

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д-р Силвия Живова Тодорова, Институт по катализ-БАН

относно материалите, представени от **на гл. ас. д-р Глория Саид Исса-Иванова** за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „доцент” в **Институт по органична химия с Център по фитохимия БАН** по професионално направление 4.2.

Химически науки, научна специалност „Органична химия“, за нуждите на лаб. „Органични реакции върху микропорести материали“, обявен в Държавен вестник: брой 55 от 15. 07. 2022 г.

1. Общо представяне на материалите на кандидата.

Гл. ас. д-р Глория Исса-Иванова е единствен кандидат по конкурса за заемане на академичната длъжност „доцент”. Представеният от кандидата комплект материали е в съответствие с член 24 от ЗРАСРБ, член 36(3) от Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИОХЦФ-БАН.

За участие в конкурса д-р Глория Исса-Иванова е представила необходимите документи: автобиография, дипломи за образователна и научната степен „доктор”, справка по показател 4 -Хабилитационен труд от „група В”, по показател 7-Научна публикация в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и/или Scopus), извън хабилитационния труд), списъци на научни трудове, цитирания, копия от научните трудове, списък на участия в национални и международни конференции и конгреси, списък с участията в проекти.

2. Биографични данни на кандидата.

Д-р Глория Исса-Иванова е завършил висшето си образование през 2011 г. в СУ. “Св. Климент Охридски, Факултет по химия и фармация, специалност: „Медицинска химия“, а в периода 01.2012 – 01.2015 е докторант в Институт по Органична Химия с Център по Фитохимия БАН, лаб. „ОРММ“. През 2015 год. Глория Исса защитава дисертационен труд на тема „ **Каталитично отстраняване на токсични емисии от етилацетат чрез използване на наноразмерни мултикомпонентни металооксидни композити** ”. След защитата на дисертацията е назначена като асистент в същата лаборатория, от 2017 до момента е главен асистент ИОХЦФ-БАН .

Д-р Глория Исса-Иванова е специализирала един месец (10.2013 – 11.2013 г.) в Института по химични технологии, UPV-CSIC, Валенсия, Испания, в рамките конкурс на „Наука и бизнес“ с проект на тема „Получаване и характеризиране на мултикомпонентни манганцериевооксидни наноструктурни материали с потенциално приложение като катализатори или носители на катализатори“. От 01.10.2018 до 01.07.2019 г. е била на постдокторска специализация в The Faculty of Science, Jan Evangelista Purkyně University, Чешка република.

3. Научна продукция

Д-р Глория Исса-Иванова е съавтор общо на 46 публикации, от които 32 в реферирани в WoS или Scopus. Основната част от публикациите са в най-реномираните списания в областта на материалознанието и катализа, като Catalysis Science and Technology, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, Appl. Catal. A: General, RSC Advances, Catalysis Today, Microporous and Mesoporous Materials, Journal of Porous Materials.

Публикациите, участващи в конкурса, са разделени в две групи, покриващи показатели В и Г, съгласно Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности. В първата група, показател В - „Хабилитационен труд - научни публикации в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (WoS или Scopus)“, са представени 7 публикации (две от тях попадат в Q1, две в Q2, две в Q3 и една статия с SJR без IF), като общият брой точки е 127 т., при необходим минимум от 100 т. При четири от представени публикации по този критерий, д-р Глория Исса-Иванова е първи автор и при три от публикациите-втори.

Във втората група са представени 12 публикации (пет- Q1, една в Q2, една в Q3, пет в Q4), покриващи показател Г, с общо 220. В групата показатели Д, изискванията са надвишени значително - необходими 70 т., кандидатът има 262 т. Всички цитирания са в престижни международни списания, което е в подкрепа на значимостта и актуалността на научните разработки на д-р Исса.

Д-р Глория Исса-Иванова е участник в работните колективи на 2 национални проект и е ръководител на един проект с ФНИ в конкурс за финансиране на фундаментални научни изследвания на млади учени. Това показва, че д-р Глория Исса-Иванова се отнася много отговорно към поставените задачи, което я прави желан участник в работните колективи, а също така че може да организира и ръководи самостоятелни научни задачи.

