

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д-н Красимир Иванов Иванов - катедра „Обща химия” на Аграрен университет – Пловдив (сега пенсионер), 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: Ас. Ванина Василева Колчева

Тема: Синтез и каталитична активност на индивидуални и композитни оксиди на Co, Vi и Mg за окислително разграждане на багрила във водни разтвори.

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

Със заповед № Р-133-1329 от 13.03.2020 г. на Ректора на Пловдивски университет „Паисий Хилендарски“ (ПУ) проф. д-р Румен Младенов съм определен за член на научното жури за осигуряване на процедура за защита на дисертационен труд на тема „Синтез и каталитична активност на индивидуални и композитни оксиди на Co, Vi и Mg за окислително разграждане на багрила във водни разтвори” 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 Ванина Василева Колчева е докторантка редовна форма на обучение към катедра „Физикохимия“ на ПУ с научен ръководител доц. д-р Мария Стоянова.

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 148 страници, включително 53 фигури, 16 таблици и 4 схеми. Авторефератът е написан на 38 страници и коректно отразява извършената работа и получените резултати.

Кандидатите за придобиване на ОНС „доктор“ трябва да отговорят на минималните национални изисквания, регламентирани в ППЗРАСРБ и коригирани с ПМС № 26 от 13.02.2019 г. ПУ не е регламентирал допълнителни изисквания за придобиване на ОНС „доктор“. От представения от ас. Колчева списък с публикации се вижда, че тя превишава минималните изисквания за получаване на претендираната ОНС.

2. Кратки биографични данни на кандидата

След получаване на магистърска степен по специалността „Спектрохимичен анализ ” и Професионална квалификация по високоефективна течна хроматография в ПУ през март, 2013 г. Ванина Колчева печели конкурс за редовен докторант, а през 2014 и за асистент към катедра „Физикохимия“ на същия университет. След прекъсване по майчинство от декември, 2018 г. е отчислена с право на защита.

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 получат катализатори на основата на Co_3O_4 , модифициран с оксиди на Bi и Mg и диспергиран в матрицата на $g\text{-C}_3\text{N}_4$ с подобрена PMS-активационна способност за ефективно разграждане на органични багрила във водни разтвори.* Актуалността на такива изследвания е безспорна и те са определени като приоритетно направление в редица национални документи и документи на ЕК. От началото на 2020 г. в България беше наложен нов прочит на тези документи и проблемите с опазването на околната среда и решаването им са водещи новини в информационния поток.

- **Литературният обзор** условно може да бъде разделен на две части и включва 307 литературни източници, обхващащи периода от 1972 до 2019 г., с акцент върху последните 5-6 години. В първата част е направен 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. Анализирани са основните недостатъци на този метод и е направен изводът, че използването на пероксимonosulfат (PMS) като източник на сулфатни радикали с висока окислителна способност е подходяща алтернатива за отстраняване на тези недостатъци.

Направен е задълбочен преглед на каталитичните процеси на активиране на PMS и получаването на реактивоспособни радикалови частици и направено заключението, че хетерогенната окислителна система $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ е добра основа за разработване на подобрена каталитична система с висока активност и потенциал за практическо приложение. Обоснован е изводът, че перспективен подход за решаването на проблема с ниската активност на чистия Co_3O_4 е модифицирането му с базични оксиди. Очакването е да се формират повърхностни Co(II) ОН-комплекси, играещи ключова роля в активирането на PMS.

Специално внимание е отделено на въглеродните материали (активен въглен, графит, графен, въглеродни нанотръби, графенов оксид и др.) като природосъобразни, щадящи околната среда инертни материали, осигуряващи висока специфична повърхност за адсорбция на органичните замърсители. Акцентът върху графитеният въглероден нитрид ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) е свързан с неговите фотокаталитични, електрокаталитични и хетерогенно-каталитични свойства. Анализът на най-новите литературни източници е довел до иновативната идея за подобряване на фотокаталитичната активност чрез промотирането му с метални оксиди.

В експерименталната част на дисертацията кратко и ясно са описани използваните материали, методите за синтез и охарактеризиране на катализаторите и изследване на каталитичната им активност. Масивните образци от $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MgO}$ с различно молно отношение са синтезирани по класическите методи на утаяване (за индивидуалните оксиди) и съутаяване (за композитните материали) с последваща термична обработка. Чистият и протонираният $g\text{-C}_3\text{N}_4$ са синтезирани чрез термична поликондензация на предварително разтворен в метанол меламина по описани в литературата методи. Модифицираните образци $\text{Co-g-C}_3\text{N}_4$, $\text{Co-Mg-g-C}_3\text{N}_4$ и $\text{Co-Bi-g-C}_3\text{N}_4$ са синтезирани чрез термична поликондензация на чист и HNO_3 -протониран меламина в присъствие на соли на съответните метали.

При охарактеризирането на катализаторите са използвани съвременни методи за получаване на максимално точна информация за изследваните обекти (Атомно абсорбиционен спектрален анализ (AAS), Рентгенофазов анализ (РФА), Трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ), Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) и Инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация (FT-IR), а специфичната повърхност на образците на основата на $g\text{-C}_3\text{N}_4$ е определена по метода на BET).

