

Р Е Ц Е Н З И Я

на дисертационен труд представен за присъждане на образователната и научна степен „доктор“ по професионално направление 4.2. Химически науки, Научна специалност “Химична кинетика и катализ“

Дисертант: Кремена Вихренова Колева

Тема: ПОЛУЧАВАНЕ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА СМЕСЕНО-ОКСИДНИ МАТЕРИАЛИ ЗА КАТАЛИЗАТОРИ В РЕАКЦИЯ НА РАЗЛАГАНЕ НА МЕТАНОЛ

Рецензия от: Венцислав Русанов Янков, проф. дфзн, Физически факултет на СУ “Св. Климент Охридски” катедра Атомна физика

1. Общо описание на представените материали и тематика. Представените материали включват дисертация и автореферат. В електронен вид са представени копия от десет публикации върху, които е построен дисертационния труд, както и всички други изискуеми от закона и правилниците за неговото приложение материали. Всички публикации са свързани с дисертацията и най-общо мога да ги квалифицирам по тематика, точно съвпадаща с научната специалност “Химична кинетика и катализ“. Редуциране на публикации не се налага и всички представени материали се приемат за рецензиране. Публикациите са нови и са включени само в дисертацията за получаване на образователната и научна степен „доктор“. Дисертационният труд съдържа 121 страници, включва 52 фигури и 22 таблици. Цитирани са общо 149 литературни източници.

Темата на дисертацията е безспорно актуална защото е свързана с изследването на материали с важно практическо значение, а именно ферити с шпинелов тип структура. Материалите са с широко приложение в много области на техниката и индустрията, например в полупроводниковата техника, информационните технологии и електрониката. В дисертацията акцентът е поставен върху актуално научно направление с практически интерес, свързано с феритните материали като катализатори за екологично важни процеси. Двойни и тройни металооксидни системи са ефективни катализатори в редица индустриални процеси. Според катионното разпределение в структурата, шпинелите се класифицират като нормални, инверсни и частично инверсни. Физичните и химичните свойства, реакционната способност и каталитичните свойства на шпинелите е пряка функция от химичната природата на металните йони, тяхното окислително състояние и обкръжение в първа и втора координационна сфера.

За създаването на ефективни хетерогенни катализатор с висока активност, селективност, химична и термична устойчивост в дисертацията се изследва комплексно генезиса и цялостната еволюция на много голям набор от каталитични материали с различен състав. За всеки един от тях се очертават четири основни етапа: 1) синтез на би- и три-компонентни метало-оксидни системи на Fe, Co, Ni, Cu и Zn чрез прилагане на конвенционални и иновативни методи на синтероване; 2) физикохимично охарактеризиране на получените състави чрез анализ на химичния състав, кристална и магнитна структура на материалите; 3) тестване във важна за екологията каталитична реакция на разлагане на метанол; 4) физикохимично охарактеризиране на настъпилите изменения в химическия състав, кристална и магнитна структура на материалите след провеждане на избраната тестова каталитична реакция.

2. Обща характеристика на научната и научноприложната дейност. Основната научна и приложна дейност е формулирана на страница 27 в дисертацията и на трета страница в автореферата чрез целите и задачите на дисертационната работа.

1. Синтезиране на самостоятелни и смесено-оксидни ферити по различни методи: метод на механохимична активация, термична обработка и плазмен метод;
 2. Изследване на генезиса и еволюцията на междинни и крайни продукти в хода на синтезния процес. Комплексно охарактеризиране на получените материали за определяне на състав и структура с помощта на физикохимични методи;
 3. Определяне на функционалните свойства на материалите (активност и селективност) в подбрана каталитична реакция – разлагане на метанол;
 4. Охарактеризиране на материалите след каталитичен тест и определяне измененията, настъпили по време на протичане на каталитична реакция. Търсене на връзка между състав и структура на катализаторите от една страна и каталитични свойства от друга.
- Мога само да определя поставените цели и задачи на изследванията като мащабни и съдържащи определен научноприложен елемент доколкото катализаторите са важни за индустрията и практиката.

