

## РЕЦЕНЗИЯ

От проф. д-р Антон Найденов

относно дисертационен труд на тема:

**„Разработване на нови металооксидни катализатори с приложение в  
алтернативните енергийни източници и екологията“**

за присъждане на образователна и научна степен „доктор”

Докторант: **Александра Атанасова Милева**

Научен ръководител: проф. дн Таня Цончева, Институт по органична химия с Център  
по фитохимия, БАН

Научен консултант: доц. д р Даниела Панева, Институт по Катализ, БАН

Александра Атанасова Милева е завършила Химикотехнологичен и металургичен университет, Факултет по химични технологии през 2015 година, а през 2016 година е зачислена като редовен докторант към Института по органична химия с център по фитохимия, БАН. Дисертационният труд е написан на 288 страници, като са цитирани 742 литературни източника.

Темата на дисертацията е изключително актуална с оглед повишеното потребление на горива за индустрията, транспорта и бита, а също така и очертаващото се изчерпване на конвенционалните традиционните енергийни източници и повишаващите се изисквания за опазване на околната среда. Нараства интересът към водорода, тъй като се счита за чист носител на енергия, но широкото му използване е ограничено от необходимите мерки за безопасност при съхранението му. Като алтернатива се утвърждава използването на метанол като едно от най-предпочитаните съединения за получаване на водород, в т.ч. и от възобновяеми източници. Разлагането на метанол е ефикасен метод, поради липсата на необходимост от допълнителни реагенти и предоставя допълнителна възможност за получаване на енергия чрез изгаряне на страничния продукт въглероден оксид. За практическо приложение на този процес се налага разработването на ефективни и евтини катализатори, които да

осигуряват висока каталитична активност, стабилност и селективност в разлагането на метанола до водород и, по възможност, да работят при сравнително ниски температури.

В рамките на литературния обзор на световната литература са проучени постиженията по отношение възможностите за употреба на водорода като чист и ефективен носител на енергия. Разгледани са вариантите за използване на активен въглен на основата на отпадни суровини с цел приложение като носител на катализатори. Същевременно са изследвани структурата и приложението като катализатори на многокомпонентни металооксидни системи, като: композити на основата на  $\text{TiO}_2$  с  $\text{CeO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ , трикомпонентни  $\text{CuO}-\text{CeO}_2-\text{TiO}_2$  и  $\text{CuO}-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2$  композити, а също така и ферити, нанесени върху активен въглен и мезопорести силикати.

Показано е, че свойствата на  $\text{Ce}-\text{Ti}$  бинарни оксиди могат да се регулират чрез вариране на съотношението  $\text{Ce}/\text{Ti}$  и температурата на хидротермалната обработка, като по-ниското относително съотношение  $\text{Ce}/\text{Ti}$  благоприятства стабилизирането на високо дисперсни  $\text{CeO}_2$  частици върху кислородните ваканции в  $\text{TiO}_2$ . По този начин се осигурява висока специфична повърхност и обем на порите и мобилност на кислорода. Регистрирано е повишаване на каталитичната активност и селективност при реакцията на разлагане на метанол до синтез газ. При относително високо съотношение  $\text{Ce}/\text{Ti}$  в бикомпонентните материали се улеснява получаването на по-големи  $\text{CeO}_2$  кристалити, дотирани с  $\text{Ti}^{4+}$ , което от своя страна води до влошаване на текстурните параметри и се намалява броят на редокс двойките  $\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Ce}^{3+}-\text{Ce}^{4+}$ . Измерено е понижаване на каталитичната активност с едновременно повишаване на селективността до метан. При по-висока температура на хидротермалния синтез се получават по-големи частици от индивидуалните оксиди, водещо до отслабване на близкия им контакт.

При бикомпонентните материали, получени чрез утаяване с урея са регистрирани по-висока дисперсност и подобрени текстурни характеристики в сравнение с монокомпонентните оксиди, като е показано наличието на близък контакт между различните металооксидни частици в бикомпонентните материали. Като следствие е наблюдавано подобряване на тяхната дисперсност и редуцируемост.

