РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за придобиване на образователна и научна степен "доктор"
по професионално направление 4.2. „Химически науки"

Автор на дисертационния труд: Елжана Димитрова Енчева-Мирчева

Тема: „Композити на основата на перовскити от типа $LnMO_3$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd; M = Fe, Co, Mn, Ni) като катализатори във Фентън-подобни реакции"

Професионално направление: 4.2. Химически науки

Научен ръководител: проф. д-р Мартин Цветков – Факултет по химия и фармация, СУ „Св. Климент Охридски", София

Рецензент: доц. д-р Глория Исса, Институт по органична химия с център по фитохимия – БАН

1. Кратки биографични данни за докторантката

Елжана Димитрова Енчева-Мирчева е родена на 05.12.1997 г. в Република България. През 2021 г. придобива образователно-квалификационна степен „бакалавър" по химия във Факултета по химия и фармация на Софийски университет „Св. Климент Охридски". През 2022 г. завършва магистърска програма „Неорганични и хибридни материали за съвременни технологии" в същия факултет. От 1-и февруари 2023 г. е редовна докторантка в професионално направление 4.2. Химически науки, към катедра „Неорганична химия" на Софийски университет „Св. Климент Охридски". Темата на дисертационния труд е „Композити на основата на перовскити от типа LnMO3 (Ln = La, Nd, Sm, Gd; M = Fe, Co, Mn, Ni) като катализатори във Фентън-подобни реакции". Паралелно с обучението си развива активна научноизследователска дейност в Българската академия на науките. В периода 2018–2021 г. работи като техник-химик в Института по катализ – БАН, където участва в синтез на каталитични материали и провеждане на фотокаталитични експерименти. В периода 2021–2025 г. е химик в Института по физикохимия – БАН, в лаборатория по рентгенова прахова дифракция и компютърна томография. От юни 2025 г. до момента заема длъжността асистент в Института по обща и неорганична химия – БАН, лаборатория „Реактивност на твърди повърхности".

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

Темата на представения дисертационен труд е безспорно актуална и значима както от научна, така и от научно-приложна гледна точка. Тя е свързана с един от съществените проблеми в съвременните технологии за пречистване на води – ефективното отстраняване

на устойчиви органични замърсители от води. Нарастващото използване на фармацевтични продукти, пестициди, багрила и други органични съединения в индустрията и бита води до тяхното постъпване в отпадните води, откъдето те могат да достигнат до природните водни екосистеми. Значителна част от тези съединения се характеризират с висока химична стабилност и ниска биоразградимост, а това затруднява тяхното ефективно отстраняване чрез традиционните методи за пречистване на води. В практиката на водопречиствателните станции се прилагат основно механични, физикохимични и биологични методи за третиране на отпадни води, включително адсорбционни процеси с използване на активен въглен и биологична очистка чрез микроорганизми. Тези технологии са ефективни при отстраняването на значителна част от органичното натоварване, но често се оказват недостатъчни за пълното елиминиране на редица устойчиви органични съединения, присъстващи във водата в ниски концентрации. Поради това проблемът за т.нар. фино доочистване на води се оказва от първостепенна важност и актуалност. Този проблем на практика и до сега не е решен, въпреки че е предмет на интензивни научни изследвания през последните години. В този контекст разработването на нови каталитични системи и усъвършенствани окислителни процеси за разграждане на органични замърсители се явява перспективно направление в съвременната екологична химия.

Особен интерес представляват хетерогенните каталитични процеси, при които чрез активиране на различни окислители се генерират силно реактивни кислородни видове, способни ефективно да разграждат широк спектър органични замърсители. В тази връзка изследванията, представени в дисертационния труд на Елжана Димитрова Енчева-Мирчева, насочени към синтеза и изследването на композитни материали на основата на перовскитни оксиди като катализатори за активиране на персулфати във Фентън-подобни реакции за разграждане на органични замърсители във води, са напълно актуални и научно обосновани.

Перовскитните материали представляват перспективен клас функционални оксиди, които поради своята структурна гъвкавост, възможността за изоморфно заместване и наличието на кислородни ваканции проявяват висока каталитична активност в различни окислителни процеси. Поради това изборът на темата на дисертационния труд е от ключово значение за научното израстване на докторантката и за нашата наука като цяло. Той може да се оцени като напълно обоснован и съответстващ на съвременните тенденции в развитието на каталитичните технологии за пречистване на води. Темата е дисертабилна и заслужава вниманието на научната общност.

