

АВТОРСКА СПРАВКА ЗА ПРИНОСНИЯ ХАРАКТЕР НА НАУЧНИТЕ ТРУДОВЕ

НА ГЛ. АС. Д-Р ИВАНКА СПАСОВА,

ПРЕДСТАВЕНИ ЗА УЧАСТИЕ В КОНКУРС ЗА ЗАЕМАНЕ НА АКАДЕМИЧНАТА ДЛЪЖНОСТ „ДОЦЕНТ”, ПО ПРОФЕСИОНАЛНО НАПРАВЛЕНИЕ 4.2 „ХИМИЧЕСКИ НАУКИ” И НАУЧНА СПЕЦИАЛНОСТ „ХИМИЧНА КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ”, ОБЯВЕН В ДВ БР. 27 ОТ 03.04.2012 Г.

Общият брой публикации на кандидата е **21** и **3** патента, като 16 от научните публикации са публикувани в списания, включени в базата данни на ISI, 4 са публикувани в пълен текст в сборници от конференции, а една е в списание без импакт- фактор. Общият брой на забелязаните цитати (без автоцитати на всички автори) е **120**. Хирш-индексът на кандидата е **6**. Работи 2, 3, 4, 5, 7 и Патент 1 от общия списък с публикации на кандидата са включени в дисертационния труд за присъждане на образователната и научна степен „доктор”.

Всички трудове са в областта на професионалното направление, обявено в настоящия конкурс и главно в областта на химичната кинетика и катализ. Основната част от изследванията са съсредоточени върху решаване на един от най-важните проблеми на съвременността, а именно очистването на въздуха от токсични компоненти, съдържащи се в отпадните промишлени газове или отработените газове от автомобилния транспорт. Главни замърсители на въздуха са органичните вещества, въглеродният оксид и азотните оксиди. Научните трудове на кандидата описват главно синтезиране, охарактеризиране на нови активни материали като катализатори и адсорбенти и изследване на каталитичното им поведение за очистване на споменатите вредни и токсични компоненти. Тези изследвания са свързани с изясняване на връзката между химичния, фазовия състав, структурата и каталитичните свойства, установяване на измененията в химическото състояние и дисперсността на различните фази, процесите на тяхното получаване и действие.

В настоящата справка резюметата на научните трудове са групирани в две направления и са представени съгласно номерацията им в приложения списък:

а) масивни материали като катализатори в процеси на нискотемпературно очистване на отпадни вещества;

б) нанесени върху носител оксидни системи като катализатори за обезвреждане на вредни и токсични газове.

1. МАСИВНИ КАТАЛИЗАТОРИ В ПРОЦЕСИ НА НИСКОТЕМПЕРАТУРНО ОЧИСТВАНЕ НА ОТПАДНИ ВЕЩЕСТВА- ИЗСЛЕДВАНЕ НА ОКСИДНИ МАТЕРИАЛИ НА ОСНОВАТА НА 3d-ПРЕХОДНИ МЕТАЛИ

Работи 1-12 са включени в това направление. При изследване на каталитичните свойства на мед-хром-кобалт оксидна система $\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ с различно съдържание на хром ($0 < x < 1$) в процеса на пълно окисление на въглеродороди и въглероден оксид е установено, че активността на образците зависи от относителното съдържание на тройния $\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ шпинел в системата (**работа 1, 2**).

Наблюдаваната константност на активиращата енергия и промяната в каталитичната активност показва, че в целия интервал от съдържание на хром, активността в процеса на окисление на CO зависи от съдържанието на тройния шпинел. Намалението на активността се свързва с относителното намаление на повърхността на тройния шпинел при увеличение Cr съдържание (при $x > 0.2$ се образува и двоен Cr-Co шпинел CoCr_2O_4). Показано е, че Cr^{3+} и Co^{3+} йоните участват в активните центрове за окисление на CO, а промяната на катийонното разпределение с промяна на Cr съдържание не влияе върху активните центрове за окисление на CO (**работа 1**).

При окислението на въглеродороди изменението в активиращата енергия показва, че Cu^{2+} също участват в активните центрове заедно с Cr^{3+} и Co^{3+} йоните (**работа 2**).

