

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д-р Даниела Ковачева

Институт по обща и неорганична химия при БАН

за дисертационен труд на тема

“Характеризиране на тънки оксидни филми приложими за каталитични носители”

представен от Геновева Борисова Атанасова

за присъждане на образователната и научната степен “доктор”

по професионално направление 4.2 “Химически науки”

(специалност химия на твърдото тяло)

научни ръководители: проф. д-р Пламен Стефанов, чл. кор. проф. дн Цветана

Маринова, консултант проф. дн Димитър Стойчев

1. Биографични данни за кандидата: Геновева Атанасова е завършила физическия факултет на СУ „Климент Охридски” през 1996 г. Магистърска степен е придобила по специалността „Инженерна физика” със специализация в областта на Квантовата електроника и лазерна техника. От 2000 г. е на работа в ИОНХ-БАН отначало като физик, а от 2004 г е асистент в Лаборатория по електронна спектроскопия на твърди повърхности.

2. Структура, цел и актуалност на дисертационния труд: Дисертационният труд на Геновева Атанасова представя обобщени резултати от системни научни изследвания по характеризирание на катализатори под формата на тънки оксидни филми върху метални подложки с приложение при почистването на вредни емисии в околната среда. Дисертацията е написана на 138 страници. За изпълнение на целта е проведено задълбочено литературно проучване както за най-перспективните материали за тънки оксидни филми, така и за методите за тяхното получаване и характеризирание. Поради спецификата на работа на катализаторите е отделено особено внимание на методите, даващи най-достоверна информация за състоянието на повърхността на материалите - рентгенова фотоелектронна спектроскопия, електронна микроскопия, методи за определяне на специфична повърхност, каталитични тестове и др.

3. Литературен обзор и теоретична обосновка на изследванията: В литературния обзор, обхващащ 42 страници е представено състоянието на предшестващи изследвания върху тънки оксидни филми. Разгледани са подробно типовете подложки, буферните и каталитичните филми, както и известните методи за нанасяне на тънки оксидни филми. Цитирани са значителен брой – 252 литературни източника. В много синтезиран вид в таблична форма е направено сравнение на предимствата и недостатъците на известните материали и методи. Въз основа на направените от литературния обзор изводи е прецизирана изследователската програма на дисертацията. Като обекти на изучаване са избрани катализатори на основата на тънки оксидни филми, нанесени върху метални подложки, с приложение при очистване на вредни емисии в околната среда.

Конкретните задачи в дисертационния труд са добре дефинирани и са дали възможност на докторанта да работи методично по тях. На базата на критичната оценка направена в литературния обзор са подбрани конкретните обекти на изследването и методите за тяхното получаване. Задачите в дисертацията включват изучаване на влиянието на избрания метод за отлагане върху окислителното състояние на елементите, стехиометрията, морфологията и специфичната повърхност на филми от ZrO_2 и Al_2O_3 , предназначени за каталитични носители; изследване на реакционната способност на филми от цериеви оксиди, нанесени върху филми от ZrO_2 и Al_2O_3 и изясняване на взаимодействието между тях като съставни компоненти на трипътните катализатори; избор на подходящ метод на нанасяне на активна фаза от кобалтов оксид или сребро върху филми от ZrO_2 и Al_2O_3 ; установяване на химичното състояние и дисперсността на формираната активна фаза от кобалтов оксид чрез изследване на възможни взаимодействия между нея и носителите от ZrO_2 и Al_2O_3 ; изследване на процеса на селективна каталитична редукция на азотни оксиди върху получените каталитични филми и характеристиките на тяхната активност.

4. Методи на изследване

В експерименталната част са описани използваните методи за характеризиране на тънки оксидни филми включващи сканираща електронна микроскопия, прахова рентгенова дифракция, методи за определяне на специфичната повърхност на образците, каталитични тестове и др. Особено внимание е

отделено на метода на рентгеновата фотоелектронна спектроскопия, който е един утвърден недеструктивен метод за анализ на повърхности. Той се използва широко като метод за определяне на елементния състав на повърхностните слоеве на твърдото тяло и за контрол чистотата на повърхността. Резултатите и обсъждането им са представени на 66 страници, включващи 45 фигури и три таблици. Прилагането на методите на фотоелектронната спектроскопия е позволило успешно да се уточнят условията за електрохимично отлагане на тънки филми от ZrO_2 , Al_2O_3 и CeO_2 с подходящи характеристики (състав, структура, дебелина, адхезия) за носители на катализатори. Сравнени са свойствата на филми от ZrO_2 и Al_2O_3 , нанесени по различни методики. Установени са важни особености в степента на окисление на катионите и в средния електронен заряд на кислородните аниони които обясняват различната реактивоспособност на оксидите, нанесени по различни методи. Изучени са взаимодействията и особеностите на интерфейса между последователно нанесени тънки оксидни филми върху метална подложка. Изследвани са взаимодействията на избраните оксидни филми с нанесени върху тях моделни оксидни (Co_3O_4) или метални (Ag) катализатори, като е отределена тяхната каталитична активност по отношение на редукция на азотни оксиди.