3. Познаване на състоянието на проблема

От представения в дисертационния труд литературен обзор е видно, че докторантката

познава много добре съвременното състояние на изследванията в областта на каталитичните и фотокаталитичните процеси за разграждане на органични замърсители във води. Направен е обстоен анализ на научната литература, свързана със синтеза, структурата и свойствата на перовскитните оксиди, както и с тяхното приложение като хетерогенни катализатори в усъвършенствани окислителни процеси. В литературния обзор са разгледани основните особености на перовскитната структура, възможностите за модифициране на химичния състав чрез изоморфни заместявания и влиянието на тези фактори върху физикохимичните и каталитичните свойства на материалите. Отделено е внимание и на различните методи за синтез и охарактеризиране на перовскитни материали, както и на тяхното приложение в различни каталитични процеси. Съществено място е отделено и на механизмите на Фентън и Фентън-подобните реакции, както и на ролята на хетерогенните катализатори при активирането на окислители и генерирането на реактивни кислородни частици. Направеният анализ на литературните данни е систематичен и добре структуриран, с което показва, че докторантката е успяла да очертае ясно съвременното състояние на проблема и да формулира научните задачи на изследването. Цитираната литература е достатъчно обширна и включва значителен брой публикации (179 литературни източници) в реномирани международни научни списания. Това свидетелства за добрата осведоменост на докторантката по разглежданата проблематика. Голям брой от цитираните от нея източници са нови, тъй като литературните данни касаят нови органични замърсители.

4. Методика на изследването

За реализирането на поставените цели и задачи в дисертационния труд е използван подходящ и съвременен експериментален подход, включващ синтез, физикохимично охарактеризиране и изследване на каталитичните свойства на получените материали. В експерименталната част са разработени редица методики за синтез на композитни материали на основата на перовскитни оксиди с различен състав, което доказва сериозните знания и експериментални умения на докторантката при разработването на синтезните процедури. За охарактеризирането на получените материали е приложен комплекс от съвременни физикохимични методи (ниско-температурна адсорбция на азот, прахова рентгенова дифракция, ултравиолетова спектроскопия, Мьосбауерова и рентгенова фотоелектронна спектроскопия, сканираща и трансмисионна електронна микроскопия, температурно-програмирана редукция с водород). Комбинирането на всички тези физико-химични методи позволява детайлно изследване на тяхната кристална структура, фазов състав, текстурни характеристики, повърхностни и окислително-редукционни свойства.

Основна задача в дисертационния труд е изследването на каталитичната способност на перовскитни оксиди с различен състав да активират персулфати за разграждане на

моделни разтвори на органични замърсители (тетрациклин хидрохлорид, сулфатиазол) при различни комбинации от катализатор, окислител и вид външно въздействие (видима или UV светлина). Установено е, че перовскитите $LaFeO_3$, $GdFeO_3$, $SmFeO_3$ и $NdMnO_3$ проявяват добра каталитична активност под действие на окислители и видима светлина, като ефективността им може значително да се повиши в случаите на твърди разтвори на заместване (с Ce^{4+}, Zr^{4+}, Cu^{2+} или Sr^{2+}). При всички твърди разтвори е установена ясна зависимост между химичния състав и каталитичната активност, като оптималните концентрации на допантите водят до синергични ефекти, а прекомерното заместване до структурна дестабилизация и рекомбинация на носителите на заряд. Установено е, че комбинирането с подходящ въглероден носител или съкатализатори може значително да подобри каталитичните свойства чрез подобряване на електронния трансфер и стабилизиране на фотоиндуцираните заряди. Проведени са систематични експерименти за оценка на каталитичната активност на различните материали и за изясняване на влиянието на различни експериментални параметри върху протичането на процеса. Ефективността на каталитичните системи е потвърдена и при работа в реални водни матрици, което демонстрира възможността за практическо приложение на разработените материали в условия, близки до реалните. Настоящата дисертация показва, че разработването на перовскитни материали чрез оптимизиране на състава и методите за синтез и получаването на композити на тяхна основа представляват ефективен подход за създаване на високоефективни катализатори за разграждане на органични замърсители. Чрез контрол върху състава, структурата и дефектите може целенасочено да се оптимизира активирането на пероксидни окислители и генерирането на реактивни кислородни видове. Получените резултати представляват съществен принос към развитието на усъвършенствани окислителни технологии за пречистване на води. Контролът върху състава, структурата и дефектите позволява оптимизиране на процесите на активиране на пероксидни окислители и генериране на реактивни кислородни видове. Получените резултати представляват принос към развитието на усъвършенствани окислителни технологии за пречистване на води. Използваната експериментална методика е адекватна на поставените цели и задачи на изследването и позволява получаването на надеждни и възпроизводими резултати. Подбраните методи за синтез и анализ на материалите са широко използвани в съвременните изследвания в областта на каталитичните материали и са приложени коректно и на добро научно ниво.

