

РЕЦЕНЗИЯ

от д-р Александър Елияс Елияс – професор в Институт по катализ - БАН

на дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен 'доктор'

професионално направление 4.2 „Химически науки”

научна специалност „Химична кинетика и катализ” (шифър 01.05.16)

Автор: Наталия Петкова Стоева

Тема: „Наноразмерни и наноструктурирани композитни материали като катализатори и адсорбенти с екологично предназначение“

Научни ръководители: доц. д-р Иванка Спасова и доц. д-р Марияна Христова от Института по обща и неорганична химия, Българска академия на науките.

1. Общо описание на представените материали

На основание чл. 4 от Закона за развитието на академичния състав в РБ (обн. ДВ бр.38 от 21.05.2010 г., изм. ДВ бр.81 от 15.10.2010 г., изм. ДВ бр.101 от 28.12.2010 г.) и по решение на Научния съвет по обща и неорганична химия (Протокол № 5 от 10.05.2018 г) със заповед № РД.09.53 от 10 май 2018 г. на Директора на Института по обща и неорганична химия към Българска академия на науките проф. д-р Пламен Стефанов съм утвърден за член на научно-то жури за провеждане на процедура за защита на дисертационен труд на тема „Наноразмерни и наноструктурирани композитни материали като катализатори и адсорбенти с екологично предназначение“ за придобиване на образователната и научна степен „доктор” по професионалното направление 4.2 „Химически науки”, научна специалност „Химична кинетика и катализ” (шифър 01.05.16). Автор на дисертационния труд е Наталия Петкова Стоева – докторант в редовна форма на обучение към Института по обща и неорганична химия към Българска академия на науките с научни ръководители доц. д-р Иванка Спасова и доц. д-р Марияна Христова от Института по обща и неорганична химия, Българска академия на науките.

Представеният от докторантката Наталия Петкова Стоева комплект от материали на хартиен носител и компактен диск е в съответствие с Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИОНХ-БАН, включващ следните документи:

- Автобиография в европейски формат;

- Нотариално заверено копие от диплома за висше образование (ОКС ‘Магистър’ по специалност „Нанотехнологии и наноматериали” ХТМУ 2014 г)
- Заповед № РД.09.9/27.01.2014 г на Директора на ИОНХ-БАН за зачисляване в докторантура от 1-ви януари 2014г до 1-ви януари 2017 г с ръководители доц. д-р Иванка Спасова и доц. д-р Марияна Христова от ИОНХ-БАН
- Заповед № РД.09.12/25.01.2017 г на Директора на ИОНХ-БАН за отчисляване от докторантура с право на защита до 2 години считано от 1-ви януари 2017г
- Протокол от 16 декември 2015 г за проведен изпит по специалността – писмен и устен с успех отличен 5.50
- Сертификат за успешно завършила специализация – докторантски курс по „Неорганична кристалохимия и рентгеноструктурен анализ” при проф. Даниела Ковачева – 20 точки по кредитната система
- Сертификат за успешно завършила специализация – докторантски курс по „Катализ и катализатори” при проф. Иван Митов – 20 точки по кредитната система
- Удостоверение за проведен писмен изпит по английски език (4.50)
- Протокол от курс 30 часа по PHOTOSHOP и тест при лектор Г. Георгиев – отличен 6
- Дисертационен труд;
- Автореферат;
- Списък на научните публикации по темата на дисертацията;
- Копия на научните публикации;
- Списък на забелязани цитирания;

2. Кратки биографични данни за докторанта

Наталия Петкова Стоева е родена на 14.03.1980 г в Етрополе. Тя е получила образователна степен „Бакалавър” по „Материалознание” в ХТМУ (Факултет по металургия и материалознание) през 2013 г и продължава по специалността „Нанотехнологии и наноматериали” и получава професионална квалификация „инженер” през 2014. Зачислена е като докторант – редовна форма на обучение в ИОНХ от 1-ви януари 2014 г до 1-ви януари 2017 г с ръководители доц. д-р И. Спасова и доц. д-р М. Христова. Отчислена е с право на защита до 2 години считано от 1-ви януари 2017 г. Положила е изпит по специалността през 2015 г с успех отличен и има сертификати за докторантските курсове по рентгеноструктурен анализ и катализ, както и удостоверение за успешно положен изпит по английски език и по компютърна грамотност MS Office, Origin 7.5, PowderCell и PHOTOSHOP с успех отличен. Наталия Стоева има 4 публикации в списания с импакт фактор, три участия в научно-изследователски

проекти – един международен и два национални, 14 участия в научни форуми – 5 международни и 9 национални и е член на Съюза на имиците в България.