3. Обща характеристика на педагогическа дейност. Включвам тази точка в рецензията доколкото в редица правилници на Висши училища за докторантите се изисква, или се препоръчва, да имат и педагогическа практика. По време на докторантурата кандидата няма съществена педагогическата дейност, но доколкото лабораторията по Мьосбауерова спектроскопия обслужва външни звена и институти, докторанта има съществена работа с други докторанти и дипломанти.

4. Основни научни и научноприложни приноси. Първо няколко думи за структурата на дисертацията. След кратко въведение дисертацията следва класическата структура като в литературния обзор се акцентира върху хетерогенния катализ и феритните материали от шпинелен тип, техната структура, свойства, приложение и получаване. Част трета е свързана с експерименталните методи: получаване на прекурсори, които се обработват по термичен метод, чрез механохимична активация и в условия на искрова плазма. Обсъждат се избраните методи за физикохимично охарактеризиране на материалите: рентгенофазов и структурен анализ, инфрачервена спектроскопия, Мьосбауерова спектроскопия, термичен анализ, сканираща електронна микроскопия и температурно-програмируема редуция. Избраната комбинация от методи без съмнение е най-подходящата за целите на изследването. Малко по-подробно е обсъден метода на Мьосбауеровата спектроскопия, който се очертава и като основен. На страници 36-37 се обсъжда биномиален модел за обработка на Мьосбауеровите спектри на железните йони от В-позицията, които могат да имат n на брой най-близки съседи Me^{2+} йони в А-позиция. По мое мнение по-удачно е това обсъждане да се направи в частта с оригиналните резултати, където моделът се прилага, за да може теоретично изчислените вероятности да се сравнят с експериментално получените. Частта завършва с обсъждане на условията и провеждането на каталитичния тест за активност и селективност в избраната каталитична реакция по разлагане на метанол. Като цяло тази обзорна част е написана в препоръчителния обем от около една трета от обема на дисертацията, чете се лесно и дава представа за основните процеси и явления, които ще бъдат обсъждани в оригиналната част. Основните научни и научноприложни приноси са разгледани в част четвърта, където в пет подчасти са представени конкретни резултати от експериментални изследвания на различни прекурсори, катализатори с различен състав получени по различни методи и охарактеризирани с различни експериментални техники. Тук искам да отбележа и няма да го повтарям постоянно по-нататък, изключително високото качество на Мьосбауеровите спектри. Вярно е, че тези системи имат висока концентрация на желязо и не са трудни за изследване с Мьосбауерова спектроскопия, но тук и при следващите измервания получените експериментални спектри, които в повечето случаи са много сложни, показват

професионална работа и високо качество, което позволява прецизна обработка и интерпретация на експерименталните резултати. Последното важи и за спектралната информация от всички прилагани експериментални методи за анализ.

В тази част основните резултати се свеждат до:

- Получени са достатъчно доказателства, че прекурсорите представляват смесени хидро-оксидни карбонати със слоест характер. Допълнително внасяне на термична, механохимична или плазмена енергия води до последователни или частично застъпващи се етапи на дехидратация, дехидроксилизация, декарбонизация и кристализация, като температурните условия са специфични и зависят от конкретния състав и стехиометрия. Като краен продукт се доказва, че чрез избор на подходящи прекурсори се получават монофазни и стехиометрични шпинели с различна стехиометрия и инверсност. Протичащите процеси се обясняват с механизма на последователно протичащи хомеотипни трансформации на близки в кристалографско отношение структури.

