

## РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д-р Татяна Табакова, ИК - БАН

на дисертация на тема: **”Двустепенно обезвреждане на азотни оксиди посредством акумулиращо-редукционен катализ и адсорбция на остатъчния NO”**

за присъждане на образователната и научна степен “доктор”  
на **Ангелина Веселинова Михайлова**

**Научни ръководители:** проф. д-р Пламен Стефанов

проф. д-р Антон Найденов

**Научен консултант:** доц. д-р Михаил Михайлов

Проблемът за опазване на околната среда е едно от важните предизвикателства пред човечеството в наши дни. Присъствието на азотни оксиди във въздуха нанася сериозни и необратими поражения на глобалната екосистема и здравето на хората. Едни от основните източници на азотни оксиди са транспортните средства, по специално двигателите с вътрешно горене. Разработените до момента технологии позволяват обезвреждане на основната част от тези замърсители. Но регламентите за контрол на качеството на въздуха стават все по-строги, напр. за Европа влизаният в сила през септември 2014 сертификат Euro 6 изисква драстично намаляване на NO<sub>x</sub> емисиите от дизеловите двигатели от сегашните 0.18 g/km (Euro 5) до 0.08 g/km. Социалната ангажираност на обществото по отношение на екологичните проблеми стимулира интереса на учените към търсене на нови подходи за намаляване съдържанието на азотни емисии в отработените газове.

Тематиката на дисертационния труд е в областта на едно от най-перспективните и атрактивни направления на каталитичната наука – екологичния катализ. Цел на дисертацията е разработването на нови материали за пълно почистване на NO<sub>x</sub> и се основава на фундаментално изучаване на природата и механизма на два последователни процеса. В дисертацията тези процеси са комбинирани по оригинален начин и включват обезвреждане на основното количество NO<sub>x</sub> посредством акумулиращо-редукционен катализ и последващо фино почистване чрез адсорбция на остатъчния NO. За постигането на тази цел докторантката е съсредоточила усилията си в изпълнение на конкретни и ясно формулирани задачи:

1. Синтез на нов тип Ag-съдържащи акумулиращи катализатори за редукция на азотни оксиди;

2. Изследване на тези катализатори в процесите на последователно акумулиране и редукция на азотни оксиди преди и след отравяне със SO<sub>2</sub>;

3. Синтез на Co-съдържащи зеолити и изследване на влиянието на метода на синтез върху адсорбцията на NO;

4. Изследване на възможността за прилагане на Co-съдържащите зеолити като адсорбенти за NO в ниски концентрации.

Целта на дисертацията и подхода за постигането ѝ определят този труд като много актуален и с висока научна и приложна значимост.

Дисертационният труд е с обем от 110 страници и включва 9 таблици и 46 фигури. Съдържа три основни части (литературен обзор, експериментална част, резултати и обсъждане) и изводи. Цитирани са 205 литературни източника.

В литературния обзор е представен задълбочен преглед на състоянието на изследвания проблем. При написване на обзора докторантката демонстрира способност да борави успешно с научната литература и висока научна осведоменост. Подробно са разгледани съществуващите в практиката каталитични методи за почистване на азотни оксиди, като е направен критичен анализ на техните предимства и недостатъци. Особено внимание е обърнато на механизмите на акумулиране и редукция на акумулираните азотни оксиди върху използваните до момента каталитични системи. Компетентно са анализирани факторите, влияещи на каталитичната активност. Разгледани са процесите, водещи до дезактивиране в присъствие на серен диоксид, както и начините за подобряване на стабилността на акумулиращо-редукционните катализатори по отношение на съдържащите се в горивата серни съединения. В заключителната част на обзора са разгледани два основни типа адсорбенти за фино почистване на отпадни газове от азотни оксиди, а именно оксиди на преходни метали и катион-обменени зеолити. Задълбоченият, компетентен и аналитичен характер на литературният обзор позволява ясно и точно да бъдат формулирани целта и задачите на дисертационния труд.

В експерименталната част са описани използваните методи и условията на получаване на изследваните катализатори и адсорбенти. Подробно са докладвани параметрите на провеждане на каталитичните тестове, както и метода за определяне на степента на превръщане на азотните оксиди. Изведена е формула за изчисляване на скоростната константа на акумулиращо-редукционния процес, която позволява количествено сравнение на активностите на изследваните катализатори. За охарактеризиране на синтезираните нови материали са използвани подходящо подбрани физикохимични методи – рентгенова дифракция, температурно-програмирана редукция, рентгенова фотоелектронна и ИЧ спектроскопия.

