

Рецензия

от доц. д-р Нина Димитрова Димчева
катедра Физикохимия към ХФ на ПУ „Паисий Хилендарски“ – гр. Пловдив,
върху дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен „доктор”
Автор: Ванина Василева Колчева

Тема: “ Синтез и каталитична активност на индивидуални и композитни оксиди на Со, Ві и Мg за окислително разграждане на багрила във водни разтвори”

Научен ръководител: доц. д-р Мария Стоянова, катедра „Физикохимия“, Пловдивски университет „Паисий Хилендарски“.

Определена съм за член на научното жури със заповед № Р-33-1329 от 13.03.2020 г. на Ректора на ПУ „Паисий Хилендарски“ проф. д-р Румен Младенов, с оглед осигуряване на процедура за защита на дисертационен труд на тема “ Синтез и каталитична активност на индивидуални и композитни оксиди на Со, Ві и Мg за окислително разграждане на багрила във водни разтвори” за придобиване на образователната и научна степен „доктор”. Дисертационният труд е в област на висше образование: 4. Природни науки, математика и информатика; Професионално направление: 4.2. Химически науки, Докторска програма: Химична кинетика и катализ (научна специалност). Дисертантката Ванина Василева Колчева е обучавана в редовна форма в катедра „Физикохимия“ на ПУ под научното ръководство на доц. д-р Мария Стоянова от същата катедра.

1. Творческо развитие на докторанта:

В. Колчева завършва ОКС „бакалавър“ по химия в ХФ на Пловдивския университет през 2011 година и веднага след завършването си е приета в магистърска програма „Спектрохимичен анализ“ към ХФ на ПУ, която завършва успешно през 2012 година със специалност „химик-аналитик“. Притежава и допълнителна професионална квалификация „Специалист по високо-ефективна течна хроматография“. От м. март 2013 год. е зачислена като редовен докторант по докторска програма „Химична кинетика и катализ“ към катедрата по физикохимия- ХФ на ПУ, която прекъсва поради майчинство, през м. декември 2018 година е отчислена с право на защита, а преди изтичането на едногодишния срок от отчисляването ѝ е докладвала готовност за защита. През м. март 2020 год. бе проведено разглеждане на дисертационния ѝ труд на заседание на КС на кат. Физикохимия , разширено със заповед на Ректора на Пловдивския университет, на което беше даден ход на процедурата по защита на дисертационния труд.

Като член на катедрата по Физикохимия към ХФ на ПУ имах възможност да бъда близък свидетел на еволюцията на дисертантката от дипломант в групата по „Екологичен катализ“, редовен докторант по „Химична кинетика и катализ“, асистент по Физикохимия до изграден млад специалист, на който напълно заслужено да бъде присъдена образователната и научна степен „доктор“. Още по време на следването си тя се отличаваше от колегите си с изключително добра базова подготовка по химия, но и с умения за логично мислене, творчески потенциал, хъс за знания, съобразителност и

сръчност в експерименталната работа, последователност, самостоятелност, самодисциплина, но и умения за екипна работа. Всички тези качества не са даденост, а изискват продължителна и упорита работа. Считаю, че допълнителните професионални квалификации, които е придобила („магистър“ по Спектрохимичен анализ и „специалист по ВЕТХ“) са подбрани целенасочено, тъй като голяма част от изследователската работа по дисертацията е свързана с използването на инструментални методи за характеризирание на твърди образци и анализ на реакционни смеси.

2. Дисертационен труд:

2.1. Описание на дисертационния труд

Дисертационният труд е посветен на разработване и охарактеризиране на каталитични системи на базата на индивидуални и композитни оксиди на Co, Bi и Mg, които да бъдат използвани за окислителна деградация на органични замърсители (багрила) на отпадни води. Написан е на 146 страници, съдържа 4 схеми, 53 фигури, 16 таблици и 307 литературни източника.

Дисертационният труд започва с кратък увод, който има за цел да въведе читателите в спецификите на изследваната проблематика и следва класическата схема за оформяне на този тип научен труд, като включва четири обособени раздела, структурирани в тематично-обособени под-раздели: Литературен обзор; Експериментална част; Резултати и дискусия; и Използвана литература.

Обемът на теоретичната част (Литературен обзор) не надхвърля препоръчителната 1/3 от общия обем на дисертацията, въпреки че в нея обстойно са разгледани източниците и последиците от замърсяването на природните водоеми, методите за пречистване на отпадни води, съдържащи багрила, конвенционални и неконвенционални техники за пречистване, като особен акцент в теоретичната част е поставен върху съвременните каталитични окислителни процеси (Фентоновы реакции, фотокаталитични окислителни процеси, окислителни процеси с участието на сулфатни радикали). Направен е критичен анализ на съвременната специализирана литература, резюмиращ предимствата и недостатъците на разгледаните каталитични окислителни процеси с оглед реалното им практическо приложение при пречистването на отпадни води, съдържащи багрила. Като естествено следствие от анализа на литературата, ясно и стегнато е поставена целта на дисертационния труд и са формулирани конкретно и в логическа последователност пет задачи, чрез които тя да бъде постигната.