При изследване на каталитичното поведение на $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ с различно съдържание на мед, получени чрез термично разлагане на предварително сътуаени медно-кобалтови хидроксонитрати е установено симбатно изменение на коефициента на инверсност на шпинелите и тяхната активност в процеса на окисление на CO. При $x=0.3$ шпинелите са частично инверсни, което обуславя и тяхната висока активност при ниски температури. Намерена е разлика в каталитичното поведение на изследваните образци с медно-кобалтови шпинели, получени чрез термично разлагане на нитрати. Разликата е обяснена с високата специфична повърхност на хидроксонитратните образци, позволяваща бързо включване на голям брой нови активни центрове, определящи скоростта на реакцията (**работа 3**).

Най-известните и прилагани катализатори за окисление на CO при температури около стайната са материалите тип "хопкалит"- многокомпонентни смеси на основата на Cu, Co, Mn, Ag и др. Присъствието на комплексна система от йони обаче усложнява изясняването на причините за високата ефективност на тези материали.

Един от най използваните, както самостоятелно, така и в комбинация с други оксиди, материали за нискотемпературно окисление на СО е MnO_2 . Мангановите оксиди MnO_x са и добре известен материал, използван за производството на сухи батерии. В зависимост от метода на приготвяне се получават нестехиометрични MnO_x , при които мангановите йони са в различно окислително състояние и съотношение помежду си. Посредством химични и магнитни методи е определено съдържанието на манган в различно окислително състояние в комерсиални материали за батерии и са изследвани като катализатори за нискотемпературно окисление на СО. Намерено е, че активността на изследваните катализатори се увеличава с нарастване съдържанието на Mn^{4+} и намалява с нарастването това на Mn^{3+} и Mn^{2+} . Установено е, че за разлика от високотемпературното окисление на СО наличието на водно съдържание (ОН- групи и хидратна вода в образците) намалява ефективността на катализаторите. (**работа 5**).

При изследване на серия медно-манганови оксидни катализатори с различно съотношение между медта и мангана за нискотемпературно окисление на СО е намерено, че най-добри свойства има катализатор, при който съотношението $Cu:Mn=1$. Изследвани са различни методи за получаване на този материал и е установено, че в зависимост от метода на синтез съдържанието на медта и мангана в определено окислително състояние е различно, както и съдържанието на включена и хидратна вода. Чрез съутаяване и подходяща термична обработка се получават оксиди, в които окислителното състояние на манган е $^{3+}$ и $^{4+}$, а активността при $22^\circ C$ е 100%. (**работа 4, 6**). Намерено е, че термичната обработка при определени условия води до образуване на повърхността на неподредена шпинелоподобна фаза от $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ (**работа 7**), а промяната в окислителното състояние на йоните по време на термичната обработка е определена последством *in situ* магнитни изследвания. Намерена е разлика в обемния и повърхностен състав на синтезираните образци поради дифузия на мед в обема. При *in situ* магнитни изследвания по време на синтез на медно-манганови оксиди с различно съотношение $Cu:Mn$ е определена ролята на отношението на медта и мангана като лимитиращ фактор за получаване на манган в определено окислително състояние и тяхното взаимодействие с Cu^{2+} . При $Cu:Mn < 1$ 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 (**работа 12**).

Изследванията върху синтеза и нискотемпературната ефективност на медно-мангановите оксиди в процеса на окисление на СО намериха своето естествено продължение в патентоването на материала като катализатор за почистване на въздух от СО при ниски температури в противоглази (**Патент 1**).

Изследвани са CuO-MnO_x катализатори с различно съотношение Cu/Mn по отношение на NO+CO и NO+CO+O_2 реакциите. Установено е, че най-висока активност при редукция на NO с CO , както в отсъствие така и в присъствие на кислород проявява катализаторът със съотношение $\text{Cu:Mn}=1:1$ (в присъствие на кислород има практически 100% активност). Намерена е симбатна корелация между десорбцията на NO , специфичната повърхност на образците, активността по отношение превръщането на NO и съотношението Cu:Mn в CuO-MnO_x катализаторите. Най-високата активност на катализатора със съотношение $\text{Cu:Mn}=1:1$ се свързва със силно неподредена аморфна медно-манганова шпинелоподобна фаза. Метални йони в различно окислително състояние са създадени на повърхността на тази неподредена фаза и по този начин се благоприятства адсорбцията на CO и NO . Формирането на редокси двойката $\text{Cu}^{2+}+\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Cu}^{+}+\text{Mn}^{4+}$ върху повърхността на CuO-MnO_x образци играе важна роля при каталитичния реакционен механизъм на NO+CO реакцията. За взаимодействията на CO с NO при стайна температура е предложен L-H механизъм. При адсорбцията на NO върху активните центрове, този механизъм включва образуване на междинни съединения като NO^* или N_2O^* , които бързо отделят N_2 (**работа 9**). В ниско-температурната област до 130°C започва редукция на повърхността, което води до намаляване на активността на NO+CO взаимодействието. Това взаимодействие прогресивно нараства при температури над 130°C (**работа 8**).

