

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за придобиване на образователна и научна степен “доктор“
по професионално направление 4.2. „Химически науки“
научна специалност „Органична химия“

Автор на дисертационния труд: асистент **Радостина Николаева Иванова**, докторант на самостоятелна подготовка в Институт по органична химия с Център по фитохимия - БАН, лаборатория “Органични реакции върху микропорести материали”

Тема на дисертационния труд: **Многокомпонентни наноструктурирани катализатори на основата на мезопорести цериев и титанов оксиди: Получаване, характеризирание и каталитични свойства в реакция на пълно окисление на етилацетат**

Рецензент: **проф. д-р Татяна Тодорова Табакова**, Институт по катализ – БАН

1. Актуалност на разработвания в дисертационния труд проблем в научно и научно-приложно отношение

Дисертационният труд на асистент Радостина Иванова е насочен към разработването на високо ефективни катализатори за елиминиране на летливи органични съединения (ЛОС), представляващи замърсители на атмосферата. Понастоящем, опазването на околната среда, в т.ч. чистотата на въздуха, е един от глобалните проблеми, обсъждани на най-високо международно ниво. След приемането на Рамковата конвенция на ООН за изменението на климата през 2015 г. в Париж, в края на всяка календарна година се провежда конференция с участието на държавни и правителствени ръководители на държави от цял свят. В приетите документи все повече се повишават изискванията към мониторинга и състава на газовите емисии, изпускани в атмосферата. Каталитичното окисление е предпочитан метод пред съществуващите процеси за очистване на токсични емисии от ЛОС поради значителните му предимства, по-специално екологосъобразност и икономическа ефективност. Но разработването на ефективни катализатори продължава да бъде предизвикателство за каталитичната общност. В представения дисертационен труд вниманието е насочено към привличащите научен интерес наноструктурирани оксиди на преходни метали, тъй като употребата им е икономически по-изгодна в сравнение с нанесените благородни метали, а също така те демонстрират добра устойчивост на отрови и дезактивация. Изследователските усилия са фокусирани към повишаване на активната повърхност на металооксидните катализатори чрез нанасяне на активната фаза върху подходящи носители или създаване на пореста структура чрез различни синтезни процедури. Разработването на подходящи много-компонентни металооксидни материали е друг атрактивен подход за подобряване на каталитичното поведение в резултат на синергични ефекти между отделните компоненти, контрол на структурните, фазови, текстурни, киселинно-базични и окислително-редукционни свойства. В настоящия труд е приложен комплексен подход за оптимизиране на състава и метода на получаване на ефективни материали за каталитично окисление на ЛОС на основата на изучаване на природата на активните центрове и механизма на протичащите върху тях процеси.

Целта на дисертацията и планираните задачи за постигането ѝ определят този труд като много актуален и с висока научна и приложна значимост. Дизайнът на каталитични

системи на основата на цериев и титанов оксиди е научно-обоснован и представлява атрактивна стратегия за получаване на съвременни наноразмерни мултикомпонентни материали с висока ефективност при елиминиране на вредни газови емисии от летливи органични съединения. Проведените задълбочени каталитични изследвания с използването като тест молекула на етилацетат, известен като един от най-трудно окисляемите замърсители на въздуха, позволява да се направят заключения за възможността за приложение на разработените нови материали в практиката с цел опазване на околната среда.

2. Състояние на проблема и творческа оценка на литературния материал

В литературния обзор докторантката демонстрира много висока научна информираност и способност да борави успешно с научната литература. От общо цитираните 566 източника, 486 се отнасят за литературната справка. Голяма част от тях са от последното десетилетие, което е ясен показател за познаване на актуалното състояние на разглеждания проблем. Описани са свойствата на най-широко разпространените ЛОС и вредното им въздействие върху здравето и живота. Критично са анализирани предимствата и недостатъците на каталитичното горене като метод за елиминиране на ЛОС. Чрез преглед и обобщаване на съществуващата информация за състава, свойствата и каталитичното поведение на различни материали, целенасочено са обосновани причините за използването както на цериев и титанов оксиди като основни компоненти при разработването на многокомпонентни металооксидни катализатори, така също и на мезопорести материали с подредена структура. Компетентният и аналитичен анализ на състоянието на изследванията по разглеждания проблем, както и доброто познаване на изискванията, на които трябва да отговаря един катализатор за ефективно почистване на ЛОС, са послужили на докторантката да формулира точно целта на дисертационния труд, като ясно са дефинирани основните дейности и конкретните задачи за постигането ѝ.

