

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д-р Татяна Годорова Табакова, Институт по катализ - БАН
на дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен „доктор“
област на висше образование 4. Природни науки, математика и информатика,
професионално направление 4.2.Химически науки,
Научна специалност „Органична химия“

Автор: Консолато Росмини, докторант на самостоятелна форма на обучение в Институт по органична химия с център по фитохимия - БАН

Тема: Усъвършенствани материали на базата на желязо и никел за безопасно производство и съхранение на водород

Научни ръководители: проф. дн Таня Цончева (ИОХЦФ - БАН) и проф. д-р Нарцислав Петров (ИОХЦФ - БАН)

1. Общо описание на представените материали

Представеният от докторант Консолато Росмини комплект материали във връзка с процедурата за защита на дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен „доктор“ е в съответствие с Правилника за развитие на академичния състав на ИОХЦФ - БАН, и отговаря на критериите на ИОХЦФ - БАН за придобиване на тази образователна и научна степен.

Подадени са следните материали: дисертационен труд на английски език, автобиография, удостоверение издадено от НАЦИД за призната образователно-квалификационна степен „магистър“, протоколи от успешно положени изпити, резюме на български и английски език, списък и копия на публикации по темата на дисертацията, списък на забелязани цитати, списък на участия в научни мероприятия, таблица потвърждаваща изпълнение на изискванията на кредитната система.

2. Кратки биографични данни за докторанта

Консолато Росмини е завършил Университета в гр. Месина, Италия през 2019 г. и притежава степен „Магистър по химия“ със специализация по надмолекулярна наноструктурна химия с резултат 104/110. През септември 2019 той започва работа като изследовател в ИОХЦФ - БАН в рамките на проект MSCA-VIKI. През периода 2019–2022 г. провежда 3 успешни обучителни командировки в Института по карбохимия в Сарагоса, Испания (3 месеца), департамента по инженерна химия на Норвежкия институт по технологии в Тронхайм, Норвегия (3 месеца) и в института по техническа химия и полимерна химия в Карлсруе, Германия (3 месеца). През юли 2021 г. е зачислен за докторант на самостоятелна форма на обучение в ИОХЦФ – БАН.

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

Едно от най-големите предизвикателства, пред които сме изправени през 21 век е необходимостта от намаляване на въздействието върху околната среда предизвикано от производството на енергия от изкопаеми източници. Стратегията за справяне с

неизбежното изчерпване на запасите от природни изкопаеми и всички екологични проблеми, свързани с прекомерните емисии от CO₂, е както в подобряване на съществуващите технологии, базирани на природните ресурси, така и в разработването на нови такива за енергия от възобновяеми източници. В този контекст, катализът е наука с фундаментално значение за устойчивото развитие и ще играе определяща роля в технологиите, свързани с получаване на чиста енергия и в бъдеще.

Тематиката на дисертацията попада в много важната и бързо развиваща се научна област на водородната икономика - производство на водород и съхранението му. Основната цел е получаването на усъвършенствани мезопорести композити с контролирана текстура, повърхност и окси-редукционни свойства чрез използване на достъпни и евтини метали/метални оксиди (Ni, Fe, Sn, Ce, Zr) и оценка на техните каталитични свойства за производство на водород чрез два процеса използващи биомаса, като разлагане на метанол и риформинг на етиленгликол във водна среда. Разработването на мезопорести Ce-Fe-Ni нанокompозити, капсулирани във въглеродни нановлакна, с цел използването им като катализатори при получаване на водород чрез реакцията на отделяне на кислород (OER), известна като „тясно място“ при електролитното разделяне на водата, също е много актуална и подходяща тема.

