

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд за придобиване на образователната и научна степен „доктор” по

научно направление: 4.2. „Химически науки”

научна специалност: „Неорганична химия”

автор на дисертационния труд: Силва Георгиева Станчовска, Институт по обща и неорганична химия, Българска академия на науките

тема на дисертационния труд: „Синтез и охарактеризиране на перовскитоподобни оксиди с приложение като катализатори за обезвреждане на метан”

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

консултант: проф. д-р Антон Найденов

рецензент: проф. дхн Таня Стоянова Цончева, Институт по органична химия с Център по фитохимия, Българска академия на науките

1. Лични данни за докторанта.

Силва Станчовска се дипломира през 2001 г. като магистър по Инженерна геоекология в Минно-Геоложкия Университет „Св. Иван Рилски”, София. От 01.11.1999 г. работи като химик в лаборатория „Интерметалиди и интеркалационни материали”, ИОНХ, БАН. От 1. 10. 2014 г. е зачислена като задочен докторант в същата лаборатория, а от 1. 10. 2019 г. със заповед на директора на ИОХЦФ, БАН е отчислена с право на защита. Докторантът формално удовлетворява минималните изисквания за завършен образователен модул. По време на обучението си Силва Станчовска успешно полага изпити по специалността, английски и компютри. Приложени са и документи за успешно завършени курсове по „Термичн анализ-същност, методи и приложение“ и „Неорганична кристалохимия и рентгеноструктурен анализ“. На 26.05.2021 на заседание на Колоквиума по неорганична

химия кандидатът представя проект на дисертационния си труд, който единодушно е одобрен за разкриване на процедура за защита.

2. Анализ на дисертационния труд

Представеният ми за рецензия дисертационен труд е написан на 105 страници и съдържа 6 таблици и 50 пригледно оформени фигури и схеми. Дисертацията започва с кратък увод, в който кандидатът умело насочва вниманието към ролята на метана като замърсител на околната среда, основните методи за отстраняването му и необходимостта от оптимизиране на катализаторите за пълното му изгаряне чрез целенасочено изучаване на връзката състав-структура-каталитична активност. Въз основа на направеното изложение, кандидатът обосновава формулира целта на дисертационния труд, насочен към синтез на нови и ефективни катализатори за изгаряне на метан на основата на Pd- модифицирани перовскитови оксиди. За постигането на поставената цел докторантът насочва вниманието си към оптимизиране на състава и метода на получаване на катализаторите, включително и за работа в реални условия като висока температура и в присъствие на водна пара. За правилно разбиране на природата на активните центрове и разработването на научнообоснован подход за оптимизиране на катализаторите, кандидатът използва комплекс от подходящи съвременни физикохимични методи като: азотна физисорбция, рентгенова дифракция, сканираща и трансмисионна електронна микроскопия, рентгенова фотоелектронна микроскопия, електронен парамагнитен резонанс и термопрограмирана редукция с водород и метан. Изследванията са съпътствани с подробно запознаване със световната практика. Литературният обзор, който представлява близо 1/3 от дисертационния труд, се основава на 254 източника, почти всички от които са публикувани през последните 2 десетилетия. В литературния обзор докторантът обръща

внимание на предимствата на използването на паладиеви катализатори и приноса на различната степен на окисление на Pd за пълно окисление на метан; акцентирано е на трудностите, свързани с дезактивирането на тези катализатори, особено при работа при високи температури или в присъствие на водни пари и серни оксиди, както и на възможностите за преодоляването на проблема чрез използване на подходящи носители на катализатори или дотиране с втори метал. Разгледана е алтернативата на използването на метални оксиди, самостоятелно или в смесени шпинелни или перовскитови структури. Тъй като последните са обект на изследванията на дисертационния труд, е направен обстоен преглед на тяхната класификация, структура, поведение в редукционна среда и приложение като катализатори. Разгледани са възможните реакционни механизми на окисление на метан върху перовскитови катализатори, основаващи се на особеностите на тяхната структура и подходите за повишаване на каталитичната им активност и стабилност към каталитични отрови чрез модифициране с паладий, което е сравнително слабо изследвана област. Обърнато е внимание на ролята на различните носители за повишаване на ефективността на катализаторите. Съществена част от литературния обзор представлява прегледът на основните методи, използвани за синтез на паладиеви и перовскитови катализатори.

