Р Е Ц Е Н З И Я

от **доц. Искра Зарева Колева**, СУ „Св. Климент Охридски", Факултет по химия и фармация, член на научното жури, назначено със заповед № РД-38-774 от 22.12.2025 г. на Ректора на СУ „Св. Климент Охридски"

на дисертационен труд на **Елжана Димитрова Енчева-Мирчева**
на 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*"
с научен ръководител проф. д-р Мартин Петров Цветков,
представен за придобиване на **ОНС „доктор"**
в професионално направление 4.2 Химически науки
докторска програма Неорганична химия

I. Биографични данни на кандидата

Елжана Енчева-Мирчева е завършила бакалавърска степен през 2021 г. във Факултета по химия и фармация (ФХФ) на Софийския университет „Св. Климент Охридски" (СУ), специалност Химия, направление Неорганична химия и химия на твърдото състояние. През 2022 г. се дипломира с отличен успех с образователно-квалификационната степен „магистър", специалност Инженерна химия и съвременни материали на ФХФ, СУ. През 2023 г. е зачислена като редовен докторант в направление 4.2 Химически науки към катедра Неорганична химия при Софийския университет „Св. Климент Охридски". От 2025 г. Елжана Енчева-Мирчева е асистент в Института по обща и неорганична химия при Българска академия на науките. Със заповед № РД-20-2389/18.12.2025 г. е отчислена предсрочно с право на защита, считано от 05.12.2025 г. Кандидатката е изпълнила всички задължения по индивидуалния си план, включително е положила с отличен успех два изпита. Представени са всички необходими документи по процедурата за защита на дисертационния труд.

II. Цел и актуалност на темата на дисертационния труд

Разработването на ефективни методи за пречистване на води е сред водещите научни и технологични предизвикателства на съвременното общество. Нарастващото замърсяване на водните ресурси с органични съединения – включително багрила, лекарствени вещества и продукти от бита, изисква разработването на нови и по-ефективни технологии за тяхното отстраняване. Традиционните методи за пречистване на води често са недостатъчно ефективни, особено при устойчиви органични замърсители. В този контекст особено значение придобиват

подобрените/усъвършенстваните окислителни процеси (Advanced Oxidation Processes – AOPs), които се основават на генерирането радикали с висока реактивоспособност, способни да минерализират широк спектър от органични замърсители. Сред тях Фентън-подобните реакции и процесите, с участие на сулфатни радикали, представляват обещаващ подход за третиране на замърсени води. Перовскитите, характеризиращи се със структура от типа ABO_3, привличат значително внимание като потенциални катализатори в подобни процеси поради тяхната структурна гъвкавост, химична и термична стабилност, висока фотокаталитична активност и възможност за модификация чрез йонно заместване. Именно тези свойства ги правят подходящи за разработване на нови каталитични системи за активиране на пероксидни окислители и генериране на кислородни частици с висока реактивоспособност.

В този контекст темата на дисертационния труд е **актуална**, **научно обоснована** и с **ясно изразена практическа насоченост**, тъй като е ориентирана към разработването на нови каталитични материали с потенциални екологични приложения, по-специално за пречистване на води от органични замърсители.

Дисертационният труд е посветен на получаването на смесено-метални оксиди с перовскитна структура и техни композити и изследването на каталитичните им свойства да активират персулфати във Фентънов тип реакции за разграждане на моделни разтвори на органични замърсители.

За постигането на тази цел са поставени няколко конкретни задачи:

– синтез и охарактеризиране на лантаноидни оксидни перовскити ($LnMO_3$, Ln=La, Nd, Sm и Gd, M = Fe, Co, Ni и Mn);

– модифициране на получените перовскити чрез дотиране с Sr^{2+}, Bi^{3+}, Zr^{4+}, Ce^{4+} катиони в различни концентрации;

– получаване на композитни материали на базата на синтезираните перовскити;

– изследване на каталитичната активност на получените перовскити и техни композити да активират персулфати в процеси на разграждане на органични замърсители във водни матрици.

Поставените задачи са логически свързани и съответстват на формулираната цел.