- Успешно са синтезирани $ZnFe_2O_4$ и набори с различна стехиометрия от $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, $Cu_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ и $Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ смесено-оксидни ферити чрез прилагането на подбрани и индивидуални за всеки състав методи на утаяване, термична, механохимична и плазмена обработка. Конкретните формирани състави наподобяват твърди разтвори, в които желязните йони в магнетитова структура са изоморфно заместени с цинкови, никелови, медни или кобалтови йони. Разпределението им по нееквивалентните кристалографски позиции и магнитни подрешетки с различна координация на йоните зависи от химичната природа на заместващия йон, т.е. от степента му на окисление, неговият ефективен радиус, сродство към кислорода и склонност да заема предпочитана координация (последното се определя от неговата стабилизационна енергия).

- Синтезираните ферити са от т.н. нормален тип и изцяло или частично инверсни ферити. Различния тип инверсност е доказателство за съществуване в структурата на феритите метал-кислородни връзки с различна енергия и склонност към трансформации и редукция. Установено е, че степента на инверсност в по-висока степен зависи от състава на ферита, а методът на получаване играе второстепенна роля.

- Индивидуалните състави в зависимост от включените метали демонстрират набор от различни тип и интензитет обменни взаимодействия, характерни за парамагнитни или феримагнитни материали. Установено е, че преобладаващата част от крайните или междинни продукти от феритни материали са наноразмерни или финодисперсни, а конкретните размери на кристалитите им зависи от използвания метод на синтез, като с по-висока степен на кристалност са материалите, получени при термичен метод, а с по-висока степен на дисперсност и степен на структурна дефектност за механохимично синтезираните материали. При финодисперсните материали е потвърдено преминаване в суперпарамагнитно състояние при стайна температура за най-малките от тях с диаметър около и под 10 nm, както и феримагнитно или комбинация от двете състояния с нарастване на размера на частиците.

- Синтезираните ферити по плазмен метод са по-близки по свойства до термично синтезираните. Установено е, че условията на обработка оказват значително влияние на кинетиката на синтез и на изграждането на определен фазов състав, кристална и дисперсна структура на крайния продукт. Скоростта на термичния синтез и механохимичната активация се контролира от енергията, внасяна в елементарния акт и времето за нейното прилагане. Времето на активация и условията на синтез имат оптимален характер спрямо кристалността, дефектността и дисперсността на крайния продукт.

В част пета са представени оригинални резултати от изследването на каталитичното поведение на материалите в реакция на каталитично разлагане на метанол. Известно е, че функционалните свойства на шпинелен тип химически системи до голяма степен се дължат на типа и разпределението на метални йони в А- и В-позицията на шпинелната структура.

Изследвана е зависимостта на монокомпонентни $(Me^{2+})_{tetra}[Fe^{3+}]_{octa}O_4$ и смесени феритни материали $(Fe^{3+})_{tetra}[Me^{2+}Fe^{3+}]_{octa}O_4$, с различен състав, химична природа и разпределение на дву- и тривалентни катиони, върху активността и селективността в катализаторите. Освен изборът на химичен състав е проследено и влиянието на метода на получаване на образците. Активността и селективността на образците е измерена в реакцията на разлагането на метанол, в която главните потенциално и термодинамично възможните продукти могат да бъдат H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , H_2O . Всички образци са охарактеризирани с Мьосбауерова спектроскопия след каталитичен тест, за изясняване на настъпилите промени в хода на каталитичния процес.

В този част основните резултати се свеждат до:

