

РЕЦЕНЗИЯ

от доц. д-р **Марияна Стефанова Христова**, ИОНХ-БАН - член на научно жури, избрано от Научния съвет на ИОНХ, протокол № 1 от 05.01.2012 г.,

на материалите, представени за участие в конкурс обнародван в "Държавен вестник" бр. 89 от 11.11.2011 г. за заемане на академичната длъжност „доцент” в професионално направление 4.2 „Химически науки” и научна специалност „Химична кинетика и катализ” (01.05.16), за нуждите на лаб. „Повърхности на дисперсни материали” към ИОНХ-БАН,

с единствен кандидат **гл. ас. д-р Кристина Костова Чакърва** от ИОНХ-БАН.

Гл. ас. д-р Кристина Чакърва е завършила специалност *„Неорганична и аналитична химия”* към Химически факултет на Софийския университет през 2001 г., след което постъпва на работа в ИОНХ-БАН, като химик. От януари 2003 г. тя става редовен докторант към лаб. *„Синтез и реaktivност на оксидни системи”*, ИОНХ-БАН и през 2006 г. успешно защитава докторска дисертация на тема: *“Некласически повърхностни карбонили и нитрозили на паладий и платина”*. През 2005 г., д-р Чакърва получава награда за най-добра работа с участие на млади учени от ИОНХ-БАН в направление „Адсорбция и катализ”. От декември 2006 г. до септември 2009 г. д-р Чакърва специализира на пост-докторска позиция в Университета Пиер и Мария Кюри в Париж, Франция и в Института Макс-Планк в Берлин, Германия. От октомври 2009 г. д-р Чакърва е избрана за главен асистент към лаб. *„Повърхности на дисперсни материали”*, ИОНХ-БАН. Д-р Кристина Чакърва е била асоцииран член на IURAS (2004 – 2005 г.), а понастоящем членува в няколко научни организации като Съюз на химиците в България, Европейска асоциация за химически и молекулни науки, Федерация на научно-техническите съюзи и Клуб на българските каталици. Д-р Чакърва има участие в три научни проекти финансирани от външни за България източници и в седем научни проекти финансирани от българския Фонд за Научни изследвания. При проведена атестация през 2010 г. на научния персонал на ИОНХ-БАН, съгласно приетата на ОС на БАН атестационна карта, д-р Чакърва е получила общо 948 бр. точки при средна стойност за главни асистенти в ИОНХ - 559 бр. точки.

Представените документи и материали от гл. ас. д-р Кристина Чакърва за участие в настоящия конкурс са в съответствие с Правилника за условията и реда за

придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в ИОНХ-БАН. Общият брой публикации на д-р Чакърлова е 26, от които 24 са публикувани в списания, включени в базата данни на ISI. До момента на подаване на документите за участие в конкурса, общият брой на забелязаните цитати (без автоцитати на всички автори) са 138. Д-р Чакърлова участва в настоящия конкурс за заемане на академичната длъжност „доцент” с 24 публикации по съответната тематика, като 23 от тях са в списания, включени в базата данни на ISI. Забелязаните цитати върху публикациите, участващи в конкурса са 107. Н-индексът (Индекс по Хирш) на кандидатката е 8, както въз основа на всички публикации, така и при отчитане само на работите, с които тя участва в конкурса. Според специфичните изисквания на НС на ИОНХ-БАН, отразени в правилника за условията и реда за заемане на академични длъжности, минималната стойност на Н-индексът за кандидат за заемане на академична длъжност „доцент” е 5.

В настоящият конкурс за „доцент” д-р Кристина Чакърлова участва със списък от 24 научни публикации, от които научни трудове № 1, 2, 5, 6 и 7 от представения списък с публикации за участие в конкурса са включени в дисертационния труд за присъждане на образователната и научна степен „доктор”, т.е. предмет на настоящата рецензия са 19 научни труда. По-голяма част от научните резултати са докладвани на 21 научни форуми с 9 устни доклада и 12 постера. На научни форуми в чужбина кандидатката е участвала с пет устни доклада и пет постера, а седем постера и четири устни доклади са представени на научни мероприятия с международно участие в България. Д-р Чакърлова е изнесла и един устен доклад (лекция) в Института Макс-Планк в Берлин, Германия.

