

РЕЦЕНЗИЯ

на докторантура на тема: „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“ за получаване на образователната и научна степен доктор на инж. ИЗАБЕЛА ГЕОРГИЕВА ГЕНОВА, свободен докторант при лабораторията „ОРММ“, към ИОХ с Център по Фитохимия към БАН, София, по професионално направление 4.2 „Химически науки“, научна специалност „Нефтохимия и нефтохимичен синтез“ с научни ръководители проф. дн Таня Цончева- Христова и доц. д-р инж. Радостин Николов от проф. д-р Нарцислав Величков Петров, лаб. ХТГ при ИОХ с ЦФ-БАН.

Изабела Генова е представила пълен комплект документ съгласно ЗРАСРБ, Правилника към него, съответните Правилници на БАН и ИОХ с ЦФ-БАН. Документите удовлетворяват изискванията за провеждане на защита.

Представяне на докторантката.

Изабела Георгиева Генова е родена през 1988 г. в гр. София. Средното си образование завършва през 2007 г. в СОУ „Климент Охридски“, гр. Костенец. През 2011 г. получава образователно-квалификационната степен *бакалавър* (по специалност „Органични химични технологии“) в Химикотехнологичен и металургичен университет (със защита на дипломна работа на тема „Нискотемпературни свойства на среднодестилатни фракции от „ЛУКОЙЛ НЕФТОХИМ БУРГАС“ с ръководител доц. д-р Кирил Станулов), а през 2012 г. образователната степен *магистър* в Химикотехнологичен и металургичен университет (специалност „Природни и синтетични горива“) с магистърска теза, разработена в лаборатория ОРММ при ИОХ с ЦФ-БАН- „Разработване на нови мед-съдържащи наноразмерни мезопорести

катализатори за получаване на алтернативни горива чрез разпадане на метанол” с ръководител проф. дн Таня Цончева. В периода 2012-2013 г. е химик, а от 2013 г. е асистент (н.с. III ст.) в лаб. ОРММ при ИОХ с ЦФ-БАН. Участва в изпълнението на 5 научни проекта, сред които и проект „Наука и Бизнес“ за специализация на млади учени във високотехнологични комплекси и инфраструктури. Специализацията бе проведена в период от един месец в Институт по молекулярни изследвания и технологии, ISTM-CNR, Милано, Италия. Владее английски и ползва руски език.

Количествена характеристика и обща оценка на дисертационната работа.

Дисертационният труд е изложен на 259 страници и съдържа 87 фигури, 25 таблици и са цитирани 634 литературни източника. Дисертацията включва Литературен обзор, Експериментална част, Резултати и дискусия, Изводи, Приноси. Литература. Представени са и три приложения, включващи Излезли от печат публикации с резултати от дисертационния труд – 9 от които 8 са в списания с импакт фактор, Списък на участията в научни мероприятия – 11 и Списък на забелязани цитати на излезлите от печат публикации – 15.

Литературният обзор е написан на 123 страници, включва 6 части, като след всяка част има направени изводи. Отделно има обобщаващи изводи върху целия обзор, които са седмата му част. Направен е върху впечатляващите 483 литературни източника. Експерименталната част е написана на 13 страници. Резултатите и дискусията върху тях са изложени на 100 страници, като тази част от докторантурата е разделена на 3 глави.

Дисертацията е написана на много добър професионален език, оформена е прекрасно и оставя отлично впечатление. Авторефератът отразява напълно резултатите от изследванията.

Прегледът на литературата е всеобхватен, изчерпателен, задълбочен, критичен и

информативен.

Целта на дисертацията и задачите са дефинирани убедително като логично продължение на литературния обзор и въз основа на направените след него изводи.

Подробно са описани използваните голям брой методи на обработки на набелязаните обекти. Също така много информативно са описани многобройните методи за анализ приложени в дисертацията. Всичко това е изложено изчерпателно и с разбиране.

Убедително се възприема и основната част на дисертацията, посветена на получените резултати и тяхната интерпретация.

На този етап приносите на дисертационния труд са предимно от фундаментален характер, представляващи новост за науката и обогатяване на съществуващите знания.

Както бе отбелязано основната част от резултатите е направена достояние на научната общност чрез представяне на научни форуми и отпечатване в престижни научни списания.

III. Научна същност на дисертацията.

В последно време се обръща сериозно внимание на изследванията свързани с получаването на „чиста“ енергия. Едно от направленията по които интензивно се работи в тази насока е използването на водорода като гориво, което не замърсява околната среда. Работата по дисертацията е принос в тази насока и по специално изучаване на възможностите метанолът да се използва като източник на водород, в резултат на каталитичното му разлагане.

Целта на докторантурата е чрез провеждане на задълбочени изследвания на природата на каталитично активните центрове и възможните направления на протичащите върху тях химични реакции да се търсят възможности за получаване на катализатори с контролирани свойства, които да се използват при разлагането на метанол и получаването на водород като алтернативно гориво.

