

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д-н Красимир Иванов Иванов - катедра „Обща химия” на Аграрен университет – Пловдив, на дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен „доктор”

Област на висше образование: 4. Природни науки, математика и информатика
Професионално направление: 4.2. Химически науки,
Научна специалност: Химична кинетика и катализ 01.05.16.

Автор: Ива Александрова Славова

Тема: Окислителна деструкция на органични багрила във водни разтвори, катализирана от оксидни системи на кобалта – масивни и нанесени върху различни подложки

Научен ръководител: доц. д-р Мария Стоянова, катедра „Физикохимия“, Пловдивски университет „Паисий Хилендарски“.

Научен консултант: доц. д-р Стоянка Христоскова, катедра „Физикохимия“, Пловдивски университет „Паисий Хилендарски“

Със заповед № Р-133-321 от 23.01.2017 г. на Ректора на Пловдивски университет „Паисий Хилендарски“ (ПУ) проф. д-р Запрян Козлуджов съм определен за член на научното жури за осигуряване на процедура за защита на дисертационен труд на тема *„Окислителна деструкция на органични багрила във водни разтвори, катализирана от оксидни системи на кобалта – масивни и нанесени върху различни подложки”* за придобиване на образователната и научна степен „доктор” в област на висше образование: 4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление: 4.2. Химически науки, научна специалност: Химична кинетика и катализ. Авторът на дисертационния труд Ива Александрова Славова е докторантка редовна форма на обучение към катедра „Физикохимия“ на ПУ с научен ръководител доц. д-р Мария Стоянова и консултант доц. д-р Стоянка Христоскова от същия университет.

1. Общо представяне на получените материали

Представеният от докторантката комплект материали е в съответствие с чл. 44 (4) от Правилника за развитие на академичния състав на ПУ. Написан е на 134 страници, включително 53 фигури и 18 таблици. Авторефератът е написан на 38 страници и коректно отразява извършената работа и получените резултати.

2. Кратки биографични данни на кандидата

Веднага след получаване на магистърска степен по специалността “Съвременни спектрални и хроматографски методи за анализ” в ПУ Ива Славова печели конкурс за редовен докторант към катедра „Физикохимия“ на същия университет със срок за защита 01.04.2014 г. Два месеца преди изтичане на този срок докторант Славова започва работа като химик във Фармацевтичен факултет на Медицински университет – Пловдив, катедра „Химични науки“, а със заповед на ректора на ПУ от 14.04.2014 г. срокът на докторантурата е удължен със шест месеца. След изтичане на този срок с решение на ФС

на ХФ и нова заповед на ректора на ПУ докторант Славова е отчислена с право на защита, считано от 01.10.2014 г.

Нямам лични впечатления от работата на докторантката и оценката ми се базира единствено върху резултатите от предложения дисертационен труд.

3. Оценка на дисертационния труд

- **Темата** на предложения от докторантката дисертационен труд е продължение на традиционните за катедра „Физикохимия“ на ПУ изследвания върху оксидни каталитични системи с приложение в екологията и опазването на околната среда. Формулираните пет изследователски задачи са логично следствие от направения литературен обзор и са подчинени на крайната цел да се *синтезират високоактивни катализатори на основата на оксидни системи на кобалта за ефективно активиране на пероксимonosulfат и оценка на възможностите за използването им при обезвреждане на отпадни води, съдържащи органични багрила*. Актуалността на такива изследвания е безспорна и те са определени като приоритетно направление в Иновационната стратегия за интелигентна специализация на Република България 2014-2020, тематична област „Индустрия за здравословен живот и био-технологии“, приоритетно направление „Зелена икономика“.

- **Литературният обзор** условно може да бъде разделен на две части и включва 231 литературни източници, обхващащи периода от 1956 до 2016 г., като преобладаващата част са публикувани през последните 10 години. В първата част на обзора е направен качествен и количествен анализ на замърсяванията от текстилната промишленост, като е акцентирано върху вида на използваните багрила и конвенционалните методи за пречистване на отпадните води, съдържащи органични багрила. Втората част на обзора е посветена на така наречените „Съвременни окислителни процеси“, които се основават на „in situ“ образуване на силни окислителни и в частност на хидроксидни радикали. Детайлно е описан Фентон-процесът, наложил се като съвременен окислителен метод за деструкция на органични замърсители, включително багрила. Основен недостатък на този метод е вторичното замърсяване на разтворите с Fe йони. Направен е изводът, че използването на пероксимonosulfат (PMS) като източник на сулфатни радикали с висока окислителна способност е подходяща алтернатива за отстраняване на този недостатък. Отворен е обаче проблемът с намиране на подходящ катализатор за активиране на PMS и получаването на реактивоспособни радикалови частици. Обоснован е изводът, че чист или модифициран с желязо Co_3O_4 , нанесен на подходящ носител, има потенциал да отговори на това изискване.

