

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за придобиване на образователна и научна степен “доктор“
по професионално направление 4.2. „Химически науки“
научна специалност „Нефтохимия и нефтохимичен синтез“

Автор на дисертационния труд: **Александра Атанасова Милева**, редовен докторант в лаборатория “Органични реакции върху микропорести материали”,
Институт по органична химия с Център по фитохимия - БАН

Тема на дисертационния труд: **Разработване на нови металооксидни катализатори с приложение в алтернативните енергийни източници и екологията**

Рецензент: проф. д-р Татяна Тодорова Табакова, Институт по катализ – БАН

1. Актуалност на разработвания в дисертационния труд проблем в научно и научно-приложно отношение

Растящото потребление на енергия в наши дни, прогресивното изчерпване на природните изкопаеми и екологичните проблеми, свързани с прекомерните емисии на CO₂, поставят въпроса за намиране на алтернативни и екологично чисти енергийни източници. Дисертационният труд на докторант Александра Милева представлява значим принос в решаването на този актуален проблем, тъй като е насочен към разработването на нови металооксидни катализатори с висока ефективност в реакцията на разлагане на метанол до водород с цел употребата му като алтернативно гориво. Освен икономически по-изгодната замяна на благородните метали с преходни метални оксиди (TiO₂, CeO₂, CuO) и техни композити, като носители на моно- и би-компонентни железни и цинкови катализатори са използвани активни въглени, получени от отпадъчни суровини (биомаса, полиолефинов восък и отработени моторни масла), което е атрактивен подход за опазване на околната среда чрез оползотворяване на отпадните материали.

Изследователските усилия са насочени към оптимизиране на състава и методите за синтез на подходящи бикомпонентни металооксидни (Ce-Ti и Ti-Zr) материали с цел подобряване на каталитичното поведение в реакцията на разлагане на метанол чрез контрол на структурните, фазови, текстурни, електронни и редукционни свойства. Изследвано е влиянието на съотношението Ce/Ti и Ti/Zr в бикомпонентните металооксидни носители и използваната процедура за модифицирането им с меден оксид върху каталитичното поведение на тройните композити. Приложен е комплексен подход за изучаване на природата на активните центрове и механизма на протичащите върху тях процеси. Задълбочено е изследвана и възможността за използване на активни въглени от отпадни суровини като носители на катализатори за разлагане на метанол.

Целта на дисертацията и планираните задачи за постигането ѝ определят този труд като много актуален и с висока научна и приложна значимост. Дизайнът на каталитични системи на основата на смесени метални оксиди е научно-обоснован и представлява

атрактивна стратегия за получаване на съвременни наноразмерни многокомпонентни материали с висока ефективност за получаване на водород чрез разлагане на метанол. Иновативната идея за използване на активни въглени за носители на хетерогенни катализатори е част от разработването на интегрирана схема за пълно оползотворяване на биомаса с цел производство на чиста енергия, като се разглежда възможността метанолът и катализаторите за неговото разлагане да бъдат получени от биомаса.

2. Състояние на проблема и творческа оценка на литературния материал

Литературният обзор е доста широк, написан на около 90 страници и се базира на 591 източника от общо цитирани 742. Но той е целенасочен и разглежда всички страни на изследването. Докторантката демонстрира висока научна информираност, способност да борави успешно с научната литература и познаване на актуалното състояние на разглеждания проблем. Анализирани са свойствата на водорода, които разкриват предимствата му на чист и ефективен носител на енергия. Описани са съществуващите технологии за производство на водород от природни и възобновяеми суровини, както и видовете горивни клетки, използващи водорода като гориво. Аргументирано са обосновани предимствата от използването на метанола в качеството на носител на водород. Специално внимание е отделено на съвременните методи и катализатори за получаване на водород от метанол, както и на механизмите за разлагане на метанол върху различни видове катализатори. Чрез анализ и обобщаване на съществуващата информация за състава, свойствата и каталитичното поведение на различни материали, целенасочено са обосновани причините за използването на смесени оксиди $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$ и $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$ като основни компоненти при разработването на многокомпонентни металооксидни катализатори. Разгледани са методите за получаване и активиране на въглеродни материали с цел използването им в хетерогенния катализ.

