

## Рецензия

върху дисертацията на Искра Зарева Колева на тема „Квантово-химично моделиране на хетерогенни каталитични системи на основата на цериев диоксид”, представена за присъждане на научна и образователна степен”доктор” в областта на химическите науки, от проф. дхн Борис Симеонов Гълъбов

Дисертационният труд на Искра Колева третира актуална тема за хетерогенния катализ – теоретично моделиране на каталитични процеси, включващи окисление, при използване на отложени върху оксидни подложки ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) частици от благородни метали (Pt, Rh, Pd). Този тип системи намират широко приложение в практиката като компоненти на автомобилни катализатори, нискотемпературно окисление на CO или отстраняване на примеси на CO във водород, за получаване на водород от метан, конверсия на воден газ и в други области. Ето защо детайлното познаване на структурните особености, ефектите от формирането на наночастици, възможността за химически превръщания на катализаторите, както и на зависимостите между структура и механизъм на каталитично действие е от съществено значение за оптимизиране на процесите. Получената по този път информация се очаква да допринесе за създаване на по-ефективни каталитични системи за разнообразни приложения в технологиите. При подобни проучвания може доста пряко да се проследи връзката между теоретични проучвания и последващи технологични оптимизации.

Докторантката Искра Колева е възпитаник на НПМГ „Акад. Любомир Чакалов и на Софийския университет „Св. Климент Охридски”. Завършва бакалавърска степен по „Компютърна химия” през 2012 г. и магистърска скрепен по „Материалознание” през 2013 г. През същата година е зачислена като редовен докторант към Катедрата по Органична химия на Химическия факултет под ръководството на проф. Г. Вайсилов и доц. Х. Александров. Положила е успешно всички предвидени в програма изпити. Автор е на две статии върху проучванията в дисертацията в международни специализирани списания. Резултатите са представени на 5 научни форуми у нас и в чужбина.

Дисертацията е написана на 125 страници, цитирани са 121 литературни източника. Литературният обзор обхваща 46 страници и представя изчерпателно съвременното състояние на проучванията, свързани с темата на дисертацията. По отделно са разгледани каталитични системи включващи цериев оксид като носител на частици от благородни метали или на кълъстери от оксиди на преходни метали. Подробно са разгледани и литературните данни за системи от цериев оксид/платини. Този тип катализатори се отличава с много висока активност. Подробно са отразени и теоретични и експериментални проучвания върху каталитични системи ползващи за подложка гама-алуминиев оксид или комбинирана  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  подложка. Критичният обзор на литературните данни позволява да се формулират ясно целите на дисертационния труд.

Проведените теоретични изследвания са много добре обосновани от методична гледна точка. Избраното ниво на теоретични пресмятания, ползващи периодичен модел съчетан с PW91 функционал в рамките на DFT теорията, осигурява надеждност на получаваните резултати. Подходящи са избрани и размерите на ползваните модели за подложки и метални кълъстери, така че реалистично да отразяват структурата и свойствата на изследваните системи. Получените резултати са интерпретирани въз основа на теоретично предсказани данни за термодинамичната стабилност на системите, определяна чрез разликите в енергиите на началната и получаваната видоизменена структури.

Взаимодействието между метал, оксидна подложка и реактант също е оценено по този път. Показано е, че реактантът (например CO върху платинов кълъстер и  $\text{CeO}_2$  подложка) също може да допринесе за изменения в стабилността на каталитичната система. Едни от важните в практическо отношение резултати от проведените изследвания са намерените зависимости между концентрацията на реактанта въглероден оксид и стабилността на адсорбираните върху оксидната подложка платинов кълъстери. Интересни данни са получени също така за влиянието на размера на цериево-диоксидната подложка върху дисоциацията на платиновите кълъстери. Показано е, че наноразмерните структури улесняват получаването на метални  $\text{Pt}^{2+}(\text{CO})_2$  комплекси с единичен платинов йон, които са вероятните активни центрове при тези каталитични системи. Резултатите показват

също така, че каталитичната система се променя по време на процеса на окисление на въглеродния оксид.

Ценна информация е получена и от теоретичното моделиране на смесени структури от  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При тези системи цериево-диоксидните частици са отложени на повърхността ил пък са включени в обема на гама-алуминиев оксид. Тук е проучено влиянието на размера на наночастицата от цериев диоксид. Най-стабилни са комплексите, когато единична  $\text{CeO}_2$  частица се координира с повърхността на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$ . Изследвано е теоретично и отлагането на родиев атом или  $\text{RhO}$  върху системата  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Този трикомпонентен катализатор притежава висока каталитична активност.

Дисертацията е написана с отличен стил на изложение и илюстрирана с отлични фигури и таблици. Всичко това допринася за цялостно много добри впечатления от качествата на автора и неговата способност да анализира и обобщава получаваните данни от теоретичното моделиране. Дисертационният труд на И. Колева е несъмнен принос към химията на изследваните каталитични системи и изобщо към хетерогенния катализ. Проведените изследвания илюстрират убедително ролята на теоретичното моделиране за развитието на този важен дял от съвременната наука и технологии. Където е било възможно теоретичните резултати са съпоставяни с налични експериментални данни за изучаваните каталитични системи.

Имам и един въпрос към автора. До каква степен спонтанността на протичането на един процес върху повърхности може до си определя от това дали е екзотермичен или ендотермичен, без да се отчита ролята на съответните енергетични бариери?

Дисертационният труд на Искра Колева представя едно задълбочено изучаване на структурата и свойствата на важни хетерогенно-каталитични системи. Проучванията са изпълнени на необходимото за подобни системи ниво на теорията на плътностния функционал, което е основание за надеждност на получените резултати и направените изводи. Както бе отбелязано по дисертацията има две публикации досега, а вероятно върху представените материали ще бъдат публикувани и други статии. Всичко изложено по-горе ми дава основание да

предложа на почитаемото научно жури да присъди на Искра Зарева Колева научната и образователна степен „Доктор” в областта на химическите науки.

7.04.2017 г.

Рецензент:

/проф. Б. Гълъбов/