

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д-р Антон Найденов, ИОНХ-БАН - член на научно жури, избрано от Научния съвет на ИОХЦФ – БАН, протокол № 16/11.12.2014 год., във връзка с процедура по защита на докторска дисертация на Глория Саид Асса, редовен докторант към ИОХЦФ – БАН, за придобиване на образователната и научна степен «доктор» по професионално направление 4.2. Химически науки, научна специалност «Органична химия».

Глория Саид Исса е зачислена през 2010 год. като редовен докторант по специалността „Органична химия“ към Института по органична химия с център по фитохимия при БАН. Дисертационната работа на Глория Саид Исса е на тема „Каталитично отстраняване на токсични емисии от етилацетат чрез използване на наноразмерни мултикомпонентни металооксидни композити“ и съдържа 177 страници, в т.ч. 47 фигури и 17 таблици, цитирани са 518 литературни източника. Научните резултати са публикувани в 8 научни статии, сред които могат да се отличат изключително реномирани списания с висок импакт – фактор като Applied Catalysis A: General и Journal of Colloid Interface Science.

Темата на дисертацията е свързана с необходимостта от решаване на проблемите, произтичащи от замърсяването на околната среда, по-конкретно чрез намаляване на съдържанието на летливи органични съединения (ЛОС) в отпадните газове от промишлеността. Изследователската работа по дисертацията е фокусирана върху получаването на високо-ефективни катализатори за обезвреждане на ЛОС, като в случая е подбран етилацетат – органичен разтворител с широка употреба в практиката. Свойствата на катализаторите са изследвани с голям брой съвременни инструментални методи като рентгенова дифракция, UV-Vis спектроскопия, XPS, TPR, BET и др.

Литературният обзор е с широк обхват и съдържа данни за съвременното състояние на проблема, като същевременно е направен критичен анализ и ясно разграничаване на неизяснените научни задачи, позволяващи обоснован подбор и формулиране на целите на дисертацията.

Изследванията на Глория Саид Исса се отличават със своята систематичност, ясна и мотивирана последователност на отделните раздели. Най – напред докторантът се фокусира върху получаването и характеризирането на свойствата на ненанесени (масивни) моно- и би-компонентни мед-цериевооксидни катализатори и последващо получаване на наноразмерни мезопорести цериевооксидни материали чрез прилагане на съвременни темплейтни методи за модифициране с наноразмерни мед- и манганоксидни частици. На базата на резултатите от изследванията върху масивни катализатори

работата е продължена върху изследване на влиянието на инертен силикатен носител върху механизма на формиране на активните центрове в мед-цериевооксидни катализатори с различен фазов състав, по-конкретно при използване на съвременни мезопорести силикатни материали с 2- и 3- дименсионална структура на порите и наноразмерен мезопорест SnO_2 . Изследвано е и влиянието на манганоксидна добавка върху медни катализатори, нанесени върху силикатен носител.

Показано е, че масивните би - компонентни мед - цериеви катализатори, получени чрез съутаяване от съответните нитратни прекурсори, не са механична смес от индивидуални оксиди, а на границата на различните оксидни частици се изгражда „интерфейсен слой“, в който медните йони са изоморфно заместени в цериевооксидната кристална решетка, което способствува за получаването на кислородни дефекти. Установено е, че при ниско съотношение на Cu/Ce в образците, меднооксидните частици остават „капсулирани“ в цериевооксидната фаза, докато при високо съотношение Cu/Ce , меднооксидните частици изграждат високодисперсен слой върху частици от CeO_2 , който се стабилизира от „интерфейса“ между двете оксидни фази. Заключение е, че масивни катализатори с висока каталитична активност и селективност в пълно окисление на етилацетат се получават при високо Cu/Ce съотношение.

Установено е, че нанесените върху силициев диоксид би - компонентни катализатори проявяват по-висока каталитична активност в пълното окисление на етилацетат в сравнение с моно - компонентните системи. Получените резултати са обяснени с формирането на нови окислително - редукиращи центрове при би - компонентните катализатори, свързано с едновременното присъствие на медни и цериевооксидни частици. Заключение е, че в би - компонентните мед - цериевооксидни системи силициевият диоксид от носителя оказва влияние върху механизма на взаимодействие между отделните компоненти. Докато цериевооксидните частици се отлагат основно върху силикатната повърхност, върху самите тях се отлагат високодисперсни стабилизирани меднооксидни частици, дължащо се на създаването на интерфейсен слой, изграден от кислородни ваканции и медни и цериеви йони в различно окислително състояние. Допуснато е, че носителят спомага за контролиране на контакта между различните оксидни частици чрез повишаване на дисперсността на цериевооксидната фаза. Съотношението на медните йони в различно окислително състояние е посочено като определящо за каталитичната активност, като нискоактивни са йоните, включени в интерфейсия слой, докато високоактивни са включените в меднооксидната фаза, стабилизирана върху цериевата повърхност. Показно е, че

оптималното съотношение Cu:Ce за постигане на най-висока каталитична активност е 2:1.

С оглед изучаване влиянието на порестата матрица върху създаването на близък контакт между различните оксидни частици, изследванията по дисертацията са продължени при използване на мезопорести силикатни носители с различна топология на порестата структура: SBA-15, характеризиращ се с 2- дименсионална, хексагонална структура с паралелно ориентирани пори и KIT-6, притежаващ 3- дименсионална, омрежена структура от цилиндрични пори. Установено е, че три - дименсионалната пореста структура на KIT-6 спомага за по-добро взаимодействие между различните металооксидни частици, в резултат на което се формират както трудно редуцируеми медни йони, изоморфно заместени в решетката на CeO_2 , така също и лесно редуцируеми финодисперсни меднооксидни частици в близост до цериевия диоксид.