Задълбоченият литературен преглед, обобщенията и изводите за състоянието на изследванията по разглеждания проблем, както и познаването на изискванията, на които трябва да отговаря един ефективен катализатор за разлагане на метанол, са послужили на докторанта да формулира ясно целта на дисертационния труд, като са дефинирани конкретните задачи за постигането ѝ.

3. Методика на изследването

Методиката на изследването е основана на интердисциплинарен подход, включващ синтез на нови наноразмерни каталитични материали на основата на преходни метали и използване на активни въглени като носители, детайлно физикохимично охарактеризиране и анализ на каталитичното поведение в реакцията на разлагане на метанол.

За получаване на желаните структури с контролируеми каталитични свойства е проведено задълбочено и системно изследване на влиянието на метода на получаване на $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$ и $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$ нанокompозити и съотношението Ce/Ti или Zr/Ti върху текстурните, структурните и окислително-редукционните свойства и каталитичното поведение на синтезираните катализаторни образци. Сравнителният анализ на резултатите от физико-

химичното охарактеризиране на двете серии смесенооксидни образци, получени чрез прилагане на хидротермален метод на синтез или хомогенно утаяване с урея, е определящ при избора на материали за модифициране с меден оксид. Използвани са различни процедури за нанасяне на меднооксидната фаза. В допълнение към охарактеризирането с комплекс от физикохимични методи, за по-детайлно изясняване на природата на каталитично активните центрове като тест реакция са проведени и каталитични измервания на окислението на етилацетат. Проучена е важната за практиката възможност за използване на активни въглени, получени от различни отпадъчни суровини (костилки от праскови, биомаса, полиолефинов восък или отработени моторни масла) за носители на катализатори за разлагане на метанол. Изследвано е влиянието на текстурата и повърхностната функционалност на различни по произход активни въглени върху каталитичната активност на моно- и би-компонентни Fe, Zn оксидни модификации. За изясняване ролята на металния йон е сравнена каталитичната активност на нанесени ферити MFe_2O_4 (Zn, Cu, Mn) върху активен въглен от костилки от праскови и мезопорест силикат тип K1T-6. За изучаване на връзката между физико-химичните свойства и каталитичното поведение са използвани голям брой удачно подбрани методи (ниско-температурна адсорбция на азот, прахова рентгенова дифракция, дифузионно-отражателна ултравиолетова спектроскопия, инфрачервена спектроскопия с КВг, инфрачервена спектроскопия на адсорбиран пиридин, Раманова, Мьосбауерова и рентгенова фотоелектронна спектроскопия, сканираща и трансмисионна електронна микроскопия, вкл. с висока разделителна способност, температурно-програмирана редукция с водород, метод на Бьом). Избраната методика е реалистична и дава отговор на поставените цел и задачи на дисертационния труд.

4. Оценка на представителността и достоверността на резултатите, върху които се градят приносите на дисертационния труд

Дисертацията е написана на много добър професионален език, оформена е добре и включва увод, литературен обзор, експериментална част, резултати и дискусия, изводи, цитирана литература. Съдържа 300 страници, в които са включени 35 таблици и 11 схеми. Илюстрирана е със 96 фигури, които онагледяват получените резултати. Използвани са съвременни методи за охарактеризиране на синтезираните материали с цел решаване на задачите на дисертационния труд и осигуряване на достоверна информация за изследваните свойства на каталитичните образци. Резултатите са интерпретирани задълбочено и прецизно, благодарение на доброто познаване на използваните методи. Чрез прахова рентгенова дифракция е получена информация за фазовия състав, размера на частиците, параметъра на елементарната клетка. Дифузионно-отражателна ултравиолетова спектроскопия е използвана за характеризирание на повърхностната координация на металните йони и тяхното окислително състояние. Морфологията на композитите е изследвана със сканираща електронна микроскопия. За достоверно определяне на размера на частиците и фазовия състав е използвана трансмисионна електронна микроскопия, вкл. с висока разделителна способност. Представените композиционни карти на основата на изследване на елементния състав показват статистическото разпределение на елементите на