3. Актуалност на тематиката и целесъобразност на поставените цели и задачи

Тематиката е актуална предвид на все още нерешения проблем за намаляване на емисиите от вредни газове в атмосферата. В европейските нормативните документи особено внимание се отделя на силно токсичните азотни окиси (NO , NO_2), както и въглеродородите отделяни с отработените газове в резултат на непълно изгаряне в ДВГ, а също и сярна съдържащи газове: H_2S и SO_2 . Макар и на по-заден план загриженост предизвикват и парниковите газове – въпреки, че не са толкова токсични именно те предизвикват проблема с климатичните изменения. Тук като най-перспективен подход за почистването на атмосферата се очертава каталитичния метод, без да подценявам другите методи, върху който напълно основателно е фокусирано вниманието на дисертантката и нейните научни ръководители. Задачите, които те са си поставили са не само целесъобразни, но бих казал и авангардни предвид получаването на структурирани въглерод-силициев диоксид наноструктурирани мезопорести композитни материали, както и тяхното приложение в хетерогенния катализ за обезвреждане на отработени и парникови газове, предполагайки синергичен ефект от комбинирането на органичен материал и неорганичен оксид.

4. Познаване на проблема

Литературният обзор на дисертацията обхваща внушителен брой литературни източници – общо 375 публикации в реномирани списания с импакт фактор. Това показва, че от една страна докторантката е добре запозната със състоянието на проблема и наред с това тя разполага също и със значителния експериментален опит, придобит в ИОНХ при осъществяването на набелязаните изследвания. Докторантката е осмислила литературния материал и е придобила знания не само по синтез и охарактеризиране, но и по методите за изпитване на каталитичната активност и обработка на данните. Голям брой от цитираните от него източници са нови, тъй като литературните данни касаят нови композитни материали. Очевидно, че при извличането на тези нови литературни данни голяма роля са изиграли придобитите от нея дигитални умения, които вече изтъкнах по-горе.

5. Методика на изследването

Дисертантката е овладяла три метода на синтез: зол-гел и директен темплейтен метод за получаването на носители C-SiO_2 , които дават съответно неподредена и подредена структура, давайки възможност за сравнение на методите и получените образци и изтъкване на техните предимства и недостатъци. Освен това тя е овладяла и прилага успешно и метода на

импрегниране за нанасяне на активната субстанция – медни и кобалтови оксиди върху носителите. Хронологично следва охарактеризирането на тези катализатори и адсорбенти с цял комплекс от физични методи: адсорбционно-десорбционни изотерми, пористост и разпределение на порите по размер, рентгенофазов анализ, трансмисионен електронен микроскоп за наблюдение морфологията на частиците, температурно-програмирана редукция с водород, рентгенова фотоелектронна спектроскопия, атомно абсорбционен анализ, профили на температурно-програмирана десорбция и други. Накрая, но не на последно място – дори като кинетик аз бих го поставил на първо място като постижение е метода на преходния отклик, предложен от Кобаяши, при който хода на кривата на отклик дава възможност да се установи скоросто-определящия стадий. Нестационарните условия на провеждане на каталитичната реакция и нестационарната кинетика дават много повече информация за механизма на каталитичната реакция в сравнение със стационарното провеждане на реакцията, но обработката на данните е много по-сложна и невинаги еднозначна, което коректно е посочено в дисертацията. Този метод в нестационарната кинетика е по-авангарден от реверсивния реактор на Матрос Ю.Ш., с който имахме опит в ИК.

6. Характеристика и оценка на дисертационния труд

Ясно формулираните цели и конкретно поставените задачи, в тяхната логична последователност – най-напред синтезиране на материалите, след това тяхното охарактеризиране с физико-химични методи, изпитване на каталитичната активност са спомогнали за осъществяване на експерименталната работа на високо ниво. Проявата на различна активност от различните образци е обяснена логично и убедително на базата на техните структурни свойства, състава (съотношението C:SiO₂) и метода на синтез с оглед на основната хипотеза за синергизъм. Постигната е целта за контролиране характеристиките на носители и адсорбенти и изясняване ролята на химичната природа и структура на органичния въглероден материал. Установени са факторите влияещи на активната фаза при тези структурно-чувствителни реакции. Като цяло съвкупността от всички експериментални данни и тяхната логична интерпретация показват цялостно изграждане на специалист с компетентност в много направления.

7. Приноси и значимост на разработката за науката и практиката

Дисертантката е открила 2 резултата с приносен характер. 1) Формирането на неподредени композити, излизайки от различни първоначални материали и определящия фактор за тяхната специфична повърхност и текстура – техните изоелектрични точки се съобщава за първи път в литературата, а този аспект има фундаментална значимост за формирането на активната фаза и съответно за каталитичната активност за обезвреждане на азотни оксиди. 2)

За първи път е изследван ефектът на топологията на порестата структура на носителя и по какъв начин тя влияе и при двете изследвани каталитични реакции – редукция на NO с CO и разлагането на N₂O. Аз бих добавил като трети принос и установяването на скоростно-определящ стадий чрез нестационарно кинетично изследване, което също е от фундаментално значение. Що се касае до значимост за практиката бих изтъкнал като принос евентуалното използване на такъв тип катализатори и адсорбенти за опазване на околната среда в случай, че се прояви интерес от някои фирми.