- **В експерименталната част** на дисертацията достатъчно ясно и без излишни детайли са описани използваните материали, методите за синтез и охарактеризиране на катализаторите и изследване на каталитичната им активност. Масивните образци от Co_3O_4 , Co_2FeO_4 и $CoFeO_4$ са синтезирани по описани в литературата методи, а при получаването на нанесените катализатори като носители са използвани 8 конвенционални носители (MgO, $\gamma-Al_2O_3$, гранулиран активен въглен (AC), бентонит, зеолит, композитни C-SiO₂ съдържащи материали). При охарактеризирането на катализаторите са използвани почти всички достъпни методи за получаване на максимално точна информация за изследваните обекти (Атомно абсорбционен спектрален анализ (AAS), Рентгенофазов

анализ (РФА), Трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ), Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (ХРС) и Мьосбауероов спектрален анализ).

• **Получените резултати** дават отговор на всички въпроси, поставени в литературния обзор, направените изводи и формулираните цели и задачи. Най-общо те могат да бъдат групирани в 3 групи:

1. *Синтез и физикохимично охарактеризиране на моно- и бикомпонентни (Co-Fe) оксиди на кобалта;*
2. *Изследване на каталитичните свойства на получените образци за хетерогенно разлагане на пероксимonosулфата (PMS) до активни радикали и идентифициране природата на доминиращите радикалови частици;*
3. *Оптимизиране на условията и оценка на възможностите на синтезираните оксидни системи при окислителното разграждане на моделни багрила.*

Общият брой на синтезираните катализатори е 14, като 3 от тях са масивни и 12 - нанесени на различни носители. ААС резултатите показват добро съответствие между теоретично заложеното и експериментално определеното съдържание на съответните метали в получените образци. При масивните катализатори рентгеноструктурните анализи доказват формирането на наноразмерни (11.3 - 43.2 nm) активни фази с различен състав (Co_3O_4 , CoFe_2O_4 и Co_2FeO_4). Тези резултати са потвърдени по безспорен начин и чрез ТЕМ и Мьосбаурова спектроскопия. ТЕМ анализите потвърждават и наноразмерния характер на нанесените върху MgO активни фази. Получените резултати от физикохимичното охарактеризиране са използвани убедително при интерпретирането на получените каталитични резултати.

Обект на окислителна деструкция са водни разтвори на две от най-често използваните в текстилната индустрия багрила - кисело оранжево 7 и родамин В. Като окислител е използвана тройната сол $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ (OXONE, Aldrich), която е източник на силния окислител пероксимonosулфат (HSO_5^-). Окислителното разграждане на багрилата е провеждано при стайна температура, а концентрацията на им в хода на окислителния процес е следена чрез UV - Vis спектрален анализ. Получените резултати показват, че:

- Нанесените върху носител оксидни фази превъзхождат по активност съответните им масивни аналози и механични смеси, като и съдържащите Co (II) и Fe (III) хомогенни катализатори и при двете моделни багрила. Най-добри каталитични отнасяния и устойчиво висока активност при многократно участие в каталитичните реакции показват образците с носител MgO. Този факт е обяснен с базичния характер на повърхността на магнезиевия оксид, благоприятстващ образуването на функционалните Co(II)-OH^+ комплекси и на наблюдавания синергичен ефект.
- Модифицирането на Co_3O_4 с желязо води до по-ниска скорост на каталитичния процес с участие на бинарните Co-Fe оксиди (масивни и нанесени), което най-вероятно се дължи на по-ниския PMS-активационен потенциал на Fe(III) йоните и електроноакцепторните им свойства, обуславящи неефективното активиране на окислителя до слабо реакционноспособните пероксимonosулфатни радикали.
- Нанасянето на 5 wt. % Co под формата на Co_3O_4 върху активен въглен води до силно повишаване на PMS-активационната му способност и съкращаване на времето за

пълна деструкция на хромофорната азовръзка в молекулата на АО7 близо три пъти в сравнение с нанесения аналог (73.4 wt. % Co). Подобен е резултатът и при модифицирането с Co_3O_4 на хибридните материали C/SiO_2 . Този ефект е още по-силно изразен при добавянето и на 5.0 wt. % MgO , особено при образца $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{аморфен SiO}_2$.