Поведението на бикомпонентни оксиди при каталитично разпадане на метанол се характеризира с някои особености, в сравнение с монокомпонентните оксиди, което е свързано с подобрените текстурни характеристики на смесените оксиди и взаимодействието между индивидуалните оксиди, контролирано чрез отношението  $\text{Ce}/\text{Ti}$ . Направен е изводът, че хомогенното утаяване с урея и хидротермалният метод в

присъствие на темплейт са подходящи техники за синтез на наноразмерни церий-титанови материали с висока специфична повърхност и обем на порите. В резултат на здравата връзка между  $\text{CeO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ , както и повишената дисперсност на  $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$ , смесени оксиди се подобрява тяхната редокс активност. От друга страна, за разлика от хомогенното утаяване с урея, при хидротермалния метод се образуват материали с висока хомогенност, подобрена дисперсност и развита мезопористост, а тяхната висока степен на дефектност променя киселинно-базичните им свойства, което предизвиква по-ниска каталитична активност и селективност в реакцията на разлагане на метанол.

Установено е, че мезопористи мед-церий-титаново оксидни композити притежават висока каталитична активност в реакцията на пълно каталитично окисление на етилацетат и висока активност при разлагане на метанол до ситез газ и то при сравнително ниски температури. Предположено е, че каталитичните свойства на тези материали се определят от активността на  $\text{CuO}$  кристали и улеснен електронен преход в „спрегнати“  $\text{Ti-Ce-Cu}$  редокс центрове в интерфейсия слой, като механизмът на нарастването на  $\text{CuO}$  кристали се контролира от използвания метод на получаване. В резултат на вмъкването на изолирани медни йони в решетката на носителя при прилагане на метода на импрегниране е регистрирано образуване на сравнително малък брой достъпни, лесно редуцируеми и високо активни каталитични центрове, като е предположено, че поведението на тези композити се определя главно от активността на "спрегнати"  $\text{Ti-Ce-Cu}$  редокс центрове в интерфейсия слой. Заключение е, че каталитичната активност в тройните композити се контролира по сложен механизъм от съотношението  $\text{Ce} / \text{Ti}$  на носителя чрез генериране на повърхностна функционалност и кислородни ваканции, структурни и текстурни промени на носителя и промени в електроотрицателността на йоните в близост до медта.

При изследвания върху приложението на хидротермалният метод с помощта на темплейт и хомогенно утаяване с урея е показано, че е възможно получаването на наноструктурирани мезопорести  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  бикомпонентни материали с различно  $\text{Zr/Ti}$  съотношение. Установено е, че инкорпорирането на  $\text{Zr}^{4+}$  в  $\text{TiO}_2$  решетка улеснява кристализацията на големи частици анатаз в образците с малко съотношение  $\text{Zr/Ti}$ , стабилизиране на финодисперсна тетрагонална  $\text{ZrO}_2$  фаза в образците с високо съдържание на цирконий и доминиране на аморфен  $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  твърд разтвор в материалите с еквимоларно съотношение. От друга страна е показано, че хидротермалният метод не изключва твърдофазно взаимодействие между

индивидуалните  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  оксиди, водещо до получаване на материали с по-висока кристалност и добре дефинирана мезопореста текстура, отново контролирани чрез  $\text{Zr/Ti}$  отношение и температурата на хидротермалния синтез.

За първи път е демонстрирано, че повишаването на каталитичната активност на бикомпонентните материали е изключително свързано с подобряване на текстурните характеристики в тях. Показано е, че всички изследвани тройни композити притежават висока специфична повърхност и обем на порите, както и висока редукиционна способност, поради улеснен електронен трансфер в  $\text{Cu-Zr-Ti}$  „интерфейсен слой“. Ролята на този „интерейсен слой“ в катализа се контролира от състава на пробите и от използвания метод за модифициране. Тройните композити, получени чрез омокряне демонстрират изключително висока каталитична активност, която се свързва както с подобрените текстурни характеристики, така и със специфичното взаимодействие на меднооксидните частици с носителя.