III. Структура и обща характеристика на дисертационния труд:

Дисертационният труд е изложен в обем от 178 страници и включва 133 фигури, 48 таблици и 179 цитирани литературни източника. Структуриран е логично и последователно и включва следните глави: Увод (1 стр.), Литературен обзор (24 стр.), Цел и задачи (0.5 стр.), Методи и апаратура (13 стр.), Резултати (116 стр.), Изводи (1 стр.), Приноси (0.5 стр.), Списък с цитирана литература (13 стр.).

Литературният обзор е обстоен и напълно съответства на темата на дисертацията. Състои се от четири раздела. Първият разглежда структурата и свойствата на перовскитите. Във втория са описани различни методи за синтеза им, а в третия – каталитичните им свойства. Специално внимание е отделено на механизмите на реакцията на Фентън и Фентън-подобните реакции и на ролята на перовскитните катализатори при активиране на различни окислители като пероксомоно- и пероксодисулфат. В четвъртия раздел са изброени някои каталитични приложения на композити на лантаноидни перовскити, като например пречистване на водни разтвори от сулфаметоксазол и метиленово синьо, както и на морски седименти от органични замърсители.

Същинската част на дисертацията се състои от два раздела, като в първия са представени резултатите от охарактеризирането на получените перовскити и композити, а във втория – каталитичните им свойства. Използвани са разнообразни методи за синтез на перовскитите, като основните са механохимичен, зол-гел – цитратен и на Печини, както и негов модифициран вариант, при които лимонената киселина се разтваря в азотна киселина. Проведени са и експерименти за получаване на перовскити чрез съутаяване и хидротермален метод, но поради незадоволителни резултати прилагането им е преустановено. Синтезът на композити на перовскитите, например с въглеродна пяна и CuO, също е проведен с различни методи, като механохимичен, мокро импрегниране или съутаяване.

За охарактеризиране на получените материали са използвани множество методи, като рентгенова дифракция (XRD), сканираща и трансмисионна електронни микроскопии (CEM и TEM), физисорбция на N_2 по метода на Brunauer-Emmett-Teller (BET), Мьосбауерова, фотолуминесцентна, рентгенофотоелектронна (XPS) и UV-Vis спектроскопии. Каталитичните свойства са изследвани с помощта на UV-Vis спектроскопия, като през определен период е проследявана концентрацията на моделните замърсители. Като такива са избрани тетрациклин хидрохлорид, сулфатиазол и метиленово синьо. Степента на минерализация е оценена чрез определяне на общото съдържание на органичен въглерод (Total Organic Carbon, TOC), измерено посредством високотемпературно каталитично окисление.

Установено е, че модифицирането на перовскитните структури чрез дотиране и образуване на композити значително подобрява каталитичната им активност.

Получените резултати показват, че:

– оптималните концентрации на допантите водят до синергични ефекти, докато прекалено високата степен на заместване може да доведе до структурна дестабилизация и рекомбинация на носителите на заряд;

– образуването на композити води до синергични ефекти;

– подходящият контрол върху състава и структурата на материалите позволява оптимизиране на каталитичните свойства.

С най-висока каталитична активност се открояват следните дотирани перовскити и композити:

– $La_{0.93}Ce_{0.07}FeO_{3+x/2}$ при активиране на пероксомоносулфат за разграждане на тетрациклин хидрохлорид;

– $GdFe_{0.75}Cu_{0.25}O_3$ при активиране на пероксомоносулфат за разграждане на сулфатиазол;

– $SmFeO_3$/CuO (съотношение 2:1) при активиране на пероксомоносулфат за разграждане на сулфатиазол;

– $NdMnO_3$/AC (20%), $NdMnO_3$/MWCNTs (10%) и $NdMnO_3$/CF (20%) при активиране на пероксомоносулфат за разграждане на тетрациклин хидрохлорид.

Важно е да се отбележи, че ефективността на разработените каталитични системи е демонстрирана и при експерименти с реални водни матрици, което потвърждава потенциала им за практическо приложение.