Научната дейност на д-р Чакърлова е насочена главно към изучаване на химия на повърхността, адсорбция, коадсорбция и изотопен обмен на зеолитни и оксидни катализатори, повърхностни поликарбонилни структури и др., чрез ИЧ спектроскопски повърхностни изследвания. Условно изследванията на д-р Чакърлова могат да бъдат обособени в няколко раздела, а именно:

1. ИЧ спектроскопско охарактеризиране на повърхностни координационно ненаситени катиони в зеолитни и оксидни катализатори;
2. Приложение на изотопно белязан въглероден оксид за ИЧ спектроскопско определяне на повърхностни поликарбонилни структури;
3. Приложение на $\text{OH} \rightarrow \text{OD}$ изотопен обмен за изучаване на повърхностни OH групи;
4. Механохимичен синтез на катализатори;

1. ИЧ спектроскопско охарактеризиране на повърхностни координационно ненаситени катиони в зеолитни и оксидни катализатори; (към този раздел се отнасят трудове [9–15] и [21]).

Известно е, че определянето на валентното и координационното състояние на нанесени метални йони от повърхността на катализатори и връзката между това състояние и каталитичните свойства е от голямо значение за изясняване на механизма на протичащите реакции. При изучаването на платинов катализатори, които резултати са представени в работа [9], чрез адсорбция на изотопна смес $^{12}\text{CO} + ^{13}\text{CO}$, за първи път са регистрирани и доказани дикарбонили на Pt^{3+} йони в зеолити, както и дикарбонилни комплекси на Pt^+ , които при високи покрития от CO конвертират в трикарбонили. Чрез провеждане на серия от експерименти с цел получаване на анионни платинов карбонили $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$ (нар. Chini-комплекси) е установено, че скоростта на образуване на анионните платинов карбонили в матрица от зеолит Y силно зависи от метода на синтез на образците (йонен обмен или импрегниране), който обуславя различни начини на свързване на платината със зеолитната решетка. Изследванията върху състоянието на повърхностни координационно ненаситени метални катиони са продължени и в следваща работа [13], включваща охарактеризиране на Co-съдържащи катализатори. Основен принос на тези изследвания е разработването и прилагането на нов подход за изследване на нанесени метални катиони чрез комбинирано използване на CO и NO като взаимно допълващи се молекули-сонди с цел осигуряване на по-пълна информация за валентното и координационното състояние на нанесените катиони. Този комбиниран подход е осъществен при охарактеризиране на достъпните кобалтови центрове в Co–H–FER, който се счита за един от най-добрите катализатори за СКР (Селективна каталитична редукция) на NO_x с метан. В същата работа [13] е показано, че наред с използването на CO, допълнителна информация е получена и чрез адсорбция на NO, който освен молекула-сонда се явява и реактант в процесите на СКР. Установено е, че достъпните кобалтови центрове в изследвания образец са под формата на Co^{3+} и Co^{2+} йони. Резултатите показват, че NO се явява по-подходяща молекула-сонда за едновременно и селективно регистриране на Co^{2+} и Co^{3+} йони, докато CO дава по-добри резултати при определянето на координационното състояние на всички кобалтови йони и особено при определяне на броя на ефективните им ваканции.

Поредица от публикации е посветена на изследвания върху злато-съдържащи катализатори. Синтезирани са Au/TiO₂ с различни концентрации и размери на златните частици и е изследвано състоянието на златото след подлагане на образците на различни окислително-редукционни обработки, които резултати са представени в

работа [10]. След окисление на образците е наблюдавано образуване както на изолирани Au^+ катиони, така и на окислени златни центрове с частичен положителен заряд $\text{Au}^{\delta+}$ ($0 < \delta < 1$), които представляват катиони, разположени на повърхността на златни частици и обменящи електронна плътност с тях. Принос към изясняване на редокс химията на златото има и работа [11], която представя синтез и охарактеризиране на злато, нанесено върху смесен оксид $\text{FeO}_x/\text{CeO}_2$. Полученият катализатор показва висока активност в процеса на окисление на CO при ниски температури (100 % конверсия при 337 K). Лесното окисление на златото до $\text{Au}^{\delta+}$ и Au^+ , наблюдавано в присъствие на смес от $\text{CO}+\text{O}_2$ дори при стайна температура, подкрепя хипотезата, че редокс двойките Au^+/Au^0 ($\text{Au}^{\delta+}/\text{Au}^0$) играят съществена роля при ниско температурно окисление на CO. В работа [21] са представени резултатите от изследване на Au/SiO_2 с висока дисперсност на златните частици. В противовес на разпространеното мнение, че злато, нанесено върху този носител, е каталитично неактивно, образецът показва активност в процеса на окисление на CO при сравнително ниски температури. Друг интересен момент в тази работа е установяването на образуване на редуцирани златни центрове с отрицателен заряд ($\text{Au}^{\delta-}$) при увеличаване на времето на контакт на образца с CO. Адсорбирайки CO, тези центрове формират различни линейни карбонилни комплекси, които са в състояние да конвертират един в друг и чиято структура е доказана чрез използване на изотопно белязан CO. Освен, че за първи път е докладвано образуване на отрицателно заредени клъстери от злато, нанесено върху SiO_2 , работата има голям принос и за изясняване на механизма на образуване на тези съединения. Фактът, че SiO_2 е инертен носител, опровергава съществуващата до момента в литературата концепция, според която отрицателно заредените клъстери са резултат на електронен трансфер от редуцирания носител. Работата предлага различна концепция за образуването на $\text{Au}^{\delta-}$ центрите и обсъжда тяхната възможна роля в катализа. Към охарактеризирането на нанесени златни катализатори отношение има и изследването на $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ в реакцията на пълно каталитично окисление на метанол описано в работа [15].

