

РЕЦЕНЗИЯ

от доц. д-р **Антон Найденов**, ИОНХ-БАН - председател на научно жури, избрано от Научния съвет на ИОНХ, протокол № 10/31.05.2012 г., по конкурс обнародван в "Държавен вестник" бр. 27 от 03.04.2012 г. за заемане на академична длъжност „доцент” в професионално направление 4.2 „Химически науки” и научна специалност „Химична кинетика и катализ” за нуждите на лаборатория „Реактивност на твърди повърхности”, „Неорганична химия” към ИОНХ-БАН, с единствен кандидат **гл. ас. д-р. Иванка Спасова** от ИОНХ-БАН.

Гл. ас. д-р Иванка Спасова защитава докторската си дисертация в ИОНХ – БАН през 1998 год. на тема „Синтез и каталитична активност на оксидни катализатори на основата на 3D-преходни метали за обезвреждане на СО и NO при ниски температури”, а през 1999 год. е избрана за главен асистент в лаборатория „Реактивност на твърди повърхности ” към ИОНХ – БАН.

Публикациите на гл. ас. д-р Иванка Спасова са 21 на брой и са насочени в две основни направления: (i) масивни материали като катализатори в процеси на нискотемпературно очистване на отпадни вещества и (ii) нанесени върху носител оксидни системи като катализатори за обезвреждане на вредни газове. Научните резултати са представени на 26 научни симпозима и конференции. Впечатляващ е и големият брой научно-изследователски проекти, в които е участвала гл. ас. д-р Иванка Спасова, една част от които са с чуждестранни фирми от Кипър и САЩ. Кандидатът е представил списък с общ брой 120 забелязани цитати и h-индекс 6, което напълно удовлетворява условията за участие в конкурс за доцент, съгласно Правилника за академичните длъжности и научни степени на ИОНХ - БАН.

Преди да разгледам по-подробно научните постижения на гл. ас. д-р Иванка Спасова, считам за особено важно да се отбележи, че една от статиите е публикувана в **Journal of Catalysis**, (цитирана е над 57 пъти, кандидатът е първи автор) казва високото качество на изследователската дейност. Не на последно място трябва да се подчертае съавторството на кандидата в три патента в областта на каталитичното обезвреждане на газове, съдържащи въглероден оксид, редукция на азотен оксид и очистване на газове от тютюнев дим.

В търсене на нови материали за получаване на иновационни катализатори, подходящи за нискотемпературно окисление на CO и редукция на NO е използван за първи път фулереносъдържащ въглероден носител с нанесени Cu-Co и Cu-Mn оксиди. Висока активност е измерена в случая на равномерно нанесена активна фаза от Cu-Co оксиди. В случая с Cu-Mn - система се стига до неблагоприятни промени в текстурата на носителя, ограничаване достъпа на CO и NO до активните центрове на катализатора и в крайна сметка се стига до понижена каталитична активност.

Изследвани са възможностите за приложение на манган – съдържащи материали за производство на батерии като катализатори за нискотемпературно окисление на CO, като е определено съдържанието на манган в различно окислително състояние. Наблюдавано , че активността на катализаторите се повишава с нарастване съдържанието на Mn^{4+} , а се понижава с нарастването на концентрацията на Mn^{3+} и Mn^{2+} . Присъствието на OH- групи и хидратна вода в образците води до понижение на каталитичната активност.

Установено е, че оптималното съотношение между медта и мангана при медно-манганови оксидни катализатори за нискотемпературно окисление на CO е Cu:Mn=1. Когато се прилага методът на съутаяване се получават оксиди, в които окислителното състояние на манган е 3+ и 4+, което определя високата конверсия на CO до CO₂ – при стайна температура е почти 100 %. Изследван е ефектът на вида на термичната обработка върху възможността за образуване неподредена шпинелоподобна фаза от Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ на повърхността на катализатора, като се наблюдавана разлика в обемния и повърхностен състав на синтезираните образци, обяснена с дифузия на мед в обема. Показано е, че при съотношение Cu:Mn<1 при термообработка манганът преминава от по-високо в по-ниско окислително състояние, а при Cu:Mn>1 от ниско се преминава във високо окислително състояние. На базата на научните изследвания върху синтеза и нискотемпературната ефективност на медно-мангановите оксиди е получен патент за катализатор за очистване на въздух от CO при ниски температури в противогизи.