повърхността на образците. Повърхностните киселинно-основни свойства на материалите са изучени с помощта на инфрачервена спектроскопия на адсорбиран пиридин. Информация за окислителното състояние и разпределението на всички елементи на повърхността на композитите е получена чрез анализ на фотоелектронните спектри. Изводи за изменения в параметрите на решетката и в обкръжението на елементите, поради присъствие на кристални дефекти, в т.ч кислородни ваканции, са направени с помощта на Раманова спектроскопия. За охарактеризиране на желязо-съдържащите системи е използван безспорно най-информативния метод за тези материали - Мьосбауеровата спектроскопия с използване на $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ като източник. Разпределението на кислород-съдържащи повърхностни функционални групи върху различни активни въглени са отчетени чрез метода на Бьом. Оценката на каталитичното поведение е направено чрез определяне на степента на конверсия на метанола и селективността до CO, като в някои случаи за коректно сравнение е определена и специфичната активност, отнесена за единица повърхност, както и привидната аактивираща енергия. С цел обосноваване на възможностите за практическо приложение на разработените нови материали за разлагане на метанол са представени и сравнителни резултати с други използвани или търговски марки катализатори.

5. Научни и научно-приложни приноси на дисертационния труд

Научните приноси на дисертационния труд се изразяват в получаване и доказване на нови знания за разработването на ефективни наноразмерни катализатори за разлагане на метанол на основата на композити от метални оксиди (CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CuO). Представени са експериментални доказателства за обяснение на ефекта на съотношението Ce/Ti или Zr/Ti и метода на получаване на бикомпонентните системи върху текстурните и структурни свойства, и тяхното влияние върху каталитичните свойства. Пионерните изследвания на природата на активните центрове в системата $\text{CuO}-\text{CeO}_2-\text{TiO}_2$ разкриват различен механизъм на формиране на тези центрове в зависимост от метода на нанасяне на CuO фаза.

Резултатите имат и безспорни научно-приложни приноси, свързани с изучаване на възможностите за оползотворяване на получените от различни отпадъчни суровини активни въглени за носители на ефективни катализатори за разпадане на метанол до водород. Новост е синтеза на висококачествени активни въглени от отработени моторни масла, характеризиращи се с по-висока мезопорьозност и достъпност на реактантите до нанесените металооксидни частици. Показано е, че чрез контрол на текстурните и повърхностни свойства на активните въглени може да се регулира състоянието на нанесените металооксидни частици, и съответно каталитичната активност.

6. Преценка на публикациите по дисертационния труд и личното участие на докторанта

Проведените изследвания, описанието на резултатите и тяхната интерпретация показват, че докторант Александра Милева е придобила както теоретични познания, така и значителен практически опит в получаването на многокомпонентни наноразмерни композити чрез различни методи на синтез. Усвоила е използването на комплекс от съвременни

физикохимични методи за охарактеризиране на каталитичните материали, и изследване на каталитичните им свойства. Извършила е значителна по обем експериментална работа, включваща прилагането на различни техники за синтез. Задълбоченият анализ на експерименталните резултати разкриват научната компетентност и умения в намирането на връзка между текстурните и структурни особености, електронните, окси-редукционните и каталитични свойства на изследваните материали. Запознаването с дисертационния труд разкрива активното участие на докторанта в извършване на експериментите и в анализа и описанието на получените резултати, като определено трябва да се подчертае и компетентното ръководство на научния ръководител.

