

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д-р Мария Миланова, Софийски университет „Св. Климент Охридски“

на дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен 'доктор'

професионално направление **Химически науки**

научна специалност – **Химия на твърдото тяло (шифър 01.05.18.)**

Автор: Ас. Илияна Димитрова Йорданова - Институт по катализ, БАН

Тема: Синтез и свойства на смесени Со-Мп оксидни катализатори за пълно окисление на въглеводороди

Научни ръководители: Доц. д-р Силвия Тодорова и доц. д-р Зара Черкезова-Желева

1. Общо описание на представените материали

Със заповед на Директора на Института по катализ - БАН съм определена за член на научното жури за осигуряване на процедура за защита на дисертационен труд на тема “Синтез и свойства на смесени Со-Мп оксидни катализатори за пълно окисление на въглеводороди” за придобиване на образователната и научна степен “доктор“ от ас. Илиана Д. Йорданова, докторантка в редовна форма на обучение към Института по катализ (ИК), БАН, с научни ръководители доц. д-р Силвия Тодорова и доц. д-р Зара Черкезова-Желева от ИК-БАН.

Представеният от ас. Йорданова комплект материали на хартиен носител включва следните документи: молба до Директора на ИК-БАН за разкриване на процедурата за защита на дисертационен труд; автобиография в европейски формат; дисертационен труд; автореферат; списък на забелязани цитирания. Докторантката е приложила списък и 7 броя копия на публикации по темата на дисертацията. Последната работа от 2017 г. е приета за печат, приложено е писмо, потвърждаващо това. Приложен е и списък с всичките 15 публикации на докторантката.

Представени са сертификати от участие на ас. Йорданова в 5 курса по обучение по различни теми, сертификат от изпит за владеене на английски език, както и 2 протокола за успешно завършени специализирани курсове на обучение.

Материалите са представени и в електронен вариант.

2. Кратки биографични данни за докторанта

Ас. Йорданова завършва Химико-технологичния и металургичен университет през 2012 г. като получава образователната степен „магистър“ по специалност „Технология на неорганичните вещества“ с придобита квалификация инженер-химик. През 2012 е зачислена като

редовен докторант към ИК-БАН, а през 2015 е отчислена с право на защита. От 2015 г. е назначена на длъжност асистент в Института по катализ - БАН.

Ръководила е проект "Програма за подпомагане на младите учени в БАН" N ДФНП 187 А-1 и е била представител на асистентите и докторантите от научно направление "Нанонауки, нови материали и технологии" в Общото събрание на БАН в периода 2013-2014 г.

3. Актуалност на тематиката и целесъобразност на поставените цели и задачи

В представения дисертационен труд са изследвани проблеми, свързани с опазване на околната среда, а именно очистване на атмосферата от съдържащите се нея летливи органични съединения. Тематиката е актуална поради необходимостта от решаване на съществуващите проблеми, което предполага търсене на различни подходи, сред които са и каталитичните процеси, при които подборът на катализатора е от решаващо значение. Тематиката е и продължение на изследванията, провеждани в Лаборатория „Нанесени метални катализатори“ на ИК-БАН.

4. Познаване на проблема

Литературният обзор на дисертацията обхваща голям брой литературни източници, което показва, че докторантката е добре запозната със състоянието на проблема и по-конкретно със структурата, свойствата и приложенията на смесенометални оксиди като катализатори, а също и с методите за синтез. Литературният материал е анализиран като са показани и възможните механизми за обяснение на каталитичната активност. Добре са проучени съвременните изследвания, прилагащи катализатори на основа на кобалт, на манган, а също и смесени кобалт-манганови оксиди. Това обогатява теоретичните познания на докторантката и позволява точно формулиране на целта на дисертационния труд и задачите за нейното постигане.

5. Характеристика и оценка на дисертационния труд

С оглед на решаване на проблеми на околната среда е поставена цел на дисертационния труд, а именно разработване на високоефективни катализатори на основата на смесени Со-Мп оксидни системи за отстраняване на леснолетливи въглеродороди от отпадни газове и по-точно такива катализатори, позволяващи по-ниски температури на реакциите на пълно окисление. Като моделен леснолетлив газ е избран хексан, който е компонент на различни продукти, използвани в промишлеността. Този въглеродород във въздуха участва в радикални реакции, при които като продукти се получават органични съединения, участващи в образуването на вредния за човека фотохимичен смог.

Задачите за постигане на целта на дисертационния труд са няколко, включващи синтез на чисти и смесени оксиди на кобалт и манган чрез утаяване в присъствие на носител, както и в отсъствие на носител (получаване на т.нар. обемни оксиди), а така също и чрез механохимичен синтез. Както може да се очаква, съществено място сред задачите има охарактеризирането на образците чрез различни инструментални методи и техники и тестване на тяхната каталитична активност.

