

СТАНОВИЩЕ

от проф. д-р Силвия Живова Тодорова, Институт по катализ-БАН

на дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен „доктор“
в област на висше образование - 4. Природни науки, математика и информатика
професионално направление - 4.2. Химически науки (специалност Неорганична химия)

Автор: Силва Георгиева Станчовска

Тема: „СИНТЕЗ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА ПЕРОВСКИТОПОДОБНИ ОКСИДИ С ПРИЛОЖЕНИЕ КАТО КАТАЛИЗАТОРИ ЗА ОБЕЗВРЕЖДАНЕ НА МЕТАН“

Научени ръководители: проф. д-р Екатерина Жечева и проф. д-р Радостина Стоянова

Научен консултант: проф. д-р Антон Найденов

1. Общо представяне на процедурата и докторанта

Със заповед № РД09-81 от 31. 05. 2021 г. на Директора на Институт по Обща и Неорганична химия-БАН съм определена за член на научното жури за осигуряване на процедура за защита на дисертационен труд на тема „СИНТЕЗ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА ПЕРОВСКИТОПОДОБНИ ОКСИДИ С ПРИЛОЖЕНИЕ КАТО КАТАЛИЗАТОРИ ЗА ОБЕЗВРЕЖДАНЕ НА МЕТАН“ 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, (Неорганична химия). Автор на дисертационния труд е **Силва Георгиева Станчовска** – докторант в задочна форма на обучение към ИОНХ-БАН.

Представеният от докторанта комплект материали на хартиен носител е в съответствие с ЗРАСРБ и препоръките за критериите при придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИОНХ-БАН за професионално направление „Химически науки“.

2. Кратки биографични данни за докторанта

Силва Георгиева Станчовска завършва висшето си образование през 2001 г. в Минно-Геоложки Университет „Св. Иван Рилски“ - гр. София, специалност: „Инженерна геоекология“ с образователната степен Магистър. Зачислена е като задочен докторант по научно направление 4.2. Химически науки и специалност 01.05.02 „Неорганична химия на 01. 10. 2014 г. Личните умения на докторанта включват работа със съвременни компютърни програми и добро владение на руски и английски език.

3. Актуалност на тематиката

Дисертационният труд на **Силва Станчовска** е насочен към един от най-актуалните и сериозни проблеми на съвремието, а именно каталитичното изгаряне (пълно окисление) на метан. Причините за интересът към този процес са две: производство на енергия и намаляване на замърсяването на въздуха. Каталитичен изгаряне на метан се разглежда като привлекателна алтернатива на конвенционалните термични методи за производство на енергия и за намаляване нивата на емисиите от метан, който е един от основните парниковите газове в атмосферата-потенциалът за глобално затопляне (GWP) на метана е 21 пъти по-голям от този на въглеродния диоксид. През декември 2019 г. Европейската комисия представи т. нар. Зелена сделка (Green Deal), известна още като Зеленият пакт, което е набор от политики целящи да направят Европа климатично неутрална до 2050 г. Планът е да бъде намалено производството на парникови газове поне с 50%, сравнено с нивата от 1990 г.

4. Познаване на проблема

Уводът дава кратка, но съдържателна картина за наличните технологии за намаляване емисиите от метан, видовете катализатори, предимствата и недостатъци на различните типове катализатори и по-специално на смесените оксиди с перовскитна структура. Показана е актуалността на проведените изследвания и ясно са обосновани насоките на изследването. В литературния обзор е направен подробен анализ на състоянието на изследванията по отношение видовете катализатори за пълно окисление на метан; структурните особености на перовскитите и техните каталитични свойства; видовете носители за катализаторите за реакциите на изгаряне на метан. Разгледани са методите за получаване на паладиеви катализатори и такива на основата на перовскити. Оформянето на литературния обзор показва умението на

докторантката да борави с научна литература и да прави критична преценка на съществуващите данни.

5. Методика на изследването

Въз основа на направения задълбочен анализ на литературата и предишния опит, е формулирана целта на дисертацията: получат нови данни за синтеза и каталитичната активност на съдържащи паладий масивни и нанесени перовскитови катализатори за каталитично изгаряне на метан. За реализиране на основната цел са дефинирани няколко конкретни задачи:

1. Подбиране на състав и метод на синтез на масивни чисти и съдържащи паладий перовскитови катализатори
2. Разработване на методи за получаване на нанесени перовскитови катализатори;
3. Физикохимично и морфологично охарактеризиране на масивните и нанесени перовскити;
4. Каталитични измервания на активността на масивните и нанесени перовскити в реакцията на пълно окисление на метан;
5. Подбор на нанесен перовскитов катализатор с висока термична стабилност и устойчивост в присъствие на водни пари..

Масивни перовскитови катализатори са синтезирани от цитратни прекурсори, получени чрез лиофилизации. Получените нови материали са охарактеризирани със съвременни и модерни физикохимични методи (рентгенофазов анализ, ТЕМ, СЕМ, ЕПР спектроскопия, определяне на специфичната повърхност, температурно програмираната редукция, фотоелектронна спектроскопия), като по този начин е получена задълбочена информация за обемните и повърхностните свойства на материалите. За нанасянето на активната фаза върху носителя са използвани два метода: нанасяне от цитратни разтвори чрез импрегниране на носителя; нанасяне от аерозол посредством специално разработена методика. Като носители са използвани γ - Al_2O_3 модифициран със силициев диоксид и представители на два различни типа индустриални носители – монолитни носители и носител тип „оплетена тел“.

