azotki kobaltu i molibdenu – metody preparatyki.
23.05-27.05.2022	VII Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików, Szczecin
	Czerwonko W. Synteza prekursorów tlenkowych azotków
	wybranych metali przejściowych.

Wykaz rysunków

Rysunek 1 Wpływ populacyjny na zastosowanie amoniaku w różnych gałęziach
przemysłu [10]
Rysunek 2 Krzywa wulkaniczna aktywności związków w syntezie amoniaku [22] 10
Rysunek 3 Struktura krystaliczna wustytu, magnetytu i hematytu [30]12
Rysunek 4 Najczęstsze reakcje chemiczne związków molibdenu wykorzystywane w
przemyśle [74]16
Rysunek 5 Budowa przestrzenna komórki elementarnej a) Ni ₂ Mo ₃ N, b) Co ₂ Mo ₃ N, c)
Co ₃ Mo ₃ N, d) Fe ₃ Mo ₃ N
Rysunek 6 Struktura heptamolibdenianu (VI) amonu (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O [102] 19
Rysunek 7 Stężenie wybranych jonów molibdenowych w roztworach wodnych w funkcji
pH [103]20
Rysunek 8 Wpływ temperatury na zawartość jonów molibdenowych w roztworze [109]
Rysunek 9 Struktury różnych faz krystalicznych tlenku molibdenu [110]21
Rysunek 10 Stanowisko do otrzymywania prekursorów metodą strącania osadów 27
Rysunek 11 Aparat Perkin Elmer Avio 500 ICP OES
Rysunek 12 a) aparat do prowadzenia badań XRPD, b) komora Anton Paar XRK 900, c)
pierścienie XRPD, d) podstawka XRK, e) widok próbki przed badaniem XRK
Rysunek 13 Aparat Hitachi SU-8020 z analizatorem EDS Thermo 4505
Rysunek 14 Aparat Quadrasorb QDS-MP-30
Rysunek 15 Stanowisko do badań aktywności katalitycznej 39
Rysunek 16 Zmiana koloru prekursorów niklowo-molibdenowych w zależności od
wartości pH środowiska w czasie procesu strącania41
Rysunek 17 Zestawienie dyfraktogramów otrzymanych prekursorów niklowo-
molibdenowych
molibdenowych41 Rysunek 18 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora niklowo-
molibdenowych
molibdenowych
molibdenowych

Rysunek 20 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora niklowomolibdenowego Ni5823: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo EDS (dla punktu 1)......45 Rysunek 21 Dyfraktogram proszkowy prekursora Ni5823......47 Rysunek 22 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora niklowomolibdenowego Ni4823: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo Rysunek 23 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora niklowomolibdenowego Ni5123: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo Rysunek 24 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora niklowomolibdenowego Ni5423: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo Rysunek 25 Dyfraktogramy proszkowe prekursorów Ni4823, Ni5123 i Ni5423......52 Rysunek 26 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora niklowomolibdenowego Ni6223: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo Rysunek 27 Dyfraktogram proszkowy prekursora Ni6223......55 Rysunek 28 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora niklowomolibdenowego Ni7023: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo Rysunek 30 Zmiana koloru prekursorów kobaltowo-molibdenowych w zależności od Rysunek 31 Zestawienie dyfraktogramów otrzymanych prekursorów kobaltowo-Rysunek 32 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora kobaltowomolibdenowego Co5111: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz

mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo
EDS (dla punktu 1)60
Rysunek 33 Dyfraktogram proszkowy prekursora Co511162
Rysunek 34 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora kobaltowo-
molibdenowego Co5811: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz
mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo
EDS (dla punktu 1)
Rysunek 35 Dyfraktogram proszkowy prekursora Co581165
Rysunek 36 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora kobaltowo-
molibdenowego Co5411: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz
mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo
EDS (dla punktu 1)
Rysunek 37 Dyfraktogram proszkowy prekursora Co541168
Rysunek 38 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora kobaltowo-
molibdenowego Co7011: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz
mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo
EDS (dla punktu 1)
Rysunek 39 Dyfraktogram proszkowy prekursora Co701171
Rysunek 40 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora kobaltowo-
molibdenowego Co6511: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz
mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo
EDS (dla punktu 1)
Rysunek 41 Dyfraktogram proszkowy prekursora Co651174
Rysunek 42 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora niklowo-
molibdenowego Co8011: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz
mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo
EDS (dla punktu 1)
Rysunek 43 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora niklowo-
molibdenowegoCo9011: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz
mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo
EDS (dla punktu 1)
Rysunek 44 Dyfraktogramy proszkowe prekursorów Co8011 i Co901178
Rysunek 45 Zmiana koloru prekursorów żelazowo – molibdenowych w zależności od
wartości pH środowiska w czasie procesu strącania79

Rysunek 46 Zestawienie dyfraktogramów otrzymanych prekursorów żelazowo-
molibdenowych79
Rysunek 47 Wpływ stosunku molowego niklu i kobaltu na kolor prekursora81
Rysunek 48 Zestawienie dyfraktogramów otrzymanych prekursorów niklowo-
kobaltowo-molibdenowych81
Rysunek 49 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora niklowo-
molibdenowego CoNi113: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz
mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo
EDS (dla punktu 1)
Rysunek 50 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora niklowo-
molibdenowego CoNi123: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz
mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo
EDS (dla punktu 1)
Rysunek 51 Wyniki badania mikroskopowego (SEM) prekursora niklowo-
molibdenowego CoNi213: a) i b) obrazy mikroskopowe o różnej rozdzielczości, c) obraz
mikroskopowy z zaznaczonymi punktami analizy metodą EDS, d) przykładowe widmo
EDS (dla punktu 1)
Rysunek 52 Dyfraktogramy proszkowe prekursorów CoNi4823, CoNi123 i CoNi213.86
Rysunek 53 Dyfraktogramy prekursora Ni5823 zebrane dla procesu kalcynacji
Rysunek 54 Dyfraktogramy prekursora Ni7023 zebrane dla procesu kalcynacji88
Rysunek 55 Dyfraktogramy prekursora Co5811 zebrane dla procesu kalcynacji89
Rysunek 56 Dyfraktogramy prekursora Co7011 zebrane dla procesu kalcynacji89
Rysunek 57 Dyfraktogramy prekursora Co7011 zebrane dla procesu aktywacji90
Rysunek 58 Dyfraktogramy proszkowe prekursora Ni6223 zebrane dla procesu aktywacji
Rysunek 59 Dyfraktogramy proszkowe prekursora Co7011 zebrane dla procesu aktywacji
Rysunek 60 Dyfraktogramy proszkowe serii katalizatorów niklowo-molibdenowych
otrzymanych po procesie aktywacji Metodą 194
Rysunek 61 Dyfraktogramy proszkowe serii katalizatorów niklowo-molibdenowych
otrzymanych po procesie aktywacji Metodą 294
Rysunek 62 Dyfraktogramy proszkowe serii katalizatorów kobaltowo-molibdenowych
otrzymanych po procesie aktywacji Metodą 196