По-високата дисперсност на модификациите, получени чрез техника „хемосорбция-хидролиза“ промотира каталитичната активност при по-ниска температура, но бързите редукиционни промени с меднооксидните частици под влияние на реакционната среда водят до бързи промени в каталитичното поведение на композитите. Показано е, че активни въглени, получени от български костилки от праскови, могат да бъдат подходящ носител за получаване на ефективни катализатори за разлагане на метанол с потенциално използване в производството на водород, като състоянието на нанесените върху носител металооксидни частици може лесно да се регулира чрез процедурата на получаване на активния въглен и следсинтезното третиране, но този ефект силно зависи от природата на нанесените метални оксиди. За сравнение, при железните модификации повишаването на относителната част на мезопорите при по-висока температура на активиране промотира образуването на по-финодисперсни магнетитни частици.

Дисперсността и достъпността на цинкооксидните частици в цинковите модификации се улеснява чрез образуването на допълнително количество повърхностни киселинни групи по време на предварителната обработка на въглеродните материали с азотна киселина. В случая на бинарни модификации, поради ограниченото отлагане на металооксидните частици в микропорите на носителя, комбинацията от по-ниска температура на активиране на въглеродния носител и предварителна обработка с азотна киселина, спомага за образуването на високо активни феритни наночастици. Активните въглени с по-висока мезопористост и повърхностна

функционалност, получени от полиолефинов восък, благоприятстват агрегирането на металооксидните частици, което води до понижаване на тяхната дисперсност и степента на заместване на цинк във феритната фаза, предизвиквайки по-ниска каталитична активност. Активен въглен получен от селскостопански остатъци (костилки от праскови) може да бъде подходяща матрица за стабилизирането на финодисперси феритни наночастици. Тяхното формиране силно зависи от текстурните характеристики и редуционните свойства на въглеродния носител. Като носител за стабилизиране на наноразмерни моно- и бикомпонентни желязо и цинк оксидни частици могат да се използват и активни въглени от полиолефинов восък. Те от своя страна се характеризират с по-висока мезопористост и повърхностна функционалност в сравнение с тези, получени от костилки от праскови.

За първи път са получени висококачествени активни въглени на основата на отработени моторни масла и е изследван техният потенциал като носители на катализатори за разлагане на метанол. В сравнение с активните въглени, получени от костилки от праскови, активните въглени на основата на моторни масла се характеризират с по-висока мезопористост, която осигурява по-висока достъпност на реактантите до нанесените върху тях металооксидни частици и в резултат на това, подобрена каталитична активност.

Изследванията демонстрират възможностите за оползотворяване на отпадни материали (костилки от праскови, полиолефинов восък и отработени моторни масла) за получаване на активни въглени и тяхното потенциално приложение като носители на ефективни катализатори за разлагане на метанол. Установено е, че състоянието на нанесените металооксидни частици може лесно да се регулира чрез промени в прекурсора и процедурата на получаване на активния въглен, което разкрива големи възможности за синтез на катализатори с регулируеми свойства с подчертан икономически и екологичен ефект.

## **Заклучение**

Представеният от докторант Александра Атанасова Милева дисертационен труд на тема „Разработване на нови металооксидни катализатори с приложение в алтернативните енергийни източници и екологията“ напълно отговаря на изискванията за присъждане на образователна и научна степен „доктор“. Дисертационният труд

съдържа научни резултати, които представляват оригинален принос в науката. Докторант Александра Атанасова Милева притежава задълбочени теоретични и практически знания и умения в направление Химически науки. Поради това убедено давам своята **положителна оценка** за проведеното изследване, представено в рецензираните по-горе дисертационен труд и автореферат, и предлагам на почитаемото научно жури да присъди на Александра Атанасова Милева образователната и научна степен ‘доктор’

София, 29.12.2020 год.

Подпис:

Проф. д-р Антон Найденов/