

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд на тема

„Синтез и свойства на смесени Co-Mn оксидни катализатори за пълно окисление на въгледороди“

представен от **Илияна Димитрова Йорданова**

за присъждане на образователната и научна степен "Доктор"

професионално направление 4.2. Химически науки

(Химия на твърдото тяло)

Автор на рецензията: проф. д-р Маргарита Попова, Институт по органична химия с Център по фитохимия, БАН

Представените от Илияна Димитрова Йорданова дисертационен труд, автореферат и комплект документи са в съответствие с изискванията за придобиване на научната и образователна степен доктор, отразени в ЗРАСРБ, Правилника за приложение на ЗРАСРБ и Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИК-БАН.

Общо представяне на докторанта

Илияна Димитрова Йорданова е родена на 30.12.1987 г. в гр. Перник. Висшето си образование завършва в Химикотехнологичен и Металургичен Университет - София, специалност - Технология на неорганичните вещества през 2012 г. За периода 2011-2012 работи като химик в Институт по експериментална морфология, патология и антропология с музей – БАН. През 2012 г. е зачислена като редовен докторант в ИК-БАН, с научни ръководители доц. д-р Силвия Тодорова и доц. д-р Зара Черкезова-Желева. От 2015 г. е отчислена с право на защита и назначена като асистент в ИК-БАН.

Цел на дисертацията и актуалност на научната тематика

Дисертационният труд представя научни изследвания в актуална и много перспективна научна област, свързана с разработването на нови ефективни каталитични системи за обезвреждане на летливи органични съединения, чиито контрол

е основен приоритет в редица нормативни документи на ЕС през последните години. Цел на настоящата дисертация е разработването на високоефективни катализатори на основата на Co-Mn, използвани за обезвреждане на отпадни газове, съдържащи п-хексан. За постигане на поставената цел са използвани различни методи за получаване на катализатори - утаяване, механохимична активация и нанасяне върху инертен носител (SiO₂), проведени са каталитични изследвания в реакцията на пълно окисление на п-хексан и са използвани разнообразни класически и съвременни физико-химични методи (XRD, FTIR, TPR, XPS и BET) за охарактеризиране на връзката между структурата на разработените катализатори и тяхното каталитично поведение. Конкретните задачи за постигане на тази цел са подходящо дефинирани, методично и логически свързани помежду си, което създава впечатление, че дисертационният труд е разработен на базата на внимателно обмислена и добре подредена концепция.

Изследванията в дисертационния труд продължават една вече утвърдена тематика на научните ръководители на дисертанта в областта на екологичния катализ, което е предпоставка за успешното разработване на каталитични системи с подобрени свойства за елиминиране на летливи органични съединения (ЛОС).

Преглед на дисертационния труд и резултатите

Дисертационният труд е написан на 117 страници и съдържа 37 фигури и 6 таблици. Цитирани са 203 литературни източника, като половината от тях са публикувани след 2000 година. Дисертацията се състои от следните логически свързани раздела: Увод (3 стр.), Литературен обзор (42 стр.), Цели и задачи (1 стр.), Експериментална част (10 стр.), Резултати (41 стр.), Изводи (3 стр.) и Литература (9 стр.).

Литературният обзор е структуриран в няколко части, където подробно са представени методите за елиминиране на ЛОС, както и катализаторите, използвани за тяхното отстраняване. В началото на литературния обзор са представени трите основни подхода за елиминиране на ЛОС – сорбционни, термични и каталитични методи. Разгледани са случаите, в които те са подходящи, както и недостатъците за тяхното приложение. Споменати са и други методи за елиминиране на ЛОС като биофилтруване, ултравиолетово и плазмено окисление и мембранно филтруване, които имат по-слабо практическо значение. Много подробно са представени катализаторите за отстраняване на ЛОС. Те са разделени в три групи – катализатори на основата на благородни метали, на основата на други преходни метали и на основата на благородни метали в комбинация с други преходни метали. В следващия раздел са разгледани механизмите за пълно

окисление на ЛОС, с оглед изясняване на каталитичното действие. Представени са предимствата при използване на смесени катализатори: нанесени оксидни катализатори, масивни катализатори, перовските и шпинелни каталитични системи. Подробно са разгледани резултатите получени с катализатори на основата на Со и Мп, които са обект на настоящия дисертационен труд.

