

РЕЦЕНЗИЯ

от д-р Мария Милинова Миланова – професор,
Софийски университет „Св. Климент Охридски“

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

професионално направление 4.2. Химически науки
научна специалност „Химична кинетика и катализ“

Автор: инж. Кремена Вихренова Колева

Тема: Получаване и охарактеризиране на смесено-оксидни материали за катализатори в реакция за разлагане на метанол

Научен ръководител: проф. дхн Иван Митов – Институт по катализ, БАН

1. Общо описание на представените материали

Със заповед № РД-09-62 от 23.11.2016 г. на Директора на Института по катализ, БАН, съм определена за член на научното жури за осигуряване на процедура за защита на дисертационен труд на тема „Получаване и охарактеризиране на смесено-оксидни материали за катализатори в реакция за разлагане на метанол“ за придобиване на образователната и научна степен 'доктор' в професионално направление 4.2. Химически науки, научна специалност „Химична кинетика и катализ“. Автор на дисертационния труд е инж. Кремена Вихренова Колева – докторантка в редовна форма на обучение в Лаборатория „Дизайн и охарактеризиране на каталитични материали“ към Института по катализ, БАН, с научен ръководител проф. дхн Иван Митов.

Представеният от инж. Колева комплект материали в електронна форма (приложен диск) са в съответствие със ЗРАСРБ, Правилника за неговото приложение и Правилника на ИК, БАН за развитие на академичния състав и включва следните документи:

- дисертационен труд;
- автореферат
- списък на научните публикации по темата на дисертацията;
- копия на научните публикации;
- списък на забелязани цитирания;
- справка за взети изпити и получени кредити.

На хартиен носител са представени:

- заявление до Директора на ИК, БАН, за разкриване на процедура за защита на дисертационен труд и присъждане на образователна и научна степен „доктор“;
- дисертационен труд;
- автореферат.

Докторантката е приложила копия от 10 публикации в електронна форма. Декларацията за оригиналност на резултатите, спомената в заявлението до Директора на ИК, БАН, не е налична.

2. Кратки биографични данни за докторанта

Докторантката инж. Кремена Вихренова Колева е родена в София. Получила е образователната степен инженер-магистър по специалност „Силикатни материали“ в Химикотехнологичен и металургичен университет, София. Зачислена е в редовна докторантура на 03.01.2011 г., научна специалност 01.05.16 „Химична кинетика и катализ“, професионално направление 4.2. Химически науки.

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

Тематиката е актуална, засяга проблема за разработване на катализатори за получаване на екологично чисти горива и на първо място водородно гориво, което при изгаряне дава безвредни водни пари. Докторантката е насочила вниманието си към каталитично получаване на водород от пари на метанол – едно направление, което усилено се разработва през последните години. Насоченият синтез на материали с определена структура, тяхното охарактеризиране и определяне на областите на приложение са съществени стъпки при съвременните научни изследвания. Независимо от факта, че изследванията в дисертацията на този етап нямат практическа насоченост, те доказват една от многото области на приложимост на феритите с шпинелна структура. Може да се каже, че темата на дисертационния труд е широка и задачите, които са поставени за решаване засягат както използване на възможностите на различни синтетични методи, така и изследване на приложимостта на феритите в определена област.

4. Познаване на проблема

Литературният обзор на дисертационния труд обхваща 149 литературни източници от реферирани научни издания. Достъпният литературен материал е добре анализиран. Това показва, че докторантката е добре запозната със състоянието на проблема и по-точно със структурата, свойствата и приложенията на шпинели и ферити, а също и с методите за синтез на смесени оксиди с шпинелна структура. Тя е получила знания и по методите за определяне на каталитичната активност на материалите.

5. Методика на изследването

Избраната методика на изследване е логична и позволява постигане на поставената цел и получаване на адекватен отговор на поставените задачи в дисертационния труд. Оформят се 3 етапа в изследването (i) синтез на многокомпонентни (бинерни и тройни) смесено-метални оксидни системи на Fe, Co, Ni, Cu и Zn чрез прилагане на известни методи и чрез съчетаване на методи за синтез; (ii) физикохимично охарактеризиране на получените проби; (iii) проверка на каталитичната активност на получените оксидни системи за разлагане на метанол.

На основа на събрания огромен по обем експериментален материал се правят обобщения, които са полезни за всички, работещи в тази област, както и за бъдещата работа на докторантката.