ИЧ спектроскопско охарактеризиране на повърхностни координационно ненаситени катиони е приложено и в две други работи. Работа [12] представя изследване на повърхностните свойства на калциев фосфат и калциев хидроксиапатит, получени чрез биомиметика. Работата допринася за обогатяване на информацията за нанокристалния хидроксиапатит, който в последно време е обект на интензивни изследвания, свързани с приложимостта му като костен заместител. В работа [14] са публикувани резултатите от охарактеризиране на центрите от повърхността на TiO_2 , които са в състояние да

сорбират йони на желязото при различни условия. Предложен е механизъм за възможните взаимодействия. Работата е свързана и с потенциалния интерес към използване на TiO_2 за твърдофазна екстракция и преконцентриране на желязо от морска вода.

2. Приложение на изотопно белязан въглероден оксид за ИЧ спектроскопско определяне на повърхностни поликарбонилни структури; (към този раздел се отнасят трудове [16], [20] и [22]).

За доказване на поликарбонилна структура най-често се използват $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ – $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ изотопни смеси. В този случай изотопното отместване на карбонилните ивици е около 50 cm^{-1} . Когато обаче карбонилните ивици се проявяват в спектрален диапазон по-голям от 50 cm^{-1} , използването на тази изотопна смес води до припокриването им, което усложнява анализа на получените спектри. За първи път в разглежданите трудове в този раздел, за доказване на поликарбонили е приложена адсорбция на изотопна смес $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ – $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, при която отместването от около 100 cm^{-1} , което осигурява много по-добро разделяне на ивиците. Работа [16] представя охарактеризиране на два желязо-съдържащи зеолита (Fe-ZSM-5 и Fe-BEA). Въпреки, че CO е най-често използваната молекула-сонда, тя не намира широко приложение в изследването на Fe-съдържащи зеолити, като предпочитанията обикновено са насочени към използването на NO. Работа [16] представя възможностите на CO за охарактеризиране на редуцирани желязни центрове в Fe-ZSM-5 и Fe-BEA. За потвърждаване на структурата на получените комплекси са използвани изотопно белязани молекули. В тази работа за първи път за доказване на поликарбонилна структура е приложена адсорбция на изотопна смес $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ – $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, което е и един от основните й приноси. Провеждането на аналогични експерименти с двете изотопни смеси $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ – $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ и $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ – $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ ясно демонстрира, че адсорбцията на изотопна смес, в която са белязани както въглеродният, така и кислородният атом, осигурява значително по-богата информация в сравнение с широко използваната конвенционална смес $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ – $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, като предотвратява припокриването на различните карбонилни ивици. Принос към използването на изотопа $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ за доказване на поликарбонилни структури е и работа [20], в която чрез коадсорбция на $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ и $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ е потвърдено образуването на трикарбонили на Cu^+ в Cu-[Al]MCM-41. В работа [22] при адсорбция на изотопна смес $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ – $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ върху търговски катализатор AgX (с оптимална степен на редукция) е наблюдавана изотопна обменна реакция $^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{13}\text{C}^{18}\text{O} \rightarrow ^{12}\text{C}^{18}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, чието протичане започва още при 100K. Подобни обменни реакции ($^{12}\text{C}^{18}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$

$\rightarrow^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{13}\text{C}^{18}\text{O}$) са докладвани в литературата, но при всички случаи те се осъществяват при високи температури (400 – 850К). За първи път в тази работа е показано протичане на изотопна обменна реакция на СО при толкова ниска температура, което може да се окаже важно за активацията на въглеродния оксид.

3. Приложение на ОН \rightarrow OD изотопен обмен за изучаване на повърхностни ОН групи; (към този раздел се отнасят трудове [17-19] и [23]).