В своите изследвания докторантът синтезира масивни и нанесени перовскитови катализатори, съдържащи La, Co, Ni, Fe и Pd. Масивните перовските са получени от съответните цитратни прекурсори. Чрез съчетаване на XRD, TEM и XPS анализи е показано, че оптималното количество на Pd, включен в перовскитовата структура е около 5 мол.%. При повишаване на съдържанието му в прекурсора се регистрират примеси от PdO и $\text{La}_2\text{Pd}_2\text{O}_5$. Чрез *ex-situ* рентгенографски анализ е проследен механизмът на редукция на

Pd-съдържащите перовскити и е доказано първоначалното им разпадане при температура около 100°C с отделяне на PdO. Определени са кинетичните параметри на окисление на C₁-C₆ алкани. Показано е, че реакцията е облекчена в присъствието на Pd в перовскитите и нарастване на броя на въглеродните атоми в реактантите. Доказан е положителен ефект от стабилизирането на фини PdO частици върху перовскитовите структури.

Освен традиционният метод на многостъпково импрегниране, за получаването на нанесен тип перовскитови материали докторантът разработва модифициран метод на спрей-пиролиза. Като носители са използвани алуминиев оксид, модифициран със силициев диоксид, както и монолитни и „оплетена тел“ промишлени носители на основата на Fe-Cr-Al сплави. Считаю, че разработената техника и направените демонстрации върху носители със различен състав и морфология представляват съществен принос в областта на получаването на нови материали с потенциално приложение като катализатори.

Чрез използване на SEM-EDX, XPS и EPR техники е доказано, че при импрегниране на Al₂O₃-SiO₂ със съответните прекурсори се получава смес от оксиди на Pd, La и преходните метали, докато чрез метода на спрей-пиролиза се получава фино дисперсна перовскитова фаза. Различните състояния на Pd и останалите преходни метали са доказани и чрез TPR с водород. Много интересни са резултатите на редукия на получените материали с метан. Детайлният анализ с помощта на EPR спектроскопия в различни етапи на редукията показват възможност за селективно редуциране на Pd йони в многокомпонентните оксидни системи дори при повишаване на температурата до 700 °C при използване на метан като редуктор. Чрез SEM анализи е доказано, че прилаганите техники при използването на индустриален носител водят до получаване на смес от отделните оксиди. Показана е значително по-висока каталитична активност на нанесените върху Al₂O₃-SiO₂

катализатори в сравнение с масивните и е потвърден значителният принос на формирането на PdO фаза, което се благоприятства при използването на метода на импрегниране. Чрез оригинален подход на провеждане на експеримента в отсъствие на кислород, съчетан с *ex-situ* XPS анализи е доказана нестабилността на паладиевите йони, включени в перовскитовата структура и запазване на състоянието на включените в PdO йони, което доказва и по-високата стабилност на образците, получени чрез метод на импрегниране. За тези образци е показана и стабилност след стареенето им в присъствие на водни пари.

Резултатите от изследванията са обобщени в 3 излезли от печат публикации с импакт фактор. Във всички публикации докторантът има водещо участие. По две от тях са заблязани 3 цитата. Част от резултатите са докладвани на 3 научни форума.

Авторефератът напълно отразява съдържанието на дисертационния труд.

По представените материали нямам критични бележки.

Заклучение

Представеният за рецензия дисертационен труд представлява цялостно изследване на възможностите за приложение на Pd-съдържащи La, Ni, Co и Fe –многокомпонентни перовскити за обезвреждане на емисии от метан. Работата включва както разработването на подходящи методи за синтез на масивни и нанесени, включително и върху индустриални носители, катализатори от перовскитов тип, така и детайлно характеризирание на материалите чрез съвременни физикохимични техники и кинетични методи. Съществена част от изследването представлява оценката на каталитичната активност на получените нови материали и направените изводи, свързани с

оптимизирането на състава и метода на получаване на катализаторите. Дисертационният труд прави много добро впечатление със задълбочените анализи на активната фаза в резултат на съчетаване на физикохимичните изследвания с оригинални подходи, между които *ex-situ* изследване на промените в катализаторите в редукираща среда и методът на „изчерпващ се кислород“. Бих искала да отбележа също много добрият стил на написване и оформление на дисертационния труд. Активното участие на докторанта в експерименталните изследвания, дискусиите и публикуването на получените резултати не буди съмнение и показва, че в хода на изработване на докторската дисертация е постигнат много добър научен и образователен ефект. Всичко това ми дава основание убедено да препоръчам на членовете на уважаемото Научно жури и на почитаемия Научен съвет при ИОНХ, БАН да присъдят на Силва Станчовска образователната и научна степен „доктор“ по научното направление 4.2. „Химически науки“, научна специалност „Неорганична химия“.

30.06.2021 г.

Изготвил рецензията:

/проф. дхн Таня Цончева/