- Като цяло е установено, че подобрите методи и условия за синтез чрез термично, механохимично и третиране в условията на искрова плазма осигуряват формиране на активни и сравнително селективни феритни катализатори за разлагане на метанол. Конкретното каталитично поведение на образците зависи от техния химичен състав, стехиометрия, степен на кристалност, дисперсни и повърхностни свойства.
- Установено е, че усложняването на химическия състав в сравнение с класическия пример на шпинел – магнетит, чрез включване на йони на преходните елементи в структурата на смесено-оксидните ферити, позволява промяна и регулиране на здравината на метал-кислородните връзки в кубичната структура на феритите, което рефлектира в каталитичните им свойства.
- Например, при мед-кобалтовите ферити промяната на състава и съотношението на отделните йони, при постоянно съдържание на железни такива, води до изменение на температурата, при която катализаторите притежават оптимална каталитична активност. При по-високо съдържание на медни йони във феритните катализатори те притежават по-висока каталитична активност при по-ниски температури. При мед-цинковите катализатори също се наблюдава по-висока активност за богатите на медни йони образци. Тези резултати се обясняват с химичната природа на медния йон - по-ниската енергия на метал-кислородната връзка осигурявана от подходяща електроотрицателност и йонизационна енергия, обуславят формиране на състав, проявяващ висока активност в окси-редукционни каталитични реакции.
- Установено е, че химичният състав не изчерпва възможностите за въздействие и регулиране на каталитичните свойства. Силен ефект оказва дисперсността на катализаторите. По-висока каталитична активност притежават катализатори с по-ниска степен на кристалност, по-развита дисперсност и по-висока специфична повърхност. Нагриването при по-висока температура за по-продължително време влошава каталитичните свойства поради увеличаване на размера на частиците.
- Феритните материали получени по механохимичен път и в условия на искрова плазма се характеризират с по-голяма дисперсност и дефектност от получените по класическия термичен метод, което е определящ фактор за повишена каталитична активност на съставите.
- Установено е, че селективността на катализаторите също е сложна функция на изходния състав на катализаторите и особено на неговата промяна в условията на протичане на каталитичната реакция. По-високата степен на обезкислородяване, метализация и карбидизация като тенденция повишава селективността по въглероден оксид и водород. Частично запазване на метал-кислородните връзки и присъствие на смесени оксиди води до подобрена селективност към въглероден диоксид, водни пари и метан.
- При всички катализаторни образци се наблюдава драстична промяна на фазовия състав вследствие разлагане на феритите и редукция на смесено-оксидните системи. Резултатите се интерпретират чрез динамично променящ се в условията на реакцията състав от една страна и редуцируемостта на материала и редукционната сила на продуктите газове от друга.

- Като крайни продукти се наблюдава формирането на магнетитоподобни състави, метали, интерметалиди и сплави и последващи продукти на карбидизация. Формираният по този начин динамично-стационарен, при всяка температура, състав от своя страна определя каталитичните свойства и селективността.

Като цяло научните приноси може да бъдат обобщени както следва: 1. Доказване с нови средства на съществени нови страни на вече съществуващи научни области, проблеми и теории; 2. Получаване и доказване на нови факти; 3. Получаване на потвърдителни факти; 4. Доколкото катализаторите са важни за индустрията материали, можем да говорим и за практически приноси.

5. Отражение на научните публикации в нашата и в чуждестранната литература.

Описаните в дисертацията резултати са публикувани в десет работи в наши и чуждестранни списания: Tribological Journal Bultrib, Solid State Sciences, Catalysis Communications, International Scientific Publications: Materials, Method and Technologies, Bulgarian Chemical Communication, Hyperfine Interactions, Central European Journal of Chemistry, Nanoscience and nanotechnology. Статиите и резултатите включени в дисертацията са сравнително нови, но вече имат забелязани цитирания. Малко по-старите работи публикуваните в международни списания са цитирани по-често, например авторска работа А2 от Solid State Sciences е цитирана 9 пъти, а авторска работа А3 от Catalysis Communications е цитирана 6 пъти. Други две авторски работи имат по едно цитиране. Публикационната активност е много висока, като тук трябва да отбележим и изнесените 12 доклада на научни форуми у нас и в чужбина. Цитиранията показват, че работите са забелязани от научната общественост. Като технически пропуск ще отбележа, че в дисертацията няма списък на авторските публикации по темата на дисертацията. При изложението на оригиналните резултати за различните състави няма указание в коя работа са публикувани конкретните резултати.

6. При колективни публикации да се отдели приносът на кандидата.