В експерименталната част подробно са описани както използваните методи и условията на синтез на изследваните катализатори, така и физико-химичните методи на охарактеризиране и параметрите на провеждане на каталитичните тестове. Подбраните методи на синтез, охарактеризиране и каталитични изпитания позволяват постигането на поставените цели и получаването на оригинални научни резултати.

6. Характеристика и оценка на дисертационния труд и приносите

Дисертацията представлява задълбочено комплексно изследване на съдържащи паладий масивни и нанесени перовскитови катализатори. Получените резултати представляват обогатяване на съществуващите знания и опит в областта на екологичния катализ като имат и съществен научно-приложен характер - насочени са към един реален проблем, а именно намаляване нивата на емисиите от метан, който е един от основните парниковите газове в атмосферата. Резултатите са оформени в логично свързани глави. Първоначално са синтезирани и охарактеризирани масивни паладий съдържащи перовскити от цитратни прекурсори, след които са получени нанесени перовскитни катализатори върху традиционен и широко използван носител, какъвто е Al_2O_3 . В следващият етап са използвани индустриални носители-монолитни и тип «оплетена тел». На всеки един от етапите получените материали са детайлно охарактеризирани с редица съвременни физико-химични методи с цел получаване на информация относно морфологията и фазовият състав. Синтезираните материали са изследвани в реакции на пълно окисление на $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ с различен брой въглеродни атоми. Изучена е кинетиката на някои от каталитичните процеси-определени са кинетичните параметри при окисление на въглеводороди в присъствие на масивни перовскити и кинетичните параметри на реакцията на изгаряне на метан в присъствие на нанесени върху алуминиев оксид перовскити.

Като основни приноси могат да се посочат следните:

Показано е, че паладий съдържащи перовскити могат да се синтезират успешно от цитратните прекурсори като до 5 мол. %, паладият се включва в перовскитовата структура, след което се отделят фази от вида PdO или $\text{La}_2\text{Pd}_2\text{O}_5$. Изучено е редукционното поведение на масивните и нанесени паладий съдържащи перовскити, като е установено че редукцията е двустадиен процес, като паладият влияе само върху първият етап. Методът на нанасяне на

цитратните прекурсори върху носител Al_2O_3 , модифициран с SiO_2 влияе върху фазовия състав на крайният продукт и съответно върху каталитичната активност. Нанасянето на активната фаза чрез спрей-пиролиза води до формиране предимно на перовскитоподобни съединения върху носител, докато при горещо импрегниране се образува смес от перовскити и оксидни фази, което е и причина за по-високата каталитична активност на образците получени посредством импрегниране.

Един от най-съществените приноси на дисертационния труд е, че е получен катализатор за пълно окисление на метан с висока термична стабилност и устойчивост при стареене в присъствие на водни пари. Това го прави подходящ за експлоатация при реални условия.

7. Преценка на публикациите и личния принос на докторанта

Материали, включващи изследвания, представени в дисертацията, са публикувани в 3 статии, като две попадат в категорията Q4 (Bulgarian Chemical Communications) и една в Q3 (Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis). Върху публикациите са забелязани 3 цитата. По темата на дисертацията са представени 3 постерни доклада на национални и международни научни мероприятия. Като оценявам факта, че докторантката е първи автор представените статии и доклади, мога да приема, че дисертацията е нейно дело под ръководството на научните ръководители и консултанта.

8. Автореферат

Представеният автореферат отразява обективно структурата и съдържанието на дисертационния труд.

9. Препоръки за бъдещо използване на дисертационните приноси и резултати

Очевидно, нанесените перовскити, притежават обещаващи каталитични свойства в реакциите на пълно окисление на въглеводороди. Бих си позволила да препоръчам в бъдеще да продължи изследването на този вид системи с цел оптимизиране на състава и получаване на информация относно взаимодействието на перовскитите с различните видове носители.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд на Силва Георгиева Станчовска съдържа научни и научно-приложни резултати, които представляват принос в науката и показва, че докторантката притежава задълбочени теоретични знания в областта на хетерогенния катализ и способности за самостоятелни научни изследвания. Проведените изследвания обогатяват научното познание и дават възможност те да се разширят и задълбочат с оглед на индустриалното им приложение. Считаю, че представеният дисертационен труд отговаря на изискванията на ЗРАСРБ, Правилника за неговото приложение и действащия Правилник за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности на Института по Обща и Неорганична химия, което ми дава основание да го оценя **ПОЛОЖИТЕЛНО**.

Позволявам си да предложа на почитаемото Научно жури също да гласува положително и да присъди на **Силва Георгиева Станчовска** образователната и научна степен “доктор” по научната специалност „Неорганична химия“.

10. 08. 2021. г.

Изготвил становището: проф. д-р С. Тодорова

.....