Rysunek 63 Dyfraktogramy proszkowe serii katalizatorów kobaltowo-molibdenowych
otrzymanych po procesie aktywacji Metodą 296
Rysunek 64 Dyfraktogramy proszkowe serii katalizatorów żelazowo-molibdenowych
otrzymanych po procesie aktywacji Metodą 198
Rysunek 65 Dyfraktogramy proszkowe serii katalizatorów kobaltowo-niklowo-
molibdenowych otrzymanych po procesie aktywacji Metodą 199
Rysunek 66 Zmiany stężenie pary wodnej i amoniaku podczas procesu prowadzonego w
atmosferze azotowo-wodorowej dla katalizatora Co7011 101
Rysunek 67 Wpływ pH na stosunek Ni:Mo w prekursorach niklowo-molibdenowych
Rysunek 68 Zestawienie dyfraktogramów otrzymanych prekursorów niklowo-
molibdenowych faz głównych Ni4523, Ni5823 i Ni7023 oraz faz pośrednich Ni4823,
Ni5123, Ni5423 i Ni6223
Rysunek 69 Zestawienie dyfraktogramów prekursorów o symbolach Co5111 i Co5112
Rysunek 70 Wpływ pH na stosunek Co:Mo w prekursorach kobaltowo-molibdenowych
Rysunek 71 Eksperyment - kompleksowanie kobaltu 112
Rysunek 72 Zestawienie dyfraktogramów otrzymanych prekursorów kobaltowo-
molibdenowych faz głównych Co5111, Co5811 i Co7011 oraz faz pośrednich Co5411,
Co6511, Co8011, Co9011
Rysunek 73 Zestawienie prekursorów Ni6223, Ni7023, Co5811 i Co7011 po kalcynacji
w temperaturze 500°C 116
Rysunek 74 Dyfraktogram Co5811 po 24 godzinach ekspozycji na atmosferę gazowego
amoniaku w temperaturze otoczenia
Rysunek 75 Aktywność katalityczna katalizatorów otrzymanych Metodą 1 i Metodą 2
przed i po starzeniu

Wykaz tabel

Tabela 1 Zestawienie różnych technologii przemysłowego otrzymywania amoniaku [12].
Tabela 2 Powszechnie wykorzystywane katalizatory syntezy amoniaku [40]13
Tabela 3 Zastosowanie związków molibdenu w katalizie [72]15
Tabela 4 Spis odczynników wykorzystywanych w czasie syntezy tlenkowych
prekursorów
Tabela 5 Wykaz prekursorów tlenkowych otrzymanych metodą współstrącania30
Tabela 6 Otrzymywanie katalizatorów azotkowych - Metoda 132
Tabela 7 Otrzymywanie katalizatorów azotkowych – Metoda 232
Tabela 8 Wybrane parametry analityczne aparatu XRPD
Tabela 9 Opis etapów pomiarów katalitycznych w procesie syntezy amoniaku40
Tabela 10 Wyniki analizy ilościowej w oparciu o badania metodą EDS dla prekursora o
symbolu Ni4523
Tabela 11 Wynik badania składu chemicznego metodą ICP-OES dla prekursora Ni4523
Tabela 12 Wyniki analizy ilościowej w oparciu o badania metodą EDS dla prekursora o
symbolu Ni5823
Tabela 13 Wynik badania składu chemicznego metodą ICP-OES dla prekursora Ni5823
Tabela 14 Wyniki analizy ilościowej w oparciu o badania metodą EDS dla prekursora o
symbolu Ni4823
Tabela 15 Wyniki analizy ilościowej w oparciu o badania metoda EDS dla prekursora o
symbolu Ni5123
Tabela 16 Wyniki analizy ilościowej w oparciu o badania metoda EDS dla prekursora o
symbolu Ni5423
Tabela 17 Wynik badania ICP-OES Ni4823, Ni5123, Ni542351
Tabela 18 Wyniki analizy ilościowej w oparciu o badania metodą EDS dla prekursora o
symbolu Ni6223
Tabela 19 Wynik badania składu chemicznego metodą ICP-OES dla prekursora Ni6223
Tabela 20 Wyniki analizy ilościowej w oparciu o badania metodą EDS dla prekursora o
symbolu Ni7023

Tabela 21 Wynik badania składu chemicznego metodą ICP-OES dla prekursora Ni7023
Tabela 22 Wyniki analizy ilościowej w oparciu o badania metodą EDS dla prekursora
Co5111
Tabela 23 Wynik badania składu chemicznego metodą ICP-OES dla prekursora Co5111
Tabela 24 Wyniki analizy ilościowej w oparcju o badanja metoda EDS dla prekursora
$C_{0} 5811$
Tabela 25 Wynik badania składu chemicznego metodą ICP-OES dla prekursora Co5811
Tabela 26 Wyniki analizy ilościowej w oparciu o badania metodą EDS dla prekursora
Co5411
Tabela 27 Wynik badania składu chemicznego metodą ICP-OES dla prekursora Co5411
The large Wey literation of the large state of the
Co7011
Tabela 29 Wynik badania składu chemicznego metodą ICP-OES dla prekursora Co7011
Tabela 30 Wyniki analizy ilosciowej w oparciu o badania metodą EDS dla prekursora Co6511
Tabala 31 Wynik badania składu chemicznego metoda ICP OES dla prekursora Co6511
rabela 51 wylik badalla składu chelincznego metodą ICF-OES dla prekulsofa CoosTT
Tabela 32 Wyniki analizy ilościowej w oparciu o badania metodą EDS dla prekursora o
symbolu Co8011
Tabela 33 Wyniki analizy ilościowej w oparciu o badania metoda EDS dla prekursora o
symbolu Co9011
Tabela 34 Wynik badania składu chemicznego metodą ICP-OES dla prekursorów Co8011
i Co9011
Tabela 35 Wynik badania składu chemicznego metodą ICP-OES dla prekursorów Fe4523,
Fe4823 i Fe7023
Tabela 36 Wyniki analizy ilościowej w oparciu o badania metodą EDS dla prekursora o
symbolu CoNi113
Tabela 37 Wyniki analizy ilościowej w oparciu o badania metoda EDS dla prekursora o
symbolu CoNi123