Направеният преглед на научната литература по темата на дисертацията показва, че докторантът е отлично запознат с методите за елиминиране на ЛОС, каталитичните системи разработени до момента за тяхното отстраняване, както и проблемите свързани с тяхното използване. Начинът, по който е представен литературния обзор показва, че докторантът умее компетентно и критично да анализира, осмисля и обобщава съществуващата литература, което определено е допринесло за правилното формулиране на целите и задачите на дисертацията, за намирането на правилни подходи за тяхното успешно решаване и за високото ниво на проведените изследвания.

В експерименталната част са представени методите за синтез на катализаторите, апаратурата за провеждане на каталитичните тестове, както и класическите и съвременни методи използвани за характеризирание на образците – прахова рентгенова дифракция, инфрачервена спектроскопия, термопрограмирана редукция, рентгенова фотоелектронна спектроскопия, азотна физисорбция.

Получени са три серии монокомпонентни и бикомпонентни Со и Мп катализатори по метода на съутаяване с молно отношение Со/Мп=2:1; 1:1; 1:2. Първите две серии са получени чрез утаяване с Na_2CO_3 или NH_4OH , като активните компоненти са нанесени върху SiO_2 . Третата серия се състои от масивни оксидни катализатори получени, чрез утаяване с Na_2CO_3 . Допълнително чрез механохимичен метод са получени перовскитни образци.

Резултатите от собствените научни изследвания са представени и дискутирани в четири основни раздела: 1) Катализатори, получени чрез нанасяне на активната Со/Мп фаза върху SiO_2 чрез утаяване с Na_2CO_3 ; 2) Катализатори, получени чрез нанасяне на активната Со/Мп фаза върху SiO_2 чрез утаяване с NH_4OH ; 3) Масивни оксидни катализатори и 4) Перовскитни катализатори, получени чрез механохимичен синтез.

В първия раздел са представени изследванията на катализатори, получени чрез нанасяне на активната Со/Мп фаза върху SiO_2 чрез утаяване с Na_2CO_3 . Чрез XRD е характеризиран фазовият състав на образците, а допълнително аморфната фаза е

характеризирана с инфрачервена спектроскопия. ТПР профилите на образците са използвани за интерпретация на редуцируемостта на формираните метални оксиди, а чрез XPS детайлно са характеризирани повърхностните метални оксиди. Проведените каталитични изследвания са показали, че Mn-съдържащия катализатор се характеризира с най-висока активност, което може да се свърже и с неговата лесна редуцируемост, имаща важно значение съгласно приетия Марс-ван-Кревелен механизъм при пълно окисление на ЛОС.

Във втория раздел са представени катализаторите получени чрез нанасяне на активната Co/Mn фаза върху SiO₂ чрез утаяване с NH₄OH. При тях най-висока каталитична активност е показана за двукомпонентния образец Co/Mn=1:2 (CM21HA), която се отдава на високата дисперсност на формираните металоксидни частици и едновременното присъствие на Mn⁴⁺/Mn³⁺ на повърхността на катализатора.

В третия раздел са представени изследванията свързани с масивните Co-Mn оксидни катализатори. Резултатите за двукомпонентните системи, получени от XRD, IR спектроскопия, ТПР, XPS, показват формиране на финодисперсни и лесно редуцируеми оксиди. С най-висока каталитична активност се характеризира Co/Mn катализаторът с отношение Co:Mn=1, което се свързва с формирането на фино дисперсни оксидни частици, като на повърхността се регистрират редокс двойките: Co²⁺/Co³⁺ и Mn³⁺/Mn⁴⁺, а с по-висока концентрация са Co³⁺ и Mn⁴⁺. Последният катализатор се характеризира с 98% конверсия на n-хексан при 210°C, която е по-висока от активността на промишлен катализатор при съпоставими условия.

В четвъртия раздел са представени изследвания свързани с перовскидни катализатори, получени чрез механохимичен метод. Перовскидната структура на получените LaCoO₃ и LaMnO₃ катализатори е доказана чрез рентгенов анализ, а допълнително чрез инфрачервена спектроскопия е изследвано взаимодействието на La₂O₃ с кобалтовия и мангановия оксид. Доказано, че образците имат кубична структура с размер на частиците около 14 nm, а съотношенията между металните йони и кислорода са близки до стехиометричните. По-висока каталитична активност е регистрирана за LaCoO₃, поради по-високата редуцируемост на Co³⁺ на повърхността на катализатора.