Приносите на дисертационния труд са ясно и коректно формулирани и могат да бъдат обобщени по следния начин:

– За първи път е демонстрирано използването на $SmFeO_3$ като катализатор за активиране на пероксомоносулфат при разграждане на сулфатиазол във водна среда и е установено, че при образуване на композити с CuO, каталитичната му активност се повишава. Показано е също, че при дотирания $SmFeO_3$, с увеличаване на концентрацията на Sr^{2+} йони нараства степента на разграждане на тетрациклин хидрохлорид. При дотиране с Bi^{3+} най-висока активност при разграждането на сулфатиазол се наблюдава при 20% концентрация на допанта, докато по-ниски или по-високи концентрации водят до намаляване на ефективността.

– Разработен е лесен и достъпен метод за синтез на макропорести перовскити с използване на твърд шаблон от въглеродни сфери, като е установено влиянието на техния размер върху каталитичната активност на получените материали.

– Чрез механохимичен синтез за първи път са получени твърди разтвори от типа $La_{1-x}Ce_xFeO_3$, които показват повишена каталитична активност при активиране на пероксодисулфат за разграждане на антибиотици.

IV. Автореферат

Представеният автореферат е с обем от 49 стр. и напълно отговаря на изискванията и на съдържанието на дисертационния труд.

V. Публикации и участие в научни форуми, свързани с дисертационния труд

Елжана Енчева-Мирчева е съавтор на общо 12 научни публикации, като в три от тях е първи автор. Представила е резултатите от своите научни изследвания на общо 17 международни и национални конференции. Резултатите от изследванията, включени в дисертацията, са представени с шест устни доклада и едно постерно съобщение.

Дисертационният труд се основава на **три** научни статии, публикувани в периода 2023-2025 г. в *Catalysis Today* (IF=5.3, Q1, една публикация) и *Crystals* (IF=2.4, Q2, две публикации), като в две от тях докторантката е първи автор.

Във връзка с изпълнението на минималните национални изисквания за получаване на ОНС „доктор“ Елжана Енчева-Мирчева е постигнала следните резултати:

– група А – дисертационен труд – 50 точки при изисквани 50 точки;

– група Г – три научни публикации в реферирани и индексирани издания в Q1 (една публикация) и Q2 (две публикации) – 65 точки при изисквани 30 точки;

– група Д – към момента на подаване на документите на кандидата са забелязани 6 цитирания (с изключени самоцитирания на всички автори; източник Scopus) на публикациите по дисертационния труд – 12 точки при изисквани 0 точки. Към момента на съставяне на рецензията цитатите са вече 7.

– група Ж – h-индекс=2 (с изключени самоцитирания на всички автори; източник Scopus) – 20 точки при изисквани 0 точки.

Представеното обобщение показва, че кандидатката изпълнява и дори преизпълнява минималните национални изисквания по всички групи показатели съгласно Закона за развитието на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ) и правилника за неговото прилагане, като наукометричните ѝ показатели значително надвишават изискуемите стойности.

VI. Критични забележки и препоръки

Нямам критични забележки и съществени препоръки.

Към дисертантката имам следните въпроси:

– Сред приносите на дисертационния труд е посочено, че дотирането на $SmFeO_3$ с Zr^{4+} йони повлиява каталитичната му активност. По какъв начин се променя тя?

– Имате ли обяснение или предположение за повишената каталитична активност в присъствие на карбонатни йони (Фигура 98)?

VII. Заключение

Дисертационният труд на Елжана Димитрова Енчева-Мирчева съдържа научни и научно-приложни резултати с оригинален принос в областта на неорганичната химия и хетерогенния катализ и напълно отговаря на изискванията на ЗРАСРБ, Правилника за неговото прилагане и препоръчителните критерии на ФХФ при СУ. Дисертацията е богато илюстрирана с таблици и графики. Извършен е впечатляващ обем от експериментална работа. Получените резултати допринасят за развитието на нови каталитични системи за процеси на окислително разграждане на органични замърсители и имат потенциално приложение в технологиите за пречистване на води.

Въз основа на гореизложеното, убедено давам своята **положителна оценка** и предлагам на почитаемото научно жури да присъди образователната и научна степен „доктор” на Елжана Енчева-Мирчева в професионално направление 4.2. Химически науки (Неорганична химия).

Дата: 16.03.2026 г.

Рецензент:
доц. Искра Колева

Iskra Koleva
Digitally signed by Iskra Koleva
Date: 2026.03.16 22:16:41 +02'00'