

РЕЦЕНЗИЯ

от д-р Александър Елияс Елияс – професор в Институт по катализ - БАН
на дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен 'доктор'

в област на висше образование *Органична химия*

професионално направление *4.2 Химически науки*

Автор: Радостина Николаева Иванова

Тема: „Многокомпонентни наноструктурирани катализатори на основата на мезопорести цериев и титанов оксиди: Получаване, характеризирание и каталитични свойства в реакция на пълно окисление на етилацетат“

Научен ръководител: проф. дн Таня Цончева – *Институт по органична химия с Център по фитохимия – Българска академия на науките.*

Консултант: доц. д-р Момчил Димитров

1. Общо описание на представените материали

Със заповед № РД 09-274 от 31.10.2018 г. на Директора на Институт по органична химия с Център по фитохимия – Българска академия на науките и решение на Научния съвет (Протокол №17/25.10.2018 г.) съм утвърден за член на научното жури за провеждане на процедура за защита на дисертационен труд на тема „Многокомпонентни наноструктурирани катализатори на основата на мезопорести цериев и титанов оксиди: Получаване, характеризирание и каталитични свойства в реакция на пълно окисление на етилацетат“ за придобиване на образователната и научна степен „доктор“ в област на висше образование „Органичната химия“ по професионалното направление 4.2 Химически науки. Автор на дисертационния труд е Радостина Николаева Иванова – докторант в редовна форма на обучение в Институт по органична химия с Център по фитохимия – Българска академия на науките с научен ръководител проф. дн Таня Цончева и консултант доц. д-р Момчил Димитров в същия институт.

Представеният от докторантката Радостина Николаева Иванова комплект от материали на хартиен носител и компактен диск е в съответствие с Правилника на ИОХЦФ–БАН ПНСЗД т.2. Условия и ред за придобиване на научни степени т.2.1. Научна степен „доктор“, включващ следните условия:

- Кандидатът да притежава квалификационна степен „магистър“;
- Да е положил необходимите изпити за докторанти по индивидуалния план и тези определени от ЦО на БАН;
- Да подготви дисертационен труд по утвърдена от НС тема и автореферат.

Препоръчва се представяне на автореферата и на английски език.

Дисертационният труд трябва да съдържа резултатите от изследванията, основни изводи и библиография.

В случай, че представените публикации са дело на няколко докторанта, е необходимо да се представи справка за приноса на всеки един от тях;

- Резултатите от дисертацията да са публикувани или приети за печат в най-малко 2 списания, поне едно от които е с импакт фактор.

Представените ми материали включват следното:

автобиография, автореферат, диплома „Магистър”, дисертация, списък на публикациите + публикациите в пълен текст, списък на забелязани цитати, списък на участия в научни мероприятия, списък на участия в проекти, сертификати за успешно завършени курсове по: „ИЧ спектроскопия”, „катализ и катализатори”, „умения за презентирание”, „курс по английски език”, „курс по компютърни умения”.

2. Кратки биографични данни за докторанта

Радостина Николаева Иванова е родена на 8.01.1991 г. в София, следвала е във Факултета по химия и фармация към Софийски университет „Св. Климент Охридски” през периода 2009-2014 г. и е придобила образователна степен „Бакалавър по Екохимия” и след това е придобила и образователна степен „Магистър по функционални материали”. През периода 2013-2015 г. е химик в ИОХЦФ–БАН в Лаборатория „Органични реакции върху микропорести материали”, а от 2015 г. до момента е на длъжност асистент в ИОХЦФ–БАН.

Нейните основни научни интереси и направления на работа са: нови нанокompatитни материали – получаване и охарактеризиране с физикохимични методи, наноразмерни метални/металооксидни частици в порести матрици, адсорбция, катализ и елиминиране на летливи органични съединения в токсични газови емисии. Тази тематика включва също и тестване на каталитичната активност на получените материали в газофазни реакции на окисление на етилацетат като моделен замърсител. Важен аспект е регулирането на състава на нанесената активна фаза променяйки химичния състав и текстурата на носителите и различен начин на предварително третиране преди тестването на активността. Тук фундаментално значение има изясняването на взаимозависимостта състав – структура – каталитична активност, а наред с това и разкриването на природата на каталитично активните центрове и съответно елементарните стадии на механизма на каталитичната реакция.

Бих отбелязал също, че тя има общо 19 научни публикации, забелязани са 53 цитирания на тези публикации, участия в 23 конференции и в 5 научни проекта, от които 2 проекта са по линия на Фонд „Научни изследвания”, 1 по линия на ЕБР и 2 проекта по линия „БАН-Млади

учени”. Тук бих искал специално да подчертая, че Радостина е носител на наградата „Иван Гешов” за млад учен до 30 г. възраст за научни постижения в направление „Нанонауки, нови материали и технологии” през 2017 г.