Tabela 38 Wyniki analizy ilościowej w oparciu o badania metoda EDS dla prekursora o
symbolu CoNi213
Tabela 39 Wynik badania składu chemicznego metodą ICP-OES dla prekursorów
CoNi113, CoNi123, CoNi213
Tabela 40 Skład fazowy serii katalizatorów niklowo-molibdenowych otrzymanych po
procesie aktywacji
Tabela 41 Skład fazowy serii katalizatorów kobaltowo-molibdenowych otrzymanych po
procesie aktywacji97
Tabela 42 Skład fazowy serii katalizatorów żelazowo-molibdenowych otrzymanych po
procesie aktywacji98
Tabela 43 Skład fazowy serii katalizatorów kobaltowo-niklowo-molibdenowych
otrzymanych po procesie aktywacji99
Tabela 44 Stężenie amoniaku podczas procesu prowadzonego w atmosferze azotowo-
wodorowej dla katalizatorów103
Tabela 45 Wpływ pH na stosunek Ni:Mo w prekursorach niklowo-molibdenowych z
rozszerzeniem do 3 moli molibdenu106
Tabela 46 Wpływ stosunku molowego niklu do molibdenu na strukturę otrzymanego
prekursora w pH > 6 [137]107
Tabela 47 Wpływ pH na stosunek Co:Mo w prekursorach kobaltowo-molibdenowych z
rozszerzeniem do 3 moli molibdenu

Literatura cytowana

[1] Wisniak J. The History of Catalysis. From the Beginning to Nobel Prizes. Education Quimica. 2010; 21(1):60.

[2] Laidler K.J. A glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics. Pure&Appl.Chem. 1996; 68(1):149.

[3] Bortolozzi JP, Banús ED, Miró E. Catalysts for Air Pollution Control: Present and Future. Catalysts. 2023; 13(9):1264.

[4] Serbak Z. Reakcje i procesy katalityczne. Cz. III b. Kataliza w przemyśle nieorganicznym. LAB Laboratoria, Aparatura, Badania. 2010; 15(4):9.

[5] Faria J.A. Renaissance of ammonia synthesis for sustainable production of energy and reftilizers. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. 2021; 29:100466.

[6] Seyed Majid Ghoreishian, Kaveh Shariati, Yun Suk Huh, Jochen Lauterbach. Recent advances in ammonia synthesis over ruthenium single-atom-embedded catalysts: A focused review. Chmical Engineering Journal. 2023; 467:143533.

[7] Sasan Dan, Neda Sanchuli, Faezeh Saremi, Hamidreza Bagheri. Chapter five – Ammonia application in dye and cleaning. Progress in Ammonia: Science, Technology and Membranes, 2024:95.

[8] Keyser, B. W. Between science and craft: The case of berthollet and dyeing. Annals of Science. 2006; 47(3):213.

[9] Rouwenhorst KHR, Travis AS, Lefferts L. 1921-2021: A Century of Renewable Ammonia Synthesis. Sustain. Chem. 2022; 3(2):149.

[10] Erisman Jan Willem, Sutton Mark, Galloway James, Klimont Zbigniew, Winiwarter Wilfried. How a century of ammonia synthesis changed the world. Nature Geoscience. 2009; 1(10):636.

[11] Ahmed Hafiz, Yahya Zaid, Khan Waqar, Faraz Ali. Sustainable pathways to ammonia: a comprehensive review of green production approaches. Clean Energy. 2024; 8(2):60.

[12] Hangzuo Guo, Alexander R.P. Harrison, Mingchen Gao, Xusheng Zhang, Qicheng Chen, Zhanfeng Cui, Binjian Nie. Chemical looping based Low-pressure ammonia synthesis. Chemical Engineering Journal. 2024; 500:157321.

[13] Ahire Satish, Bachhav Ashwini, Pawar Thansing, Jagdale Bapu, Patil Arun, Koli Prashant. The Augmentation of nanotechnology era: A concise review on fundamental concepts of nanotechnology and applications in material science and technology. Results in Chemistry. 2022; 4:100633.

[14] J.F. Yang, Z.G. Yuan, G.G. Zhang, X.P. Wang, Q.F. Fang. Manufacture, microstructure and mechanical properties of Mo–W–N nanostructured hard films. Materials Research. 2009; 44(10):1948.

[15] Shiju R.N. Guliants V.V., Recent developments in catalysis using nanostructured materials. Applied Catalysis A: General. 2009; 356(1):1.

[16] El-Shafie Mostafa. A comprehensive assessment of ammonia synthesis reaction kinetics and rate equations. International Journal of Hydrogen Energy. 2023; 48(92): 25938.

[17] Modak J.M. Haber process for ammonia synthesis. Resonance. 2002; 7(9):69.

[18] Ertl G. Surface Science and Catalysis – Studies on the Mechanism of Ammonia Synthesis: The P.H. Emmett Award Address. Catalysis Reviews. 1980; 21(2):201.

[19] Christofer S. Tautermann, Yvette K. Sturdy, David C. Clary. Reaction rates of all hydrogenation steps in ammonia synthesis over a Ru(001) surface. Journal of Catalysis. 2006; 244(2):199.

[20] Kobayashi Yasukazu, Kitano Masaaki, Kawamura Shigeki, Yokoyama Toshiharu, Hosono Hideo. Kinetic evidence: the rate-determining step for ammonia synthesis over electrode-supported Ru catalysts is no longer the nitrogen dissociation step. Catalysis Science & Technology.2017; 7(1):47.

[21] P. Stoltze, J.K. Nørskov. An Interpretation of the High-Pressure Kinetics of Ammonia Synthesis Based on a Microscopic Model. Journal of Catalysis.1988; 110(1):1.

[22] Søren Dahl, Ashildur Logadottir, Claus J.H. Jacobsen, Jens K. Nørskov. Electronic factors in catalysis: the volcano curve and the effect of promotion in catalytic ammonia synthesis. Applied Catalysis A: General. 2001; 222(1-2):19.

[23] D.W. Taylor, P.J. Smith, D.A. Dowden, C. Kemball, D.A. Whan, Ammonia synthesis and related reactions over iron-cobalt and iron-nickel alloy catalysts. Part I. Catalysts reduced at 853 K, Applied Catalysis. 1982; 3(2):161

[24] Lendzion-Bielun Zofia, Pelka R. Arabczyk W. Study of the Kinetics of Ammonia Synthesis and Decomposition on Iron and Cobalt Catalysts. Catalysis Letters. 2009; 129:119.

[25] Chuanjun Yue, Liping Gu, Zhenwei Zhang, Xuejiao Wei, Haisen Yang, Nickel- and cobalt-based heterogeneous catalytic systems for selective primary amination of alcohol with ammonia, Arabian Journal of Chemistry. 2022; 15(6):103865.