6. Характеристика и оценка на дисертационния труд

Дисертационният труд, написан и оформен на 121 страници, съдържащ 52 фигури и 22 таблици, се състои от Въведение, Литературен обзор, Експериментална част, Резултати и обсъждане, Каталитичен тест, Изводи и Списък на използваната литература, както и едно Приложение, съдържащо рентгенови дифрактограми.

В уводната част е обоснована необходимостта на изследването и неговата актуалност. Литературният обзор представя използваната литература (149 заглавия). На основа на литературния преглед и изявените актуални за решаване проблеми в областта на хетерогенната катализа, е формулирана целта на дисертационния труд и са поставени задачите за нейното достигане.

В експерименталната част са представени подробно използваните методи за синтез на пробите, тяхното охарактеризиране и експерименталната работа по тестване на каталитичната активност на образците. Частта, озаглавена „Каталитичен тест“, по същество също представлява резултати и обсъждане на каталитичната активност на пробите.

Процедурата за получаване на пробите обхваща два етапа: *първо* чрез съутаяване из водни разтвори на нитрати с натриев карбонат се получават хидрокарбонати на съответните двойни и тройни смесенометални системи; *следващият* етап представлява обработка на хидрокарбонатите чрез

вносяне на термична, механична или плазмена енергия. Именно в резултат на обработката при втория етап се създават различията във физикохимичните свойства на получените оксидни системи, доказани чрез използването на разнообразни инструментални методи за анализ като рентгенофазов анализ, Мьосбауерова и инфрачервена спектроскопия, термичен анализ, температурно-програмирана редукция, т.е. методи, с които докторантката се е запознала и очевидно усвоила на високо ниво. Съчетаването на рентгенофазов анализ и Мьосбауерова спектроскопия е успешен подход за изясняване и доказване на фазовата еднородност на пробите.

Получените и охарактеризирани бинерни цинков и никелов ферити и големият брой смесено-оксидни ферити са изследвани като катализатори за разлагане на метанол. Катализаторите показват динамичен състав, променящ се в условията на каталитичния тест. По-добра активност и селективност показват тройните смесено-оксидни системи, получени по термичен метод в сравнение с тези чрез искрова плазма при еднакъв стехиометричен състав, докато бинерните цинков и никелов ферит, получени чрез искрова плазма, имат много по-добра активност.

7. Приноси и значимост на разработката за науката и практиката

Оценката на приносите на представения дисертационен труд може да бъде направена чрез оценяване на резултатите от двете оформени самостоятелно, но взаимосвързани части на работата, а именно получаване и охарактеризиране на феритите и проследяване на тяхната каталитична активност.

Развитие на методите за синтез е показаната възможност за използване на хидрокарбонати като изходни вещества за получаване на ферити чрез следваща обработка съответно термична, механична и плазмена. Големият по обем експериментален материал позволява да се сравнят възможностите на класическия термичен метод (накаляване при висока температура) и сравнително от скоро прилагания метод на искрова плазма. Изследванията показват, че чрез механоактивиране и чрез искрова плазма се получават наноразмерни материали с по-висока дисперсност и по-големи микронапрежения в кристалната решетка, в сравнение с класическия термичен метод.

Получените в дисертационния труд данни за използването на феритите като катализатори при разлагане на метанол са принос към разработването на нови системи катализатори за разлагане на метанол и за получаване на водород като гориво, не само защото отразяват съвременните тенденции на научните изследвания, но и поради факта, че подобни литературни данни са ограничени. Някои от синтезираните смесенооксидни системи за първи път се изследват в подобен каталитичен експеримент. Резултатите от изследванията в дисертационния труд потвърждават, че успешният подбор на химичен състав на катализатора, на подходящи изходни вещества за неговото получаване, както и на методи за получаване могат да играят роля в подобряването на свойствата на катализаторите. Потвърдена е известната тенденция за намаляване на каталитичната активност с нарастване на температурата на синтез на образците.

8. Преценка на публикациите по дисертационния труд

Публикациите могат да бъдат класифицирани по вид: статии – 10 броя; доклади – 12 броя; по значимост: статии в издания с импакт-фактор – 4 броя, статии в национални списания – 3 броя. Публикациите са с 4 и повече съавтори, включително докторантката, научният ръководител и научният консултант, като от 10-те публикации Кр. Колева е първи автор в 6 от тях и втори – в 2 публикации. Резултатите са представени чрез устни и постерни доклади на 12 национални и международни конференции, от които 2 в чужбина.

