

## РЕЦЕНЗИЯ

от проф. дхн Таня Стоянова Христова, Институт по органична химия с Център по фитохимия, БАН

върху дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен „доктор”,  
**докторант:** Геновева Борисова Атанасова, Институт по обща и неорганична химия, БАН

**тема на дисертационния труд:** „Характеризиране на тънки оксидни филми, приложими за каталитични носители”

**научни ръководители:** проф. д-р Пламен Стефанов и чл.кор проф. дн Цветана Маринова

**научен консултант:** проф. дн Димитър Стойчев

### 1. Общи данни за кандидата

Геновева Атанасова е родена през 1972 г. в гр. София. Висшето си образование завършва през 1996 г. във Физическия факултет на СУ „Климент Охридски”, специалност Инженерна физика. От 2000 г. тя работи като физик в Института по обща и неорганична химия (ИОНХ), БАН, а от 2004 г. е избрана за асистент в същия институт, където работи и досега. През 2005 г. е зачислена като докторант на самостоятелна подготовка в лаборатория „Електронна спектроскопия на твърди повърхности“ при ИОНХ, БАН.

### 2. Данни за научно изследователската работа на докторанта

Ас. Геновева Атанасова е съавтор на 26 статии, 22 от които са публикувани в списания с импакт фактор. Много активна е публикационната ѝ дейност след разкриване на процедура за защита на дисертацията. От 2005 г. до сега са публикувани 17 работи, като само за последната година са излезли от печат 7 от тях. Като се добави, че в 4 от

публикациите тя е на първо място в авторския колектив, а в 6 от тях – на второ, ясно се очертава активната изследователска дейност на докторантката и водещата ѝ роля в голяма част от изследванията. В дисертационния труд са включени 7 от публикациите, всички публикувани в списания с импакт фактор. Част от научните резултати са докладвани на 7 конференции у нас и в чужбина, включително в Сърбия, Русия, Испания, Турция и Франция. По публикациите на Геновева Атанасова са забелязани 110 цитата, като 54 от тях са върху 4 публикации, включени в дисертацията. Между тях, бих искала да отбележа работата публикувана в “Surface and Coatings Technology” през 2004 г., за която са забелязани 38 цитата. Голямата публикационна активност и цитируемост на излезлите от печат публикации са ясно доказателство за актуалността на проблематиката и високото ниво на изследванията, част от които са и обект на настоящата дисертация.

### **3. Данни за представения дисертационен труд.**

Представеният ми за рецензия дисертационен труд е написан на 136 стандартни машинописни страници и се състои от увод (3 стр.), ясно формулирани цел и задачи на дисертацията, литературен обзор (32 стр.), експериментална част (23 стр.), резултати и дискусия (64 стр.), изводи от дисертацията и списък на използваната литература, който включва 252 източника. В дисертацията докторантката си поставя като основна цел проучване на възможностите за използване на тънки оксидни филми, нанесени върху метални подложки като катализатори за почистване на емисии от азотен оксид. Основни методи, които са използвани за характеризиране на отложените филми са БЕТ, XPS, XRD и SEM. В направения литературен обзор докторантката прави обстоен анализ на литературата по проблеми, свързани с методите за формиране на тънки филми и възможностите за каталитичното им приложение. Въз основа на направените изводи от литературния обзор, докторантката поставя като основна задача, изучаването на

влиянието на метода на нанасяне на филми от  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  и  $CeO_2-Ce_2O_3$  върху тяхната морфология, стехиометрия и специфична повърхност. С оглед доближаване на изследванията до по-реални обекти, каквито са трипътните катализатори, докторантката си поставя като втора задача изследване на формирането на цериевооксидни слоеве, върху слоеве от  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$ . Обект на изследване е и формирането на активна фаза от нанесен кобалтов оксид и сребро върху филми от  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$ . Проведени са и каталитични изпитания на получените материали в селективна каталитична редукция на  $NO_x$  с метан и пропан, като са направени изводи, основаващи се на връзката между структурата и каталитична активност.

Считам, че основните резултати от изследванията могат да се формулират както следва:

-Показано е, че получените чрез зол-гел и магнетронно разпръскване филми от  $ZrO_2$  върху неръждаема стомана и инокел се характеризират с голяма степен на кислороден дефицит, докато филмите получени чрез електрохимично отлагане са със състав близък до стехиометричния. Продължителното термично третиране при  $450-650^\circ C$  не променя свойствата на последните, което ги прави приложими за каталитични цели. Показано, е че морфологията на тези филми е най-подходяща за нанасяне на активна фаза, тъй като те са формирани от агломерати със сферична форма.