[26] Chen, S. i in. Highly loaded bimetallic iron-cobalt catalysts for hydrogen release from ammonia. Nat Commun. 2024; 15:871

[27] Rai Rohit, al Maksoud Walid, Morlanés Natalia, Harb Moussab, Ahmad Rafia, Genovese Alessandro, Hedhili M., Cavallo Luigi, Basset Jean. Iron–Cobalt-Based Materials: An Efficient Bimetallic Catalyst for Ammonia Synthesis at Low Temperatures. ACS Catalysis. 2022; 12(1):586.

[28] Liu H. Ammonia synthesis catalyst 100 years: Practice, enlightenment and challenge. Chinese Journal of Catalysis. 2014; 35:1619.

[29] Jie Zheng, Hui Zhou, Chen-Gang Wang, Enyi Ye, Jian Wei Xu, Xian Jun Loh, Zibiao Li. Current research progress and perspectives on liquid hydrogen rich molecules in sustainable hydrogen storage. Energy Storage Materials. 2021; 35(1):695.

[30] Parkinson G.S. Iron oxide surfaces. Surface Science Reports. 2016; 71(1):272.

[31] Liu H. Ammonia Synthesis Catalysts: Innowavion and Practice. 2013. ISBN 978-981-4355-77-3.

[32] Weiss W. Ranke W. Surace chemistry and catalysis on well-defined epitaxial ironoxide layers. Progress in Surface Science. 2002; 70(1-3):1.

[33] O. Štěpán, B. Štverák. Influence of ionizing radiation on the catalytic activity of iron catalysts for ammonia synthesis. Collect. Czech. Chem. Commun. 1971; 36:2358.

[34] Malmali M, Wei Y, McCormick A, Cussler EL. Ammonia Synthesis at Reduced Pressure via Reactive Separation. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2016; 55(33):8922.

[35] Schwertmann U. Cornell R.M. Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization, 2nd, Completely Revised and Enlarged Edition ISBN: 978-3-527-29669-9

[36] Almquist, J.A., Crittenden E.D., A Study of Pure Iron and Promoted Iron Catalysts for Ammonia Synthesis. Industrial & Engineering Chemistry.1926; 18(12):1307.

[37] G. L. Bridger, G. R. Pole, A. W. Beinlich, H. L. Thompson, Chem. Eng.Progress 1947; 43:291. ISSN: 0360-7275.

[38] Nielsen A. Latest Developments in Ammonia Synthesis. Advances in Catalysis.1953; 5:1.

[39] Paweł Adamski, Michał Zgrzebnicki, Aleksander Albrecht, Artur Jurkowski, Agnieszka Wojciechowska, Ewa Ekiert, Krzysztof Sielicki, Ewa Mijowska, Glen J. Smales, Alexey Maximenko, Dariusz Moszyński. Ammonia synthesis over γ -Al₂O₃ supported Co-Mo catalysts. Molecular Catalysis. 2025; 575(1):114907.

[40] Liu, Huazhang. Ammonia Synthesis Catalysts. World Scientific, Chemical Industry Press China. 2013.

[41] Liu H Z, Li X N. Sci China (Ser B), 1995; 38:529

[42] Liu H Z, Li X N, Hu Z N. Appl Catal A, 1996; 142:209

[43] Guan S, Liu H Z. Ind Eng Chem Res, 2000; 39:2891

[44] Liu H Z, Li X N. Stud Surf Sci Catal, 2000; 130:2207

[45] Liu H Z, Liu C B, Li X N, Cen Y Q. Ind Eng Chem Res. 2003; 42:1347

[46] Tamaru K. Jennings J R. Catalytic Ammonia Synthesis. New York: Plenum Press, 1991; 1:1. ISSN: 1574-0447.

[47] Brown D E, Edmonds T, Joyner R W, McCarroll J J, Tennison S R. Catal Lett. 2014;144(4):545.

[48] Forni L, Molinari D, Rossetti I, Pernicone N. Pernicone, Carbon-supported promoted Ru catalyst for ammonia synthesis. Appl Catal A. 1999; 185:269.

[49] Liu G Z, Zheng X L, Xu J X, Wei K M. Ind Catal. 2004; 12(6):44.

[50] Jacobsen C J H, Dahl S, Clausen B S, Bahn S, Logadottir A, Nörskov J.K. Catalyst design by interpolation in the periodic table: bimetallic ammonia synthesis catalysts. J Am Chem Soc. 2001; 123(34):8404.

[51] Z. Lendzion-Bieluń, R. Pelka, W. Arabczyk, Study of the Kinetics of Ammonia Synthesis and Decomposition on Iron and Cobalt Catalysts, Catalysis Letters. 2009; 129(1):119.

[52] R.J. Kaleńczuk, The effect of cobalt on the reactants adsorption and activity of fused iron catalyst for ammonia synthesis, Catalysis Letters. 1995; 33:255.

[53] C.J.H. Jacobsen, S. Dahl, A. Boisen, B.S. Clausen, H. Topsoe, A. Logadottir, J.K. Norskov, Optimal catalyst curves: Connecting density functional theory calculations with industrial reactor design and catalyst selection, Journal of Catalysis. 2002; 205:382.

[54] V. Zardi, A. Autonini. Ammonia technology: state of the art and new development, Nitrogen. 1979:122. ISSN: 0175-9361.

[55] W. Raróg-Pilecka, A. Jedynak-Koczuk, J. Petryk, E. Miśkiewicz, S. Jodzis, Z. Kaszkur, Z. Kowalczyk, Carbon-supported cobalt–iron catalysts for ammonia synthesis, Applied Catalysis A: General. 2006; 300(2):181.

[56] S. Hagen, R. Barfod, R. Fehrmann, C.J.H. Jacobsen, H.T. Teunissen, I. Chorkendorff, Ammonia synthesis with barium-promoted iron-cobalt alloys supported on carbon, Journal of Catalysis. 2003; 214:327.

[57] R.J. Kaleńczuk, Study on the properties of iron–cobalt alumina supported catalyst for ammonia, Journal of Chemical Technology Biotechnology. 1994; 59(1):73.

[58] Ł. Czekajło, Z. Lendzion-Bieluń, Wustite based iron-cobalt catalyst for ammonia synthesis, Catalysis Today. 2017; 286(1):114.

[59] W. Raróg-Pilecka, E. Miśkiewicz, Z. Kowalczyk. Activated carbon as a template for creating catalyst precursors. Unsupported cobalt catalyst for ammonia synthesis, Catalysis Communications. 2008; 9:870.

[60] K.M. Wei, R. Wang, Z.Y. Chen. Chem. Fert. Ind. 3. 1985:10.

[61] W. Raróg-Pilecka, M. Karolewska, E. Truszkiewicz, E. Iwanek, B. Mierzwa, Cobalt Catalyst Doped with Cerium and Barium Obtained by Co-Precipitation Method for Ammonia Synthesis Process, Catalysis Letters. 2011; 141(1):678.