Експерименталната част на дисертацията описва методите за синтез и охарактеризиране на използваните в дисертационния труд каталитични системи: синтезирани са 13 на брой хетерогенни катализатори и са охарактеризирани с помощта на разнообразни инструментални техники: оптична емисия с индуктивно сързана плазма (ICP-OES), рентгено-фазов анализ (РФА), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ), инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация (FT-IR), определяне на специфична повърхност по адсорбционния метод на Брунауер-Емет-Телър (ВЕТ), определяне на потенциала на нулев заряд, кинетични изследвания за определяне на каталитичната им активност. В

този раздел практически не се среща описание на експериментална процедура, която да не е била предварително проучена и оптимизирана от докторантката. Тези факти свидетелстват както за много добрата общо - теоретична подготовка на Ванина Колчева, така и за вешо научно ръководство, доразвило способността ѝ да анализира проблемите и да навлиза в дълбочината им.

Разделът „Резултати и дискусия” обхваща общо 72 страници. В него с помощта на 3 схеми, 10 таблици и 46 фигури са илюстрирани основните резултати, получени от дисертантката. Прави добро впечатление, че собствените резултати не само са съпоставени с постижения на други учени в същото направление, но е видно и че по нищо не им отстъпват. В този раздел от дисертацията са разгледани основните структурни характеристики на получените каталитични системи (химичен и фазов състав, параметри на кристалната решетка, разпределение на кристалитите по размери и др.), оценена е каталитичната им активност в целевата реакция, определена е каталитичната система с най-висока активност и оптималните условия за нейното функциониране. Направените в края на раздела изводи от проведените изследвания, напълно съответстват на поставените научно-изследователски задачи.

Използваната литература съдържа 307 литературни източника, повечето от които публикувани през последните десет години. Три от цитираните публикации са от настоящата 2020 година, което свидетелства, че направеното литературно проучване е било актуализирано и непосредствено преди предаването му.

Дисертацията съдържа декларация от автора ѝ за автентичност и оригиналност на проведените изследвания, което е в съответствие с чл. 27, ал.2 от ПП ЗРАСРБ.

Авторефератът отразява коректно съдържанието на дисертационния труд.

2.2. Цел и задачи на изследванията

Целта на дисертационния труд е да бъдат получени катализатори на основата на Co_3O_4 , модифициран с базични оксиди (на V и Mg), като каталитично-активната фаза е диспергирана в матрицата на графитизиран карбо-нитрил ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) с подобрена способност за активиране на окислителя (пероксимonosulfат, PMS) с оглед ефективна деструкция на органични багрила във водни разтвори.

За реализирането на поставената цел са формулирани пет изследователски задачи, отнасящи се до:

- Синтез и физикохимично охарактеризиране: синтезиране на каталитични системи (индивидуални и композитни оксиди на Co , V и Mg и на техни аналози, интегрирани в слоестата структура на $g\text{-C}_3\text{N}_4$) и физикохимично охарактеризиране на получените материали по отношение на фазов състав, структура, морфология.

- Кинетични изследвания: изследване на каталитичната активност на синтезираните катализатори за разлагане на PMS с генериране на радикалови частици с оглед ефективно окислително разграждане на две моделни органични багрила във водни разтвори. Изясняване ролята на модифициращите оксиди и на носителя ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) върху PMS-активационното действие на образците.

- Механистични изследвания: идентифициране на доминиращите радикалови частици, образувани в резултат на каталитичното разлагане на окислителя чрез използване на

специфични радикал-улавящи агенти. Изясняване на предполагаемия механизъм на хетерогенно-каталитично окисление на тестваните две багрила.

- Оптимизиране на реакционните условия: Изследване влиянието на различни операционни параметри (концентрация на катализатора, на окислителя, рН на средата, температура, йонна сила на разтвора) върху ефективността на окислителния процес с цел неговото оптимизиране.

- Проучване на стабилността на каталитичните образци по отношение разтварянето на активната фаза в хода на окислителния процес с оглед потенциала им за многократно използване.

Изводите, направени въз основа на проведените изследвания доказват, че поставените задачи са изпълнени, а целта – постигната.

2.3. Актуалност и значимост на получените резултати

Научната тематика на дисертацията е отговор на едно съвременно обществено предизвикателство: опазването на наличните ресурси на планетата от прясна вода. Решаването на проблемите тясно свързани с почистване на промишлени отпадни води от замърсители е задача от първостепенна важност в нашето съвремие, тъй като при сегашните темпове на индустриализация, запасите от прясна вода на планетата са на път да се превърнат от възобновяем в невъзобновяем ресурс.

Както беше ясно разяснено в литературния обзор на дисертацията, химическото почистване на промишлените отпадни води следва етапа на физично почистване и предхожда биологичното почистване. Поради това, от съществено значение за цялостния процес е концентрацията на химически замърсители да бъде сведена до ниски нива, така че средата да не бъде токсична за бактериалните култури, използвани при биоремедиация на водите. С оглед на това, резултатите, дискутирани в настоящия дисертационен труд доказват не само, че вследствие каталитичната окислителна деструкция на замърсителите е сведена до минимум, но и че замърсяването на водната среда с тежки метали вследствие на разтваряне на каталитично-активната фаза, е пренебрежимо малко.

