

## **РЕЦЕНЗИЯ**

върху дисертационен труд на тема:

### **“СИНТЕЗ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА ПЕРОВСКИТОПОДОБНИ ОКСИДИ С ПРИЛОЖЕНИЕ КАТО КАТАЛИЗАТОРИ ЗА ОБЕЗВРЕЖДАНЕ НА МЕТАН”**

представен за присъждане на образователната и научна степен „доктор“  
по професионално направление 4.2. „Химически науки“ (Неорганична химия)

Докторант: Силва Георгиева Станчовска

Научни ръководители: проф. д-р Екатерина Жечева

проф. д-р Радостина Стоянова

Научен консултант: проф. д-р Антон Найденов

Рецензент: доц. д-р Иванка Петрова Спасова

#### **1. Общо описание на представените материали**

Представеният от Силва Станчовска комплект материали е в съответствие с Правилника за развитие на академичния състав на ИОНХ-БАН и отговаря напълно на критериите за придобиване на научната и образователна степен „доктор“. Докторантът е приложил автобиография, дисертационен труд, проект за автореферат, списък и публикации по дисертацията със забелязани цитати върху тях, представяния на научни форуми и съответният доказателствен материал. Документите са оформени ясно и прегледно, като представят добре научно-образователна дейност, извършена в хода на докторантурата.

#### **2. Кратки биографични данни на кандидата**

Докторантът Силва Георгиева Станчовска е получила магистърската си степен през 2001г. в Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“- гр. София със специалност „Инженерна геоекология“. През 1999 г. постъпва на работа в ИОНХ-БАН, където понастоящем работи като химик в лаборатория „Интерметалиди и интеркалационни материали“. През 2014 г. е зачислена като задочен докторант в същия институт по професионално направление 4.2. „Химически науки“ и специалност 01.05.02 „Неорганична химия“ с научни ръководители проф. д-р Екатерина Жечева и проф. д-р Радостина Стоянова и научен консултант проф. д-р Антон Найденов. Докторантката е изпълнила напълно образователната и научна програма по докторантурата и от 1 октомври 2019 г. е отчислена с право на защита.

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

Дисертационният труд е в много актуална област на научните изследвания, отнасяща се до намаляване концентрациите на емисиите от парникови газове в атмосферата с оглед ограничаване на глобалното затопляне. Един от парниковите газове, чийто екологичен ефект е значителен, е метанът, като степента на влияние върху глобалното затопляне на метана е многократно по висока от този на въглеродния

диоксид. Тъй като много перспективен подход за очистването на емисиите от метан се очертава каталитичният метод, това налага търсенето и създаването на по-ефективни катализатори за пълното му окисление.

#### 4. Характеристика на дисертационния труд

Дисертационният труд е оформен съгласно изискванията на 105 стр., съдържа 49 фигури и 6 таблици и включва Увод, Литературен обзор, Изводи от литературния обзор и цел на дисертационния труд, Експериментална част, Резултати и дискусия, Изводи и приноси и Литература. Цитираните литературни източници са 254. Пропорциите между основните компоненти на дисертацията са съобразени и съответстват на наложилите се в практиката, а именно: литературен обзор около 32 %, експериментална част 6 % и резултати и обсъждане 36%.

В литературния обзор (34 стр. с 225 източника) е направен преглед на основните типове катализатори за пълно окисление на метан (на основа благородни и преходни метали), като особено внимание е отделено на такива с перовскитна структура. Изтъкнати са предимствата на т.н. „интелигентни“ катализатори- тяхната висока каталитична активност при периодично променяща се реакционна среда и способност за „саморегенерация“ се чрез адаптиране на структурата, съобразно измененията в състава на реакционната смес. Систематизирани са и най-често употребяваните носители на катализатори, направен е анализ на методите за синтез на паладиеви и перовскитни катализатори. Накрая на раздела, анализирайки състоянието на литературата по проблема, докторантката отбелязва, че перовскитовите катализатори, съдържащи паладий, са в основата на разработването на нов тип ефективни катализатори за очистване на димните газове от ДВГ, но малко са изследванията върху използването на Pd-съдържащи перовскитови катализатори в окислителната среда на пълно изгаряне на метан.

Целта и задачите на дисертационния труд са формулирани ясно и прецизно. Основната цел на дисертационния труд е да се получат нови данни за синтеза и каталитичната активност на съдържащи паладий масивни и нанесени перовскитови катализатори за каталитично изгаряне на метан. За постигане на поставената цел докторантът изпълнява комплекс от задачи, насочени към подбор на състав и метод за синтез на масивни и нанесени чисти и съдържащи паладий перовскитови катализатори, и определяне на ефективността им в целевата реакция. Важна задача е и създаването нанесен перовскитов катализатор с висока термична стабилност и устойчивост в присъствие на водни пари.

Експерименталната част от 8 стр. представя синтеза на масивни и нанесени на  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Fe-Cr-Al-сплав катализатори на основата на лантан-кобалтови перовскити с добавки от никел, желязо и паладий. Масивните перовскити са получени чрез лиофилизация на цитратни прекурсори. Нанесени катализатори върху модифициран и немодифициран  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и комерсиален носител- сплав са получени чрез импрегниране и чрез аерозолно отлагане. За детайлно изучаване на фазови, структурни, повърхностни и редукиционни свойства на получените перовскитоподобни катализатори е използван

богат набор от правилно подбрани и допълващи се съвременни физикохимични методи. Каталитичното поведение на синтезираните перовскитни катализатори е изследвано в реакцията на пълно окисление на алкани (от метан до хексан).