С цел оптимизация е варирано съотношение Cu/Mn в катализатори за редукция на азотен оксид с въглероден оксид в присъствие и отсъствие на кислород, като е показано, че оптималното съотношение е 1:1, което е обяснено с получаването на силно неподредена аморфна медно-манганова шпинелоподобна фаза, улесняваща адсорбцията на CO и NO, взаимодействащи при стайна температура по механизма на Лнмюир – Хиншелуд с образуване на междинни съединения, които бързо отделят

азот. Скоростта на реакцията между въглеродния оксид и азотния оксид нараства при температури над 130°C. В случаите на работа в присъствие на кислород катализаторите CuO-MnO_x показват висока активност при температури от стайна до 300°C. При стайна температура наличието на кислород води до бързо хомогенно-фазно окисление на NO, но ефектът на кислорода върху редукцията на NO е много слаб, тъй като взаимодействието с CO е конкурентно и протича с много по-висока скорост. Предложен е механизъм на Лнгмюир – Хиншелууд за протичане на процеса при стайна температура, докато при високи температури е допуснато, че протича разлагане на адсорбирания NO₂ до NO или превръщане (при взаимодействие с CO) до NO.

Изследвани са свойствата на катализатори с различно съотношение Cu/Mn по отношение на редукцията на NO с CO и пълно окислението на бензен, като е установено, че формирането на шпинелоподобни фази определя високата им активност, като Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ е най-активната фаза.

Получени са CuO-MnO_x катализатори, които са активни при директното разлагане на NO при стайна температура в присъствие или отсъствие на кислород. В отсъствие на кислород от газовата фаза, част от отделения кислород при разлагането на NO окислява неразложения и адсорбиран NO до NO₂, докато в присъствие на кислород в газовата фаза не се наблюдава хомогенно окисление на NO. На базата на серията изследвания на редукцията и разлагането на NO и окислението на CO и органични вещества върху CuO-MnO_x катализатори са издадени два патента.

При вариране на съдържание на мед в системата Cu_xCo_{3-x}O₄ е наблюдавана корелация между коефициента на инверсност на шпинелите и тяхната активност в процеса на окисление на CO. Наблюдавана е разлика в каталитичното поведение на медно-кобалтови шпинели, получени чрез термично разлагане на нитрати и такива, получени от сътаени хидроксонитрати, като е установено, че благодарение на високата специфична повърхност на хидроксонитратните образци става възможно нарастването на броя активни центрове.

Варирано е съдържанието на хром в троен Cu_{1-x}Cr_xCo₂O₄ шпинел с оглед оптимизиране на състава на катализатор за процеса на пълно окисление на въглеводороди и CO. На базата на данни за активиращата енергия и специфичната активност е показано, че в целия интервал от съдържание на хром, активността в

процеса на окисление на CO се определя от съдържанието на $\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ шпинел. Разликата в активността е обяснена с намаление на повърхността на тройния шпинел, като при високо съдържание на хром се получава и двоен шпинел CoCr_2O_4 . Относно природата на активните центрове е установено, че Cr^{3+} и Co^{3+} йоните са отговорни за окисление на CO, а в случая на пълното каталитично окисление на въглеродороди медните йони също вземат участие във формирането на активните центрове.

Установено е, че методът за получаване на медни, манганови и медно-манганови оксиди с отлагане чрез утаяване върху $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволява формиране на каталитично активни комплекси (САС) и получаване на нанесени катализатори с висока активност при редукцията на NO, съизмерима с тази на съответните масивни катализатори. Получени са редица образци на базата на мед и манган – както монокомпонентни, така също и смесени, нанесени върху алуминиев оксид с цел оптимизация на текстурата и металното съдържание за приложение при адсорбция на NO. Същите образци са тествани и в реакцията на разлагане на озон, като е установено, че най-активни са смесени медно-манганови катализаторите, което е обяснено с присъствието на медни и манганови йони в различни окислителни състояния.