Популяризирането на научните резултати е осъществено посредством участия с устни и постерни доклади в редица национални и международни научни форуми и е както следва: доклади на международен форум- 2 бр., доклади на конференции и семинари у нас-6 бр., постери на международни форуми-10 бр., постери на национални форуми-14 бр.

4. Научни приноси

4.1. Хабилитационен труд

Хабилитационният труд озаглавен „Разработване на нови наноструктурирани мултикомпонентни катализатори с приложение в алтернативните горива и екологията“, е изграден върху 7 статии, като две от тях са категоризирани в квартила Q1, две в Q2, две в Q3 и една статия с SJR без IF .

Извършените изследвания изцяло попадат в областта на материалознанието и катализа, а приносите са с фундаментален и научно-приложен характер. Изследванията, представени в хабилитационният труд могат да се категоризират в следните направления:

1. разработване на нови катализатори и носители на катализатори на основата на наноструктурирани мезопорести металооксидни композити с предварително зададени свойства за получаването на нови катализатори с потенциално приложение в получаването на алтернативните горива и екологията;

2. Комплексно характеризиране на структурните, текстурните, повърхностните, електронните и окислително-редукционните свойства на материалите чрез използване на подходящи съвременни физикохимични методи;

3. Ккомполитни материали на основата на активен въглен, получен от различни суровини.

Получените материали са използвани като катализатори за отстраняване на токсични емисии от летливи органични съединения (етилацетат) и разлагане на метанол.

Съпоставени са характеристиките и каталитичните активности на MnOx, получени чрез редокс реакции на манганови съединения във воден разтвор, темплейтен

хидротермален синтез и алкално утаяване с воден разтвор на амоняк. Като тестови реакции са използвани хидролиза на бис (4- нитрофенил) фосфат (BNPP) и разлагане на метанол. Резултатите показват силна зависимост на каталитичните свойства на материалите от метода на синтез. Установено е, че съотношението на редокс-активни $Mn^{4+}/Mn^{3+}/Mn^{2+}$ повърхностни места и високото съотношение на кислородни видове (като O^{2-} или O^-), заедно с дисперсността и морфологията на частиците са важни фактори за високата каталитична активност на $MnOx$ и в двете изследвани каталитични реакции. Доказано е, че каталитичната хидролиза на BNPP се благоприятства от присъствието на по-висока концентрация на Mn^{4+} йони и следователно по-голямото количество решетъчни кислородни частици (O^{2-}), които действат като силни нуклеофилни агенти. Наличието на манган в по-ниските окислителни състояния (Mn^{2+} , Mn^{3+}), на повърхността на катализатора, благоприятстват образуването на кислородни ваканции и формирането на нови активни центрове за по-нататъшно разграждане на BNPP. Установено е, че механизмът на разлагане на метанол върху повърхността на $MnOx$ зависи основно от силата на взаимодействието между метанолната молекула и мангановите оксиди и промените в параметрите на решетката по време на $Mn^{4+}/Mn^{3+}/Mn^{2+}$ трансформации, както и от вариациите в киселинните свойства, дължащи се на генерирането на кислородни ваканции в оксидната решетка.

Съпоставени са свойствата на моно- и бикомпонентни Ce-Mn оксидни материали, получени чрез метод на съутаяване (CP) и темплейтен хидротермален синтез (HT) при широко вариране на състава [публикация 3]. Доказано е, че бикомпонентни Ce-Mn оксидни катализатори, получени чрез различни синтезни техники, не са механична смес от индивидуалните оксиди. Данните от серията физико-химичните анализи ясно показва значително увеличаване на дисперсността на $MnxOy$ частици, промени в окислителното състояние на Mn, както и образуване на Ce-O-Mn връзки, в които се улеснява мобилността на кислорода. Тези ефекти са по-изразени за CP материалите поради формирането на по-хомогенна и фино диспергирана фаза на мангановия оксид. Доказано е също, че и при двете синтезни техники, получените Ce-Mn оксиди представляват сложна структура „ядро-обвивка“, където фино диспергираните цериеви частици са стабилизирани върху „ядрото“ на $MnxOy$ кристали. Важна роля за стабилизирането на структурата „ядро-обвивка“ играе интерфейсният слой, където мангановите йони в различно окислително състояние са изоморфно заместени в цериевооксидната кристална решетка с едновременно формиране на кислородни дефекти. Установено е, че процедурата на получаване и съотношението Mn/Ce са мощни подходи за регулиране на микроструктурата на тези материали.

