

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО КАТАЛИЗ

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. дн Славчо Кирилов Раковски

ОТНОСНО: дисертация “Нискотемпературно хетерогенно-каталитично окисление на СО и органични съединения“ за присъждане на образователна и научна степен “доктор” на Петя Миткова Конова по научната специалност: 01.05.02 – неорганична химия с научни ръководители: проф. дхн Димитър Механджиев и доц. д-р Антон Найденов

Дисертацията е написана на 139 страници формат А4 и съдържа 42 фигури, 10 таблици и 2 схеми. Цитирани са 384 литературни източника. Дисертацията обхваща 6 научни публикации в международни списания с импакт фактор, като са забелязани 155 цитата върху тях.

Дисертантът е бил редовен докторант в лаборатория “Химични проблеми по опазване на околната среда” - Институт по обща и неорганична химия при Българската академия на науките. Част от изследванията по дисертационния труд са проведени в същия институт, а други – в Лабораторията по Индустриална химия към “Åbo Akademi University” в гр. Турку – Финландия.

АКТУАЛНОСТ

Окислението на СО, летливи органични съединения и разлагането на озон са съвременни проблеми възникнали с развитието на транспорта, машините за запис и размножение на записи, използването на озона за екологически и дезинфекционни цели и новите нормативи за осигуряване на устойчиво развитие, безопасна околна и работна среда и качеството на живот. Търсенето на нови катализатори и окислителни е непреходна задача за осигуряване на високо качество на средата, в която живее и се труди човек.

Дисертантът е участвал в 16 научни национални и международни конференции, автор е на 14 научни публикации, като са забелязани над 175 цитата върху тях.

ЦЕЛ

Дисертацията е посветена на: получаване на катализатори като $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, зеолити и мезо- и микро-порести материали, модифицирани с йони на Ag, Cu, Ce и Zr, злато-съдържащи катализатори - Au/TiO_2 и Au/ZrO_2 , методи за охарактеризиране на образците, изследване на каталитичната активност и нискотемпературно окисление с озон.

Поставени са две основни цели: (i) получаване и охарактеризиране на нови типове катализатори на основата на нанесени върху порести материали - оксиди на преходни метали и изследване на техните свойства за разлагане на озон и окисление на CO и летливи органични съединения с озон; (ii) изследване свойствата на високоактивни катализатори на основата на нанесено върху оксиди на преходни метали наноразмерно злато от гледна точка на приложението им за нискотемпературно окисление на CO с кислород в отпадни газове.

ЛИЧНИ ДАННИ

Докторант Петя Миткова Конова е роден през 1975 г. и от 1999 г. е магистър по химия и физика на Софийския Университет. Работила е като учител и е на работа в ИОНХ от 2002, където е започнала и докторантурата си. Специализирала е във Финландия и Швеция.

ОБСЪЖДАНЕ НА ПОЛУЧЕНИТЕ РЕЗУЛТАТИ

Литературният обзор разположен на 46 стр. започва с широк и подробен преглед и анализ на реакциите на окисление на CO върху наноразмерни златни катализатори, върху тяхното получаването, свойствата и изследвания свързани с тях, които в някои случаи нямат даже пряко отношение към предмета на дисертацията. В тази част са цитирани 234 източника и по своя характер тя има вид на самостоятелен обзор. Читателят остава с впечатление, че по нататък в работата, авторът ще го залее с изследвания, резултати, анализи, хипотези и теории с тяхно участие. Това обаче не се

случва веднага и хронологично и в същностната част на дисертацията тези изследвания са разположени в края на изложението. След прегледа на златните катализатори в литературния обзор се разглеждат достиженията в областта на окисление с озон и разлагане на озон отразени в 104 литературни източника.

В литературния обзор са направени 16 извода като 10 касаят златните катализатори, а 6 реакциите на озона. Определено има някакъв дисбаланс между двете части в обзора и в съдържателната част с превес към златните катализатори.

В експерименталната част са описани техниките за синтез и изследване на катализаторите и начините за определяне на тяхната каталитична активност и дълготрайност.

Катализаторите $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ показват висока активност едновременно в реакциите на разлагане на озон и окисление с озон. Разлагането на озона протича при температури под 0°C и достига 100% при стайна температура. И двата катализатора запазват активността си с времето.

Скоростта при ниски температури на окисление на CO с озон е висока, което е свързано с променя в механизма на окисление в сравнение с кислорода. Катализаторът $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ е по-ефективен при разлагане на озон, а $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ при пълното окисление на летливи органични съединения и CO.

Активността на $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ се свързва с формирането на подвижен кислород върху катализаторната повърхност по време на синтеза и с образуването на каталитично-активни комплекси на никела и кобалта.