Цялостното ми впечатление е, че дисертационният труд представлява сериозна по обем работа, свързана с синтез и детайлно характеризирани на Co-Mn каталитични системи и техните изследвания за обезвреждане на отпадни газове съдържащи n-хексан, проведена изключително прецизно и на високо научно ниво. Принос за правилния подход и интересните резултати безспорно има високата компетентност на научните

ръководители, както и съществуващите традиции и дългогодишен опит на изследователите от лаборатория „Нови хетерогенни катализатори за чиста енергия и опазване на околната среда“ в областта на екологичния катализ.

Основни приноси на дисертационния труд

Получените в дисертационния труд резултати представляват обогатяване на съществуващите знания и опит в областта на екологичния катализ и са свързани с решаване на важни социални и икономически въпроси за опазване чистотата на въздуха.

Основните приноси на дисертационния труд са обобщени в две направления:

1. Нанесени катализатори

- Получени са Co-Mn катализатори, нанесени върху SiO₂ посредством утаяване с Na₂CO₃ или NH₄OH, които се характеризират с висока каталитична активност за обезвреждане на газове съдържащи n-хексан.

- Показано е, че високата каталитична активност се дължи на формирането на финодисперсни и лесно редуцируеми Co₃O₄, MnO₂ и смесени Co-Mn оксидни фази, като на повърхността на катализаторите кобалтът присъства под формата на Co²⁺ йони, а манганът – под формата на Mn³⁺ и Mn⁴⁺

- Най-висока каталитична активност е установена за двукомпонентния Co-Mn образец с молно отношение Co/Mn=1 (СМ11НК), която се свързва с неговата висока специфична повърхност и формирането на оптимално съотношение Mn³⁺/Mn⁴⁺ йони на повърхността му с преобладаващо количество на Mn⁴⁺.

- Установено е, не се променя фазовия състав на катализаторите и не се наблюдава значимо агломериране след каталитичен тест.

2. Масивни катализатори

- Синтезирани са двукомпонентните Co-Mn образци с различно молно отношение Co/Mn, като за катализатора с молно съотношение Co/Mn=1:1, е наблюдавана е по-висока каталитична активност за пълно окисление на n-хексан от тази на промишлен катализатор при съпоставими условия.

- Установено е формирането на финодисперсни и лесноредуцируеми оксиди с висока специфична повърхност, както и присъствието на редокс двойки с подходящо съотношение Co²⁺/Co³⁺ и Mn³⁺/Mn⁴⁺ имат решаващо влияние за високата активност на

разработените масивни катализатори в изследваната реакция.

- За пръв път чрез механохимичен синтез са получени финодисперсни монофазни LaCoO_3 и LaMnO_3 перовскитни системи, с близко до стехеометричното съотношение между металните йони и кислорода.

- Получените LaCoO_3 и LaMnO_3 перовскити са показали висока активност в реакция на пълно окисление на n-хексан, която се отдава на по-високата редуцируемост на V^{3+} йона от структурата им.

Наукометрични показатели

Изследванията по темата на дисертацията са обобщени в 7 научни публикации, 3 от тях са с импакт фактор - Acta Physica Polonica A, Editions de l'Academie Republique Populaire и Bulgarian Chemical Communications. По две от публикациите е забелязан по един цитат. Прави много добро впечатление големият брой на представяния на научната работа на ас. Йорданова на научни форуми, общо 27, от които 9 в чужбина и 18 в България.

Към дисертационния труд нямам съществени забележки. Препоръчвам в бъдеще да бъдат направени изследвания върху стабилността на разработените катализатори особено за масивния Co/Mn с отношение $\text{Co/Mn}=1:1$, показал много висока каталитична активност за пълно окисление на n-хексан.

Заключение

Дисертационният труд представя асистент Илияна Йорданова като задълбочен, сериозен и перспективен млад изследовател с отлични знания и експериментални умения в областта на получаване на хетерогенни катализатори, тяхното характеризиране със съвременни методи и изследване в каталитична апаратура от проточен тип. Убедена съм, че приносът на докторанта в извършените изследвания и получените резултати е безспорен. Бих искала също да поздравя докторанта и научните ръководители за интересната научна тематика, добре формулираната изследователска стратегия и интересните резултати, получени в дисертацията.

Въз основа на гореизложеното давам своята положителна оценка на дисертационния труд на ас. Илияна Йорданова и с удоволствие препоръчвам на Уважаемото Научно жури да и присъди образователната и научна степен “Доктор” в

професионално направление 4.2. „Химически науки” (Химия на твърдото тяло).

София, 07. 09. 2017 г.

Рецензент:

проф. д-р Маргарита Попова
/ИОХЦФ, БАН/