Изследвано е влиянието на метод на получаване върху свойствата на Sn-Ti бинарни оксиди. Установено е, че структурните, текстурните, окислително-редукционните и каталитичните свойства на SnO_2-TiO_2 оксиди могат да бъдат успешно контролирани чрез вариране на съотношението Sn/Ti и използвания метод на получаване [4]. Доказано е, че хидротермалния синтез осигурява формирането на силно дефектни рутилови твърди разтвори с подобрена дисперсност и по-висока специфична повърхност, но намалява Люисовата киселинност и мобилност на кислорода в сравнение с отделните оксиди. Тези характеристики осигуряват намаляване на специфичната каталитична активност и значителни промени в селективността на продуктите по време на разлагането на метанол и окислението на етилацетат. Предложен е механизъм на образуване на смесени оксиди от съответните хлоридни.

Изследвана е сложната връзка между фазовия състав, структурата, морфологията и каталитичната активност на нанесен меден оксид върху титаниево-циркониеви смесени оксиди, получени посредством нова процедура за получаване- „хемосорбция-

хидролиза“. В сравнение с конвенционалната техника на импрегниране, този синтезен подход води до образуването на по-равномерни и хомогенно диспергирани игловидни кристали на меден оксид в мезопорестата матрица TiO_2-ZrO_2 , което осигурява висока каталитична активност. Всички трикомпонентни композити показват много висока каталитична активност при пълно окисление на етилацетат. Специфичното поведение на катализаторите при разлагането на метанола е свързано с необратими фазови трансформации под въздействието на реакционната среда.

За пръв път са получени активни въглени от отработено моторно масло и различни пластмасови остатъци, като полиетилен с висока плътност или термопластични фенолформалдехидни смоли [Публикация 2 от списък по критерий В]. Установено е, че видът на пластмасовите остатъци силно влияе върху текстурата на порите на получените въглеродни материали, но ефектът върху тяхната повърхностна функционалност е много слаб. За първи път са публикувани данни за приложението на тези активни въглени като носител на желязни и хромни оксиди и приложението на получените композити като катализатори за разлагане на метанол. Установено е, че добавката от полиетилен с висока плътност към отработеното моторно масло осигурява образуването на активен въглен с добре развита мезопорьозност, което насърчава стабилизирането на фино диспергирани, добре достъпни и силно активни при разлагане на метанол Fe-Cr смесени оксиди [2]. Допълнително са изследвани желязни и хромни оксиди, нанесени върху SiO_2 . Установено е, че еквимоларното съдържание на Fe/Cr улеснява образуването на по-хомогенни и фино диспергирани материали. Те демонстрират изключително висока каталитична активност и стабилност до CO в реакцията на разлагане на метанол в широк температурен интервал [17].

4.2. Други публикации

В тази част, критерии Г -Научна публикация в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и/или Scopus), извън хабилитационния труд, са представени публикации-12 бр. Те са както следва: пет- Q1, една в Q2, една в Q3, пет в Q4 Общият брой точки е 220 т., което отговаря на изискванията.

Включените тук публикации продължават посочената тематика в хабилитационният труд и се отнасят до разработване на наноструктурирани металооксидни композити, като активни компоненти или носители на катализатори за важни реакции в областта на опазване на околната среда и възобновяеми горива. Като синтезът на новите материали винаги е свързан с тяхното комплексно охарактеризиране с цел намиране на корелация между структура и каталитична активност.