В самостоятелния списък с участия на научни форуми у нас и в чужбина са посочени 11 участия, като е пропуснато това на 5-ти Национален кристалографски симпозиум, София, 2014 г., което обаче е включено в списъка към автореферата и там посоченият брой участия е 12.

Към датата на представянето на документите за защита са забелязани общо 16 цитата на работите, включени в Списъка на публикациите по темата на дисертацията (№№ 2, 3 и 6), като са изключени автоцитатите. В списъка с цитати е отразена цитируемост на публикация в материали на конференция във Франция, Лион, 2013. Публикацията не е включена в списъка с публикации, а конференцията не е спомената в списъка с конференции при автореферата.

9. Лично участие на докторантката

Не познавам лично докторантката. Като оценявам факта, че тя е първи/втори автор в основната част от публикациите, мога да приема, че дисертацията е нейно дело под ръководството на ръководителя и консултанта. Приносите в подобно изследване с огромен обем експериментална работа и използване на разнообразни методи за анализ не могат да са заслуга само на един човек. Научното изследване, включително изработването на дисертацията е колективен труд с безспорен и основен (като обем) личен принос на докторанта, в резултат на който се постигат образователните и научни цели.

10. Автореферат

Авторефератът отразява основните резултати, постигнати в дисертацията, направен е според изискванията на съответните правилници, и отразява основните резултати, постигнати в дисертацията.

11. Критични забележки и препоръки

Към представения труд имам някои незначителни забележки:

Представянето на средния размер на кристалитите в нанометри с точност до втория знак след десетичната запетая няма физичен смисъл и затова може би е по-добре да се представи с точност до цяло число. Струва ми се по-удачно използването на понятието „изходни вещества“ вместо „предходници“. „Присъствието на повече цинкови йони“ (стр. 63) – може би е по-добре „по-високо съдържание на цинкови йони“. Забелязват се някои дребни печатни пропуски, като при Таблица 10 е пропуснат ферит с $x = 0,2$ в заглавието на таблицата, както и някои дребни печатни грешки, обикновено съпътстващи голям по обем печатен текст като този, както и някои неясно отпечатани надписи и легенди (Фиг. 22б).

Някои въпроси:

Как се обясняват фазовите трансформации при 973 К и образуването на хематит при тази температура (стр. 63)? Може ли да се обясни защо точно при тази температура? Означава ли това температурна нестабилност на ферита? Може би трябва да се докаже и присъствие на цинков оксид, например чрез Раманова спектроскопия.

Интересно е каква е възпроизводимостта на синтетичните процедури. Може би е добре да се измери специфичната повърхност на пробите: този параметър, както и размерът и обемът на порите са важни характеристики на катализатора.

12. Препоръки за бъдещо използване на дисертационните приноси и резултати

Феритите с шпинелна структура, използвани като катализатори в редуцираща среда, имат своите особености, а именно променят състава си в условията на каталитичния тест. Образуват се нови фази, успешно доказани чрез Мьосбауерова спектроскопия и рентгенофазов анализ. От тази гледна точка представлява интерес проследяването чрез Мьосбауерова спектроскопия на промените във фазовия състав с повишаването на температурата в хода на каталитичния процес, защото ще даде информация за промяната на шпинелната структура с температурата, а твърде вероятно и за активната фаза/фази при каталитичния процес. Изследването на формирания фазов състав при повече от един каталитичен цикъл ще позволи да се установи/оцени стабилността и изменението на активността на катализатора с нарастване на броя на циклите.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд *съдържа научни резултати, които представляват принос в науката* и **отговарят на** изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за прилагане на ЗРАСРБ и съответния Правилник на ИК, БАН. Представените материали и дисертационни резултати **напълно** съответстват на специфичните изисквания на ИК, приети във връзка с Правилника на ИК за приложение на ЗРАСРБ.

Дисертационният труд показва, че докторантката инж. Кремена Колева **притежава** задълбочени теоретични знания и професионални умения по научна специалност „Химична кинетика и катализ“ 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. Кремена В. Колева професионално направление Химически науки, научна специалност „Химична кинетика и катализ“.

12.02.2017 г.

Рецензент:

проф. д-р Мария Миланова