[62] A. Tarka, W. Patkowski, M. Zybert, H. Ronduda, P. Wieciński, P. Adamski, A. Sarnecki, D. Moszyński, W. Raróg-Pilecka, Synergistic Interaction of Cerium and Barium-New Insight into the Promotion Effect in Cobalt Systems for Ammonia Synthesis, Catalysts. 2020; 10:1.

[63] A. Tarka, M. Zybert, E. Truszkiewicz, B. Mierzwa, L. Kępiński, D. Moszyński, W. Raróg-Pilecka, Effect of a Barium Promoter on the Stability and Activity of Carbon-Supported Cobalt Catalysts for Ammonia Synthesis, Chemcatchem. 2015; 7:2836.

[64] M. Karolewska, O. Nalewajko, E. Truszkiewicz, W. Raróg-Pilecka, Cobalt catalysts for ammonia synthesis made by coprecipitation, Przem. Chem. 2021; 91:1224.

[65] B.Y. Lin, Y.C. Qi, K.M. Wei, J.X. Lin, Effect of pretreatment on ceria-supported cobalt catalyst for ammonia synthesis, Rsc Advances. 2014; 4:38093.

[66] A. Tarka, M. Zybert, E. Truszkiewicz, K. Antoniak-Jurak, P. Kowalik, W. Raróg-Pilecka, Preparation of cobalt catalysts promoted with cerium and barium for lowpressure ammonia synthesis, Przemysl Chemiczny. 2015; 94:2195.

[67] M. Zybert, M. Wyszyńska, A. Tarka, W. Patkowski, H. Ronduda, B. Mierzwa, L. Kępiński, A. Sarnecki, D. Moszyński, W. Raróg-Pilecka, Surface enrichment phenomenon in the Ba-doped cobalt catalyst for ammonia synthesis, Vacuum. 2019; 168: 108831.

[68] W. Raróg-Pilecka, E. Miśkiewicz, M. Matyszek, Z. Kaszkur, L. Kępiński, Z. Kowalczyk, Carbon-supported cobalt catalyst for ammonia synthesis: Effect of preparation procedure, Journal of Catalysis. 2006; 237:207.

[69] Seyed Majid Ghoreishian, Kaveh Shariati, Yun Suk Huh, Jochen Lauterbach. Recent advances in ammonia synthesis over ruthenium single atom embedded catalysts, A focused review. Chemical Engineering Journal. 2023; 467:143533.

[70] Gao W, Wang Q, Guan Y, Yan H, Guo J, Chen P. Barium hydride activates Ni for ammonia synthesis catalysis. Faraday Discuss. 2023; 243(0):27.

[71] Y. Lu, T.N. Ye, J. Li, Z. Li, H. Guan, M. Sasase, Y. Niwa, H. Abe, Q. Li, F. Pan, M. Kitano, H. Hosono, Angew. Chem. Int. Ed. 2022; 61(47):134.

[72] V.R.B. Gurram, S.S. Enumula, R.R. Chada, K.S. Koppadi, D.R. Burri, S.R.R. Kamaraju, Synthesis and Industrial Catalytic Applications of Binary and Ternary Molybdenum Nitrides: A Review, Catalysis Surveys from Asia. 2018; 22:166.

[73] Sfeir Amanda, Teles Camila A., Marinova Maya, Vezin Hérve, Dacquin Jean-Philippe, Löfberg Axel, Laassiri Said, Royer Sébastien. Faraday Discuss. 2023; 243(0):126.

[74] Mitchell P.C.H. Molybdenum in enzymatic and heterogenous catalysus, Journal of Inorganic and Biochemistry. 1986; 28(2-3):107.

[75] Oyama S.T. Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides, Catalysis Today. 1992; 15(2):179.

[76] C. J. H. Jacobsen, J. Jiang, S. Mørup, B. S. Clausen and H. Topsøe. Ammonia synthesis over multi-promoted iron catalysts obtained by high-energy ball-milling. Catal. Lett. 1999; 61:115.

[77] C. J. H. Jacobsen, Novel class of ammonia synthesis catalysts, Chem. Comm. 2000; 12:1057.

[78] Kojima R. Aika K., Cobalt molybdenum bimetallic nitride catalysts for ammonia synthesis Part 1. Preparation and characterization Applied Catalysis A: General. 2001; 215:149.

[79] Adamski P, Moszyński D, Komorowska A, Nadziejko M, Sarnecki A, Albrecht A. Ammonolysis of Cobalt Molybdenum Oxides- In Situ XRD Study. Inorganic Chemistry. 2018; 57(16):9844.

[80] Zeinalipour-Yazdi, C.D. A Comparison of the Mechanisms and Activation Barriers for Ammonia Synthesis on Metal Nitrides (Ta₃N₅, Mn₆N₅, Fe₃Mo₃N, Co₃Mo₃N). Crystals. 2024; 14:392.

[81] Yu, R.; Lu, X.; Lu, Z.; Cao, Y. Facile Solid-State Chemical Synthesis of CoMoO₄ Nanorods for High-Performance Supercapacitors. Molecules. 2024; 29:1369. [82] Hunter. S.M. Topotactic Nitrogen Transfer: Structural Transformation In Cobalt Molybdenum Nitrides. Chem. Mater. 2010; 22(9):2898.

[83] D. Mckay, J.S.J. Hargreaves, J.L. Rico, J.L. Rivera, X.-L. Sun, The influence of phase and morphology of molybdenum nitrides on ammonia synthesis activity and reduction characteristics, Journal of Solid State Chemistry. 2008; 181(2):325.

[84] J.S.J. Hargreaves, D. Mckay, A comparison of the reactivity of lattice nitrogen in Co3Mo3N and Ni2Mo3N catalysts, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2009; 305(1-2):125.

[85] C.J.H. Jacobsen, Novel class of ammonia synthesis catalysts, Chemical Communications 2000; 12:1057.

[86] D. Moszyński, P. Adamski, I. Pełech, W. Arabczyk, Katalizatory kobaltowomolibdenowe domieszkowane cezem do syntezy amoniaku, Przemysł Chemiczny. 2015; 94(8):1399.

[87] M. Nadziejko, P. Adamski, D. Moszyński, Domieszkowane katalizatory kobaltowomolibdenowe do syntezy amoniaku, Przemysł Chemiczny. 2020; 99(10):1454

[88] K.S. Weil, P.N. Kumta, J. Grins. Revisiting a Rare Intermetallic Ternary Nitride, Ni2Mo3N: Crystal Structure and Property Measurements, Journal of Solid State Chemistry. 1999; 146(1):22.

[89] Panda, R.N., Balaji, G., Pandey, P.K. Magnetic, Mössbauer and X-ray photoelectron spectroscopic investigations on nanocrystalline Fe₃Mo₃N, FeMoN₂ and Ni₃Mo₃N nitrides. Hyperfine Interact. 2008; 184:245.