Получените 27 мезопорести и микропорести катализатори, съдържащи сребро, са много активни и стабилни в реакцията на разлагане на озон при стайна температура. Тяхната активност се увеличава с повишаване на количеството нанесено сребро, намаляване на киселинността на носителя и добавяне на метали. В зависимост от метода на получаване на различните катализатори, конверсията при разлагане на озон при даден катализатор може да се повиши повече от 7 пъти. Най-активният катализатор 5Ag(Imp)-H(IE)-MCM-41-50 има висока активност и в окислението с озон на CO и *изо*-пропанол. Предложен е механизъм на разлагане на озон, включващ образуването на две фази от AgO и $\text{Ag}_2\text{O}(\text{O}_x)$, които осигуряват съществуването на няколко пътя за реакцията и не блокират повърхността на катализатора.

Установено е, че злато-съдържащите катализатори Au/TiO_2 и Au/ZrO_2 съдържат злато в метално и окислено състояние. Катализаторите притежават много висока

активност по отношение на каталитичното окисление на CO с кислород при много ниски температури, като катализаторът Au/TiO₂ е значително по-активен и по-устойчив от катализатора Au/ZrO₂. Механизмът на окисление на CO, включва образуването на междинен комплекс между адсорбирания върху златните частици под формата на повърхностен карбонил CO и решетъчен кислород от граничната повърхност. С времето обаче и двата катализатора губят началната си активност, което се свързва със забавяне на десорбцията на повърхностните карбонати и агломерацията на златните частици.

От подробния прочит и анализ на дисертацията и автореферата мога да заявя, че докторантката е получила необходимия и достатъчен обем от експериментални резултати, направила е правомерни научни тълкувания и обосновава добре направените от нея изводи. Тя е усвоила многобройни експериментални методи за получаване, изследване и определяне на каталитична активност на катализатори, съвременни методи. Навлязла е в създаването на съвременни каталитични материали с наноразмери и носители и катализатори с предсказуема морфология, структура и каталитична активност. Оставам напълно убеден, че представените резултати са дело на докторанката. Нейните приноси могат да се определят като развитие в научното направление – неорганична химия, създаване на нови неорганични материали чрез комбинация от прилагане на известни методи и вещества.

По дисертацията мога да направя и следните констатации и да задам някои неизяснени за мен въпроси:

1. При писането и оформянето на работата има направени редица правописни и граматични грешки. Смятам, че някои от синтезираните катализатори са мезопорести или микропорести, а не мезо- или микро- порьозни.
2. На схемата на апаратурата на стр. 64, въглеродният оксид се впръсква в линията преди озонатора. Възниква въпрос дали това няма да усложни тълкуването на получаваните резултати при окисление на CO с озон?
3. Би било интересно да се покаже схемата и извеждането на уравнението за определяне на кинетичната константа на стр. 64.
4. Смятам, че е целесъобразно терминът „depletive oxidation“ да има обяснение и превод на български. Не следва да се разчита, че аудиторията трябва да го познава.

5. Изречението на стр. 67: „От най-общи съображения се вижда, че всички метали, които притежават нестабилни оксиди във висшата си степен на окисление са потенциално добри окислителни катализатори“, предизвиква у читателя вътрешна съпротива за това, че то е вярно и, че е правилно формулирано като основа за развитие на по частния проблем поставен в дисертацията за синтеза на никелови и кобалтови оксидни катализатори нанесени върху алуминиев оксид.
6. Каква е ролята на активният (свръхстехиомеричен) кислород в реакцията на разлагане на озона.
7. По ниските стойностите на енергията на активация на реакцията на разлагане на озон върху никеловите и кобалтови катализатори може да се направи и такъв извод, че се измерва енергията на дифузия, а не на химическата реакция. Вие как смятате?
8. На фиг.10 и 11 са представени зависимостта на конверсия от времето в реакцията на разлагане на озон при различни температури за горните два катализатора. Смятате ли, че реакция 25 и 30 силно се различават по кинетичните си параметри в уравнението на Арениус и ако отговорът вие е да, то какви са те и на какво се дължат.
9. Съгласно номерата си от Таблица 10 за създадените и изследвани 27 мезо- и микро-порести катализатори те се подреждат по своята скоростна константа на разлагане на озон така $k_{25} > k_{30} = 21$, но разликите в стойностите на константите са по-малки от 20%. Възниква въпроса с каква точност са определяни тези константи, тъй като в таблицата не са указани доверителните стойности за да може да бъде извършена тази класация.
10. Смятате ли, че златните катализатори могат да са перспективни за промишлено приложение за реакциите, които изследвате – окисление на СО, окисление на ЛОС, разлагане на озон и окисление с озон. Моля обосновеете отговорите си.

Въпреки направените констатации и зададените въпроси смятам, че настоящият дисертационен труд изпълнява изисквания на Закона за развитие на академичния състав и Правилника за неговото приложение и докторант Петя Миткова Конова заслужава да получи ОНС „доктор“ по научната специалност „Неорганична химия“ –

Проф. дн С. Раковски

шифър 01.05.02 и призовавам уважаемите членове на НЖ да присъдят исканата степен на кандидата. Моята оценка за дисертацията е положителна и е “да”.

22.07.2011, София

ПОДПИС:

/Проф. дн С. Раковски/