Публикациите в които е включена докторант Колева са подписани от сравнително малки авторски колективи. Имайки предвид спецификата на проведените изследвания и прилаганите разнообразни експериментални аналитични методи оставам с впечатление, че приносът на докторанта съвместно с другите членове на Мьосбауеровата група е основно в направление получаване, обработка и интерпретация на резултатите от Мьосбауеровите изследвания. Би било добре при защитата, докторантът сам да даде по-конкретна оценка на неговия принос при провеждането на изследванията и публикуването на резултатите.

7. Критични бележки и въпроси по представените трудове.

Като цяло нямам съществени критични забележки към дисертацията, автореферата и публикациите. Както отбелязах текстът на дисертацията е написан ясно и разбираемо, което все по-често отсъства при подобни представяния. Забелязват се малък брой технически пропуски, терминологични или стилистични неточности. Само един пример. Не намирам използвания на места български заместител „предходник“ на чуждицата „прекурсор“ за сполучливо. Като научно съчинение, дисертационният труд допуска умереното използване на наложили се в терминологията чуждици, стига да не се прекалява с тях.

В нито един случай на измерена стойност в дисертацията не е приведена неопределеността, с която тя е била определена. Това важи не само за Мьосбауеровите параметри, но и за всички други измервани стойности. Вярно е, че провеждането на неопределености би усложнило много и без това тежките таблици, но някъде може би в експерименталната част трябва да се дадат неопределеностите за основните измервани величини. Например, типичните неопре-

делности за стойностите на изомерното отместване са ± 0.01 mm/s, на свръхфиното магнитно поле ± 0.1 T за парциалните площи на субспектрите ± 0.2 % в случаите на висока концентрация до ± 1 % при ниска концентрация на компонентата и т.н.

В края на дисертацията в Приложение 1 са дадени допълнително десет резултата от рентгенодифракционни изследвания на различни състави след каталитичен тест. Считам това за излишно тъй като дисертацията е достатъчно добре илюстрирана с богат графичен и табличен материал. *À propos* обемът на включените в дисертацията и публикувани резултати е достатъчен за две дисертации. Синтезът на катализаторите и тяхното охарактеризиране от една страна и каталитичните тестове с изследване на настъпващите промени от друга по мое мнение могат да бъдат две дисертационни теми. Това обаче се решава от научния ръководител, научния консултант и може от докторанта.

Относно обсъждания биномиален модел за обработка на Мьосбауеровите спектри на железните йони от В-позицията, които могат да имат n на брой най-близки съседи Me^{2+} йони в А-позиция. Не се обсъжда дали изчислените вероятности за $P(n,x)$ съвпадат, близки са или не съвпадат с експериментално определените при апроксимациите на спектрите. Нашият теоретичен и експериментален опит показва, че дори с използването на полиномиални модели и отчитане на приноса на съседите от втора и дори трета координационна сфера не води до задоволително съвпадение между теоретичните и експерименталните $P(H_{hf})$ разпределения. За да обясним това противоречие предположихме: кластерообразуване с три или четири магнитни атоми, което прави две стойности на свръхфиното магнитно поле по-вероятни, преимуществено разполагане на определен тип атоми по определени кристалографски равнини и формирането на свърхрешетка, рецензенти ни принудиха да приложим т. нар. core-shell модел, в който само ядката има шпинелна структура, а повърхностния слой, който при наноразмерни частици е практически с обем равен на този на ядката, притежава сложна структура с ниска степен на кристалност и свършено различна магнитна структура. За повече информация виж нашите публикации: V. Rusanov, V. Gushterov, S. Nikolov, A. X. Trautwein, Detailed Mössbauer Study of the Cation Distribution in $CoFe_2O_4$ Ferrites, Hyperfine Interactions **191**, 67–74 (2009), V. Rusanov, V. Gushterov, S. Nikolov, and A. X. Trautwein, Detailed Mössbauer Study of the Cation Distribution in $CoFe_2O_4$ Ferrites, Modern Trends in Mathematics and Physics, ed. S. S. Tinchev, Heron Press, Sofia, 39–47 (2009).

Вашиите системи също са наноразмерни и могат да имат подобна структура. Моля да се коментира кратко.