Установено е, че в присъствие на кислород в газовата смес NO+CO+O_2 , CuO-MnO_x катализатори запазват висока активност в целия температурен интервал ($25-300^\circ\text{C}$). Присъствието на кислород в газовата смес при стайна температура води до бързо хомогенно газово- фазово окисление на NO до NO_2 , но кислородът няма силен инхибиращ ефект върху редукцията на NO , тъй като редукцията на NO с CO е достатъчно бърза, за да конкурира окислението на CO с кислород от газовата фаза. Моделът L-H може да се приложи за описване на взаимодействието на NO с CO при стайна температура. При повишаване на температурата, адсорбираният NO_2 или се разлага с отделяне на NO или реагира с CO до образуване на NO (**работа 8**).

За изясняване на причината за промяната на активността на CuO-MnO_x катализатори с различно съотношение Cu/Mn по отношение на редукцията на NO с CO и окислението на бензен бяха намерени параметрите – “turnover frequency” и “average reaction rate”. Наличието на вулканообразна зависимост на тези параметри от съотношението Cu:Mn и в двете реакции за CuO-MnO_x катализатори при стайна температура свидетелства, че високата им активност се дължи на формирането на шпинелоподобни фази за всички образци. Въпреки образуването на други фази в Cu-

Mn-O системата, наличието на $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ е решаваща за активността им (**работа 11**).

Изследвано е и директното разлагане на NO в отсъствие и в присъствие на кислород върху CuO-MnO_x катализатори. Установено е, че CuO-MnO_x катализатори са активни при директното разлагане на NO в присъствие или отсъствие на кислород в газовата фаза при стайна температура. При разлагането му не се наблюдава образуване на N_2O . Когато отсъства кислород от газовата фаза, част от отделения кислород при разлагането на NO окислява неразложения адсорбиран NO до NO_2 . В присъствие на кислород в газовата фаза не се наблюдава хомогенно окисление на NO и не се наблюдава формиране на NO_2 . Присъствието на центрове с метални йони в различно окислително състояние върху повърхността на тези катализатори води до формиране на различни акцепторни центрове за адсорбция на NO и последващото му разлагане (**работа 10**).

Изследванията върху редукцията и разлагането на NO и окислението на CO и органични вещества с използване на CuO-MnO_x катализатори завършиха с издаването на два патента (**Патент 2, Патент 3**).

2. НАНЕСЕНИ ВЪРХУ НОСИТЕЛ ОКСИДНИ СИСТЕМИ В ПРОЦЕСИ НА ОКИСЛЕНИЕ НА ОРГАНИЧНИ ВЕЩЕСТВА - РАЗЛАГАНЕ НА ОЗОН И РЕДУКЦИЯ НА NO С CO.

Работи 13-21 са включени във второто направление. С оглед по-рационалното използване на материалите се насочихме към получаване на катализатори, нанесени върху подходящи носители, при които да се получи оптимално комбиниране на свойствата на активните фази и специфичните параметри на носителя. Изследвани са нанесени оксиди на 3d-преходни метали и техни комбинации с Се.

Установено е, че методът за получаване на медни, манганови и медно-манганови оксиди върху $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ чрез deposition-precipitation (отлагане чрез утаяване) позволява изграждане на каталитично активни комплекси и получаване на нанесени катализатори със съизмерима активност при редукцията на NO с тази на съответните масивни катализатори. Установено е, че мангановите катализатори притежават висока адсорбционна способност спрямо NO и са намерени условията, при които се получава адсорбент с оптимална текстура и метално съдържание, осигуряващ максимална адсорбция на NO. (**работа 13**).