Резултатите и тяхната дискусия в третата част на дисертацията са обособени в няколко глави, логично следвайки двата последователни процеса за обезвреждане на азотните оксиди. Подробно са анализирани данните от сравнителното изследване на каталитичното поведение на разработените нови моно- и би-метални каталитични системи и класически (Pt-съдържащ) акумулиращ катализатор за редукция на азотни оксиди. Дискутирана е ролята на компонентите на новия тип Ag-съдържащи катализатори по време на акумулиращо-редукционните цикли, както и влиянието на методите на синтез. Изследвана е устойчивостта на катализаторите по отношение на отравянето със SO<sub>2</sub>. Обяснението на наблюдаваните каталитични отнасяния се основава на детайлно охарактеризиране на свежите, отработените и отработените след отравяне със SO<sub>2</sub> каталитични материали. Анализът на рентгеновите дифрактограми и фотоелектронните спектри разкрива причината за съхранения адсорбционен капацитет, респективно много по-ниската степен на дезактивация след обработка със SO<sub>2</sub>, на Ag-съдържащия в сравнение с Pt-съдържащия катализатор. Многостранното и задълбочено изследване с ИЧ спектроскопия, включващо и използването на CO като молекула-сонда, дава възможност да се анализира както наличието на различни повърхностни структури, така също и състоянието на нанесените метали в активираните и отработените в ИЧ кювета катализаторни образци. Проведеното много компетентно изучаване с ИЧ спектроскопия на процесите на акумулиране и редукция на NO<sub>x</sub> с пропен позволява да се направят достоверни изводи за реакционния механизъм.

Изучено е влиянието на метода на синтез върху физико-химичните и адсорбционни свойства на Со-съдържащи ВЕА зеолити. Анализирани са и редукционното поведение. Детайлното охарактеризиране с ИЧ спектроскопия, включващо и използването на молекули-сонди СО и NO, дава важна информация за електрофилността, окислителното и координационно състояние на достъпните метални катиони и допринася за изпълнение на една от основните задачи на дисертацията – изучаване на адсорбцията на NO.

**Основните приноси** в дисертацията могат да се обобщат както следва:

1. Разработени са нов тип моно- и би-метални каталитични системи за обезвреждане на азотни оксиди чрез акумулиращо-редукционен катализ. Сребро-съдържащият материал показва по-ниска каталитична активност в сравнение с класически Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образец, но измерената много по-висока устойчивост по отношение на отравяне със SO<sub>2</sub>, както и значителната икономическа изгода от замяна на скъпия благороден метал, прави ново създадения каталитичен материал атрактивен и перспективен за практическо приложение. Изучаването на каталитичното поведение на биметален Ag-Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образец потвърждава правилния научен подход при избора на среброто като активен компонент на акумулиращо-редукционните катализатори, но силната чувствителност на Pt към каталитичната отрова SO<sub>2</sub> ограничава бъдещото използване в практиката на такъв тип катализатори.

2. На основата на детайлно охарактеризиране и много задълбочено изследване с ИЧ спектроскопия е предложен реакционен механизъм за обезвреждане на азотни оксиди чрез акумулиращо-редукционен катализ. Потвърдено е, че аналогично на използването на Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, акумулирането на азотните оксиди върху Ag/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в окислителна среда преминава през формиране на бариери нитрити, които впоследствие се окисляват до нитрати. Новост е заключението, че по време на редукционния стадий взаимодействието с пропен води до разлагане на адсорбираните нитрати до N<sub>2</sub> и формиране на карбонатни съединения.

3. Намерени са експериментални доказателства за обяснение на високата устойчивост на Ag-съдържащия катализатор към отравяне със SO<sub>2</sub> и запазване на адсорбционния му капацитет спрямо азотните оксиди.

4. Установено е съществено влияние на метода на получаване върху състоянието на Со в Со-съдържащи ВЕА зеолити и върху адсорбционните свойства на тези материали. Доказано е, че при използването на нов двустепенен метод чрез деалуминиране с HNO<sub>3</sub> в зеолитната решетка се създават свободни тетраедрични места, а последващото импрегниране с разтвор, съдържащ Со<sup>2+</sup> йони благоприятства формирането на два типа Со<sup>2+</sup> йони, включени в тетраедрични позиции в решетката на зеолита.

5. С помощта на ИЧ спектроскопия и използване на молекули-сонди СО и NO е установено образуването на динитрозилни комплекси на Со<sup>2+</sup> в СоSiBEA и на мононитрозили на Со<sup>3+</sup> в СоAlBEA. Доказани са значително по-висока стабилност на динитрозилните комплекси, формирани в СоSiBEA в сравнение с мононитрозилите в СоAlBEA, както и повишен адсорбционен капацитет при въвеждане на Со в деалуминирания зеолит. Разкрити са предимствата на двустепенения метод пред конвенционалния йонен обмен и е обоснована възможността за използването на Со-съдържащ ВЕА зеолит като адсорбент на NO.