В началото на експерименталната част на докторантурата са описани методите за синтез на катализаторите за разпадане на метанол. Докторантът е насочил вниманието си към синтезиране на медни катализатори. Целта е да се постигне вариране на състоянието на нанесената медна фаза чрез използването на различни носители с подредена пореста структура. За изпълнение на тази цел се прави усъвършенстване на познатите методи за модифициране на използваните носители или такива прилагани за други системи.

Извършената работа показва, че докторантката е много добре подготвена в прилагането на утвърдени и разработването на модифицирани техники при синтезиране на наноструктурирани и мезопорести материали.

Втората част на този раздел е посветена на използваните методи за характеризиране на носителите и катализаторите. Текстурните свойства на материалите са характеризирани чрез нискотемпературна адсорбция на азот. Използвани са и други техники за характеризиране като FTIR, UV-Vis и TPR. Докторантът демонстрира много добро владение на всички използвани методи за характеризиране и отлично се справя при обработката на резултатите.

Третата част на раздела описва каталитичните тестове на синтезираните катализатори. Докторантката работи успешно на каталитична апаратура от поточен тип при използване на газ-хроматографски анализ на реакционните продукти и добре владее обработката на резултатите от каталитичната обработка. Запозната е и с нов, разработен в лабораторията метод при който се използва ¹¹C-белязен метанол за изясняване на механизма на процеса на разпадане на метанол върху различни каталитични центрове.

В заключение може да се отбележи, че експерименталният материал е представен на високо ниво и демонстрира много добрата подготовка на Изабела Генова, която е

овладяла и успешно прилага различни лабораторни техники и методи за анализ, което е гаранция за възможностите и да постигне задълбочено разбиране на характера и механизма на каталитичния процес. В този смисъл може да се заключи, че напълно са постигнати образователните цели на докторантурата. Друго доказателство за много високите резултати от образователната програма на докторантката е представения списък с кредити, от който се вижда, че тя е събрала изключително високия сбор от 918 точки, при необходим минимум от 130.

Третата глава от докторантурата е посветена на получените резултати и дискусията върху тях.

В първата част от тази глава са представени резултатите от изследванията, целящи изучаване влиянието на порестата структура на носителя/мезопорести силикати/ и използвания препаративен метод върху състоянието на нанесената медна/меднооксидна фаза. Целта е да се намерят възможности за регулиране състоянието на активната фаза. Получените резултати показват, че е възможно да се постигне контролирано нарастване на финодисперсните медни частици. Установено е, че увеличаването на броя на нанасянията води до нарастване на размера на медните частици, блокиране на порите с нанесената там активна фаза, което намалява активността на катализатора в каталитичните реакции. Установена е възможност за контролирано нанасяне на финодисперсни медни частици при сравнително тясно разпределение по размер.

Във втората част на тази глава са представени резултатите от изследванията, целящи изучаване на възможностите за регулиране състоянието на нанесена върху силикатни носители медна фаза чрез металооксидни добавки. Докторантката установява наличието на синергичен ефект на различните компоненти на активната фаза върху разпаднето на метанол и предлага механизъм за неговото осъществяване.

Изследванията представени в третата част на тази глава показват възможността за регулиране на състоянието на активната медна фаза чрез нанасянето и върху мезопорест ZrO_2 . Предложен е комплексен механизъм на синергичен ефект във формирания интерфейсен слой.

Чрез използване на ^{11}C -белязан метанол е разработена реакционна схема на превръщане на метанола върху Cu/ZrO_2 и е доказано, че метилформиатът не е задължителен междинен продукт при превръщането на метанол върху ZrO_2 и Cu/ZrO_2 . Фактически този подход е послужил за изясняването на механизма на процеса на разпадане на метанол върху различни каталитични центрове. Приведени са и доказателства за формирането на CO_2 като първичен продукт от разпадането на метанола върху медни катализатори при ниска степен на покритие на повърхността. Третата част е и един от основните приноси на докторантурата. Друг важен принос е установената възможност да се контролира размера и локализацията на нанесените метел/металоксидни частици в мезопорестия носител с цел оптимизиране на каталитичните свойства на композитите.

Тази част на материала показва способността на докторантката да поставя и успешно да решава поставените научни задачи. Достоверно и задълбочено тълкува резултатите от проведените изследвания и е в състояние да направи правилни изводи от тях. Съгласен съм с добре описаните научни приноси на докторантурата.

Заклучение: Представеният дисертационен труд е завършена, актуална и прецизно изпълнена разработка в областта на синтеза, контрола на свойствата и каталитичната активност на метал/металоксидни катализатори за разлагане на метанол, както и на механизма на каталитично действие. С него докторантката се представя като квалифициран изследовател, владеещ аналитичните практики и съвременните методи за анализ и способен да поставя и решава проблеми от научен характер.

На основание на това с убеденост **предлагам** на *почитаемото Научно жури* да присъди образователната и научна степен **доктор** на инж. ИЗАБЕЛА ГЕОРГИЕВА ГЕНОВА, свободен докторант при лаборатория „ОРММ”, към ИОХ с Център по Фитохимия към БАН по професионално направление 4.2 „Химически науки”, научна специалност „Нефтохимия и нефтохимичен синтез”