8. Преценка на публикациите по дисертационния труд

Общо 4 научни публикации са посочени в дисертацията като публикации по темата на дисертацията като за 2 от тях вече има забелязани цитирания. Едната от тях –публикувана в престижното научно списание Applied Surface Sciences на най-престижното издателство Elsevier (висок импакт фактор IF3.387) и излязла през 2016г вече има 1 цитиране от 2017 г до сега. Другата цитирана нейна статия е излязла също през 2016г в Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis (Springer, IF 1.264) също е намерила отзвук в една цитираща публикация. Останалите две публикации са излезли от печат през 2015 г и 2016 г в Bulgarian Chemical Communications (IF 0.238) и по причина на краткото време от публикуването и все още няма забелязани цитирания. Аз лично считам, че е правилно да се подкрепят и български научни списания независимо от по-иския импакт фактор. Дисертацията включва и 5 участия с устни доклади в научни форуми (едното от тях в чужбина във Венеция, Италия, а останалите 4 в България), както и 9 постерни доклада, от които 5 в чужбина (Испания 2 конференции, Франция, Русия и Хърватия), а другите четири конференции са били в България и са с международно участие.

9. Лично участие на докторанта

Трудно ми е да преценя личното участие на докторантката в тези публикации - приемам, че експерименталната дейност по синтеза на катализаторните образци, както и изпитването на каталитичната активност е изцяло дело на докторанта. Предполагам също, че извличането на огромния брой литературни източници също е нейна заслуга, както и осмислянето на тези литературни данни е лично нейно усилие. Тя е публикувала в съавторство със своите научни ръководителки доц. д-р И. Спасова и доц. д-р М. Христова и други изтъкнати учени от ИОНХ като проф. Д. Ковачева и проф. Р. Николов. Предполагам, че при охарактеризирането на образците тя е получила мощна подкрепа от тях. Като препоръка бих посочил необходимостта да се потърси форма на международно сътрудничество, което би дало достъп до допълнителна апаратура и експертност.

10. Автореферат

Авторефератът в сбита форма, стегнато и адекватно отразява есенцията на дисертационния труд в достатъчна степен за оформяне на становище от член на журито, имайки предвид моя предишен опит като член на журито и изготвяне на рецензии и становища. Разбира се за рецензия, която е по-голяма по обем е необходима пълната дисертация, както в настоящия случай. Авторефератът в този си вид би бил полезен, също така и за по-широк кръг от специалисти (не само каталитици), които биха се заинтересували от тази тематика и биха потърсили съдействие или сътрудничество. По-конкретно имам предвид синтетици, които се интересуват от композитни оксидни материали, които намират приложение и в други области – например специалисти по адсорбционна очистка на води във водопречиствателни станции. В този смисъл са спазени изискванията на правилниците и основните резултати на дисертацията и нейните приноси са отразени правилно.

11. Критични забележки и препоръки

Като критична забележка бих посочил липсата на стехиометрични уравнения при изброяването на изследваните каталитични реакции в автореферата стр. 15 се говори редукция на NO с CO без да се дадат стехиометричните уравнения (в дисертации вече те са дадени): не става ясно например на стр. 65, където е описана апаратурата за измерване на каталитичната активност и е описан I-ви блок за получаване на реагентите NO от NaNO_3 и сярно-кисел разтвор на FeSO_4 и получаването на CO при взаимодействието на мравчена и сярна киселини какви са стехиометричните уравнения и съответно какви други продукти се получават, има ли ги в газофа фаза като примес? Ако има планове тези изследвания в бъдеще да продължат и да се разширят – например в посока моделиране на кинетиката – да не бъде само степен на превръщане от температурата като мярка за активността, но и да се определят кинетични константи искам да подчертая, че моделирането на кинетиката стъпва върху ясна стехиометрия, матрица на стехиометричните коефициенти, анализ на нейния ранг и определяне на броя на независимите маршрути на реакцията.

12. Лични впечатления

Имам отлични лични впечатления от научното участие на докторантката в един съвместен проект по Оперативна Програма „Развитие на човешките ресурси”, както и от нейните организаторски качества при организирането на Младежки Семинар в Копривщица като продължение на проекта по Оперативната програма.

13. Препоръки за бъдещо използване на дисертационните приноси и резултати

Като препоръка за бъдеща работа – би могло адсорбентите да се тестват за очистването на реално замърсени води от водопречиствателни станции – в сътрудничество с Института по Инженерна Химия – проф. Венко Бешков има натрупан внушителен опит в това отношение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд съдържа значителни научни и научно-приложни резултати, които представляват оригинален принос в науката и отговарят на всички изисквания на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ) и Правилника за прилагане на ЗРАСРБ. Представените материали и дисертационни резултати напълно съответстват и дори надвишават националните изисквания за придобиване на тази степен. Дисертационният труд показва, че докторантката притежава задълбочени теоретични и практически знания и добри експериментални умения по специалността като демонстрира качества и умения за самостоятелно провеждане на научно изследване. Поради гореизложеното, убедено давам своята положителна оценка за проведеното изследване, представено от рецензираните по-горе дисертационен труд, автореферат, постигнати резултати и приноси, и предлагам на почитаемото научно жури да присъди образователната и научна степен ‘доктор’ на инж. Наталия Петкова Стоева в професионалното направление 4.2 „Химически науки” научна специалност “Химична кинетика и катализ“ (шифър 01.05.16).

6.06. 2018 г.

Рецензент: проф. д-р Александър Елияс