При изследване на нискотемпературно разлагане на озон върху тези катализатори е намерено, че те са активни при температури под 80°C , като най-висока активност проявяват смесените медно-манганови образци. Те запазват своята ефективност над 3 часа.. Наличието на медни и манганови йони в различни

окислителни състояния е причината за повишената им активност. Предложен е механизъм на реакцията на разлагане на озон (**работа 15**).

При изследване на каталитичната активност на нанесени върху алуминиев оксид смесени медно-манганови оксиди по отношение пълното окисление на въглероден оксид, етилацетат, толуен и бензен е намерено, че окислението на СО и етилацетат протича при по-ниски температури. Обемната скорост на газовия поток слабо влияе върху активността на катализаторите, т.е. досъпът на реактантите към повърхността не се лимитира от външната дифузия. Добре дефинираната шпинелна фаза и малкият излишък на CuO определя високата им редукиционна способност, както и каталитичната активност на изследваните образци. При окисление на СО и етилацетат върху нанесени върху алуминиев оксид медно-манганови оксиди е установено, наличието на смесената медно-манганова шпинелна фаза и CuO в тях влияят върху активността на изследваните катализатори, докато при окислението на бензен и толуен определящо е съдържанието единствено на шпинелната фаза $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ в образците (**работа 18**).

Изследвани са медно-хромни и кобалтово-хромни оксиди нанесени върху алуминиев оксид и смесен алуминиев оксид-силициев диоксид като катализатори за пълно окисление на метил-етил кетон и толуен. Образците проявяват активност спрямо окислението на метил-етил кетон при по-ниски температури, отколкото при пълното окисление на толуен. Намерено е, че формираните шпинелни фази играят определяща роля в каталитичния процес, а естеството на носителя не влияе значително върху активността на образците (**работа 14**).

Установено е, че нанесените медно-хромни и кобалтово-хромни оксиди върху смесен алуминиев оксид-силициев диоксид са значително по-активни от нанесените само върху алуминиев оксид, като медно-хромните образци са по-активни от кобалтово-хромните (при 150°C показват 90% активност) по отношение на редукцията на NO с СО. Причина за това са различните типове киселинни центрове върху носителите, водещи до различно метално съдържание на активните метали, както и до образуването на по-неактивните алуминатни фази върху $\gamma-Al_2O_3$. Високата активност на медно-хромните нанесени оксиди в условията на изследване е свързана с наличието на ниско-температурни термодесорбционни пикове на реактантите NO и СО и продукта CO₂ при 125°C, което е и индикация за вероятното протичане на реакцията по L-H механизма. Намерено е, че при формирането на активни центрове за редукция на NO с СО и при медно-хромните и при кобалтово-хромните образци участие взема и смесеният носител алуминиев оксид-силициев диоксид (**работа 19**).

Установено е, че добавянето на церий към мед-нанесен катализатор върху AlO(OH) води до нарастване на активността по отношение на редукцията на NO с

СО. Влияние оказва начинът на получаване, като едновременното нанасяне на активната фаза от оксиди на Cu-Ce води до повишаване на активността, в сравнение с тази при последователното нанасяне на същите. Установено е, че нанасянето първоначално на Ce върху $AlO(OH)$ при получаване на медно-цериеви катализатори не води до получаване на $CuAl_2O_4$, който затруднява каталитичната редукция на NO с СО, за разлика от тези, при които първоначално се нанася Cu. Установено е, че двойката от йони - Ce^{4+} и Cu^{2+} , присъстващи на повърхността на биметалните образци, преминава в друга двойка йони - Ce^{3+} и Cu^{+} след редукция на повърхността от СО в газовата смес. Установено е, че на повърхността на нанесените върху $AlO(OH)$ медни и медно-цериеви катализатори протичат два процеса: каталитичен - редукция на NO с СО и вторичен процес на редукция на повърхността на катализатора от СО (**работа 16**).

Установено е, че добавянето на Ce към кобалтови катализатори нанесени на $AlO(OH)$ затруднява каталитичната редукция на NO с СО за разлика от добавянето на Ce към медни катализатори, нанесени на $AlO(OH)$. Намерени са три форми на адсорбция на NO и върху повърхността на кобалтовите катализатори и върху повърхността на кобалтово-цериевите катализатори, но при вторите тези форми се изместват към по-високите температури (**работа 20**).