4. Състояние на проблема и творческа оценка на литературния материал

Литературният обзор е написан на около 25 страници и включва 82 източника от общо 171 цитирани в дисертацията. Направен е кратък преглед на актуалното състояние на производството на водород. Описани са основните принципи на процесите, базирани на изкопаеми горива за широко мащабно производство на водород и най-важните характеристики на използваните катализатори. Акцентът е поставен върху алтернативните технологии за производство на водород, по-специално на базата на биомаса, като разлагане на метанол и риформинг на етиленгликол във водна среда. Специално внимание е отделено на механизма на разлагане на метанола, като е обоснована важната роля на подбора на активни метали и вида на носителя за предсказване състава на получената газова смес и оказване на влияние върху него. Разгледани са реакционните механизми на риформинг на етиленгликол във водна среда, както и подходите за подобряване на селективността и стабилността на традиционно използваните нанесени никелови катализатори. Посочени са предизвикателствата при разработване на високоефективни катализатори за реакцията на отделяне на кислород поради ключовата ѝ роля за общата ефективност на процеса на електролитно разделяне на водата. Докторантът демонстрира висока научна осведоменост, познаване на актуалното състояние в областта и способност за критична оценка на научната литература.

Обобщенията и анализът на съществуващите знания за връзката между състава, свойствата и каталитичната активност на различни материали са послужили като основа за ясно формулиране на основната цел и конкретните задачи за нейното постигане.

5. Методика на изследването

Методиката на изследването е основана на интердисциплинарен подход, включващ синтез на каталитични материали на основата на мезопорести Ce-Fe смесени оксиди и тяхното модифициране с NiO, детайлно физикохимично охарактеризиране и анализ на каталитичните свойства в реакцията на разлагане на метанол. Проведено е цялостно изследване на влиянието на процедурата на синтез чрез използване на различни утаяващи агенти (амоняк или карбамид), вариране на разтворителя и условията за освобождаване на темплейта, с цел получаване на желани структури с контролирани каталитични свойства. Мезопорести наноконпозити Ce-Fe-Ni са „капсулирани“ във въглеродни наноишки и е изследвано каталитичното поведение в реакцията на отделяне на кислород в алкална среда. Изследвано е влиянието на различни сплави Sn-Ni, нанесени върху Ce-Zr смесени оксиди, върху каталитичните свойства в реакцията на риформинг на етиленгликол във водна среда. Голям брой правилно подбрани физикохимични методи са използвани за изследване на връзката между физикохимичните свойства и каталитичното поведение. Избраната методика е реалистична и дава отговор на поставените цел и задачи на дисертационния труд.

6. Оценка на представителността и достоверността на резултатите, върху които се градят приносите на дисертационния труд

Дисертацията е написана на много добър професионален език, оформена е добре и включва увод, литературен обзор, експериментална част, резултати и дискусия, изводи, цитирана литература. Съдържа 174 страници, в които са включени 19 таблици, 4 схеми и 84 фигури, които илюстрират получените резултати. Извършен е впечатляващ обем работа за получаване, охарактеризиране и оценка на каталитичното поведение. Използвани са съвременни методи за охарактеризиране на синтезираните материали. Те осигуряват подробна и достоверна информация за изследваните свойства на каталитичните образци. На основата на доброто познаване на използваните методи, докторантът е анализирал задълбочено и прецизно резултатите. Фазовият състав, размерите на кристалите и параметрите на елементарната клетка са изчислени с помощта на данни от прахова рентгенова дифракция. Морфологията на композитите е изследвана чрез SEM и TEM. Микроструктурните изменения на атомно ниво са визуализирани добре с TEM с висока разделителна способност, вкл. и в условия на тъмно поле (HAADF). Информация за окислителното състояние на компонентите и разпределението на всички елементи върху повърхността на композитите е получена чрез анализ на фото-електронните спектри (XPS). Измененията в електронната структура на образците в зависимост от отношението Fe/Ce са изяснени с Раманова спектроскопия. Допълнителна информация за състоянието на железните структури е получена чрез Мьосбауерова спектроскопия с източник $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$, която безспорно е най-подходящата техника за анализ на Fe-съдържащи композити. Влиянието на отношението Fe/Ce върху наличните на повърхността центрове е изследвано чрез FTIR. In-situ FTIR изследванията на адсорбирани молекули-сонди разкриват ролята на отношението Fe/Ce върху механизма на разлагане на метанола. Чрез UV-Vis спектроскопия е изяснено координационното обкръжение кислород-метал. Редукционното поведение е изследвано с помощта на температурно-програмирана редукция и термо-гравиметричен

анализ. Оценката на каталитичното поведение в реакцията на разлагане на метанол е направено на основата на температурната зависимост на степента на конверсия на метанола, специфичната активност за единица повърхност, както и като функция от времето за единица съдържание на Fe или единица повърхност. С цел обосноваване на възможностите за практическо приложение на Ni-Fe-Ce композити за разлагане на метанол са представени и сравнителни резултати с търговски катализатор. Изследвано е също влиянието на NiSn сплави формирани върху носителя Ce(Zr)O₂ и реакционна среда върху активността и селективността при риформинг на етиленгликол във водна среда. Чрез електрохимична импедансна спектроскопия и циклични волтаметрични изследвания са намерени нови доказателства за обяснение на активността в реакцията на отделяне на кислород.