[90] X. Huo, Z. Wang, J. Huang, R. Zhang, Y. Fang. One-step synthesis of bulk Mo and Ni–Mo carbides for methanation. RSC Adv. 2016; 6(29):24353.

[91] X. Huo, Z. Wang, R. Zhang, S. Song, J. Huang, Y. Fang, Ranliao Huaxue Xuebao. J. Fuel Chem. Technol. 2016; 44:457.

[92] A. Srifa, K. Okura, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi. COx-free hydrogen production via ammonia decomposition over molybdenum nitride-based catalyst. Catal. Sci. Technol. 2016; 6(20):7495.

[93] A. Vivenes, F.J. Mendez, E. Bastardo-Gonzalez, J.L. Brito. Catalizadores M-Mo/HMS (M = Fe, Co o Ni) en sus formas sulfuradas y nitruradas como potenciales sistemas catalíticos de hidrodesulfuración. Avances en Quimica. 2015; 10(1):55.

[94] Huimin Zhang, Zhen Zhao, Chunming Xu, Aijun Duan, Wenyong Lin, Hanjing Tian, Israel E. Wachs,Synthesis and characterization of Ni–Mo bimetallic nitride from the mixture of nitrogen and hydrogen, Materials Research Bulletin. 2006; 41(12):2334.

[95] Conway, Jack, Prior, Timothy. Interstitial nitrides revisited – A simple synthesis of MxMo3N(M=Fe,Co,Ni). Journal of Alloys and Compounds. 2019; 774:69.

[96] S.M. Hunter, D. Mckay, R.J. Smith, J.S.J. Hargreaves, D.H. Gregory, Topotactic Nitrogen Transfer: Structural Transformation in Cobalt Molybdenum Nitrides, Chemistry of Materials. 2010; 22:2898.

[97] D.H. Gregory, J.S.J. Hargreaves, S.M. Hunter, On the Regeneration of Co3Mo3N from Co6Mo6N with N-2, Catalysis Letters. 2011; 141:22.

[98] D. McKay, D.H. Gregory, J.S. Hargreaves, S.M. Hunter, X. Sun. Towards nitrogen transfer catalysis: reactive lattice nitrogen in cobalt molybdenum nitride, Chem Commun (Camb). 2007; 29:3051.

[99] R. Kojima, K. Aika, Cobalt molybdenum bimetallic nitride catalysts for ammonia synthesis, Chemistry Letters. 2000:514.

[100] Noémie Perret, Anne-Marie Alexander, Stuart M. Hunter, Peter Chung, Justin S.J. Hargreaves, Russell F. Howe, Mark A. Keane, Synthesis, characterisation and hydrogenation performance of ternary nitride catalysts, Applied Catalysis A: General. 2014; 488:128.

[101] Amar Ibrahim, Lan Rong, Petit Christophe, Tao Shanwen. Electrochemical Synthesis of Ammonia Based on Co3Mo3N Catalyst and LiAlO2–(Li,Na,K)2CO3 Composite Electrolyte. Electrocatalysis. 2015; 6:286.

[102] The Editors of Encyclopaedia Britannica. "Bragg law". Encyclopedia Britannica, 4Mar. 2025, https://www.britannica.com/science/Bragg-law. Data wizyty: 2 Maja 2025.

[103] Lee Manseung, Son Seong Ho, Lee Myung-Ho. Ionic Equilibria and Ion Exchange of Molybdenum (VI) from Strong Acid Solution. Bulletin of the Korean Chemical Society. 2011; 32(10):3687.

[104] Li Zeng, Chu Yong Cheng, A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts: Part II: Separation and purification, Hydrometallurgy. 2009; 98(1-2):10.

[105] Николайчук П. А., Тюрин А. Г. "Уточненная диаграмма Пурбе для молибдена". Бутлеровские сообщения. 2011; 24(2):101.

[106] Torres Julia, Gonzatto Lorena, Peinado Guzmán, Kremer Carlos, Kremer Eduardo. Interaction of Molybdenum (VI) Oxyanions with +2 Metal Cations Journal of Solution Chemistry. 2014; 43(9):1687.

[107] Hallada C.J. Phase diagram of the NH₃-MoO₃-H₂O System. Journal of the Less Common Metals. 1974; 36:103.

[108] Li, F. Xu, L. Coordination assemblies of polyoxomolybdate cluster framework:From labile building blocks to stable functional material. Dalton Trans. 2011; 40(16):4023.

[109] Minubayeva Z. Seward T.M., Molybdeuc acid ionization under hydrothermal conditions to 300°C. Geochimica et Cosmochimica Acta. 2010; 74(15):4365.

[110] Bhattacharjee, Jyoti & Roy, Subhasis. Exploration of Molybdenum Oxide Compounds-A Review. Catalysis Research.2024; 4(3):1.

[111] R. Kojima, K. Aika, Cobalt molybdenum bimetallic nitride catalysts for ammonia synthesis - Part 1. Preparation and characterization, Appl Catal a-Gen. 2001; 215:149

[112] C.J.H. Jacobsen, Novel class of ammonia synthesis catalysts, Chemical Communications 2000; 12:1057.

[113] R.S. Wise, E.J. Markel, Synthesis of High-Surface-Area Molybdenum Nitride in Mixtures of Nitrogen and Hydrogen, Journal of Catalysis. 1994; 145:344.

[114] J.S.J. Hargreaves, D. McKay, A comparison of the reactivity of lattice nitrogen in Co3Mo3N and Ni2Mo3N catalysts, Journal of Molecular Catalysis a-Chemical. 2009; 305:125.

[115] L.B. Wang, W.J. Xian, K.L. Zhang, W.Q. Liu, H.F. Qin, Q.F. Zhou, Y.T. Qian, Onestep solid state reaction for the synthesis of ternary nitrides Co3Mo3N and Fe3Mo3N, Inorganic Chemistry Frontiers. 2017; 4(12):2055.
[116] H.M. Wang, W. Li, M.H. Zhang, New approach to the synthesis of bulk and supported bimetallic molybdenum nitrides, Chemistry of Materials. 2005; 17(12):3262.

[117] P. Afanasiev, New single source route to the molybdenum nitride Mo(2)N, Inorg Chem. 2002; 41(21):5317.

[118] S. Chouzier, P. Afanasiev, M. Vrinat, T. Cseri, M. Roy-Auberger. One-step synthesis of dispersed bimetallic carbides and nitrides from transition metals hexamethylenetetramine complexes, Journal of Solid-State Chemistry. 2006; 179(11):3314.