5. Характеристика и оценка на дисертационния труд

Дисертационният труд на докторант Мирчева е структуриран логично и включва литературен обзор, експериментална част, резултати и изводи. Дисертацията съдържа 178 страници, в които са включени 48 таблици, 133 фигури и 179 цитирани литературни

източника. Темата е актуална и научно значима, тъй като разработването на ефективни каталитични материали за пречистване на води представлява важен проблем в областта на опазването на околната среда. Използвани са съвременни методи за синтез и охарактеризиране на материалите, а получените резултати са анализирани и обсъдени в контекста на съществуващите литературни данни. Резултатите са интерпретирани задълбочено и прецизно, благодарение на доброто познаване на използваните методи. Като цяло дисертационният труд представлява завършено научно изследване и показва доброто владеене на съвременни експериментални методи в областта на неорганичната химия. Ясно формулираните цели и конкретно поставените задачи, в тяхната логична последователност, са спомогнали за осъществяване на експерименталната работа на високо ниво. Проявата на различна активност от различните образци е обяснена логично и убедително на базата на техните свойства, разкрити с физико-химични методи за охарактеризиране. Успешно е проведена и експерименталната работа по тестване на фотокаталитичната активност на синтезираните образци като катализатори за активиране на персулфати във Фентън-подобни реакции за разграждане на органични замърсители във води. Получените резултати са представени чрез графично проследяване на кинетиката на фоторазграждане и определяне на скоростните константи на процеса. Съвкупността от експериментални данни и тяхната аргументирана интерпретация свидетелстват за добрата теоретична подготовка и експериментална компетентност на докторантката в областта на неорганичната химия и каталитичните процеси.

6. Приноси и значимост на разработката за науката и практиката

Представените в дисертационния труд резултати съдържат научни и приложни приноси в областта на каталитичните материали на основата на перовскитни оксиди. Докторант Мирчева е посочила 4 резултата с приносен характер. От тях бих откроила детайлното изследване на възможността за използване на $SmFeO_3$ като катализатор за активиране на пероксомоносулфат за разграждане на антибиотици във води, както и за повишаване на каталитичната му активност чрез създаване на композити с CuO. Тази разработка е публикувана в престижното научно списание Catalysis Today, което показва значимостта на работата в научен аспект и стойността ѝ като фундаментален научен принос. Чрез използване на маханохимичен синтез за първи път са получени твърди разтвори от типа $La_{1-x}Ce_xFeO_3$ с повишена каталитична активност за активиране на пероксодисулфат в реакции за разграждане на антибиотици. Докторантката е успяла да подбере такъв подход при комбинирането на различните оксиди в композитен фотокаталитичен материал, провеждайки огромна по обем експериментална работа, при който се получава оптимална каталитична система. Разработен е лесен и достъпен метод за получаване на макропорести перовскити чрез използване на твърд шаблон от въглеродни сфери. Установено е

влиянието на размера на въглеродните сфери за повишаване на каталитичната активност на получените перовскити. Установено е и влияние на модифициращи йони като Sr(II), Bi(III) и Zr(IV) върху каталитичната активност на самариев ортоферит. Относно значимостта за практиката бих изтъкнала като принос изследването на разграждането на различни органични замърсители, които представляват сериозен екологичен проблем поради тяхната устойчивост и трудна отстранимост чрез традиционните методи за пречистване на води. Практическата стойност на проведените изследвания се състои и в това, че предложените каталитични материали са получени чрез сравнително достъпни методи на синтез и показват добра каталитична активност, което създава предпоставки за тяхното потенциално приложение при разработване на ефективни технологии за пречистване на замърсени води. Получените резултати разширяват съществуващите знания за каталитичните свойства на перовскитните материали и показват възможностите за тяхното приложение в процеси на усъвършенствани окислителни технологии за пречистване на води.