5. Основни научни и научно-приложни приноси на дисертационния труд.

Приносите на дисертационния труд се отнасят до получаване и характеризиране на нови материали, доказване на нови и получаване на потвърдителни факти. Основните научни приноси на дисертационния труд, по мое мнение, могат да се резюмират накратко така:

Чрез прецизни XPS изследвания са установени условията за електрохимично отлагане на тънки филми от ZrO_2 , Al_2O_3 и CeO_2 с подходящи структурни, механични и химични характеристики за каталитични носители; определена е стехиометрията на филми от ZrO_2 , отложени по три различни метода, като е установено, че съотношението кислород-метал, е най-близко до стехиометричното при електрохимично отложените филми; Анализът на структурата на валентната зона е позволил да се идентифицират прекурсорите на филми от Al_2O_3 , отложени чрез различни методи; На базата на корелационна зависимост, свързваща енергиите и интензивностите на Оже преходите на кислорода O $KL_{23}L_{23}$ и O KL_1L_{23} , е определено, че върху отложените чрез спрей пиролиза и електрохимично филми от Al_2O_3 , се формира повърхностен оксиден слой със

среден заряд на кислородните аниони между 1.7 и 1.2; Установено е, че степента на окисление на цериевите йони в електрохимично отложени върху неръждаема стомана оксидни филми зависи от състава на електролита както и от наличието на кислород в него, като от естествено аериран електролит се отлагат основно оксиди на Ce^{3+} , а от деаериран – преимуществено такива на Ce^{4+} .

XPS изследванията са позволили да се изучи взаимодействието на електрохимично отложени слоеве от цериев оксид (активна фаза) върху тънки филми от ZrO_2 и Al_2O_3 . Установено е, че при термично третиране на системата $\text{Ce}/\text{ZrO}_2/\text{стомана}$ се формира интерфейсен слой от смесен оксид на церия и циркония. При термично модифициране на системата $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{стомана}$ на интерфейса се формира фаза, тип CeAlO_3 ; Не са установени съществени различия в дисперсността, морфологията и окислителното състояние на електрохимично отложена активна фаза от сребро върху тънки филми от Al_2O_3 и ZrO_2 . Системата $\text{Ag}/\text{ZrO}_2/\text{стомана}$ показва по-висока конверсия на азотните оксиди, в сравнение със системата $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{стомана}$; Установено е, че при ниски концентрации на нанесен чрез импрегнация или по електрохимичен път кобалт върху носители от чист или сулфатиран ZrO_2 се формират изолирани Co^{2+} кълстери, които са директно свързани към решетъчните кислородни атоми на повърхността на ZrO_2 . Увеличаването на отложеното количество кобалт води до агломерация на нанесената фаза под формата на кристалици от Co_3O_4 ; Установено е, че получените катализатори на основата на Co , нанесен върху филми от ZrO_2 , проявяват относително висока активност в селективната каталитична редукция на NO_x , като активността на един от тях е сравнима с конвенционалните Co/ZrO_2 прахообразни катализатори.

6. Приложение на резултатите от дисертационния труд.

Получените резултати имат значителен принос към изясняване на механизмите на формиране на тънки оксидни филми и най-вече към изучаване на химичните особености на тяхната повърхност. Считаю, че резултатите убедително показват, че целите на дисертацията са изпълнени успешно. Резултатите от изследванията са публикувани в 7 работи, всичките в специализирани списания с висок импакт фактор, като *Surface and Interface Analysis*, *Catalysis Communications*, *Applied Surface Science*, *Surface and Coating Technology*, *Solid State Phenomena*, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* върху които вече

има забелязани 54 цитата. Докторантката е представила част от резултатите на 7 национални и международни конференции.

7. Преценка на автореферата.

Авторефератът на дисертацията отразява коректно и достатъчно пълно основните резултати и постижения на дисертационния труд.

8. Преценка в каква степен дисертационният труд е лично дело на докторанта.

Убедено мога да твърдя, че значителна част от изследванията са проведени лично от докторантката. Познавам лично докторантката от съвместната ми работа с нея по проблеми извън дисертацията ѝ. Впечатленията ми за нея са много добри. Тя е прецизен експериментатор с добра теоретична подготовка по физичната същност на методите, които прилага. В периода на работата по дисертацията докторантката е натрупала ценен опит в областта на неорганичното материалознание и е усвоила в дълбочина методите на фотоелектронната спектроскопия, което я прави перспективен изследовател.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Въз основа на направения анализ считам, че по обем на изследванията и постигнати резултати дисертационният труд отговаря напълно на изискванията на Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИОНХ. Затова убедено препоръчвам на уважаемото жури да присъди научната степен “доктор” на Геновева Борисова Атанасова.

София 11.03.2014 г.

проф. д-р Даниела Ковачева