[119] Sandra Chouzier, Michel Vrinat, Tivadar Cseri, Magalie Roy-Auberger, Pavel Afanasiev. HDS and HDN activity of (Ni,Co)Mo binary and ternary nitrides prepared by decomposition of hexamethylenetetramine complexes. Applied Catalysis A: General. 2011; 400(1-2):82.

[120] J.O. Conway, T.J. Prior, Interstitial nitrides revisited–A simple synthesis of MxMo3N (M= Fe, Co, Ni), Journal of Alloys and Compounds. 2019; 774:69.

[121] L.A. Jolaoso, S.F. Zaman, S. Podila, H. Driss, A.A. Al-Zahrani, M.A. Daous, L. Petrov, Ammonia decomposition over citric acid induced γ -Mo2N and Co3Mo3N catalysts, International Journal of Hydrogen Energy. 2018; 43:4839.

[122] Fu Xiaojuan, Su Haiquan, Yin Wenchao, Huang Yixiu, Gu Xiaojun. Bimetallic molybdenum nitride Co3Mo3N: A new promising catalyst for CO2 reforming of methane. Catal. Sci. Technol. 2017; 7(8):1671.

[123] Al Sobhi Samia, Hector Andrew, Hargreaves Justin, Laassiri Said. Citrate-gel preparation and ammonia synthesis activity of compounds in the quaternary (Ni,M)2Mo3N (M = Cu or Fe) systems. Dalton Transactions. 2019; 48(44):16786.

[124] Sun Y., Sviridova E., Kamp M., Zhang J., Kienle L., Moran D.A.J., Guselnikowa O., Ganin Alexey Y. Elucidating Catalytic Sites Governing the Performance toward the Hydrogen Evolution Reaction in Ternary Nitride Electrocatalysts. ACS Applied Energy Materials. 2023; 6(3):1265.

[125] Xiang Gao, H. Evan Bush, James E Miller, Alicia Bayon, Ivan Ermanoski, Andrea Ambrosini, Ellen B. Stechel. Synthesis and Structural Study of Substituted Ternary Nitrides for Ammonia Production, Chemistry of Materials. 2023; 35(15):5864.

[126] Yao Yuan, Samira Adimi, Tiju Thomas, Jiacheng Wang, Haichuan Guo, Jian Chen,J. Paul Attfield, Francis J. DiSalvo, Minghui Yang. Co3Mo3N—An efficient multifunctional electrocatalyst. The Innovation. 2021; 2(2):100096.

[127] Bin Yue, Ningyuan Zhang, Yuqi Wang, Yunrui Xie, Wensheng Yu, Qianli Ma, Jinxian Wang, Guixia Liu, Xiangting Dong. Facile one-pot synthesis of Co3Mo3N-loaded inside hierarchical porous bead-on-string as cathode host material for high-performance lithium-sulfur batteries, Chemical Engineering Journal. 2024; 494:152987.

[128] Fu, Xiaojuan, Su, Haiquan, Yin, Wenchao, Huang, Yixiu, Gu, Xiaojun. Bimetallic molybdenum Nitride Co₃Mo₃N, a new promising catalyst for CO₂ reforming of methane. Catal. Sci. Technol. 2017; 7(8):1671.

[129] Higham, Michael D., Zeinalipour Yazdi, Constantinos D. and Hargreaves, Justin S.J. and Catlow, C. Richard A. Mechanism of ammonia synthesis on Fe₃Mo₃N. Faraday Discuss. 2023; 243(0):77.

[130] R.N. Panda, N.S. Gajbhiye, Electronic and magnetic properties of Fe3Mo3N, Journal of Alloys and Compounds. 1997; 256(1–2):102.

[131] Park, Sang Heon and Jo, Tae Hwan and Lee, Min Hee and Kawashima, Kenta and Mullins, C. Buddie and Lim, Hyung-Kyu and Youn, Duck Hyun. Highly active and stable nickel–molybdenum nitride (Ni2Mo3N) electrocatalyst for hydrogen evolution. J. Mater. Chem. A. 2021; 9(8):4945.

[132] Herle, P., Hedge, M., Kabekkodu, Soorya, Guru Row, Guru, Subbanna, G. Ni_2Mo_3N : A New Ternary Interstitial Nitride with a Filled β -Manganese Structure. Inorganic Chemistry. 2010; 29(41).

[133] Liu, M.C., Kong, L.B., Lu, C., Ma, X.J., Li, X., Luo, Y.-C., Kang, L. Design and synthesis of CoMoO4–NiMoO4·xH2O bundles with improved electrochemical properties for supercapacitors. Journal of Materials Chemistry. 2013; 1(4):1380.

[134] The HighScore suite, T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert; Powder Diffraction. 2014; 29(2):13

[135] Kabekkodu, S., Dosen, A., and Blanton T. "PDF-5+: a comprehensive Powder Diffraction File[™] for materials characterization." Powder Diffraction. 2024; 39(2):47.

[136] Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Journal of the American Chemical Society. 1938; 60(2):309.

[137] Levin D, Soled S.L., Ying J.Y. Crystal Structure of an Ammonium Nickel Molybdate Prepared by Chemical Precipitation, Inorganic Chemistry. 1996; 35(14):4191.

[138] Corbet F., Eyraud Ch. Molybdates de cobalt hydrates. Bull. Soc. Chim. Fr. 1961;571(5):37

[139] Adamski P, Albrecht A, Moszyński D. Synthesis and crystal structure of layered molybdate NH4Co2OH(MoO4)2·H2O. Powder Diffraction. 2023; 38(4):240.

[140] Peng Cheng, Gao Lian, Yang Songwang, Sun Jing. A general precipitation strategy for large-scale synthesis of molybdate nanostructures. Chemical communications (Cambridge, England). 2008; 43:5601.

[141] Noémie Perret, Anne-Marie Alexander, Stuart M. Hunter, Peter Chung, Justin S.J. Hargreaves, Russell F. Howe, Mark A. Keane. Synthesis, characterization and hydrogenation performance of ternary nitride catalysts. Applied Catalysis A. 2014; 488:128.

[142] P. Adamski, A. Albrecht, D. Moszyński. Synthesis of Cobalt Molybdenum Nitrides From Precursors Precipitated ad Different pH. Eur. J. Inorg. Chem. 2024, 27(16):e202400043.

[143] C.J.H. Jacobsen, E. Tornqvist, M. Brorson, S. Dahl, H. Topsoes, J.K. Norskov, Ammonia synthesis - discovery of a new class of catalysts, Dan. Kemi. 2000; 81:17.

[144] R. Kojima, K. Aika, Cobalt molybdenum bimetallic nitride catalysts for ammonia synthesis - Part 1. Preparation and characterization, Appl Catal a-Gen. 2001; 215:149.

[145] D. Moszyński, Controlled phase composition of mixed cobalt molybdenum nitrides, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2013; 41:449.