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

Тематиката е актуална предвид на замърсеността на атмосферния въздух – глобален проблем предвид на високите концентрации на т.нар. „критериални замърсители на въздуха”, предизвикани от вредни промишлени емисии и отработените газове от транспорта. Научните изследвания в тази област обикновено се фокусират върху избрано като моделен замърсител дадено токсично летливо органично съединение (ЛОС) – в настоящата дисертация е подбран сполучливо особено устойчив замърсител – етил ацетат като представител на този клас съединения. Методът на каталитично пълно окисление е най-често прилагания метод, считан за най-перспективен поради възможността за елиминиране на невисоки концентрации при сравнително ниски температури на катализаторния слой и следователно сравнително малки разходи за осъществяването на процеса. Постигането на висока ефективност при осъществяването на такъв процес с екологично значение при използването на благородни метали като Pt, Pd, Rh при добре известните т.нар. „трипътни автомобилни каталитични неутрализатори” предполага високи разходи и твърде ограничен ресурс от находища на благородни метали (в света се произвеждат годишно 40 тона Pt, от които само в САЩ се разходват 10 тона за автомобилни катализатори), при което става очевидно, че по този път не може да бъде решен проблема глобално. Новата тенденция на изследванията в тази посока визира използва комбинирането на смесено-оксидни катализатори – в дисертацията ударението е поставено върху цериев оксид – титанов оксид, което е в унисон с модерната насока на изследванията в тази област. Поставените цели и основните задачи са в логическа последователност: синтез, оптимизиране на състава и на условията на синтез, привличането на цял комплекс от аналитични методи за физикохимично охарактеризиране и измерване на каталитичната активност на образците с оглед евентуално установяване на синергизъм при комбинирането на оксидните компоненти.

4. Познаване на проблема

Литературният обзор на дисертацията обхваща внушителен брой литературни източници – общо 566 публикации в реномирани списания с импакт фактор. Това показва, че от една страна докторантката е добре запозната със състоянието на проблема и наред с това тя разполага също и със значителния експериментален опит, придобит в ИОХ ЦФ-БАН в продължения на години в областта на каталитичните изследвания върху органични реакции.

Докторантката е осмислила литературния материал и е придобила знания и по методите за изпитване на каталитичната активност, както и за спецификата на каталитичните реактори, измерванията с тях и математичната обработка на данните. Голям брой от цитираните от него източници са нови, тъй като литературните данни касаят нови органични замърсители. Очевидно, че при извличането на тези нови литературни данни голяма роля са изиграли придобитите от нея дигитални умения, които вече споменах по-горе.

5. Методика на изследването

Дисертантката е овладяла цял комплекс от методи на синтез (хидротермален синтез и метод на хомогенно утаяване с урея), методи за измерване на каталитичната активност с проследяване на нейната температурна зависимост и физикохимични методи за охарактеризиране на синтезираните образци – Раманови спектри, измерване на специфичната активност, температурно програмирана редукция с водород, рентгенофазов анализ, адсорбционни изотерми и разпределение на порите по размер и други. Дисертантката ги прилага успешно за постигане на формулираната цел и конкретните задачи на изследването.

Силна страна на дисертацията е интерпретирането на кинетичните данни на базата на свойствата, установени с физикохимичните методи. Дисертантката интерпретира умело и задълбочено цялата съвкупност от всички тези натрупани експериментални данни, поради което изводите в дисертационния труд са логични и убедителни. Те са полезни както от фундаментална гледна точка предвид осветляването на механизма на каталитичната реакция – установяване на влиянието на Люисовите киселинни центрове, наличието на повърхностни хидроксилни групи и начина за подобряването на редукционно окислителните свойства, така и от приложна гледна точка – посочването на по-подходящия метод на синтез с оглед на постигането на по-висока степен на дисперсност на активната фаза, която корелира с каталитичната активност.

6. Характеристика и оценка на дисертационния труд

Ясно формулираните цели и конкретно поставените задачи, в тяхната логична последователност и тяхното осъществяване на високо научно ниво в хода на експерименталната работа правят силно впечатление. Проявата на различна активност от различните образци е обяснена логично и убедително на базата на техните свойства, разкрити с физико-химични методи за охарактеризиране - това показва цялостно изграждане на специалист с компетентност в много направления.

7. Приноси и значимост на разработката за науката и практиката

Дисертантката скромно е открила два приноса на фона на 7 основни извода от дисертационния труд. По нейна преценка това е ефекта на изоморфно заместване както с изовалентни, така и с хетеровалентни йони в решетката на TiO_2 и CeO_2 . Другият принос е разработения подход и осъществената възможност за регулиране на свойствата на катализаторите и съответно тяхното подобряване да се постигне с по-ниски разходи и икономически по-изгодно при синтеза на катализаторните образци. Аз бих добавил още един принос като кинетик – нейния принос при обработката и тълкуването на кинетичните данни и по-конкретно представянето на промени в специфичната активност, отнесена за единица съдържание на съответната добавка към състава на образците, както и интерпретацията на температурната зависимост на конверсията при сравняване на ефективността на различните добавки – на Фиг. 21 специфичната каталитична активност е изчислена като конверсия за 1% съдържание на метална добавка, което позволява сравняването на добавки.