Намерено е, че добавянето на церий към нанесени върху алуминиев оксид Cu-Co образци подобрява дисперсността и редуцируемостта на катализаторите. Синергетичното взаимодействие между медните, кобалтовите и цериевите форми промотира каталитичната активност на катализаторите за редукция на NO с СО. Най-висока активност проявяват образците, получени чрез едновременно импрегниране с трите метални компонента. Установено е, че добавката на церий не влияе върху активността на кобалтовите образци при температури под $150^{\circ}C$, докато при медните и медно-кобалтовите активността значително се повишава още при $50^{\circ}C$ (**работа 20**). При едновременното импрегниране активните метали се конкурират за адсорбция върху едни и същи центрове и церий пречи на медта и кобалта да проникнат дълбоко в порите, т.е. избягва се „хроматографския ефект”, така че те остават на повърхността. Добавката на церий благоприятства и за сравнително равномерно разпределение на нанесените метали на повърхността на носителя. Високата активност се определя и от влиянието на Ce върху окислителното състояние на медта и кобалта в активните фази, участващи в образуването на подходящи каталитични центрове на повърхността, активни за редукцията на NO с СО. Установено е наличие на редокси двойки ($Ce^{3+}+Cu^{2+} \leftrightarrow Ce^{4+}+Cu^{+}$) и ($Ce^{3+}+Co^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+}+Co^{2+}$), които играят важна роля в изследваната реакция.

За първи път е използван фулереносъдържащ въглероден носител за

получаване на катализатори, подходящи за нискотемпературно окисление на CO и редукция на NO. Установено е, че самият фулереносъдържащ въглероден материал проявява активност при очистиането на NO и CO при температури около 200°C. При нанасяне на активна фаза от оксиди на Cu-Co и Cu-Mn върху този носител се получават катализатори, подходящи за нискотемпературно (около 50 °C) окисление на CO и редукция на NO. По-активен и в двата процеса е катализаторът, получен при нанасяне на оксиди на Cu и Co. Намерено е, че нанесената активна фаза е равномерно разпределена върху носителя.. Установено е, че порьозната текстура на носителя от обеднени фулеренови сажди със съдържание на фулерени под 3% и природата на втория метал (Co или Mn) в нанесените Cu-Co и Cu-Mn катализатори определят порьозната им текстура. Присъствието на Mn в Cu-Mn води до промени в текстурата на носителя, за разлика от Co, което затруднява достъпа на реагентите до активните центрове на катализатора, а оттам и до по-ниската активност в процеса на редукция на NO с CO (**работа 17**).

Установено е, че добавка от Ce към манганови катализатори нанесени на γ -Al₂O₃ води до промяна на морфологията и дисперсността на получените биметални катализатори, благоприятстващи образуването на подходящи каталитични центрове на повърхността им за редукция на NO. Когато съотношението Mn:Ce е около 1, на повърхността на манган-цериевите катализатори нанесени върху γ -Al₂O₃ се формират активни центрове състоящи се от Mn³⁺/Ce⁴⁺ и Mn⁴⁺/Ce³⁺, които определят и по-високата им каталитична активност. При това метално съотношение върху повърхността на катализаторите се осъществява и взаимодействие на мангановите и цериевите йони с алуминиевия оксид, в резултат на което се формират различни активни центрове, отговорни за промяна на механизма на протичането на редукцията на NO. Намерено е, че тези катализатори са перспективни за интегрирано обезвреждане на азотни оксиди с продуктите от декомпозиран метанол. Катализатори с различни съотношения на Mn-Ce са изследвани за редукция на NO с основния продукт на разлагане на метанол –CO. Оптималното съотношение Mn-Ce и активността зависи от взаимодействието между активните фази и между активните фази и носителя. При подходящо съотношение Mn/Ce (~ 1), катализаторът показват най-високата активност при разлагане на метанол и редукция на NO над 723 K, температури характерични за отпадните газове от превозните средства и някои стационарни станции. Това каталитично поведение може да бъде свързано с формирането на смесено-валентни Mn³⁺/Ce⁴⁺ и Mn⁴⁺/Ce³⁺ активни центрове на повърхността на катализаторите подпомагащи и двете реакции (**работа 21**).