

## РЕЦЕНЗИЯ НА ДИСЕРТАЦИОНЕН ТРУД

от проф. д-р **Люба Илиева Генчева**, ИК – БАН

**Тема на дисертационния труд:** „Изследване на възможностите за контрол на дизайна на нанесени върху порести носители метал/металооксидни катализатори за разлагане на метанол като възможност за използването му като носител на водород“

**Докторант:** инж. **Изабела Георгиева Генова**

**Научни ръководители:** проф. дн **Таня Цончева- Христова**  
доц. д-р инж. **Радостин Николов**

**Научен консултант:** доц. д-р **Момчил Димитров**

Изабела Генова е представила пълен комплект документи, съгласно Правилника на ИОХЦФ за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности, съгласуван със ЗРАСРБ, неговия Правилник и съответния Правилник на БАН. Тези документи показват удовлетворяване на изискванията за провеждане на защитата.

Изабела Генова има диплома с отличен успех за „магистър“ с професионална квалификация „инженер-химик“ от Химикотехнологичен и металургичен Университет, гр. София, 2012 г. Първоначално през 2012 г. тя постъпва на работа като химик, а от февруари 2013 г. до момента е асистент в лаборатория „ОРММ“, ИОХЦФ – БАН. Научно-изследователската ѝ работа е свързана с получаването, физикохимичното характеризиране и каталитично изследване на нови нанокмпозитни метал/металооксидни материали с потенциално приложение като катализатори за реакции с екологично значение. Има едномесечна специализация в Институт по молекулярни технологии, CNR, Милано, Италия, по проект „Наука и Бизнес“, оперативна програма „Развитие на човешките ресурси“, съфинансирана от ЕС. Участник е в 3 завършили и в 1 текущ проект с ФНИ, МОМН. Научната дейност за краткия трудов стаж (под 5 год.) показва, че Изабела Генова е много перспективен млад учен – тя вече е съавтор на 23 научни публикации, участник е в 25 наши и международни научни мероприятия.

Броят на публикациите, включващи резултатите от изследванията в настоящия дисертационен труд, многократно надвишава задължителния минимум от 2 публикации, те са 9; 7 са публикувани в научни списания с импакт фактор, от тях 2 са в *Bulg. Chem. Communications*, 1 в *J. Prous Materials*, 1 в *Inorganica Chimica Acta*, 3 са в едни от най-престижните каталитични списания - *Appl. Catal. A* (1 статия) и *Appl. Catal. B* (2 статии).

По публикациите до момента са забелязани 15 цитата. Резултатите по тематиката на дисертацията са представени на 6 научни мероприятия в страната (от които 3 устни доклада, изнесени от И. Генова) и на 5 международни научни мероприятия.

Изложението на материала в дисертационния труд от 259 стр. е оформено според утвърдените изисквания и съдържа разделите: Въведение (2 стр.), Литературен обзор (121 стр.), Цели и основни задачи (2 стр.), Експериментална част (14 стр.), Резултати и дискусия (97 стр.), Изводи (3 стр.), Приноси (1 стр.), Литература (19 стр.). Цитирани са 569 литературни източника, от които 481 в литературния обзор. За прегледното представяне спомагат фигурите (17 в литературния обзор, 2 в експерименталната част и 68 при представяне на резултатите и обсъждането им), схемите (3 в литературния обзор и 2 при представяне на резултатите и обсъждането им) и таблиците (3 в литературния обзор, 7 в експерименталната част и 15 при представяне на резултатите и обсъждането им).

Известно е, че се очаква до 2040 г. световното търсене на енергия да се увеличи с около една трета, благодарение на растежа в икономиката и броя на населението. Стратегията за посрещане неизбежното изчерпване на ресурсите от изкопаеми горива е за намиране на нови алтернативни източници. Такъв перспективен източник на енергия е метанолът, чието каталитично разпадане води до получаване на газови смеси, съдържащи водород, СО и метан, които могат да бъдат използвани като горива. Във връзка с опазването на околната среда, много **актуални са изследванията** в настоящата дисертация, свързани с възможността за използването на метанола като носител на водород, тъй като получаването на енергия от водорода не води до отделяне на вредни емисии. Получените резултати предизвикват интерес, както от фундаментална гледна точка, така и поради потенциалната възможност за приложението им за решаване на актуални проблеми у нас и в международен мащаб.

**Целта** на дисертационния труд е в разработването на научно-обоснован подход за контрол на каталитичните свойства на нанесени по подходящ начин метал-металооксидни частици върху съвременни порести материали, чрез задълбочаване познанията върху природата на активните центрове и възможните реакционни маршрути при разлагането на метанол с оглед използването му като алтернативно гориво, както и за редукция на азотни оксиди.