- Кинетичните изследвания на каталитичното разграждане на АО7 с участие на нанесени върху MgO кобалт и кобалт-желязо оксидни системи налагат извода, че окислителното разграждане на багрилата върху изследваните катализатори се подчинява на кинетичните закономерности на реакции от първи порядък, като скорост определящ етап е образуването на силно реакционноспособните сулфатни радикали. Предложеният реакционен път на разлагане на АО7 с PMS, изключващ образуването на ароматни амини като междинни продукти изглежда убедителен, но според мен за категорични изводи са необходими допълнителни изследвания.

Оптимизирането на процеса на окисление включва проучване на влиянието на основни параметри (количество на катализатора, концентрация на окислителя, рН на средата) върху ефективността на процеса на каталитично разграждане на моделните багрила. Получените резултати позволяват да се направи основният извод, че синтезираните образци с носител MgO могат да бъдат оценени като перспективни хетерогенни катализатори за окислителна деградация на органични замърсители с пероксимonosulfат.

Според мен най-важният принос на дисертационния труд е системното изследване на масивни и нанесени на MgO кобалтови и желязо-кобалтови наноразмерни шпинелни оксиди. Оригиналният характер на получените резултати при изследването на нанесени образци и коректната им интерпретация са потвърдени чрез публикуването им в едно от най-реномираните списания в областта на приложния катализ - Applied Catalysis A: General и чрез широкия отзвук в научната литература.

4. Оценка на личния принос на кандидата

Публикационната активност на докторантката включва 4 публикации в пълен текст, две от които в списания с импакт фактор. В три от публикациите тя е първи автор и в една – втори. Специално внимание ще обърна на статията *Catalytic performance of supported nanosized cobalt and iron-cobaltmixed oxides on MgO in oxidative degradation of Acid Orange 7 azodye with peroxymonosulfate*, публикувана през 2014 г. в Applied Catalysis A: General (импакт фактор 3.942), намерила широк отзвук в научната литература (29 цитирания по данни на Scopus). Първите 2 цитата са забелязани още същата година, като броят им нараства бързо и достига 12 през 2015 и 27 през 2016 г. Позволих си да направя кратка справка която показва, че основната част от отзивите са в реномирани научни списания с висок импакт фактор, между които Applied Catalysis B: Environmental (IF 8.328), Journal of Hazardous Materials (IF 5.641) и др., като често са придружени с коментар. Оценявам този факт като съществен принос към ХФ на ПУ предвид последните нормативни документи за оценка на научноизследователската работа (Наредба № 3/ 16.09.2016 г и Правилник за наблюдение и оценка на научноизследователската дейност/18.09.2015 г.).

Докторант Славова е участвала в 6 научни форума (5 конференции и 1 конгрес), на които е представила 2 устни и 4 постерни доклади. Всичко това ми дава основание да приема, че приносът и в разработването на дисертацията, описването и интерпретацията на резултатите, както и оформянето им като научни публикации, е съществен.

5. Критични бележки и препоръки

- Представените в края на дисертацията изводи са твърде много и са по-скоро резултати и изводи. Формулирането на кратки и ясни изводи според мен би открито по-добре безспорните научни приноси на изследването.
- Окисление на органичните багрила до краен продукт CO₂ е възможно, но при условията на провеждане на експериментите ми се струва малко вероятно. Препоръчвам на докторантката при следващите изследвания да насочи вниманието си към изясняване на този въпрос.
- Термичната обработка е важен етап при синтеза на хетерогенни катализатори. Включването на термичен анализ (TG, DTG, DTA) при охарактеризирането им би позволило оптимизирането на този параметър.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представеният ми за рецензия дисертационен труд отговаря на всички изисквания на Закона за развитие на академичния състав в Република България, Правилника за прилагане на ЗРАСРБ и Правилника на ПУ. Убеден съм, че разработването му е помогнало за изграждането на докторант Славова като самостоятелен научен работник, способен да получава, анализира и представя оригинални научни резултати. Това ми дава основание да дам положителна оценка на проведеното изследване и убедено да предложа на почитаемото научно жури да присъди образователната и научна степен „доктор” на Ива Александрова Славова в *област на висше образование: 4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление: 4.2. Химически науки, научна специалност: Химична кинетика и катализ.*

14.03.2017 г.

Изготвил рецензията:

(Проф. д-н Красимир Иванов)