В много случаи повърхностните ОН групи имат решаващо значение за каталитичната активност на материалите. Най-често повърхностна киселинност се определя по метода на водородната връзка, при който киселинността е пропорционална на отместването на ОН трептенията, индуцирано от адсорбция на слаба основа (най-често СО). След адсорбция на СО върху киселинни мостови ОН групи често се наблюдава отместена ивица с комплексен профил, което затруднява оценката на киселинността. Поредица от работи [17, 18 и 19] е посветена на този проблем в зеолит H-ZSM-5. Чрез използване на ОН \rightarrow OD изотопен обмен е демонстрирано, че появата на две отместени ивици след адсорбция на СО и C₆H₆ (C₆D₆) има спектрален произход, а не се дължи на хетерогенност на мостовите ОН групи. Това се потвърждава и от факта, че след адсорбция на ¹⁴N₂ (¹⁵N₂), в спектъра на същия образец се наблюдава само една отместена ивица. Приносът на работи [17, 18 и 19] към изясняване природата на достъпните ОН групи се определя и от обстоятелството, че до момента в литературата не е предлагано добро обяснение за разцепването на отместените ивици в H-ZSM-5.

Работа [23] е посветена на изучаване на ОН \rightarrow OD фактора на изотопно отместване на изолирани и водородно свързани повърхностни ОН групи. Литературните данни показват, че експериментално определените фактори на изотопно отместване $i_{\text{OH}\rightarrow\text{OD}} = \nu(\text{OD})/\nu(\text{OH})$ във всички случаи са по-високи от теоретичната стойност, като до момента няма общоприето обяснение на този феномен. Работа [23] изяснява факторите, влияещи върху отклонението на $i_{\text{OH}\rightarrow\text{OD}}$ и предлага ново приложение на ОН \rightarrow OD изотопния обмен за определяне участието на ОН групите във водородна връзка и за оценяване на здравината на тази връзка. Установено е, че при изолирани ОН/OD групи отклоненията от теорията се дължат главно на нехармоничност на трептенията, докато при образуване на H-/D-връзка (между самите ОН/OD групи или с различни адсорбати) решаваща роля играе киселинността на групите. Намерена е емпирична формула, свързваща честотите на ОН и OD трептенията, позволява изключително точно пресмятане на честотата на трептене на ОН групите след деутериране. В работа [23], за

първ път факторът на изотопно отместване е предложен като критерии за определяне на участието на ОН групите във водородна връзка.

4. Механохимичен синтез на катализатори; (към този раздел се отнасят трудове [8] и [24]).

Част от работите на кандидатката са свързани и с прилагане на механохимично третиране при синтез на различни катализатори. В работа [8] е показано, как могат да се преодолеят недостатъците на класическите техники за синтез на LaMnO_3 , (високотемпературен синтез и зол-гел метод) като се използва механично активиране на прекурсора, което позволява значително понижаване на температурата на синтез и намаляване на времетраенето на процеса. Работа [24] е посветена на синтез на нанокристален ZrO_2 от аморфен прекурсор, подложен на два различни начина на обработка: термично разлагане и механохимично третиране. Установено е, че образецът синтезиран чрез механохимична обработка се характеризира със значително по-добра дисперсност.

Оценка на личния принос на кандидата.

В 10 от представените 24 научни публикации, д-р Кристина Чакърва е първи автор, а в 7 публикации е втори автор. Доверието и признанието на авторските колективи към д-р Чакърва е видно и от представените устни доклади и постери, в 9 от които тя е първи автор. Няма предявени писмени или други претенции от съавтори във връзка с нейното участие в обявения конкурс. Това ми дава основание да приема, че нейният принос в изработването, интерпретирането и публикуването на представените за рецензия резултати е съществен и напълно достатъчен.

Заклучение

Документите и материалите, представени от д-р Кристина Чакърва, отговарят на всички изисквания на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ) и Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в ИОНХ-БАН. Представените научни публикации свидетелстват за огромна по обем и с високо качество научно-изследователска дейност. В тях има много оригинални научни приноси, като за съществени научни приноси на представените трудове личи и от вида на списанията, в които те са отпечатани (с висок импакт фактор). В заключение искам да подчертая убеждението си, че кандидатката има съществен личен принос в изработването и

оформянето на научните публикации. Давам висока положителна оценка за цялостната дейност на кандидатката, твърдо подкрепям нейната кандидатура и убедено препоръчвам на Научното жури да изготви доклад-предложение до Научния съвет на ИОНХ-БАН за избор на гл. ас. д-р **Кристина Костова Чакърва** на академичната длъжност „доцент” в ИОНХ-БАН по професионално направление 4.2 „Химически науки” и научна специалност „Химична кинетика и катализ” (01.05.16).

27.02.2012 г.

Рецензент:

(доц. д-р **Марияна Христова**)