Синтезирани са смесени медно-манганови оксиди, нанесени върху алуминиев оксид, за приложение при обезвреждане на газове, съдържащи въглероден оксид, етилацетат, толуен и бензен. Допуснато е, че досъпът на реактантите към повърхността не се лимитира от външната дифузия, като процесите на окисление на CO и етилацетат се определят от наличието на смесената медно-манганова шпинелна фаза и CuO, докато в случаите на бензен и толуен определящо е съдържанието на шпинелната фаза $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. По подобен начин е изследвано пълното окисление на метил-етил кетон и толуен върху медно-хромни и кобалтово-хромни оксиди, нанесени върху алуминиев оксид и смесен алуминиев оксид-силициев диоксид. Показано е, че получените шпинелни фази са определящи за скоростта на каталитичния процес, а видът на носителя не оказва влияние върху специфичната активност.

При използването на носител смесен алуминиев оксид-силициев диоксид е установено е, че нанесените медно-хромни и кобалтово-хромни оксиди са по-активни при редукцията на NO с CO от тези, нанесените върху чист алуминиев оксид. Освен това е наблюдавано, че медно-хромните образци са по-активни от кобалтово-хромните, което е обяснено с различие в типове киселинни центрове върху носителите

и с наличието на неактивни алуминатни фази. Наблюдавани са нискотемпературни термодесорбционни пикове на реактантите NO, CO и CO₂, което е сметено като база за допускането, че реакцията протича по механизъм на Лангмюир – Хиншелууд.

Показано е, че едновременното нанасяне на активната фаза от оксиди на Cu-Ce върху върху AlO(OH) води до повишаване на активността в сравнение със случая на последователното нанасяне, като двойката йони Ce⁴⁺-Cu²⁺ се трансформира в Ce³⁺-Cu⁺ поради редукция на повърхността от CO едновременно с паралелно протичащата каталитична редукция на NO с CO. По подобен начин е установено, че добавянето на церий към кобалтови катализатори, нанесени на AlO(OH), затруднява каталитичната редукция на NO с CO.

При изследване модифициращият ефект на церий върху нанесени върху алуминиев оксид Cu-Co катализатори за редукция на NO с CO е установено повишаване в дисперсността и редуцируемостта, като съвместното присъствие на Cu, Co и Ce повишава каталитичната активност, особено в случаите на едновременно импрегниране на носителя. Ефектът на церия се състои в подобряване на равномерното разпределение на нанесените метали и въздействието върху окислителното състояние на медта и кобалта..

Изследвани са измененията на дисперсността на манганови катализатори нанесени на чист и модифициран чрез добавяне на церий алуминиев оксид. Наблюдавано е образуването на каталитични центрове на повърхността, като в случаите, когато съотношение Mn:Ce е около 1 се формират активни центрове, състоящи се от Mn³⁺/Ce⁴⁺ и Mn⁴⁺/Ce³⁺. Получен е катализатор с висока ефективност при обезвреждане на азотни оксиди с продуктите от разлагане на метанол и най-вече с основния продукт от разлагането, а именно въглероден оксид. Високите температури на работа на катализатора при разлагане на метанол и редукция на NO го правят перспективен за обезвреждане на отпадните газове от транспорта, а така също и за почистване на промишлени газове.

Заклучение

Научните изследвания на гл. ас. д-р **Иванка Спасова** изцяло отговарят на тематиката на обявения конкурс за присъждане на научната длъжност „доцент”. Публикационната дейност и цитатите върху публикуваните резултати доказват, че гл.

ас. д-р Иванка Спасова напълно покрива всички изисквания в Правилника на ИОНХ, БАН за присъждане на академични длъжности и научни степени. Поради това, убедено препоръчам на членовете на уважаемото Научно жури и на почитаемия Научния съвет на ИОНХ, БАН да присъдят на д-р **гл. ас. д-р Иванка Спасова** академичната длъжност “доцент” в професионално направление 4.2 „Химически науки” и научна специалност „Химична кинетика и катализ”, „Неорганична химия” (01.05.02).

София, 03.08.2012 г.

Подпис:

/доц. д-р Антон Найденов/