

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за придобиване на образователна и научна степен “доктор”, професионално направление 4.2 „Химически науки“ (Химична кинетика и катализ)

Тема на дисертационния труд: “НАНЕСЕНИ НАНОРАЗМЕРНИ МЕТАЛОКСИДНИ КАТАЛИЗАТОРИ (Cu, Co) ПРОМОТИРАНИ С РЕДКОЗЕМНИ ЕЛЕМЕНТИ, ЗА РЕДУКЦИЯ НА NO_x с CO, ОКИСЛЕНИЕ НА CO, ОКИСЛЕНИЕ НА CH₄ И РАЗЛАГАНЕ НА NO”

Научна организация: ИНСТИТУТ ПО ОБЩА И НЕОРГАНИЧНА ХИМИЯ (ИОНХ), БАН

Автор на дисертационния труд: БОЖИДАР КИРИЛОВ ИВАНОВ, задочен докторант, ИОНХ – БАН

Научен ръководител: доц. д-р Мариана Христова

Рецензент: доц. д-р Димитър Ал. Панайотов, член на Научно жури, назначено със Заповед # РД-09-38/13.03.2015 на Директора на ИОНХ-БАН

Дисертационният труд на БОЖИДАР КИРИЛОВ ИВАНОВ е представен на 144 страници формат А4; съдържа 49 фигури, 5 схеми и 10 таблици; цитирани са 233 литературни източника. Дисертационният труд е написан съгласно изискванията и включва увод, литературен обзор, експериментална част, обсъждане на опитните резултатите, обобщена дискусия, изводи и списък на литературните източници. В приложения са описани методите за охарактеризиране на изследваните образци.

Ограничаване на емисиите от токсични газове като азотни оксиди (NO_x), въглероден оксид (CO) и въглеводороди (HC) изхвърляни в атмосферата от мобилни и стационарни източници е един от най-сериозните съвременни екологични проблеми. В последните три десетилетия, каталитичните методи придобиха доминиращо значение за обезвреждане на токсични газове в емисии от мобилни източници. Съвременната развойна дейност в това направление е насочена към оптимизиране състава на катализаторните системи с цел повишаване на тяхната ефективност и разширяване на функционалността им. В частност, оптимизиране състава на оксидни катализатори чрез подходящо модифициране с активни компоненти, може да ги направи конкурентни на скъпите системи съдържащи благородни метали. Дисертантът и неговият научен ръководител са приели това предизвикателство и правилно са формулирали темата на

този дисертационен труд, тя е актуална и представлява както научен, така и приложен интерес.

Уводът дава кратка но съдържателна картина за вредното въздействие на токсични емисии от NO_x , CO , HC и “greenhouse gases”; описва кратко източниците и процесите водещи до генериране на тези емисии както и методите за тяхното каталитично обезвреждане. По-нататък, тази картина е детайлно развита и анализирана в Литературния обзор (37 страници) направен въз основа на 170 научни съобщения публикувани в последните години в областта на катализа и материалознанието. Представен е химизмът на основните каталитични методи за неутрализация на вредни газове като NO_x , CO и HC . Дискутирани са съставът и редът на активност за катализаторни системи базирани на благородни метали и оксиди на преходни метали. Анализирани са основни физико-химични свойства на редкоземните химични елементи (РЗЕ) и техните оксиди, както и каталитичното поведение на самостоятелни оксиди на РЗЕ в реакции на окисление с молекулярен кислород и разлагане на азотни оксиди. Представена е кратка информация за предишни научни изследвания проведени в ИОНХ-БАН за създаване на ефективни катализатори за обезвреждане на вредни емисии от газове. Въз основа на направения задълбочен анализ на литературата и предишния опит на ИОНХ-БАН са поставени и двете основни цели на този дисертационен труд:

(i) синтезиране и охарактеризиране на медно-оксидни и медно-кобалтови шпинелни катализатори нанесени върху алуминиев оксид, модифицирани с оксиди на редкоземни елементи.