3. Методика на изследването

Методиката на изследването е основана на интердисциплинарен подход, включващ получаване на нови каталитични материали чрез прилагане на комплекс от специфични методи на синтез, детайлно охарактеризиране на получените материали и анализ на каталитичното поведение в реакцията на пълно окисление на етилацетат.

За получаване на желаните структури с контролируеми каталитични свойства е проведено задълбочено изследване на зависимостта между метода на получаване на церий-циркониеви смесенооксидни нанокomпозити и текстурните, структурните, окислително-редукционните и киселинно-базичните свойства и каталитичното поведение на синтезираните катализаторни образци. Сравнителният анализ на резултатите от физикохимичното охарактеризиране на образците, получени чрез прилагане на хидротермален метод на синтез или хомогенно утаяване с урея (много информативно представен в Табл. 18) е послужил като отправна точка за прилагането на оригинален, разработен в групата метод, основаващ се на последователно комбиниране на две икономически изгодни и лесни за реализиране техники: хидролиза на металните соли във воден разтвор в присъствие на урея и тяхното плавно утаяване в присъствие или отсъствие на темплейт и следваща кристализация в хидротермални условия. Изследването на смесенооксидни $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ нанокomпозити включва синтез както на масивни Mn-Ce оксиди с широко вариране на състава, така и на нанесени върху три вида силикатни носители. Изучен е ефектът от вида на силикатния носител върху формирането на

каталитично активната фаза в бинарните Mn-Se оксиди. Изследвано е влиянието на топологията на порите на носителите върху свойствата и каталитичното поведение. Чрез хидротермален синтез при различни температури е получена серия от Fe-Ti оксидни нанокomпозити. Изследвани са многокомпонентни металооксидни системи, в които Hf-дотиран титанов оксид е използван като носител за стабилизиране на фино дисперсни желязооксидни частици. Изяснена е ролята на компонентите в материали на основата на титанов оксид, дотиран с ниобий, мед и кобалтови оксиди върху каталитичното поведение на получените композити. Изводите за наблюдаваните зависимости са направени чрез използване на голям брой удачно подбрани физикохимични методи (ниско-температурна адсорбция на азот, прахова рентгенова дифракция, дифузионно-отражателна ултравиолетова спектроскопия, инфрачервена спектроскопия с KBr, инфрачервена спектроскопия на адсорбиран пиридин, Раманова и Мьосбауерова спектроскопия, рентгенова фотоелектронна спектроскопия, сканираща и трансмисионна електронна микроскопия, вкл. с висока разделителна способност, температурно-програмирана редукция с водород). Определено може да се каже, че избраната методика е реалистична и дава отговор на поставените цел и задачи на дисертационния труд.

4. Аналитична характеристика на представителността и достоверността на материала, върху който се градят приносите на дисертационния труд