Сравнени са каталитичните отнасяния при окисление на етилацетат на получените SBA-15 и KIT-6, модифицирани с цериев диоксид катализатори, като е установено, че $\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$ показва по-висока каталитична активност от $\text{CeO}_2/\text{KIT-6}$. В резултат на реакцията са регистрирани освен въглероден диоксид, така също са идентифицирани и измерени концентрациите на продукти на непълно окисление като ацеталдехид, етанол и оцетна киселина. Като цяло $\text{CeO}_2/\text{KIT-6}$ и $\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$ показват ниска селективност в реакцията на пълно окисление, като е отбелязано получаването на етанол вследствие на хидролизата на етилацетата, което е обяснено с наличието на Люисови киселинни центрове върху повърхността на цериевия диоксид.

Установено е, че катализаторът $\text{CuO}/\text{KIT-6}$ е по – активен от $\text{CuO}/\text{SBA-15}$, като е отбелязано, че върху меднооксидната модификация се получава значително количество етанол, което е обяснено с присъствието на изолирани или нискокоординирани медни йони, стабилизирани върху силикатния носител. Липсата на оцетна киселина в газовата смес на изход от реактора е обяснена с протичането на необратимата ѝ адсорбция върху споменатите по-горе Люисовите киселинни центрове.

Показано е, че при използването на KIT-6 за носител се получават по-активни би - компонентни катализатори за реакцията на пълно окисление, отколкото в случая на SBA-15. За сравнение са приложени теоретични изчисления на конверсията при допускането, че би - компонентните катализатори са механична смес от техните индивидуалните оксиди. Измерените експериментално стойности за конверсията надвишават близо два пъти теоретичните, изчислени въз основа на предположението, че би - компонентните катализатори са механична смес. Заключение е, че наблюдаваният

синергетичен ефект между двата оксида е в резултат от формирането на финодисперсни меднооксидни частици, намиращи се в близост до цериевооксидните частици. Високата редуцируемост на тези частици се счита за причина за наблюдаваната висока каталитична активност, което предполага, че реакцията протича по механизма на Mars - van Krevelen.

Направена е оценка и анализ на разликите в поведението на катализаторите на базата на вътрешната структура на мезопорите, като е посочено, че 3-дименсионалната структура на KIT-6 предполага по-висока скорост на масопренасяне, отколкото при 2-дименсионалната структура на SBA-15. Това от своя страна спомага за образуване на близки по размер финодисперсни цериевооксидни частици и улеснено взаимодействие с медните частици. В случая с носител SBA-15 образуването на интерфейсен слой е по-затруднено, което води до формирането на по-нехомогенна цериевооксидна фаза и сегрегиране на нискодисперсни меднооксидни частици.

Изследвано е поведението на мед-цериевооксидната система след нанасянето ѝ върху калаен оксид. Това изследване има изцяло иновативен характер, което се допълва и от прилагането на съвременен хидротермален темплейтен подход за синтез на наноразмерен SnO₂ с относително висока специфична повърхност и развита мезопореста структура. В резултат е получен висококачествен носител за катализатори и адсорбенти. Като следваща стъпка този носител е модифициран с метални оксиди, което допълнително е довело до нарастване на специфичната повърхност. Този факт е обяснен с формиране на високодисперсна металоксидна фаза на повърхността на катализаторния носител. Получените образци са показали висока каталитична активност и селективност в реакцията на пълно окисление на етилацетат. Допуснато е, че по-високата окислително-редукционната способност на образца с цериев диоксид спрямо този с меден оксид се дължи на взаимодействието на CeO₂ с SnO₂. Като продължение на тези изследвания са синтезирани и съответните би-компонентните мед-цериевооксидни системи, нанесени върху SnO₂. Установено е, че те са високоактивни в реакцията на пълно окисление на етилацетат, което е обяснено със стабилизирането на финодисперсен меден оксид върху SnO₂, като същевременно се получава и интерфейсен слой с комплексен състав, образуван от оксидите на Cu, Ce и Sn.

Изследвани са възможностите за получаване на високоактивни катализатори чрез регулиране на структурните характеристики на CeO₂, без той да бъде нанасян върху друг носител. Чрез варирането на различни експериментални условия на хидротермален синтез (структуро-направляващ агент, температура на обработка и др.) са получени

серия наноразмерни материали. Върху избрани образци от CeO_2 са получени модификации с различно съдържание на мед, като получените медни образци са сравнени с аналозите им, съдържащи манган.

За първи път е направено задълбочено изследване на изграждането на активните центрове в нанесени мед - цериевооксидни катализатори в зависимост от структурата на носителя чрез съпоставяне на модификации на мезопорести силикати с различна топология на порите.

Като новост могат да се отбележат и изследванията по формиране на активната фаза в мед - цериевооксидна система, нанесена върху наноразмерен мезопорест SnO_2 .

Предложена е нова представа за формирането на активните центрове в мед-цериевооксидни катализатори от нанесен тип. Доказано е, че високата каталитична активност се промотира от формирането на финодисперсни меднооксидни частици, които се стабилизират върху цериевите кристали чрез интерфейсен слой от изоморфно включени в цериевооксидната решетка медни йони.

Заклучение

Представеният дисертационен труд на Глория Саид Исса напълно покрива всички изисквания в Правилника на ИОХЦФ – БАН за придобиване на образователната и научна степен «доктор» по професионално направление 4.2. Химически науки, научна специалност «Органична химия». Поради това, убедено препоръчам на членовете на уважаемото Научно жури и на почитаемия Научния съвет на ИОХЦФ – БАН да присъдят на Глория Саид Исса образователната и научна степен «доктор».

София, 16.02.2015 г.

Подпис:

/проф. д-р Антон Найденов /