-За филми от  $Al_2O_3$ , нанесени електрохимично върху неръждаема стомана от неводни електролити е показано, че механизмът на израстване се променя след първоначалното формиране на  $Al_2O_3$  слоеве върху металната подложка. Вследствие на това скоростта на растеж силно намалява, което значително ограничава възможността за формиране на по-дебел слой. Установени са оптимални стойности на формиращото напрежение, при което се получава дебел, хомогенен и фино дисперсен филм, с добра адхезия към подложката. При  $Al_2O_3$  филми, получени чрез спрей пиролиза е доказано, че преобладава аморфна фаза от  $Al_2O_3$ . Филмите, получени чрез електрохимично отлагане

имат състав подобен на гибсит  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , което улеснява тяхното трансформиране в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при термично третиране. На базата на корелационна зависимост, свързваща енергиите и интензивностите на Оже преходите на кислорода ( $\text{O KL}_{23}\text{L}_{23}$  и  $\text{O KL}_1\text{L}_{23}$ ), е определено, че върху филмите от  $\text{Al}_2\text{O}_3$  отложени чрез спрей пиролиза и електрохимично, се формира повърхностен оксиден слой със среден заряд  $q$  на кислородните аниони между 1.7 е и 1.2 е. Направен е извод, че разликата в зарядите на отложения чрез различни методи филми определя различната им адсорбционна способност.

-Показано е влияние на условията на електрохимично отлагане на филми от  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  върху състоянието на цериево оксидния слой. Показано е, че  $\text{Ce}^{3+}$  доминира в слоевете получени в естествено аерирана среда, а  $\text{Ce}^{4+}$  - при използването на деаериран електролит. Предложени са механизми, които включват директно формиране на  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  в аерирана среда и отлагане на Се в метално състояние в деаерирана среда, с последващото му окисление до  $\text{CeO}_2$  след експониране на въздух.

-Изследвани са филми от  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ , получени чрез електрохимично нанасяне върху филми от  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , нанесени върху стомана. Установено е, че термичното третиране на композитите води до формиране съответно на смесенооксиден  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  интерфейсен слой или на фаза, наподобяваща  $\text{CeAlO}_3$ .

-Чрез импрегниране или електрохимично отлагане са нанесени тънки филми от кобалтов оксид върху филми от  $\text{ZrO}_2$ . Установено е, че при ниски концентрации на кобалтова фаза се формират предимно изолирани  $\text{Co}^{2+}$ , свързани с  $\text{ZrO}_2$  носител, а при по-високи концентрации- кристалисти от  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Демонстрирана е добра каталитична активност и селективност на получените композити в реакция на селективна редукция на  $\text{NO}_x$  с метан или пропан. Особено ефективни са композитите, получени чрез магнетронно разпръскване или електрохимично отлагане. Тези методи осигуряват и

висока стабилност на филмите при третиране в окислително-редукционна среда. Предварителното сулфатизиране на повърхността на  $ZrO_2$  подобрява дисперсността на нанесената кобалтовооксидна фаза, но не повишава каталитичната активност.

-Показано е формирането на фино дисперсно Ag чрез катодното му отлагане върху филми от  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$ , нанесени върху стомана. Дисперсността е по-добра върху филми от  $ZrO_2$ , докато при използването на  $Al_2O_3$  филми е доказано дифундирането на Ag в порите на носителя. Тези особености вероятно определят и по-високата каталитична активност на Ag/ $ZrO_2$  композити в сравнение с Ag/ $Al_2O_3$ .

Анализът на получените от докторантката резултати показват, че в хода на обучението тя е получила много добра подготовка в областта на характеризирането на структурните, морфологични и повърхностни свойства на сложни метал/металооксидни материали чрез XPS и SEM. Дисертацията е написана на добър професионален език. Анализите са задълбочени и логични.

Към дисертацията имам следните забележки:

-В Табл. 12 са дадени две стойности на повърхностните концентрации на Ce, O, Fe, Cr, Al, но не са пояснени различията при тяхното определяне.

-Някои абзаци от изложението са излишни, напр. Описанието на апаратурата за SEM и SAM анализи на стр. 97; цел на каталитичните тестове на стр. 106; описанието на образците на стр. 91, тъй като то е представено в таблица 13.

-Във формулираните задачи на дисертацията е пропуснато изследването върху формиране на филми от  $Ce_2O_3$ -  $CeO_2$  върху стомана;

-Извод 9 не отбелязва различията между състоянието на Ag върху двата носителя, които са добре дискутирани в работата и вероятно добре обясняват различията в каталитичното им поведение.

Забелязани са единични правописни грешки и неточности в изразяването, между които „трипътен катализ“, „горивен катализ“, „импрегнация“, „следователно като главно заключение се вижда“ и др.

Познавам лично докторантката. Съвместната ни работа през последната година утвърди моето убеждение, че тя е много добър експериментатор и утвърден специалист в областта на характеризирани на материалите чрез XPS.

### **Заклучение**

Проведено е съвременно, задълбочено изследване на формирането на тънки слоеве от най-често използваните носители за катализатори върху метални подложки и състоянието на нанесена върху тях активна метал или металооксидна фаза. Изследвани са възможностите за приложение на тези материали като катализатори за обезвреждане на токсични емисии от NOx. Резултатите са публикувани в престижни специализирани списания и са забелязани значителен брой цитати по тях. Направените забележки по дисертацията не намаляват стойността на представения дисертационен труд. Всичко това ми дава основание убедено да препоръчам на членовете на уважаемото Научно жури и на почитаемия Научния съвет на ИОНХ, БАН да присъдят ас. Геновева Атанасова образователната и научна степен „доктор“ по професионално направление 4.2 Химически науки (Химия на твърдо тяло).

2.02.2014.

Изготвил рецензията:

/проф. дхн Таня Цончева/