В заключение, научните приноси в дисертацията могат да се отнесат към стратегическото направление за дизайн на нови материали с предварително зададени свойства, целящи устойчивото развитие на обществото и подобряване качеството на живот. Дисертационният труд допълва с нови данни знанията за природата на активните центрове, механизмите на протичащите каталитични и адсорбционни процеси, и отравянето с SO<sub>2</sub> върху акумулиращо-редукционните катализатори и зеолитни адсорбенти на азотни оксиди.

Наукометричните показатели отговарят на препоръчителните изисквания на Правилника на ИОНХ-БАН за придобиване на образователната и научна степен „доктор“. Резултати, получени при изработване на дисертацията са отразени в 3 научни труда. Два от тях са отпечатани в реномирани списания с импакт фактор – *J. Phys. Chem. B* и *Catal. Commun.*, а третия в материалите на престижния международен симпозиум „*Advanced Micro- and Mesoporous Materials*“. Освен докторантката и научните ѝ ръководители, съавтори на две от публикациите са чуждестранни учени, в т. ч. световно известният каталитик проф. Мишел Ше. До момента са забелязани 17 цитата в международни издания, което е показател за актуалността и значимостта на публикуваните резултати. Докторантката е участвала в 8 международни научни форума, в т.ч. два Европейски конгреса по катализ и две международни школи по катализ, организирани от Европейската федерация на каталитичните дружества. Във всички публикации и участия в конференции А. Михайлова е първи автор, което безспорно разкрива нейното активно участие в изследванията.

Дисертационният труд е написан грижливо, илюстриран с цветни фигури и схеми, които позволяват коректно възприемане на резултатите. Авторефератът е оформен добре и отразява правилно резултатите от изследванията. В него са анализирани основните експериментални данни, направени са обобщаващи бележки за всеки от изследваните процеси. Общите изводи съответстват на заключенията за структурните особености и каталитичното и адсорбционно поведение на разработените нови материали.

По дисертационния труд нямам принципни забележки, освен някои методологични уточнения.

- В „Експерименталната част“, т. 3.2.1. – 3.2.5; не е посочено по какъв метод (на достатъчната влажност или мокър) е проведено импрегнирането. Не е ясно защо при синтеза на Ва/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (т. 3.2.1.) след импрегниране образецът е промит?

- след пълно изпаряване на водата при синтеза на Co<sub>0.7</sub>SiBEA (т. 3.2.7.2) с каква цел следва промиване?

Съществуват и някои незначителни редакционни и технически грешки:

- на стр. 15 (7 ред от долу) уравн. 23 трябва да бъде уравн. 22;
- на стр. 23, табл. 1, ред 4 – честотата 12.12.0 вероятно е 1212.0
- фиг. 3 на стр. 25 – в долната дясна част на схемата Ва(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> трябва да бъде Ва(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.
- на стр. 51, табл. 4, колона 1, 96 % - в текста е посочена стойност 94 %.
- на стр. 64, текстът на редове 4-6 (от долу на горе) се нуждае от корекция.
- на стр. 72 по-коректно е в заглавието на раздел 4.2. да не фигурира Ag-Pt, тъй като се разглеждат и Pd-Pt биметални катализатори.

В заключение искам още веднъж да подчертая, че настоящия дисертационен труд е насочен към разработването на нови, по-ефективни каталитични и адсорбционни материали за решаване на актуален екологичен проблем. Изследваният процес на акумулиращо-редукционно взаимодействие с азотните оксиди е много сложен, тъй като катализаторите функционират в условията на периодична смяна на газовата смес от окислителна в редукционна и обратно. Създаването на такъв тип катализатори е сериозно предизвикателство и поради високата чувствителност към присъствие на SO<sub>2</sub> в сместта. Докторантката и нейните научни ръководители, изявени специалисти в областта на катализа и приложението на РФЕ и ИЧ спектроскопия, са си поставили много амбициозна цел, изискваща задълбочени познания в интердисциплинарната по своя характер каталитична наука. Проведените изследвания, описанието на резултатите и тяхната интерпретация показват, че докторантката е придобила както теоретични познания, така и практически опит в синтеза, в прилагането на съвременни методи за охарактеризиране и изучаване на каталитичното и адсорбционно поведение на смесени метал-металооксидни и модифицирани зеолитни композити. Анализът на експерименталните резултати и разкриването на съществени страни от механизма на изучаваните процеси разкриват висока научна компетентност и умения в намирането на връзка между структурните особености и каталитичните и адсорбционни свойства на изследваните материали.

Тези констатации ми дават основание да дам своята **положителна оценка** за представения дисертационен труд и убедено да предложа на Уважаемото научно жури да присъди на Ангелина Веселинова Михайлова образователната и научна степен „доктор“ по професионалното направление 4.2. “Химически науки”.

27.02.2014

Подпис:

/Т. Табакова/