8. Преценка на публикациите по дисертационния труд

Радостина има общо 19 научни публикации, посочени в автобиографията на дисертантката, от които дисертационният труд обхваща 12 публикации. Измежду тях на първо място бих открил 2-те публикации в престижното научно списание Applied Catalysis A: General, което има импакт фактор 3.977 и не е случайно едната от тях излязла през 2015 г. има вече 17 цитирания досега. Също бих изтъкнал и публикациите в Journal of Porous Materials, Catalysis Communications, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis – т.е. още три важни публикации. Като редактор на списанието Nanoscience and Nanotechnology и преди това в Bulgarian Chemical Communications искам да изкажа специална благодарност за подкрепата на български научни списания – аз лично считам това за една патриотична кауза, макар че за самите автори това би донесло по-малко цитирания. Както се вижда от приложения списък на забелязани цитати статията в Bulgarian Chemical Communications от 2016 г. има вече 4 цитирания. Други 5 цитирания са забелязани на статията в Nano-Structures and Nano-Objects от 2016 г., което има SJR приравнен на импакт фактора.

9. Лично участие на докторанта

Трудно ми е да преценя личното участие на докторантката в тези публикации. С оглед на имената на нейните съавтори в публикациите приемам, че експерименталната дейност по синтеза на катализаторните образци, както и изпитването на каталитичната активност е изцяло дело на докторантката. Предполагам също, че извличането на огромния брой литературни източници 566 е нейна заслуга, както и осмислянето на тези литературни данни

е лично нейно усилие. Тя е публикувала в съавторство със своя научен ръководител проф. Т. Цончева и нейния консултант доц. М. Димитров, черпейки от техния богат опит и вероятно идеите на изследването са генерирани от тях. Интерпретацията на данните от рентгено-фазния анализ вероятно е подсказано от проф. Д. Ковачева. Участието на Радостина в международно сътрудничество и е дало достъп до допълнителна апаратура и експертност.

10. Автореферат

Авторефератът в сбита форма, стегнато и адекватно отразява есенцията на дисертационния труд в достатъчна степен за оформяне на становище от член на журито, имайки предвид моя предишен опит като член на журита и изготвяне на становища. Разбира се за рецензия, която е по-голяма по обем е необходима пълната дисертация, която ми бе също предоставена. Авторефератът в този си вид би бил полезен, също така и за по-широк кръг от специалисти (не само катализици), които биха се заинтересували от тази тематика и биха потърсили съдействие или сътрудничество. По-конкретно имам предвид синтетици, които се интересуват от композитни оксидни материали, които намират приложение и в други области – например в електрониката, където те се използват като сензори. В този смисъл са спазени изискванията на правилниците и основните резултати на дисертацията и нейните приноси са отразени правилно.

11. Критични забележки и препоръки

Като критична забележка бих посочил краткото и недостатъчното описание на каталитичния реактор на стр.90-91: не става ясно правени ли са опити с друго количество на катализатора (освен посоченото количество 0.03 г) и при други времена на контакт на етилацетата. Такива експерименти биха разкрили важен аспект на каталитичната реакция – дали тя протича в кинетичната област или има ефект на дифузионно забавяне, което би могло да се установи при сравняването на температурните зависимости, дадени в дисертацията на стр. 92-93 за други времена на контакт и друго количество катализатор. Забележката може да се счита и като препоръка за бъдеща работа – при провеждането на такива допълнителни експерименти би могло да се разработи кинетичен модел на каталитичната реакция при условие, че тя протича в кинетичната област.

12. Лични впечатления

Нямам лични впечатления от работата на докторантката – нямаме съвместно участие в изпълнението на научен проект.

13. Препоръки за бъдещо използване на дисертационните приноси и резултати

Логично е изследването да бъде продължено в насока използване на някои от получените каталитични образци, които се явяват полупроводници, активирани при осветяване и за фотокаталитична очистка на въздух – такъв фотокаталитичен реактор е конструиран в Института по катализ – БАН и той може да бъде предоставен на разположение – необходимите количества образци са малки – 50 мг.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд съдържа значителни научни и научно-приложни резултати, които представляват оригинален принос в науката и отговарят на всички изисквания на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ) и съответния Правилник за прилагане на ЗРАСРБ. Представените материали и дисертационни резултати напълно съответстват на специфичните изисквания на ИОХЦФ-БАН. Докторантката притежава задълбочени теоретични знания и добри експериментални умения за самостоятелно провеждане на научно изследване. Поради гореизложеното, убедено давам своята положителна оценка за проведеното изследване, постигнати резултати и приноси, и предлагам на почитаемото научно жури да присъди образователната и научна степен ‘доктор’ на Радостина Николаева Иванова в област на висше образование: Органична химия, професионално направление 4.2 Химически науки.

07.01. 2019 г.

Рецензент:

проф. д-р Александър Елияс