Целта и поставените за изпълнението ѝ задачи в дисертацията са логично формулирани въз основа на изводите от обстойния **литературен обзор** по проблема за използването на метанола като алтернативно гориво и за съвременните каталитични системи за разлагането му, сред които особено обещаващи са мед-съдържащите катализатори. Прегледът на литературата показва състоянието на проблема и възможните перспективите за нови изследвания: (1) мезопорестите силикати са подходящи носители за хетерогенни катализатори, но конвенционалните методи за нанасяне на мед-съдържаща фаза, показваща висока активност за реакцията на разлагане на метанол, водят до дезактивация поради агломерирането ѝ; това извежда задачата за модифициране на съществуващите традиционни техники за синтез; (2) каталитичното действие може да бъде оптимизирано при използването на биметални катализатори и това прави актуална задачата за изследването на нанесени мед-кобалтови и мед-манганови системи в реакцията на разпадане на метанол; (3) използването на мезопорести метални оксиди и конкретно на  $ZrO_2$ , не само като носител, но и като каталитично-активен компонент, има редица преимущества пред силикатните носители, но синергичният ефект с нанесената медна фаза за реакцията на разпадане на метанол все още не е напълно изяснен и това мотивира задачата за изучаването му с оригинални съвременни методи.

В **експерименталната част** на дисертацията ясно са представени проведените, основаващи се на традиционни и нови модифицирани техники, синтези на мезопорести силикати и модифицирането им с Cu-, Co- или Mn-съдържаща монокомпонентна или бикомпонентна (съдържаща Cu и Co или Cu и Mn) активна фаза, както и получаването на мезопорест  $ZrO_2$  и нанасяне върху него на Cu-съдържаща фаза. Описани са използваните подходящи съвременни методите за характеризиране на промените в композитите, както в резултат на процедурите на модификация и активация, така и под въздействие на реакционната среда. Описани са каталитичните тестове за: (1) разлагане на метанол, вкл. такива, даващи възможност за оценка на активните центрове и реакционния механизъм, с  $^{11}C$ -белязан метанол, смес от  $^{12}C$ - и  $^{11}C$ -метанол и  $^{11}C$ -метилформиат по оригинални процедури, осигуряващи различна степен на покритие, както и *in situ* FTIR изследване на разлагането на метанол и (2) селективна редукция на NO с CO или със смес от CO и  $CH_4$ . Експерименталният материал е на високо и съвременно ниво и показва възможностите на Изабела Генова да прилага разнообразни лабораторни техники за синтез, съвременни

физични и физикохимични методи за характеристика, и оригинални методи за по-дълбоко разбиране природата на каталитичното действие, т. е. изпълнени са и образователните цели на докторантурата.

**Резултатите и тяхната дискусия** последователно и ясно доказват изпълнението на поставените в дисертационния труд задачи. Проведените изследвания могат да се обобщят в следните направления: (1) Изследване влиянието на топологията на порите на силикатни носители с близки текстурните характеристики (SBA-15, KIT-6) върху формирането на нанесената мед/меднооксидна фаза чрез използването на конвенционални и разработването на нови модифицирани техники на синтез, както и оптимизиране количеството на нанесената активна фаза; Синтезираните силикатни носители и мед-съдържащи катализатори са характеризирани с подходящи методи, позволяващи оценка на текстурата, както и на състоянието на Cu-съдържащата фаза: нейната дисперсност, най-вероятното разположение – в или извън порите на носителя, окислителното състояние на медта, в зависимост от метода на получаване, природата на носителя и количеството нанесена фаза. Дискутирано е влиянието на тези характерни особености върху редуцируемостта и каталитичното поведение в реакцията на разлагане на метанол, вкл. при експерименти с белязан  $^{11}\text{C}$ -метанол, а за някои образци и в селективната редукция на NO с CO или смес от CO и  $\text{CH}_4$ ; (2) Изследване влиянието на добавки от оксиди на Co и Mn върху състоянието на активната медна фаза: в случая на бикомпонентни Cu- и Co-системи е изследвана зависимостта от техниката на нанасяне; за Cu- и Mn-системите акцентът е върху влиянието на текстурата на силикатния носител; Синтезираните катализатори са подходящо охарактеризирани и е направена сравнителна оценка на каталитичното им поведение в реакцията на разлагане на метанол; (3) Изследване влиянието на природата на носителя върху формирането на мед/меднооксидна фаза върху мезопорест  $\text{ZrO}_2$  (който играе и каталитично-активна роля) чрез сравняване с мезопорест силикатен носител тип SBA-15; Синтезираните чрез 2 различни метода Cu-съдържащи/ $\text{ZrO}_2$  катализатори (нанасяне на Cu-фаза чрез омокряне и чрез приложения за първи път метод на „хемосорбция-хидролиза“) са охарактеризирани с подходящи методи. За изясняване природата на активните центрове и механизма на процеса на разлагане на метанол са проведени и дискутирани оригинални изследвания при използване на белязан  $^{11}\text{C}$  и *in situ* FTIR изследвания.

Представените в дисертацията резултати са оригинални, за тяхната стойност говорят публикациите в престижни научни списания и забелязаните цитирания. Добро впечатление прави извеждането на съответните изводи след изпълнението на всяка конкретна задача от изброените по-горе 3 направления в изследванията. Накрая са оформени 10 обобщени извода, показващи, че поставената в дисертацията цел е изпълнена.