Дисертацията е написана на много добър професионален език, технически е много старателно оформена и включва увод, литературен обзор, експериментална част, резултати и дискусия, изводи, цитирана литература. Съдържа 236 страници, в които са включени 38 таблици и 3 схеми. Илюстрирана е със 70 фигури, които позволяват коректно възприемане на резултатите. Използваните съвременни методи за охарактеризиране на синтезираните материали са подходящо съчетани за решаване на задачите на дисертационния труд и осигуряват достоверна информация за изследваните свойства на каталитичните образци. Резултатите са интерпретирани задълбочено и прецизно, благодарение на доброто познаване на използваните методи. Чрез прахова рентгенова дифракция е получена информация за фазовия състав, размера на частиците, параметъра на елементарната клетка. Дифузионно-отражателна ултравиолетова спектроскопия е използвана за по-точно идентифициране на съединенията. За достоверно определяне на размера на частиците, фазовия състав и морфологията са използвани сканираща и трансмисионна електронна микроскопия. Повърхностните киселинно-основни свойства на материалите са изучени с помощта на инфрачервена спектроскопия на адсорбиран пиридин. Много удачно е и използването на други спектроскопски методи, като рентгенова фотоелектронна спектроскопия, която дава информация за окислителното състояние на всички елементи на повърхността на композитите. Изводи за изменения в параметрите на решетката и в обкръжението на елементите, поради присъствие на кристални дефекти, в т.ч кислородни ваканции, са направени с помощта на Раманова спектроскопия. Логично за охарактеризиране на желязо-съдържащите системи, нанесени и масивни, е използван безспорно най-информативния метод за тези материали - Мьосбауеровата спектроскопия с използване на $^{57}\text{Co/Rh}$ като източник. Оценката на каталитичното поведение е направено чрез определяне на степента на превръщане на етилацетата и селективността, като в някои случаи за коректно сравнение е определена и специфичната активност.

5. *Научни и научно-приложни приноси на дисертационния труд*

Научните приноси на дисертационния труд се изразяват в получаване и доказване на нови факти за синтеза на многокомпонентни наноструктурирани катализатори на основата на мезопорести цериев и титанов оксиди, и оценка на каталитичните им свойства в реакцията на пълно окисление на етилацетат. Приложеният комплексен подход е основан на детайлно изучаване на природата на активните центрове и механизма на процеса върху тях и води до намиране на оптимален състав и условия за провеждане на синтезните процеси. Разработването на нов оригинален и икономически изгоден метод за синтез на материали с подобрени каталитични свойства в пълно окисление на етилацетат е резултат от задълбочено изследване на влиянието на няколко метода на получаване върху текстурните и структурни свойства на Ce-Zr бинарни оксиди. Установени са зависимости за влиянието на порестата структура на различни силикатни носители от типа SiO₂, SBA-15 и KIT-6 върху дисперсността, окси-редукционните и каталитични свойства на манган-цериевооксидни материали. Принос в синтеза на многокомпонентни катализатори с регулирани свойства е проведеното за първи път изучаване на ефекта от изоморфното заместване с изовалентни (Mn⁴⁺, Zr⁴⁺, Hf⁴⁺) и хетеровалентни (Fe³⁺, Nb⁵⁺) йони в решетката на TiO₂ и CeO₂ върху формирането на каталитично активните центрове в реакцията на пълно окисление на етилацетат.

6. *До каква степен дисертационният труд и приносите са лично дело на кандидата?*

Проведените изследвания, описанието на резултатите и тяхната интерпретация показват, че докторантката е придобила както теоретични познания, така и значителен практически опит в получаването на многокомпонентни наноструктурирани композити чрез различни методи на синтез, в използването на комплекс от правилно подбрани и допълващи се съвременни физикохимични методи за тяхното охарактеризиране, и изследване на каталитичните им свойства. Извършила е впечатляваща по обем прецизна експериментална работа, включваща прилагането на разнообразни техники за синтез. Задълбоченият анализ на експерименталните резултати и разкриването на съществени страни от влиянието на реакционните условия върху морфологията и структурата на крайните продукти разкриват висока научна компетентност и умения в намирането на връзка между структурните особености, окси-редукционните и каталитични свойства на изследваните материали. Запознаването с дисертационния труд разкрива по безспорен начин активното участие на докторантката в извършване на експериментите и в анализа и описанието на получените резултати, като заслужено трябва да се отчете и компетентното ръководство на научния ръководител и научния консултант.