(ii) определяне на каталитичната активност и изясняване влиянието на природата на редкоземния елемент по отношение на реакциите: директно разлагане на NO ; редукция на NO с CO ; и окисление на CO и CH_4 с молекулярен кислород.

Поставените цели изискват извършването на огромна по обем работа по синтеза, физикохимичното охарактеризиране и измерване каталитичната активност на изходните образци от катализатори както и тези на модифицираните с РЗЕ системи; общо, двадесет образци от катализатори са били предмет на изследванията. Изпълнението на подобен вид експериментални работа изисква правилно дефиниране на задачите, своевременен и задълбочен анализ на получените резултати, формулиране на правилни изводи, които да осигурят получаването на нови фундаментални знания за изучаваните катализаторни системи. Докторантът и неговият научен ръководител

успешно са се справили с тези научни задачи и предлагат един завършен и стойностен дисертационен труд.

Експерименталната част представя в достатъчни детайли синтеза на изходните моно- и бикомпонентни нанесени оксидни катализатори както и тези модифицирани с оксиди на РЗЕ. Използвани са рутинни методи и техники за охарактеризиране на синтезираните образци от нанесени катализатори, които са по-подробно описани в приложенията. Приложени са химичен анализ на активните метални компоненти, рентгенова дифракция за фазов анализ, определени са специфичната повърхност и разпределението на порите по размер. Използвани са методите на електронен парамагнитен резонанс (EPR), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) и сканираща електронна микроскопия (SEM) с energy dispersive X-ray спектроскопия (EDS) за изучаване разпределението и химичното състояние на различните елементи в обема и на повърхността на катализаторните образци. Умело са съчетани термопрограмирана редукция с водород, термопрограмирана десорбция и каталитични тестове при различни температури и състав на газовите смеси за определяне реактивността и каталитичната активност на образците. Използван е също методът на преходния отклик за определяне скорост лимитиращия етап в каталитичните взаимодействия.

Разделът „Опитни резултати и дискусия“ е представен на 62 страници, съдържа 28 фигури и 5 таблици. Използвани са допълнително още 63 литературни източника. Изследвани са две серии от катализатори: първата серия включва медно-цериеви оксидни катализатори нанесени на γ -Al₂O₃; втората серия е базирана на нанесен на γ -Al₂O₃ медно-кобалтов шпинел, който е модифициран с различни оксиди на РЗЕ. Този подход е дал възможност да се подберат правилно условията за синтез на образците, както и режимите за каталитичните тестове и по-специално за реакцията на редукция на NO с CO. Модифицираните с оксиди на РЗЕ катализатори са тествани в реакциите на директно разлагане на NO, редукция на NO с CO и окисление на CO и CH₄ с молекулярен кислород.

В раздел „Обобщена дискусия“ са потърсени основни корелации между природата на модифициращия РЗЕ и важните за катализа физикохимични свойства на модифицираните катализатори както и техните каталитични отнасяния.

Въз основа на направените ИЗВОДИ, основните приноси на този дисертационен труд могат да бъдат обобщени по следния начин:

(1) Установено е че модифицирането на нанесения на алуминиев оксид медно-кобалтов шпинел с оксиди на различни РЗЕ води до систематично намаляване на специфичната повърхност в реда La - Yb, дължащо се на постепенното намаляване на йонния радиус на Ln³⁺ катионите в същия ред. С намаляване на радиуса, йонната подвижност на Ln³⁺ нараства и благоприятства запълването и/или блокирането на част от порите на носителя Al₂O₃.

(2) Намерено е, че ниско-температурната активност на модифицираните катализатори се определя от едновременната адсорбция на NO и CO върху повърхността на катализаторите. Модифицирането с Tb, Dy, и Yb води до образуването на междинни адсорбционни комплекси (NO.CO),* взаимодействието в които с образуване на продуктите от реакцията е скорост-лимитиращият етап.

При високи температури редуцията на NO с CO протича с вторична редуция на повърхността на медно-кобалтовия катализатор. Модифицирането на последния с оксиди на Ce, Pr, Tb и Dy промотира образуването на редуциран каталитично активен слой, способстващ отнемането на кислород от азотния оксид. Този резултат добре корелира с подвижността на повърхностен кислород за споменатите оксиди на РЗЕ.