Съгласна съм с изведените **3 основни приноса** от дисертационния труд, а именно: (1) За първи път е проведено детайлно изследване на комплексния ефект от текстурата на мезопорестите силикати, метода на тяхното модифициране, количеството на модифициращия компонент и присъствието на добавки (Mn, Co) върху състоянието и каталитичната активност на нанесената медна фаза; (2) Модифицирането на традиционните методи за нанасяне на активната фаза разкриват нови възможности за контрол на размера и разположението на нанесените метал/металооксидни частици в мезопорестите носители, което води до оптимизиране на редуционните и каталитични свойства на композитите; (3) Чрез комбиниране на оригинален изотопен метод и FTIR спектроскопско изследване на адсорбирани молекули, е доказано формирането на CO<sub>2</sub> като първичен продукт от разпадането на метанол върху медни катализатори при ниско покритие на повърхността. За първи път е разработена подробна реакционна схема на разпадане на метанол върху мед- ZrO<sub>2</sub> системи и е доказано че, метилформиатът не е задължителен междинен продукт върху този катализатор. Аз бих добавила като принос и резултатите от изследванията, целящи създаването на интегрирана система, която включва разлагането на метанол като алтернативно гориво, в комбинация с използването на продуктите от разлагането – CO и CH<sub>4</sub> – за редукция на токсичните емисии от азотни оксиди.

Нямам съмнение, че получените резултати, дискусиата им и направените изводи, които обуславят приносите на дисертационния труд, са заслуга на Изабела Генова при изпълнението на поставените цел и задачи под компетентното ръководство на научните ръководители и консултант.

**Авторефератът** отразява точно и пълно в резюмиран вид съдържанието на дисертацията.

Нямам забележки по същество към проведените голям обем задълбочени изследвания, представянето на получените резултати и изводите от тях. Имам някои забележки, които са от формално естество.

По отношение на Експерименталната част: би било добре да се дадат и някои детайли, а именно: - Какво е налягането в автоклава при синтеза на силикат тип КІТ-6?;

- При XPS изследванията, направена ли е и как корекция на зареждането при определяне стойностите на свързващите (не „свободните“) енергии?;

- При ТПР изследванията с отчитане на консумацията на водород – как е направена калибровката на данните от детектора?;

- Описано е, че каталитичният тест се провежда до 500 °С, а катализаторът се смесва със стъкла (стр. 137), добре е да се добави „кварцови“.

Обстойният литературният обзор не позволява да се проследи коректното цитиране на всички източници. Случайно, проявявайки интерес към някои от тях, забелязах, че източникът, в подкрепа на по-високите температури за редуциране на  $Mn_2O_3$  е [565], не [566] (стр. 209); според заглавието на статията (касае се за  $Pd/Ga_2O_3$ ), източник [619] не подкрепя твърдението за зависимост на активността в паров реформинг на метанол от размера на меднооксидните частици, нанесени на  $SeO_2$  (стр. 224).

Има несъответствие в представянето на 2 фигури (но общият им брой е 87): данните от EDX анализите са илюстрирани на фиг. 31, а не на фиг. 12 (стр. 154); няма съответствие между представените на бар-диаграмата катализатори и надписа на фиг. 79 (стр. 225).

Правят впечатление някои неточности и неправилни изрази: „реакция на метанизация“ (стр. 46) вместо „метаниране“; „циркониеви нановлакна“ (стр. 63), „повърхността на циркония“ (стр. 103), „мед-цирконий интерфейсна повърхност“ (стр. 105) – става въпрос не за „цирконий“, а за циркониев оксид; „редукция на медни частици“ (стр. 221) – могат да се редуцират само меднооксидни частици; в текста се среща както „реформинг“, така и „риформинг“; във Въведението и в Изводите (стр. 107 и стр.123) е допусната тавтология – „наноразмерни метал/металооксидни наночастици“; По мое мнение, вместо използваните на много места „поров обем“, „порова система“, „порова структура“, е по-добре да се изпише „обем на порите“, „система от пори“, „структура на порите“ или „пореста структура“.

Тези забележки не засягат същността на работата и не намаляват нейната значимост.

В заключение, искам още веднъж да подчертая, че представеният ми за рецензия дисертационен труд включва актуални изследвания с научни приноси по проблеми, важни за опазването на околната среда. Литературният обзор, описанието на резултатите и тяхната интерпретация показват, че докторантката е придобила както теоретични познания, така и практически опит в синтеза на мезопорести носители и нанасяне на избраната активна фаза, в прилагането на съвременни методи за характеризиране на изследваните системи и изучаване природата на каталитичното им поведение.

От всичко гореизложено, следва моята изцяло **положителна оценка** за представения дисертационен труд. Убедено предлагам присъждане на Изабела Генова на образователната и научна степен „доктор“ по професионалното направление 4.2. “Химически науки”.

София, 4.08. 2016 г.

Подпис:

/Люба Илиева Генчева/