Обясненията на по-високата каталитична активност на мед-кобалтовите и мед-цинковите ферити, което е важен експериментален резултат, може би и с практическо значение предизвиква някои въпроси. Цитирам „Така например, при мед-кобалтовите ферити промяната на състава и съотношението на отделните йони, при постоянно съдържание на железни такива, води до изменение на температурата, при която катализаторите притежават оптимална каталитична активност. При по-високо съдържание на медни йони във феритните катализатори те притежават по-висока каталитична активност при по-ниски температури. При мед-цинковите катализатори също се наблюдава по-висока активност за богатите на медни йони образци. Очевидно химичната природа на медния йон – по-ниската енергия на метал-кислородната връзка осигурявана от подходяща електроотрицателност и йонизационна енергия, обуславят формиране на състав, проявяващ висока активност в окси-редукционни каталитични реакции. Нека не забравяме, че електроотрицателността, йонизационния потенциал и йонизационната енергия са пряко свързани с електронната плътност около ядрата и директно влияят на здравината на химичната връзка.“ (К. Колева, Дисертация, стр. 104; К. Колева, Автореферат, стр. 30). Ако за реда от елементи ${}_{26}Fe$, ${}_{27}Co$, ${}_{28}Ni$, ${}_{29}Cu$, ${}_{30}Zn$ погледнем табличните данни за електроотрицателността по Алред и Рочов стойностите са

1.6, 1.7, 1.8, 1.8, 1.7. Съществени разлики не се наблюдават. В същия ред йонизационните енергии са 7.87, 7.86, 7.635, 7.726, 9.394 eV. Отново съществени разлики не се наблюдават. Ако погледнем обаче редукионния потенциал E° във V за n на брой електрона по реакцията $E^{n+} + ne^- \leftrightarrow E(\text{solid})$ (Metal) стойностите са $-0.447(2)$, $-0.28(2)$, $-0.257(2)$, $+0.342(2)$, $-0.762(2)$. Възможно ли е повишената каталитична активност да се обясни с необичайната положителна стойност на редукионния потенциал за медта? Медта образува голямо разнообразие от стабилни химични съединения със степен на окисление +1 и много други със степен на окисление +2 (доминираща). Възможно ли е повишената каталитична активност да се обясни с необичайната степен на окисление +1, която в реда от обсъжданите елементи се проявява само от медта?

8. Лични впечатления за кандидата. Имам само бегли впечатления от кандидата. Някои разговори с ръководителя проф. Митов, консултанта доц. Велинов и други членове на групата в Институт по катализ при БАН ме карат да считам, че по време на докторантурата, кандидата активно и целенасочено е работил по поставяните му задачи. Научих, че по време на срока на обучение докторант Колева е родила и отглежда две деца, което по моя оценка е еквивалентно на още две дисертации.

9. Отражава ли автореферата представените в дисертацията резултати. Автореферата отразява пълно и точно представените в дисертацията резултати. Бих отбелязал сбитото и майсторско изложение в автореферата, на много големия брой научни резултати от дисертацията, само на 35 страници, като в него са включени както списък на публикациите по дисертацията така и списък на забелязаните цитирания.

10. Заключение. Представената ми за рецензия дисертация поставя цели и задачи свързани с изследването на важни смесено-оксидни материали за катализатори. Те се оказват постижими с подходящо избраните за тези изследвания експериментални аналитични методи. Начинът на изпълнение, голямото количество и качеството на проведените изследвания, както и формулираните изводи и приноси покриват и надхвърлят препоръчителните изисквания на Института по катализ при БАН за придобиване на образователна и научна степен „доктор“. Като цяло оценявам подчертано положително труда на докторанта и препоръчвам на уважаемото Научно жури да присъди на инж. Кремена Вихренова Колева образователната и научна степен “доктор”. На окончателното заседание на Научното жури възнамерявам да гласувам “ЗА”.

3.02.2017

София

Рецензент:

(проф. дфзн Венцислав Русанов Янков)