7. *Преценка на публикациите по дисертационния труд: брой, характер на изданията, в които са отпечатани, цитирания*

Резултати, получени при изработване на дисертацията са отразени в 12 научни труда и значително надвишават изискванията в Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени в Института по органична химия с център по фитохимия - БАН. Десет от публикациите са отпечатани в списания с импакт фактор, в т.ч. в някои от най-реномираните издания в областта на катализа – *Applied Catalysis A: General, Catalysis Communications, Reaction Kinetics, Mechanism and Catalysis*. Две статии са публикувани в поредицата „*Nanoscience & Nanotechnology*”, списание без ISI импакт-фактор, но индексирано в международните бази данни. Всички статии са излезли от печат в рамките

само на 3 години, което е индикатор за много висока публикационна активност. До момента са забелязани 26 цитати, което ясно демонстрира актуалността и научната значимост на публикуваните резултати.

Докторантката е участвала на 16 научни форума, като са изнесени 6 устни доклада. В публикуваните трудове и доклади на конференции Р. Иванова е първи или втори автор, което безспорно разкрива нейната активна роля и участие в изследванията.

8. Критични бележки и мотивирани препоръки за бъдещо използване на научните приноси

Нямам критични забележки по представения труд, който се основава на публикации, преминали през рецензиране от международни експерти в областта.

Съществуват някои технически неточности, като:

- Стр. 61, последния ред, ...“конверсия с водна пара“ е коректно да се посочи, че става дума за конверсия на СО с водна пара;
- Стр. 72, първия ред, ... „функционална теория на плътността“ е коректно да се преведе „теория на функционала на плътността“;
- Стр. 119, Табл. 18: При сравнение на резултатите от изследване с Раманова спектроскопия е пропуснато да се посочи, че формирането на твърд разтвор чрез хидротермален метод се постига „... дори при относително високо Zr съдържание“.
- Стр. 134, Фиг. 28, в българския език не съществува дума „бълк“, добре е да се замени с „обемен, масивен“;
- При анализ на инфрачервени спектри се употребява често „синьо“ или „червено“ отместване. Смятам, че в един дисертационен труд е по-коректно да се опише като „отместване към по-високи, респ. по-ниски вълнови числа“.

Бих препоръчала в бъдещи изследвания, с цел обосноваване на възможностите за практическо приложение на разработени нови материали за опазване на околната среда, да се представят и сравнителни резултати с други използвани или търговски марки катализатори за каталитично окисление на ЛОС. Към анализа на каталитичната активност и селективност е препоръчително да се представят и данни за стабилност на най-обещаващите системи. Тези препоръки не засягат същността на работата и не оказват влияние на нейните достойнства.

9. Отразяване на основните положения и научните приноси на дисертационния труд в автореферата

Авторефератът е оформен много добре и отразява пълно и коректно резултатите от изследванията. След кратко въведение са формулирани целите и основните задачи. Описани са основните експериментални резултати. Дискутирани са разгледаните в дисертацията въпроси за влиянието на методите на синтез, състава на каталитичните материали, ролята на модифициращите добавки за постигане на основната цел на дисертационния труд. Общите изводи съответстват на заключенията за текстурните и структурни особености, редукционното и каталитично поведение на разработените нови материали.

10. Образователна цел на докторантурата.

Ясно демонстрираното участие на докторантката в провеждане на експериментите и анализа на получените резултати при използването на съвременни физикохимични методи за охарактеризиране са свидетелство и за успешно изпълнение на образователната цел на докторантурата. Потвърждение на придобитите нови знания и умения са успешно

завършените докторантски курсове по „Инфрачервена спектроскопия“ и „Катализ и катализатори“.

11. Заключение

Запознаването с дисертационния труд и направения анализ ми дава основание да заключа, че по своята актуалност, обем на проведените изследвания, постигнати резултати и научни приноси той напълно отговаря на изискванията на Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в Института по органична химия с Център по фитохимия - БАН. С убеденост давам своята **положителна оценка** и препоръчвам на уважаемото жури да гласува за присъждане на образователната и научна степен „доктор“ на асистент Радостина Николаева Иванова.

09.01.2019 г.

Рецензент:

/проф. д-р Т. Табакова/