7. Преценка на публикациите по дисертационния труд: брой и издателства, в които са отпечатани, цитирания

Резултати, получени при изработване на дисертацията са отразени в 13 научни труда и значително надвишават изискванията в Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени в Института по органична химия с център по фитохимия - БАН. Осем от публикациите са отпечатани в международни списания с висок импакт фактор, в чуждестранен тематичен сборник и в национално списание с международен статут. Сред статиите в международни списания се открояват тези в реномираните в областта на катализа и материалознанието: *Applied Catalysis A: General, Applied Surface Science, Journal of Environmental Chemical Engineering u Microporous and Mesoporous Materials*. Други три работи са публикувани в *Bulg. Chem. Commun.*, а една в поредицата „*Nanoscience & Nanotechnology*”. До момента са забелязани 42 цитати, което демонстрира актуалността на публикуваните резултати.

Резултати от изследванията са представени на значителен брой научни форуми у нас и в чужбина. Изнесени са 7 устни и 10 постерни доклада на национални мероприятия, и съответно 6 устни и 5 постерни на международни форуми. Александра Милева е първи или втори автор в публикуваните трудове и болшинството доклади на конференции, което безспорно разкрива нейната активна роля и личен принос в изследванията.

8. Критични бележки и препоръки

Нямам критични забележки, свързани с резултатите и тяхната интерпретация.

Съществуват правописни грешки, както и някои терминологични или технически неточности, като:

- Нееднократно в увода се споменава water-gas shift (WGS) реакция (стр. 6, 7, 8, 25, 26, 31 и т.н.). Коректно е при първата употреба на термина да се въведе българското значение „конверсия на въглероден оксид с водна пара“;
- Стр. 78, правилния процес е „конверсия на CO с водна пара“, а не „конверсия на CO₂ с водна пара“;
- Стр. 93, т. 2.1.1.1. От описанието на синтеза на Ce-Ti-оксидни материали не е ясно как се постига различно молно съотношение Ce/Ti (2:8; 1:1, 8:2) с посочените количества TiCl₄ (5.54 g) и CeCl₃·7H₂O (10.80);

- Стр. 192, при анализ на редукционното поведение на образци, съдържащи CuO е използвана английската дума „бълк“, а не българското значение „обемен, масивен“;
- Списъкът с цитирания съдържа 12 цитата, в които са включени и съавтори в съответните публикации, които се приемат за автоцитати.

Тези препоръки не засягат същността на работата и не оказват влияние на нейните достойнства.

9. Отразяване на основните положения и научните приноси на дисертационния труд в автореферата

Авторефератът е оформен добре и отразява пълно и коректно резултатите от изследванията. След кратко въведение са формулирани целите и основните задачи. Описани са основните експериментални резултати. Дискутирани са разгледаните в дисертацията въпроси за влиянието на състава на смесените оксидни материали, методите на синтез, в т.ч. на условията на обработка, въздействието на различните характеристики на активните въглени върху формирането на каталитично активната фаза, ролята на модифициращите добавки (Fe, Zn) за постигане на основната цел на дисертационния труд. Общите изводи съответстват на заключенията за текстурните и структурни особености, редукционното и каталитично поведение на разработените нови материали.

10. Образователна цел на докторантурата.

Ясно демонстрираното участие на докторант А. Милева в провеждане на експериментите и анализа на получените резултати при използването на съвременни физикохимични методи за охарактеризиране са свидетелство и за успешно изпълнение на образователната цел на докторантурата. Потвърждение на придобитите нови знания и умения са успешно завършените докторантски курсове по „Катализ и катализатори“ и „Неорганична кристалохимия и рентгеноструктурен анализ“, както и много високия брой събрани кредити (1602) според правилата на кредитната система на БАН.

11. Заключение

Запознаването с дисертационния труд и направения анализ ми дава основание да заключа, че по своята оригиналност и актуалност, обем и ниво на проведените изследвания, научни и научно-приложни приноси и наукометрични показатели, той напълно удовлетворява и надхвърля изискванията на ЗРАСРБ и Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в Института по органична химия с Център по фитохимия - БАН. Напълно убедено давам своята **положителна оценка** и препоръчвам на уважаемото жури да гласува за присъждане на образователната и научна степен „доктор“ на Александра Атанасова Милева.

18.01.2021 г.

Рецензент:

/проф. д-р Т. Табакова/