Резултатите и обсъждането им са представени на 38 страници, включващи 27 фигури и 6 таблици. Цитирани са още 29 литературни източника. От тази част се вижда, че докторантката е овладяла използваните методи за синтез на масивни и нанесени кобалтови перовскитни катализатори. За детайлното физикохимично и морфологично охарактеризиране на получените катализатори са комбинирани рентгенофазов анализ, нискотемпературна адсорбция на азот, трансмисионна и сканираща електронна микроскопия, рентгенова фотоелектронна спектроскопия, електронен парамагнитен резонанс. Температурно-програмирана редукция с водород и каталитични измервания са използвани за получаване на ценна информация за състоянието на активната катализаторна фаза и механизма на каталитичното окисление. Освен данните за каталитичното поведение на образците в реакциите за пълно окисление на хомоложни алкани от метан до хексан, представени са и пресметнатите кинетични параметри на изследваните реакции съгласно механизма на Mars-Van Krevelen.

Основните резултати от проведените изследвания могат да се обобщят както следва:

- Синтезирани са съдържащи паладий масивни кобалтови перовскити с добавки на Ni и Fe посредством цитратни прекурсори и лиофилизация, за които е установено че до 5 мол.% паладий той се включва в перовскитната структура, а над тази концентрация част него се отделя под формата на оксидни паладий-съдържащи фази.
- При редукция на паладий-съдържащите перовскити, Pd влияе само върху нискотемпературния етап на редукция и се отделя под формата на фази, съдържащи Pd<sup>2+</sup> йони, при температури под 100°C, впоследствие редуциращи се до Pd<sup>0</sup>.
- Намерена е увеличена каталитична активност за паладий-съдържащите перовскитни катализатори за пълно окисление на хомоложни алкани от метан до хексан, като тази активност корелира с намаляване здравината на C-H връзка в алканите.
- Получени са и нанесени паладий-съдържащи перовскити, върху два типа носители (единият комерсиален продукт), посредством разработени от докторантката два метода за нанасяне с използване на цитратни прекурсори- чрез импрегниране и чрез аерозолно отлагане. Двата метода водят до получаване на катализатори с различен фазов състав, а оттам и проявяващи различни каталитични свойства.
- Конструирана е експериментална апаратура за отлагане на активната фаза върху носител по метода на отлагане от газова среда.
- Нанесените перовскитоподобни катализатори показват по-висока активност от масивните при окисление на метан, като тази активност е стабилна и след стареене във

влажна среда. Най-висока активност по отношение на метан показва катализаторът, нанесен чрез импрегниране на модифициран със силициев диоксид  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

- Установено е, че повърхността на катализаторите, получени чрез аерозолно отлагане се променя в по-голяма степен в хода на каталитичната реакция.

Дисертацията представя добре обмислено и планирано изследване, написана е стегнато, на добър научен език, с добро владение на терминологията, отразявайки отличната подготовка на докторанта.

## **5. Приноси и значимост на разработката за науката и практиката**

Представеният дисертационен труд има научни приноси, които могат да бъдат отнесени към допълване и обогатяване на съществуващи научни знания. Разработен е усъвършенстван метод за нанасяне на целевата активна фаза върху различни носители. Създаден е подходящ за експлоатация при реални условия катализатор за окисление на метан. Получените резултати от изследването имат както научно, така и приложно значение и са принос в областта на синтеза на катализатори с определен дизайн.

## **6. Преценка на публикациите по дисертационния труд**

Получените резултати по дисертацията са обобщени в три научни статии, 2 от които са публикувани в списания с импакт фактор (Reaction Kinetics, Mechanism and Catalysis, Bulgarian Chemical Communication) и една публикация с SJR. Така в група показатели Г, според Правилника на ЗРАСРБ, докторантката надвишава изисквания минимум от 30 т. Така по наукометрични показатели дисертационният труд отговаря на изискванията на Закона за развитието на академичния състав в Република България и Правилника на БАН и ИОНХ.

Резултатите по дисертационния труд са докладвани на три национални научни форума. По две от статиите по дисертацията има забелязани 3 цитата.

## **7. Лично участие на докторанта**

Личният принос на докторантката не буди съмнение. По моя преценка, активното участие на докторантката е в извършване на експерименталната дейност по синтеза на катализаторите и в анализа и описанието на получените резултати. При интерпретацията на резултатите тя е получила подкрепа от научните си ръководители и консултанта.

## **8. Автореферат**

Авторефератът отразява точно и изчерпателно съдържанието, изводите и научните приноси на дисертационния труд.

## **9. Критични забележки и препоръки**

По мое мнение, на места дисертацията е написана доста лаконично. Вероятно това се дължи на доброто познаване на естеството на материята, която касае, но за по-широк кръг специалисти би било добре да има по-подробни обяснения.

## 10. Лични впечатления

Познавам Силва Станчовска и личните ми впечатления от нея и нейната работата са много добри. Докторантката е неконфликтна във взаимоотношенията с колегите и ръководителите си и е коректна и отговорна при изпълнение на поставените задачи.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд *съдържа научни и научно-приложни резултати, които представляват оригинален принос в науката* и отговарят на всички изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за прилагане на ЗРАСРБ и Правилника за прилагане на ЗРАСРБ на БАН и ИОНХ.

Дисертационният труд показва, че докторантката Силва Станчовска е придобила задълбочени теоретични познания и професионален опит по научна специалност “Неорганична химия” като показва 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 Силва Станчовска в област: 4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление 4.2. „Химически науки“, докторска програма „Неорганична химия“.

София, 15.07.2021 г.

Рецензент:

доц. д-р Иванка Спасова