(3) Според въздействието си върху активността на изходния нанесен меден кобалтит по отношение на редуцията на NO с CO в температурния интервал 30 – 500°C, модифициращите оксиди на РЗЕ могат да бъдат разделени на три групи: такива с (1) малък ефект; (2) с отрицателен ефект; и (3) с положителен ефект. Оксидите на La, Pr, Sm, Gd и Er имат сравнително слаб ефект. Модифицирането с оксиди на Nd, Eu и Ho води до понижаване на активността. Най-ефективни в редуцията на NO с CO се явяват катализаторите модифицирани с оксиди на Y, Tb, Dy, Er и Yb.

(4) В реакциите на окисление на CO и CH₄ с молекулярен кислород, съществена роля играе извличането на решетъчен кислород от повърхността на катализаторите. Образуването на кислородни ваканции спомага за активирането на молекулярния кислород. За окислението на CH₄, съществена роля има и склонността на катализаторите към образуване на повърхностни хидроксилни групи. Най-висока активност в тези окислителни реакции проявяват системите съдържащи Ce, Pr и Nd.

Ще спомена следните забележки, които имам към оформлението на дисертационния труд:

(1) Макар първоначалният избор да се изследва серия от моделни катализатори съдържащи мед и церий да изглежда логичен, тъй като дава възможност за установяване значимостта на различни аспекти на методите за синтез,

охарактеризиране и тестване на каталитичната активност, връзката между резултатите получени за двете серии изследвани катализаторни системи остава недоразвита. Коя система е по-добра, тази на основата на мед-церий или тази на основата на меден кобалтит модифициран с оксиди на РЗЕ?

(2) Способността на двете серии катализатори да акумулират кислородни ваканции необходими за активиране молекулите на NO или O₂ е особено важна от гледна точка на катализа. Считаю че по-детайлното изследване на процесите редукция-реокисление, включително с приложение на метода на изотопен обмен, би имало съществено значение за получаване на количествена оценка за ролята на редуцирания повърхностен слой, създаван в хода на каталитичните процеси. В това отношение особено подходящо би било приложението на т.н. steady-state isotopic transient kinetic analysis (SSITKA) метод.

(3) Имам и две забележки по отношение оформлението на този дисертационен труд: стилът на изразяване в някои случаи е неясен, водещ до нееднозначност на съжденията. Използвани са твърде описателни заглавия на отделни секции и подсекции, което може да дезориентира читателя.

Резултатите от този дисертационен труд са публикувани в три научни съобщения, две от тях в чуждестранни списания с импакт фактор и една в българско списание. Забелязани са 11 цитата върху първата статия публикувана през 2007 г., което свидетелства за определен интерес на научната общност към научните приноси на тези изследвания. Части от дисертационния труд са докладвани на 6 международни и национални научни форуми, което също е една добра индикация за тяхната значимост. От предоставените ми материали и от личните ми впечатления стигам до заключението, че представеният ми дисертационен труд е лично дело на докторанта. Този дисертационният труд оставя отлични впечатления както с избора на темата и замисъла на целите и задачите, така и със самото изпълнение на тази твърде обемна експериментална работа и направената задълбочена дискусия на получените резултати. Бих искал да подчертая, че по наукометрични показатели кандидатът БОЖИДАР КИРИЛОВ ИВАНОВ напълно отговаря на изискванията за присъждане на образователната и научна степен „доктор“.

Авторефератът на дисертацията отразява коректно и достатъчно пълно основните резултати и приноси на дисертационния труд.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Считам, че по актуалност, обем на изследванията и постигнатите резултати, както и въз основа на публикуваните статии, дисертационният труд напълно отговаря на Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИОНХ. Всичко това ми дава основание с увереност да предложа на НАУЧНОТО ЖУРИ да гласува за присъждане на образователната и научна степен „доктор” на БОЖИДАР КИРИЛОВ ИВАНОВ.

Рецензент:

доц. д-р Димитър Ал. Панайотов

София, 07 май 2015 г.