Дисертационният труд има изцяло експериментален характер, написан е на 117 страници, съдържа 37 фигури, 6 таблици и са цитирани 203 литературни източника и включва увод, литературен обзор, цели и задачи, експериментална част, резултати, изводи и литература. Най-важната част от него са резултатите от изследванията, представени в глава IV Експериментални резултати. Подробно са описани синтетичните процедури и охарактеризирането на пробите чрез приложените методи като рентгенопрахова дифракция, инфрачервена спектроскопия, рентгенова фотоелектронна спектроскопия, температурно-програмирана редукция. Представени са и резултатите от каталитичните тестове.

Получените чрез утайтелни процедури и последваща термична обработка нанесени (върху силициев оксид) и масивни катализатори са финодисперсни, независимо от използвания утайтел (воден разтвор на амоняк или на натриев карбонат). Установено е, че двукомпонентните образци съдържат лесно редуцируеми оксиди, независимо дали са нанесени или масивни.

Експерименталните резултати в дисертационния труд, съчетани с наличните литературни данни, позволяват да се направи заключение, че причините за каталитичната активност на получените катализатори са комплексни, като влияние оказват фазовият състав, йоните на повърхността на катализатора, специфичната повърхност. Потвърдено е установеното в литературата влияние на Co^{3+} йоните, които са известни като каталитично активни центрове на повърхността в окислителните реакции, както и присъствието на двойката $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$. Предполага се съществуване на оптимални съотношения $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ и $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$, които контролират каталитичната активност на кобалт-мангановите катализатори. Вероятно е и образуване на структура, като илменитна, за която е известно, че е по-активна при пълно окисление на въгледороди.

За пръв път чрез механохимичен синтез на утаени Co/Mn окси-хидроксиди са получени финодисперсни монофазни LaCoO_3 и LaMnO_3 оксидни системи с перовскитна структура, в които съотношенията между металните йони и кислорода са много близки до стехеометричните. Механохимично синтезираните перовскити LaCoO_3 и LaMnO_3 проявяват висока

активност в реакция на пълно окисление на хексан. Предполага се, че по-високата активност на LaCoO_3 се свързва с по-високата склонност към редуциране на V^{3+} йона от перовскитната структура.

6. Преценка на публикациите по дисертационния труд

Представени са копия от 7 публикации по темата на дисертацията, 6 от тях на английски и една работа в Списание на БАН на български език. Публикациите са дело на авторски колектив, в който освен докторантката участват и нейните научни ръководители, както и колеги от групата, имащи дял в изследванията. В четири от публикациите ас. Йорданова е първи автор, което отразява нейното активно участие в изследванията в съответната публикация. За две от работите (№№ 4 и 5 от Списъка с публикации) е установено по едно цитиране към датата на предаването на материалите за рецензия.

Не познавам докторантката и нямам лични впечатления от нея. Може да се предполага, че експерименталната работа е нейно дело, като е участвала в тълкуване на резултатите от изследванията съвместно с научните си ръководители. Доколкото чрез дисертационния труд се цели постигане на научна, но и на образователна степен, то помощта на научните ръководители е за очакване. В същото време участието на докторантката в голям научен колектив с изявени в областта учени неминуемо допринася за израстването ѝ като специалист. Доказателство за това е и приложеният списък с всички публикации на докторантката, от който става ясно, че освен работата по дисертационния труд, ас. Йорданова е работила и по решаването на други научни задачи и е съавтор на 8 публикации извън темата на дисертационния труд.

7. Критични забележки и препоръки

Някои забележки: Таблица 3 е включена (стр. 65), но не е спомената и не е коментирана в текста. В нея са представени резултати за специфичната повърхност за Co/Mn катализатори, нанесени върху SiO_2 чрез утаяване с натриев карбонат, но не е коментирана връзката активност/специфична повърхност. Мисля, че данните са интересни, поради получените високи стойности на специфичната повърхност, които в същото време значително се различават от стойността за носителя.

Някои понятия, като напр. „ингредиенти на катализатора“ (стр. 50) могат да бъдат заменени с български думи, напр. в случая с „изходни вещества“.

Някои допълнителни въпроси за изясняване:

Какъв метод е използван за определяне на съотношението кобалт/манган в обема при масивните проби (Таблица 5, стр. 79)?

Като се има пред вид натрупания опит от работата по дисертационния труд, кой утайтел от двата използвани в работата може да бъде препоръчан за получаване на подобни катализатори чрез утаяване?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд показва, че докторантката ас. Илиана Йорданова притежава теоретични знания и професионални умения по професионално направление Химически науки, научна специалност Химия на твърдото тяло (шифър 01.05.18.). Поради това, убедено давам своята *положителна оценка* за проведеното изследване, представено от рецензирания по-горе дисертационен труд и постигнатите резултати и *предлагам на почитаемото научно жури да присъди образователната и научна степен 'доктор'* на ас. Илиана Йорданова в област на професионално направление Химически науки, научна специалност Химия на твърдото тяло.

16.09. 2017 г.

Рецензент:

проф. д-р Мария Миланова