

РЕЦЕНЗИЯ

на

дисертационен труд за получаване на образователна и научна степен „доктор” на

ИСКРА ЗАРЕВА КОЛЕВА

Тема на дисертацията: „Квантово-химично моделиране на хетерогенни каталитични системи на основата на цериев диоксид“

Рецензент: доц. д-р Юрий Ангелов Кълвачев, Институт по минералогия и кристалография, Българска Академия на Науките

Искра Зарева Колева завършва бакалавърска степен по компютърна химия през 2012 в Софийски Университет „Свети Климент Охридски”, а през 2013 се дипломира като магистър по материалознание в същия Университет. През февруари 2014 г., след спечелен конкурс е зачислена като редовен докторант в катедра „Органична химия” към Факултета по химия и фармация, СУ с научен ръководители проф. дхн Георги Вайсилов, съгласно заповед на Ректора на СУ от 21.01.2014 г.

Представеният ми за рецензия дисертационен труд съдържа 125 страници, вкл. 3 страници приложения - фигури и таблици. Литературната справка обхваща 121 статии, монографии и справочници. Проведените изследвания са систематизирани в пет раздела, като е възприет класическия модел на изложение – увод и цели на дисертационния труд, литературен обзор, методика на проведените изчисления, резултати и обсъждане, изводи. Дисертационният труд е написан ясно, точно и много прецизно.

Литературната справка на дисертационния труд се състои от две части. В първата част са разгледани системи с отложени платинови кълстери върху цериев диоксид, като в началото на обзора е направен общ преглед върху най-често прилаганите експериментални методи за охарактеризиране на цериевия диоксид. След това са разгледани свойствата на най-стабилната и често използвана цериево-диоксидна повърхност (111), както и предимствата на цериево-диоксидните наночастици, а накрая са описани различни механизми за окисление на СО върху Pt/CeO₂ системи.

Втората част на обзора разглежда приложението и охарактеризирането на гама-алуминиевия оксид, както и на смесени оксидни системи, съдържащи цериев диоксид и гама-алуминиев оксид. Подробно е разгледана каталитичната система Rh/CeO₂/γ-Al₂O₃,

за която са проведени част от моделните изследвания в дисертационния труд. В края на втората част от литературния обзор са разгледани платинови клъстери отложени върху алуминиевия оксид и изследвания, свързани с процесите на окисление на въглероден оксид върху тях. Методиката на проведените изчисления е изложена компактно и стегнато, като са описани използваните изчислителните методи и моделната система. Дадени са и детайли за проведените квантово-химични изчисления.

Дисертационният труд обхваща и систематизира изследванията по влиянието на концентрацията на въглероден оксид върху стабилността на платинов клъстер върху три типа носители – CeO_2 (111) повърхност, цериево-диоксидна наночастица и нередуцируем оксид - гама алуминиев оксид. Друга каталитична система, която е изследвана е цериев диоксид и родий, нанесени върху гама-алуминиев оксид. Проведени са квантово-химични изчисления с цел изясняване на експериментални резултати, получени от Duarte и съавтори за тази каталитична система в реакцията на реформинг на метан с водна пара. Интересът към тази каталитична система е предизвикан от една страна от възможността за индустриално приложение, и от друга от факта, че тези катализатори съдържат, дори в окислителни условия експериментално измеримо количество Ce^{3+} катиони, които обикновено са характерни за редукционни условия.

Проведеното изследване е актуално в научно и научно-приложно отношение. Интересът към изследване на каталитични системи на основите на благородни метали като платина и родий е предизвикан от тяхното широко приложение в индустрията, не само като компоненти на автомобилни катализатори, но и в процеси като нискотемпературно окисление на въглероден оксид, конверсия на въглероден оксид с водна пара, селективно окисление на въглероден оксид с цел получаване на чист водород за горивни елементи.

Дисертантката познава много добре състоянието на проблема, което личи преди всичко от прегледно оформения и структуриран литературен обзор. Конкретно са дефинирани и очертани задачите и методите за реализиране на дисертационната разработка. Въз основа на данните, получени от проведените изчисления и следващ паралел с публикувани аналогични изследвания са направени съответните заключения.

Изчисленията, проведени в дисертацията са проведени като се използва обменно-корелационен функционал, а в системите съдържащи церий е прибавен и параметър за локално кулоново отблъскване. Надежността на този подход е проверена

чрез значителен брой предходни експериментални и теоретични изследвания за различни системи, съдържащи цериев диоксид.