[146] D. Mckay, J.S.J. Hargreaves, J.L. Rico, J.L. Rivera, X.L. Sun, The influence of phase and morphology of molybdenum nitrides on ammonia synthesis activity and reduction characteristics, Journal of Solid State Chemistry. 2008; 181:325.

[147] J.-G. Choi, R.L. Curl, L.T. Thompson, Molybdenum nitride catalysts: I. Influence of the synthesis factors on structural properties, Journal of Catalysis. 1994; 146:218.

[148] J.S.J. Hargreaves, Heterogeneous catalysis with metal nitrides, Coordin Chem Rev.2013; 257:2015.

[149] Adamski Paweł, Nadziejko Marlena, Komorowska Agata, Sarnecki Adam, Albrecht Aleksander, Moszyński Dariusz. Chromium-modified cobalt molybdenum nitrides as catalysts for ammonia synthesis. Open Chemistry. 2019; 17:127.

[150] Daisley A, Hargreaves J.S.J, Nitrides, Hydrides and Carbides as Alternative Heterogeneous Catalysts for Ammonia Synthesis: A Brief Overview. Johnson Mattey Technology Review. 2022; 66(3):326.

[151] J.H. Huang, C. Kargl-Simard, M. Oliazadeh, A.M. Alfantazi,pH-Controlled precipitation of cobalt and molybdenum from industrial waste effluents of a cobalt electrodeposition process. Hydrometallurgy. 2004; 75(1-4):77.

[152] Conway Jack, Prior Timothy. Interstitial nitrides revisited – A simple synthesis of M Mo3N (M = Fe, Co, Ni). Journal of Alloys and Compounds. 2018; 774:69.

[153] Kumar Manesh, Singh Rajinder, Khajuria Heena, Sheikh Haq. Facile hydrothermal synthesis of nanocomposites of nitrogen doped graphene with metal molybdates (NG-MMoO4) (M=Mn Co, and Ni) for enhanced photodegradation of methylene blue. Journal of Materials Science Materials in Electronics. 2017; 28:9423.

[154] Yu Hong, Cao Guan, Rui Xianhong, Ouyang Bo, Yadian Boluo, Huang Yizhong, Zhang Hua, Hoster Harry, Yan Qingyu, Fan Hong. Hierarchically Porous Three-Dimensional Electrodes of CoMoO4 and ZnCo2O4 and Their High Anode Performance for Lithium Ion Battery. Nanoscale. 2014; 6(18):10556

[155] Peng Cheng, Gao Lian, Yang Songwang, Sun Jing. A general precipitation strategy for large-scale synthesis of molybdate nanostructures. Chemical communications (Cambridge, England). 2008; 43:5601

[156] Raj C. Justin, Manikandan Ramu, Yu Kook Hyun, Nagaraju Goli, Park Myung-Soo, Kim Dong-Won, Park Sang Yeup, Kim Byung Chul. Engineering thermally activated NiMoO4 nanoflowers and biowaste derived activated carbon-based electrodes for highperformance supercapatteries, Inorg. Chem. Front. 2020; 7(2):369.

[157] Khramenkova Anna, Moshchenko Valentin, Laptii Polina, Finaeva Olga, Evstigneeva Maria, Chernyavsky Vladislav, Maximov Maxim Yu. Binder-free hybrid

materials based on carbon fibers modified with metal oxides as anode materials for lithium-ion batteries, Applied Physics A. 2004; 130(3):202.

[158] Biswanath Dutta, Christina Wildfire, Dushyant Shekhawat. Microwave-Mediated ammonia synthesis over Co2Mo3N catalysts at low pressures. Chemical Engineering Journal. 2024; 494:152924

[159] Daisley Angela, Costley-Wood Lucy, Hargreaves Justin. The Role of Composition and Phase upon the Lattice Nitrogen Reactivity of Ternary Molybdenum Nitrides. Topics in Catalysis. 2021; 64:1021.

[160] Jingxian Zhang, Qiuyue Chen, Guoguo Wang, Xuguang An, Jing Zhang, Qian Liu, Lisi Xie, Xiaolei Li, Weitang Yao, Qingquan Kong,Oxygen vacancies-rich CoMoO4 nanosheets facilitate the electroreduction of nitrite to ammonia,Chemical Engineering Journal. 2024; 498:155474.

[161] Fan Y., Ma W., He J., Du Y. CoMoO4 as a novel heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate activation for the degradation of organic dyes. RSC Adv. 2017; 7(57):36193.

[162] Digne Mathieu, Marchand K., Bourges P. Monitoring Hydrotreating Catalysts Synthesis and Deactivation using Raman Spectrometry. Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP. 2007 62(1):91.

[163] Mandal Manas, Ghosh Debasis, Giri Soumen, Shakir Imran, Das Chapal. Polyaniline-Wrapped 1D CoMoO4.0.75H2O Nanorods as Electrode Materials for Supercapacitor Energy Storage Application. RSC Advances. 2014; 4(58):30832.

[164] Raik Deblitz, Cristian G. Hrib, Steffen Blaurock, Peter G. Jones, Georg Plenikowski, Frank T. Edelmann. Explosive Werner-type cobalt (III) complexes. Inorg, Chem.Front. 2014; 1(8):621.

[165] Olson, G.L. Synthesis and reactions of cobalt complexes: A laboratory experiment. Journal of Chemical Education. 1969; 46(8):508.

[166] Joaquín L. Brito, A.Liliana Barbosa. Effect of Phase Composition of the Oxidic Precursor on the HDS Activity of the Sulfided Molybdates of Fe(II), Co(II), and Ni(II), Journal of Catalysis. 1997; 171(2):467.

[167] Rodriguez, J. A. and Chaturvedi, S. and Hanson, J. C. and Alboronz, A. and Brito, J. L. Electronic Properties and Phase Transformations in CoMoO4 and NiMoO4: XANES and Time-Resolved Synchrotron XRD Studies. The Journal of Physical Chemistry B. 1998; 102(8):1347.

[168] Kazuo Eda, Yuichi Uno, Noriko Nagai, Noriyuki Sotani, M. Stanley Whittingham. Crystal structure of cobalt molybdate hydrate CoMoO4·nH2O, Journal of Solid-State Chemistry. 2005; 178(9):2791.

[169] Ding, Y., Xia, CF., Zhou, H. Influence of sintering temperature on the structural and morphological performance of CoMoO₄ . Russ. J. Inorg. Chem. 2012; 57:569

[170] Tantraviwat Doldet, Anuchai Supanan, Ounnunkad Kontad, Saipanya Surin, Aroonyadet Noppadol, Rujijanagul Gobwute, Inceesungvorn Burapat. Structural properties of tungsten-doped cobalt molybdate and its application in electrochemical oxygen evolution reaction. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2018; 29:13103