Като някои от основни постижения могат да се посочат следните:

1. Детайлно са изучени SeO_2-TiO_2 и ZrO_2-TiO_2 с различно съотношение Se/Ti и Zr/Ti , получени по различни методики.
 - 1.1. Установено е, че възможностите за изоморфно заместване на Se и Zr йони в кристалната решетка на TiO_2 съществено влияят не само на дисперсността и структурата на получените материали, но водят и до възникването на голямо количество дефекти на повърхността, които променят съществено окислително-редукционните и киселинно-базичните му свойства.
 - 1.2. Съпоставени са SeO_2-TiO_2 нанокompозити образци, получени чрез темплейтен хидротермален синтез (HT) [1, 8, 11 от списък с научни публикации, участващи в конкурса по група от показатели „Г“] и хомогенно утаяване с урея (U) [11], в които съставът е вариран в широки граници. Установено е, че в сравнение с хомогенното утаяване с урея, хидротермалният метод води до образуване на по-хомогенни, с

подобрена дисперсност и развита мезопорестост материали, но тяхната по-висока степен на дефектност променя киселинно-базичните им свойства, което предизвиква по-ниска каталитична активност и селективност в пълно окисление на етилацетат и разлагане на метанол. Доказано е, че структурните, редукиционните и каталитичните характеристики на получените композити могат да бъдат контролирани чрез вариране на съотношението Ce/Ti, температурата на хидротермалната обработка и метода на получаване. Те са в силна връзка с микроструктурните особености на образците. Установено е, че относително ниското съотношение Ce/Ti улеснява стабилизирането на високо дисперсни CeO₂ частици, върху кислородните ваканции в TiO₂. Това води до висока специфична повърхност и обем на порите, съчетани с Люисова киселинност и висока мобилност на кислорода. В резултат на това се постига значително повишаване на каталитичната активност и селективност в пълно окисление на етилацетат и разлагане на метанол до синтез газ. Високото съотношение Ce/Ti в бикомпонентните материали улеснява формирането на по-големи CeO₂ кристали дотирани с Ti⁴⁺. Като резултат от това, текстурните параметри се влошават, промотира се повишаването на плътността на Люисовите киселинни центрове и намалява количеството на Ti³⁺-Ti⁴⁺ и Ce³⁺-Ce⁴⁺ редокс двойките. Резултат от това е понижена каталитичната активност с едновременно повишаване на селективността до етанол при хидролизата на етилацетатната молекула и до метан по време на разпадането на метанол. Доказано е, че повишаването на температурата на хидротермалния синтез улеснява формирането на по-големи частици от индивидуалните оксиди, което затруднява близкия контакт между тях.

2. Наноструктурирани мезопорести бикомпонентни ZrO₂-TiO₂ с различно Zr/Ti съотношение са получени посредством хидротермалният метод с помощта на структуро-направляващ агент и хомогенното утаяване [2, 12]. При ниско съотношение Zr/Ti, Zr⁴⁺ се инкорпорира в TiO₂ решетка и улеснява кристализацията на големи частици анатаз в образците. При образците с високо съдържание на цирконий се стабилизиран фино дисперсна тетрагонална ZrO₂ фаза. При материалите с еквимоларно съотношение, доминира аморфен Zr_xTi_{1-x}O₂ твърд разтвор.

3. Доказано е, че когато меден оксид е нанесен върху хидротермално синтезирани ZrO₂-TiO₂ и CeO₂-TiO₂ композити, се получават материали с изключително висока каталитична активност, която се свързва както с подобрените текстурни характеристики, така и със специфичното взаимодействие на медните частици с носителя. Прилагането на техниката „хемосорбция-хидролиза“ осигурява фина дисперсност на медно-оксидните частици, което благоприятства каталитичната активност при по-ниски температури, но бързите редукиционни трансформации с медните частици под влиянието на реакционната среда осигуряват бързи промени в каталитично поведение на композитите.

Заклучение

Научните изследвания на гл. ас. д-р Глория Исса-Иванова изцяло отговарят на тематиката на обявеният конкурс за присъждане на академична длъжност „доцент“. Публикационната дейност и цитатите върху публикуваните резултати доказват, че гл. ас. д-р Глория Исса-Иванова напълно покрива и надвишават всички изисквания в Закона за развитие на академичния състав и Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в **Институт по органична химия с Център по фитохимия**, БАН. Поради това, убедено препоръчам на членовете на уважаемото научно жури и на почитаемия Научния съвет на ИОХЦФ-БАН, да присъдят на гл. ас. д-р Глория Исса-Иванова академичната длъжност

“доцент” в професионално направление 4.2 „Химически науки” и научна специалност „Органична химия“.

София, 17.11.2022 г.

Подпис:

/проф. д-р Силвия Тодорова/