2.4. Приноси на дисертационния труд

Приносите на дисертационния труд имат научен и научно-приложен характер. Към чисто научните приноси бих причислила изясняването на въздействието на всеки един от изследваните фактори: химичен и фазов състав на каталитичните системи, начин на получаване (композит или механична смес), реакционна среда (киселинност, температура, концентрация на катализатора и на окислителя), върху каталитичната активност на образците. Предвид на факта, че изследванията са проведени в хетерогенна система, е оценен дори неговия дял на физичната адсорбция на багрилата върху повърхността на катализаторите. Последният факт неоспоримо доказва, че намалението на концентрацията на багрилата при хетерогенно-каталитичните изследвания се дължи именно на окислителната им деструкция, а не на съпътстващи процеси.

Чисто научен принос е и идентифицирането на радикаловите частици, образувани в резултат на каталитичното разлагане на окислителя, доколкото този тип механистични изследвания подпомагат изясняване на реакционния механизъм на каталитичната окислителна деградация на ксенобиотиците (каквито са и изследваните моделни багрила).

Научно-приложен характер имат проучванията върху стабилността на синтезираните каталитични системи, доколкото те са показателни за приложимостта на изследваните катализатори в реални условия. Именно познаването на броя цикли на използване, в които каталитичните системи запазват активността си достатъчно висока – т.нар. операционна стабилност, заедно с каталитичната активност, са определящи фактори за практическото приложение на хетерогенните каталитични системи. Не са много изследователските групи, които биха съобразили да проверят доколко разтворима е каталитично-активната фаза при дадените експериментални условия, тъй като *a priori* се приема, че металните оксиди са неразтворими във вода. Изключително впечатляващ е и новаторският подход при получаването на носителя, който също бих причислила към научно-приложните приноси.

2.5. Умения на докторанта за представяне на изследванията

Както беше подчертано по-горе, дисертацията е богато илюстрирана с графичен материал (4 схеми и 53 фигури) и таблични данни (16 таблици). Таблиците са съставени и надписани коректно и разбираемо. Голяма част от представените фигури са с по две или четири части. Добро впечатление прави, че всяка една от представените графики съдържа повече от една зависимост, което дава възможност освен да се онагледят хода на процеса при използване на различни каталитични системи (при еднакви експериментални условия), но и директно да се съпоставят експериментални зависимости. Зависимостите са добре видими и ясно разграничени помежду си посредством различно оцветяване (на кинетичните или спектрални криви). Подфигурните надписи са ясни и отразяват пълно експерименталните условия, при които са получени данните.

Коментарът към всяка една графика не е просто описателен, а е аналитичен. Всички получени експериментални резултати са обяснени стегнато и ясно, разсъжденията са задълбочени и логични, което облекчава възприемането на текста. Подходът, използван при написване на дисертацията е подход на потепенно и непрекъснато надграждане - тръгва се от по-прости системи и те постепенно се усложняват, като при това се отчита ефекта на всеки добавен елемент. Подобен подход е намерил място и при структурирането на литературния обзор, и в раздела Резултати и дискусия.

Много добро впечатление прави високата езикова култура на дисертантката, точният химичен език, коректната употреба на терминологията.

3. Бележки и препоръки

Нямам забележки към дисертационния труд, но си позволявам да препоръчам на екипа от научен ръководител и докторант – тъй като има достатъчно обемен и

стойностен материал, да намери време и сили, за да оформи тези заедно с предходни техни резултати в една обзорна статия, която да бъде насочена към престижно издание в областта на катализа.

4. Заключение

Резултатите от дисертацията са обобщени в 4 статии: една от статиите е публикувана в международно издание, 2 – в журнал с импакт-ранг и една статия под печат в списание с импакт-фактор. Върху тези публикации е отбелязан един цитат, както и над 70 цитата на други публикации (извън дисертацията), в които В. Колчева участва. Наличните административни документи: творческата автобиография, справка за спазване на минимални национални и специфичните изисквания на Химическия факултет към ПУ, както и участието ѝ в 2 научно-изследователски проекти на университетско и национално ниво свидетелства за трудолюбив млад човек с твърда мотивация да се развива и утвърждава като учен и преподавател в избраното от нея направление.

Въз основа на гореизложеното и вземайки под внимание изискванията на Химическия факултет на Пловдивски университет „Паисий Хилендарски“ и *Правилника за приложение на Закона за развитие на академичния състав в Република България*, считам, че дисертацията на **Ванина Василева Колчева отговаря на всички изисквания** и убедено препоръчвам на членовете на почитаемото научно жури да гласуват „за“ присъждане на ОНС „доктор“ на дисертантката.

Рецензент:

/доц. Н. Димчева/

Гр. Пловдив

22.05.2020 г.