7. Научни и научно-приложни приноси на дисертационния труд

Научните приноси на дисертационния труд се изразяват в разработването на ефективни наноразмерни катализатори на основата на подходяща комбинация от метални оксиди на Ni, Fe, Sn, Ce, Zr за получаване на водород чрез разлагане на метанол, риформинг на етиленгликол във водна среда и реакцията на отделяне на кислород. Синтезът и охарактеризирането на смесените Ce-Fe оксиди в широк концентрационен интервал предоставят експериментални доказателства за изясняване на връзката между фазовия състав, текстурата и структурните характеристики на материалите и тяхното каталитично поведение при разлагане на метанол. Проведени са пионерни изследвания за разкриване на механизма на образуване на бинарни Ce-Fe оксиди в зависимост от съотношението Fe/Ce. Получени са високо активни, селективни и много стабилни в широк температурен диапазон катализатори за разлагане на метанол чрез нанасяне на Ni наночастици върху мезопорести Ce-Fe оксидни носители.

Резултатите имат и безспорни научно-приложни приноси, свързани с използването на процеса на разлагане на метанол не само за получаване на водород, но и като синтетичен подход за „капсулиране“ на Fe-Ce-Ni катализатори във въглеродни нишки и повишаване на тяхната електрокаталитична активност.

Основните приноси на дисертацията могат да бъдат обобщени, както следва:

✓ За първи път е направен задълбочен анализ на зависимостта между сложния състав и особеностите на микроструктурата на хидротермално получени Fe-Ce смесени оксиди и тяхното каталитично поведение. Предложена е стратегия за контрол на фазовия състав на бикомпонентните материали и формирането на активни центрове в зависимост от съотношението Fe/Ce и условията на получаване. Изследван е ефектът на съотношението между твърдия разтвор Fe_xCe_{1-x}O₂ и формираните отделни фази от цериев и железен оксид върху стабилизирането на нанесените върху тях NiO частици.

✓ За първи път е демонстриран атрактивен подход за използване на „отработени“ катализатори като перспективни катализатори за електрокаталитични цели. Приложена е оригинална стратегия за „капсулиране“ на Fe-Ce-Ni катализатори във въглеродни нанонишки чрез процеса на разлагане на метанол. Разкрита е ролята на фино дисперсни наночастици от Ni-Fe сплави и Ni⁰ в реакцията на отделяне на кислород. Установено е, че

тези материали притежават много ниски стойности на свръхнапрежение при високи анодни токове, което ги характеризира като отлични катализатори за производство на водород чрез реакция на отделяне на водород.

✓ За първи път е установено, че правилният избор на активни сплави Sn-Ni нанесени върху $\text{CeO}_2/\text{Ce}(\text{Zr})\text{O}_2$ и изборът на алкална среда ($\text{pH} = 14$) вместо стандартната ($\text{pH} = 7$) значително влияят върху добива на водород и селективността в реакция на риформинг на етиленгликол във водна среда.

8. Преценка на публикациите по дисертационния труд: брой и издателства, в които са отпечатани, цитирания. Лично участие на докторанта

Резултатите, включени в дисертацията, са обобщени в 3 статии, публикувани в реномирани международни списания в областта на материалознанието и катализа, които принадлежат към квартал Q1. Двете работи са в ACS Applied Materials & Interfaces с IF 10.383, а третата в Carbon с IF 11.307. Досега са забелязани 4 цитата.