Основните резултати и изводи към дисертацията могат да се обобщят по следния начин:

Относно разлагането на нанесен платинов клъстер върху носители резултатите потвърждават ключовата роля на типа и морфологията на носителя върху влиянието на въглеродния оксид върху стабилността на нанесени платинови клъстери по отношение на тяхното разпадане. Изследванията помагат за изясняването на типа на активните центрове в каталитичните реакции, които зависят от вида на носителя и за изясняване на динамичните промени в морфологията и окислителното състояние на платиновите центрове при промяна на условията, в които се намира системата. Типът на платиновите частици по време на каталитичния процес може да бъде различен от този преди и след протичане на реакцията на окисление на CO.

Относно цериево-диоксидните частици нанесени върху гама-алуминиев оксид резултатите показват, че включването на цериеви йони в подповърхностна кухина е изгоден процес по отношение на отложена CeO₂ частица и наночастица върху γ -Al₂O₃(100) повърхност. Включените Ce⁴⁺ катиони в решетката на алуминиевия оксид са стабилни и процесът на редуцирането им до Ce³⁺ е по-ендотермичен, отколкото редукцията на цериевите катиони, отложени върху повърхността на носителя. Квантово-химичните изчисления обясняват експерименталното наблюдение на наличие на Ce³⁺ катиони и в окислителни условия чрез ниските енергии за формиране на кислородни ваканции за системата с отложена цериево-диоксидна наночастица върху γ -Al₂O₃(100) повърхност. Резултати обясняват защо част от Ce³⁺ катионите присъстват в отложената наночастица дори след окисление при стайна температура.

Във всички моделирани структури с отложен родиев атом или RhO частица върху системата CeO₂/ γ -Al₂O₃ се наблюдава спонтанен електронен трансфер от родия към цериев йон, което води до редуциране на Ce⁴⁺ до Ce³⁺ и окислението на родиевия център до Rh⁺. Само в присъствие на отложен родий, включените в структурата на алуминиевия оксид цериеви катиони се редуцират до Ce³⁺.

Представените в дисертацията теоретични модели показват, че смесените системи CeO₂/Al₂O₃ и Rh/CeO₂/Al₂O₃ имат голям потенциал за каталитични приложения. При наличие на една цериево-диоксидна частица, структурата е най-стабилна, когато частицата се намира в подповърхностна кухина на γ -Al₂O₃(100) повърхност. Това означава, че цериевите катиони са близо до повърхността и могат да повлияят на процесите, които протичат върху нея.

Авторефератът отразява основните положения на дисертацията.

Към изложението на дисертационния труд имам някои технически забележки:

- (i) В списъка със съкращения, които са използвани в дисертационния труд, представен на стр. 116 не откривам някои от използваните съкращения в дисертацията, което затруднява читателя;
- (ii) Понятието „риформинг” се използва на няколко пъти в дисертацията, което показва, че не е правописна грешка, а неправилно изписване. Правилният термин е „реформинг”.

Посочените забележки са технически и не намаляват приносите на дисертацията.

Изследванията по темата на дисертацията са публикувани в две публикации в реномирани научни списания – *Catalysis Science and Technology* и *Physical Chemistry Chemical Physics*, съответно 2015 и 2017 г. и с импакт-фактори – 5.287 и 4.449. Материалите по дисертацията са представени и на 5 национални и международни научни прояви, като на 4 от тях дисертантката е изнесла устни доклади. На стр. 124 е представен списък на научните форуми, в които тя е взела участие. Тъй като съм участвал на някои от посочените форуми, съм имал удоволствието да присъствам на нейни презентации, които оставят отлично впечатление и предизвикват научен интерес. Познавам г-жа Колева от започването на нейната работа по докторантурата, когато се включи като докторантка в проект по Оперативна програма „Развитие на човешките ресурси”, в който аз бях координатор. Това ми позволяваше да наблюдавам нейното развитие и израстване в областта на теоретичната химия и хетерогенния катализ.

Заклучение

Дисертацията, представена от кандидатката Искра Зарева Колева покрива и надхвърля по обем и резултати изискванията на Закона за развитие на академичния състав и правилниците за неговото приложение, за присъждане на образователната и научна степен “доктор”. Публикувани са две работи в международни списания с импакт-фактор. Получените резултати са докладвани на пет форума, три от тях с международно участие. Забелязан е цитат на една от работи в световната научна литература и съм убеден, че тепърва нейни работи ще бъдат интерес и отзвук в литературата. В този смисъл, изследванията на дисертантката са получили и положителната оценка на съответните специализирани рецензенти.

Въз основа на всичко гореказано с убеденост ще гласувам за присъждане на образователната и научна степен “доктор” на кандидатката Искра Зарева Колева.

София, 07.04.2017 г.

Рецензент: /Ю. Кълвачев/