7. Оценка на публикациите по темата на дисертационния труд и личното участие на докторантката

Проведените изследвания, описанието на резултатите и тяхната интерпретация показват, че докторант Елжана Мирчева е придобила както теоретични познания, така и значителен практически опит в получаването на каталитичните материали на основата на перовскитни оксиди чрез различни методи на синтез. Усвоила е използването на комплекс от съвременни физикохимични методи за охарактеризиране на каталитичните материали, и изследване на каталитичните им свойства. Задълбоченият анализ на експерименталните резултати разкриват научната компетентност и умения в намирането на връзка между текстурните и структурните особености, електронните, оксислително-редукционните и каталитичните свойства на изследваните материали. Запознаването с дисертационния труд разкрива активното участие на докторантката в извършването на експериментите и в анализа и описанието на получените резултати, като определено трябва да се подчертае и компетентното ръководство на научния ръководител.

По темата на дисертационния труд има 3 научни публикации в престижни научни списания с висок импакт фактор, като в две от разработките докторантката е първи автор, а в една – втори автор. Статиите отразяват съществените научни резултати и приноси, представени в дисертацията. Те са публикувани в рецензирани издания, което гарантира научното им качество и значимост. Дисертацията включва и 6 участия в конференции у нас и в чужбина. Изнесени са 5 устни и 1 постерен доклад на национални и медународни мероприятия. Докторант Мирчева е първи автор в публикуваните доклади на конференции, което безспорно разкрива нейната активна роля и личен принос в

изследванията.

8. Автореферат

Авторефератът е оформен добре и отразява пълно и коректно резултатите от изследванията. След кратко въведение са формулирани целите и основните задачи. Описани са основните експериментални резултати. Дискутирани са разгледаните в дисертацията въпроси за възможностите за синтезиране, охарактеризиране и изследване на широк набор от перовскитни материали и композити, приложими като хетерогенни катализатори за активиране на пероксомоносулфат и пероксодисулфат при разграждане на органични замърсители.

9. Критични бележки и препоръки

Нямам критични забележки, свързани с резултатите и тяхната интерпретация.

Въпреки високото качество на дисертационния труд могат да се направят някои препоръки:

1. В литературния обзор е представен значителен обем научна информация, свързана със структурата, свойствата и приложенията на перовскитните материали. Бих препоръчала в някои части да се направи по-задълбочен критичен анализ на литературните данни, както и по-ясно разграничаване между вече известните резултати и научната новост на представеното изследване.
2. В дисертацията са представени резултати за каталитичната активност на различни перовскитни системи, но би било полезно по-ясно и задълбочено изследване на връзката между текстурните и структурни особености, повърхностните, окислително-редукционните и каталитични свойства на изследваните материали.
3. Да се обърне по-голямо внимание на стабилността и възможността за многократна употреба на катализаторите, което е важен аспект при оценката на потенциалното им практическо приложение в процесите на пречистване на води.

10. Заключение

Представеният дисертационен труд представлява завършено научно изследване, посветено на актуален проблем в областта на каталитичните материали и технологиите за пречистване на води. Авторката демонстрира задълбочени теоретични познания, добра експериментална подготовка, умения за анализ и интерпретация на научни резултати. Получените резултати имат научна стойност, касаят безспорна новост и насочват към практическа значимост. Научните резултати, представени в дисертацията, представляват принос към развитието на изследванията в областта на хетерогенният катализ и разработването на нови материали за усъвършенствани окислителни процеси. Получените

данни разширяват познанията относно каталитичните свойства на перовскитните оксиди и тяхното приложение в процесите за пречистване на води.

Запознаването с дисертационния труд и направения анализ ми дава основание да заключа, че по своята оригиналност и актуалност, обем и ниво на проведените изследвания, научни и научно-приложни приноси и наукометрични показатели, той напълно удовлетворява и надхвърля изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за прилагане на ЗРАСРБ и съответния Правилник на СУ „Св. Климент Охридски“. Представените материали и дисертационни резултати напълно съответстват на специфичните изисквания на Факултета по Химия и Фармация, приети във връзка с Правилника на СУ за приложение на ЗРАСРБ. Дисертационният труд показва, че докторантката притежава задълбочени теоретични знания и добри експериментални умения по научна специалност “Неорганична химия“ като демонстрира качества и умения за самостоятелно провеждане на научно изследване. Напълно убедено давам своята **положителна оценка** и препоръчвам на уважаемото жури да гласува **за** присъждане на образователната и научна степен „доктор” на Елжана Димитрова Енчева-Мирчева.

13.03.2026 г.

Рецензент:

/доц. д-р Г. Исса/