Резултатите от научните изследвания се представени на 4 международни и 3 национални научни форума. Consolato Rosmini е втори автор в публикуваните доклади и първи автор във всички презентации на конференции, което несъмнено показва неговата активна роля и личен принос в изследването. Запознаването с дисертационния труд разкрива по безспорен начин много активното участие на докторанта в извършване на експериментите и в анализа и описанието на получените резултати, като определено трябва да се подчертае и компетентното ръководство на научните ръководители.

9. Критични бележки и препоръки

Нямам критични забележки, свързани с резултатите и тяхната интерпретация. Следните малки неточности и въпроси са посочени по-долу:

1. В литературния обзор (стр. 7) са описани основните характеристики на процесите на риформинг. Нужно е да се поясни, че частичното окисление (POX) в присъствие на катализатор е известно като каталитичен POX (CPOX) риформинг, докато автотермичният риформинг (ATR) е комбинация от ендотермичния паров риформинг и екзотермичния CPOX. ATR е икономически изгоден процес, тъй като реакцията на частично окисление осигурява цялата топлина, необходима за протичане на паровия риформинг.

2. Обяснете причината за използване на 8 тегл.% Ni в трикомпонентните Fe-Ce-Ni катализатори (Табл. 2).

3. Какво е Вашето обяснение на резултатите за еднакъв фазов състав на образците $7\text{Fe}_3\text{Ce_HT}(773)$ и $9\text{Fe}_1\text{Ce_HT}(773)$, т.е. Cerianit (54.6%) и Hematite (45.4%), и разликите в размера на кристалитите и параметрите на решетката на CeO_2 и Fe_2O_3 , посочени в Табл. 4?

4. На стр. 149, ред 3 отгоре, Фиг. 7 трябва да се коригира на Фиг. 76.

Тези препоръки не засягат същността на работата и не променят цялостното отлично впечатление от постигнатите резултати.

10. Отразяване на основните положения и научните приноси на дисертационния труд в автореферата

Резюмето на български и английски език отразява стегнато и коректно резултатите, описани и дискутирани в дисертацията. Общите заключения съответстват на изводите за връзката между текстурните, структурните, електронните, редукционните свойства и каталитичното поведение на разработените нови материали.

11. Образователна цел на докторантурата

Ясно демонстрираното участие на Консолато Росмини в провеждане на експериментите и анализа на получените резултати чрез използване на съвременни физикохимични методи за охарактеризиране са свидетелство и за успешно изпълнение на образователната цел на докторантурата. Той е придобил нови знания и умения по време на научните специализации в чуждестранни институции в рамките на докторската програма. Конкретните цели на тези обучителни командировки са „Охарактеризиране на катализатори за реформинг на полиоли във водна среда чрез Operando и ex-situ XAS“, „Изследване на катализатори за реакцията на реформинг във водна среда и допълнително модифициране и тестване на катализаторите с цел подобряване на техните каталитични свойства“ и „Синтез и тестване на нови смесени оксиди и въглеродни материали като катализатори за електролиза на вода и производство на водород“. Докторантът е завършил с отлични резултати докторантски курсове по „Неорганична кристалохимия и рентгеноструктурен анализ“ и „Електронната микроскопия и електронната дифракция в структурния и фазов анализ на материалите“. Допълнително доказателство за постигане на образователната цел е и високият брой кредити (534) съгласно правилата на кредитната система на БАН.

Заклучение

В заключение, дисертацията на Консолато Росмини съдържа научни и научно-приложни резултати, които представляват оригинален принос в науката, и напълно изпълняват и надхвърлят изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България, Правилника на БАН за прилагане от този закон и Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в ИОХЦФ - БАН. Дисертацията разкрива, че Консолато Росмини е талантлив млад изследовател със задълбочени теоретични знания и високи професионални умения в синтеза на наноразмерни материали, тяхното детайлно физикохимично охарактеризиране чрез съвременни методи и изследване на каталитичното им поведение. Притежава способност и качества за провеждане на самостоятелни научни изследвания.

Въз основа на изложеното с дълбока убеденост давам своята положителна оценка и предлагам на Уважаемото научно жури да присъди образователната и научна степен „доктор“ на докторант Консолато Росмини в област на висше образование „Природни науки, математика и информатика“, професионално направление 4.2. Химически науки, Научна специалност „Органична химия“.

14.12.2022

Рецензент:
/проф. д-р Т. Табакова/