• **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 индивидуални и композитни оксиди на Co, Bi и Mg и на техни аналози, интегрирани в слоевата структура на $g\text{-C}_3\text{N}_4$;*
2. *Изследване на каталитичните свойства на получените образци за хетерогенно разлагане на пероксимоносулфата до активни радикали, идентифицирането им и предлагане на вероятен механизъм за разграждането на органични багрила;*
3. *Изясняване ролята на модифициращите оксиди и $g\text{-C}_3\text{N}_4$, оптимизиране на условията за провеждане на окислителния процес и оценка на възможностите за многократно използване на катализаторите.*

Общият брой на синтезираните катализатори е 13, като 7 от тях са масивни и 6 – модифицирани образци от системите $\text{Me-g-C}_3\text{N}_4$ и $\text{Me}_1\text{-Me}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4$. AAS 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 самостоятелни фази от MgO , $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и Co_3O_4 , включително и при композитните материали. ТЕМ анализите потвърждават и наноразмерния характер на активните фази. Получените резултати от физикохимичното охарактеризиране са използвани убедително при интерпретирането на получените каталитични резултати.

Обект на окислителна деструкция са водни разтвори на едни от най-често използваните в текстилната индустрия органични багрила: кисело оранжево 7 ($\text{AO7-C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$), метиленово синьо (MB– $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$), родамин В ($\text{RhB-C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$) и кисело червено 1 (AR 1- $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$). Като окислител е използвана тройната сол $2\text{KHSO}_5\cdot\text{KHSO}_4\cdot\text{K}_2\text{SO}_4$ (OXONE), активният компонент на която е силният окислител

калиев пероксимоносулфат (KHSO_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. В част от експериментите пробите са анализирани с високоефективна течна хроматография (HPLC) за определяне на степента на минерализация и идентифициране на получените интермедиати. Получените резултати показват, че:

- Синтезираните нови Co-съдържащи каталитични материали са с подобро PMS-активационно действие, обуславящо ефективното каталитично разграждане на органичните багрила кисело оранжево 7 и метиленово синьо. Потвърдено е очакването, че модифицирането на Co_3O_4 с базичните оксиди V_2O_3 и MgO води до увеличение на каталитичната активност в резултат на формирането на наноразмерна шпинелна кобалтоксидна фаза и повишено съдържание на повърхностни хидроксидни групи. Установено е синергично взаимодействие между оксидните компоненти на Co-Vi и Co-Mg композитни катализатори. Най-добри каталитични отнасяния показват композитните образци с 50 wt.% допант V_2O_3 (MgO), при които е доказана пълна деструкция на молекулата на AO7 без образуване на токсични ароматни амини като междинни продукти и възможност за многократното им включване в окислителния процес.
- Установено е, че въвеждането на малки количества Co_3O_4 в структурата на g- C_3N_4 чрез едноетапна ко-пиролиза на меламина и кобалтов нитрат води до проява на висока каталитична активност от получения хибрид за окислително разграждане на багрилата AO7 и MB с PMS без UV-облъчване. Установен е ясен синергичен ефект и е направен опит за обяснението му. Синтезираният от протониран меламина катализатор Co-g- C_3N_4 показва по-висока PMS-активационна способност в резултат на подобрени текстурни характеристики, а допълнителното му промотиране с MgO и V_2O_3 води до силно повишаване на каталитичната активност.
- Предложен е механизъм на каталитичното разграждане на AO7 и MB върху изследваните катализатори, според който процесът протича по радикалов механизъм и се подчинява на кинетичните закономерности на реакции от първи порядък. Сулфатните радикали са доминиращите радикалови частици, които се образуват при каталитичното разлагане на PMS и предизвикват трансформация на молекулите на багрилата.

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

Оригиналният характер на получените резултати е безспорен, а част от тях имат пионерен характер за България. Според мен най-важният принос на дисертационния труд е надграждането в системното изследване на масивни и нанесени оксидни катализатори за разграждане на органични багрила от групата по катализ към ХФ на ПУ (1) чрез включването на графитеният въглероден нитрид и използване на слоестата му структура

за интегриране на оксидни фази и (2) чрез решаване на важния въпрос за степента на окисление и състава на евентуалните междинни съединения при разграждането на багрилата.

4. Оценка на личния принос на кандидата

Публикационната активност на докторантката включва 4 публикации в пълен текст, три от които в списания с импакт фактор. И в четирите публикации тя е първи автор. Една от публикациите е цитирана от чуждестранен автор в списание с импакт фактор.

Докторант Колчева е участвала в 7 научни форуми, на които е представила 2 устни и 5 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

Нямам критични бележки и препоръки. Считаю, че по обем, обосноваост и изпълнение на експериментите и оригиналност на резултатите предложеният материал надхвърля изискванията за получаване на ОНС „доктор“.

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 Колчева 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 Ванина Василева Колчева в *област на висше образование: 4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление: 4.2. Химически науки, научна специалност: Химична кинетика и катализ.*

25.03.2020 г.

Изготвил рецензията:

(Проф. д-р Красимир Иванов)