

## Авторска справка

за приносния характер на трудовете на

**доц. д-р Зара Петкова Черкезова-Желева**

представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „професор“ в професионално направление 4.2. Химически науки, научна специалност „Химия на твърдото тяло“ за нуждите на лаборатория „Дизайн и охарактеризиране на каталитични материали“, обявен в ДВ бр. 101 от 19.12.2017 г.

Изследователската дейност и научните приноси, намерили отражение в представените публикации по конкурса, са в областта на неорганичното материалознание: получаване, охарактеризиране и приложение на наноразмерни мултифункционални композитни материали на основата на железни и други оксиди на преходни метали. Актуалността на тематиката се обуславя от редица предизвикателства, пред които са изправени науката и технологиите, поради ограничените традиционни енергийни и суровинни ресурси и използването им по увреждащи природата начини. Поради това търсенето на устойчиви решения за разширяване на източниците на енергия и суровини, намаляване на отделянето на вредни вещества, справяне с екологичните проблеми, подобряване на качеството на живот и лечение на различни заболявания, все по-често се насочва към развиване на безотпадни, нискоенергоемки и биотехнологии.

Основните научни приноси в трудовете, представени за участие в настоящия конкурс са в областта на химия на твърдото тяло – установена е методология за получаване на нанесени и ненанесени наноразмерни материали с модифицирани физикохимични свойства чрез промяна на химичния им състав, формата и размера на кристалитите, както и чрез комбиниране на конвенционални и неконвенционални методи на синтез. При характеризиране на материалите на всички етапи от техния синтез и след каталитични тестове са получени методологични резултати, които са важни за изясняване на физикохимичните и функционалните им свойства, както и на каталитичното им поведение. Получени са оригинални научни и научно-приложни резултати при синтез на монофазни желязооксидни или оксихидроксидни наноразмерни материали с предварително зададени свойства. В някои случаи оптимизиране на функционалните характеристики на материалите е постигнато чрез модифициране на техния състав с различни йони на други преходни метали (Co, Cu, Mg, Mn, Zn и др.), както и с малки количества йони на благородни метали. В друга част от изследванията са разработени методи за получаване на материалите, които да обуславят наличието на нови и подобрени свойства на тези материали - чрез самостоятелно или комбинирано използване на неконвенционални синтезни методи като механохимична активация и механохимичен синтез, зол-гел и метод на изгарянето, получаване на биогенни материали и т.н. Личните приноси в представените изследвания включват също охарактеризиране на състав и физикохимични свойства на обемни и наноразмерни материали, анализ на тяхната кристална (или аморфна), магнитна и електронна структура, осъществено главно с методите на Мьосбауерова спектроскопия и

прахова рентгенова дифракция. Персоналното участие е и детайлно изследване на различни феномени на електронна и магнитна релаксация, както и смесеновалентни съединения, с цел приложение на такива материали за електрониката и катализа (разработване на зелени и устойчиви химически процеси и решаване на екологични проблеми). Проследяване на фазовата и структурна еволюция на хетерогенни катализатори в динамика и във всички етапи на тяхното получаване, активиране и използване, е реализирано с уникалните възможности, които предлага Мьосбауеровата спектроскопия. Методът дава възможност за детайлен качествен и количествен анализ на структурни свойства и дефекти, тип на химичните връзки, окислителното състояние на Мьосбауерово активните йони, точното им кристалографско положение, наличието на редица динамични и релаксационни ефекти, както и широки възможности за нанометрология и изследване на размерни ефекти, които са изключително важни за каталитичните свойства на образците.

Изследванията са провеждани в четири основни направления:

**1. Използване на механохимията като мощен метод за синтез и модифициране на свойствата на материалите с цел получаване на нови и наноразмерни материали с подобрени каталитични свойства и с приложение в електрониката - публикации № 9, 12, 15 - 16, 18, 20-22, 24, 26, 28-29,**

Развиването на научните изследвания в това направление има за цел намирането на нови „зелени“ и „устойчиви“ технологични решения. Проведените изследвания водят до заключението, че механохимичната активация е иновационен подход, при който се получават материали с нов фазов състав или познати състави в нови структурни, дисперсни и енергетични състояния. По метода са получени различни по състав и дисперзитет железосъдържащи и други оксиди с потенциал за разнообразни приложения. Научният резултат е установена строга зависимост на фазовите преходи и реакционните маршрути при синтез на изучаваните системи, в зависимост от химичната природа на използвания предходник, интензитета, средата и продължителността на обработката, вида на механореактора и др. Установено е, че методите на механохимична активация и комбинирана термомеханохимична обработка позволяват значително да се понижи температурата на синтез на важни за неорганичното материалознание композити за получаване на хетерогенни катализатори и нови материали. Показано е, методът на механохимично получаване не изисква сложни условия за синтез и използване на замърсяващи околната среда химикали. Той е екологичен, а получените продукти се отличават от техните аналози, синтезирани по други методи, с повишена реакционна способност и дисперсност, както и с регистриране на интересни електронни и магнитни релаксационни ефекти като различна степен на локализация на ЕО, суперпарамагнетизъм и поведение на колективно магнитно възбуждане.

1.1. За пръв път е осъществен механохимичен синтез на финодисперсни монофазни оксидни материали с перовскитова структура  $\text{LaMO}_3$  ( $M=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ ) при механохимично третиране на  $\text{La}_2\text{O}_3$  с утаени оксихидроксидни предходници или с предварително механохимично третирани предходници. Получените материали имат приложение в катализа и опазване на околната среда, т.к. се състоят от наноразмерни кристали с висока дисперсност (около 15 nm), наличие на високо количество дефекти и голям брой кислородни ваканции. (статия 29)

1.2. Установени са важни зависимости за степента на формиране на шпинелната фаза при проведено сравнително изследване на синтез на химични съединения, представители на серията от твърди разтвори  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетит) –  $\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 1$ ) чрез механохимична активация на утаени предходници или нискотемпературно термично третиране. Механохимично получените материали имат редица предимства пред термично синтезираните, сред които получаване на монофазни състави на материалите при значително облекчени технологични условия без високотемпературна обработка и допълнително третиране, както и синтез на материали с подобрени дисперсни, магнитни и каталитични свойства. (статия 15)

1.3. Детайлно е изследвано получаването и фотокаталитичните свойства на наноразмерни ферити  $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), получени чрез комбиниране на утаяване на предходници и нискотемпературно термично третиране или механохимична активация на тези материали (статии 18 и 20). При вариране на условията на механохимична обработка са получени също двойни и тройни смесени метални оксиди  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0; 0.25; 0.5; 0.75; 1$ ), както и референтни образци на цинков, кобалтов ферит и хематит (статия 9). Установени са зависимости на физикохимичните и фотокаталитичните свойства на смесени кобалт-медни феритни материали с шпинелна структура и различен химичен състав:  $\text{Co}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  и  $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , в зависимост от използваната техника за получаване, която е комбинация от съутаяване на съответните предходници и механохимична или микровълнова обработка (статия 24). При всички механохимично получени материали са регистрирани висока дисперсност, интересни релаксационни свойства и редица предимства при използването им като фотокатализатори за разлагане на багрила (моделна реакция – разграждане на малахитово зелено или реактивно черно 5) пред термично синтезираните им аналози. (статии 9, 18, 20 и 24)

1.4. Получени са важни експериментални резултати за ефекта на механохимичното получаване върху магнитните свойства на наноразмерни материали от магнетитов тип  $\text{Fe}_{2.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ . Образците са сравнени с магнетитов материал  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , за да се изследва влиянието на химичния състав на материала. Установено е, че при много близки дисперсни и структурни характеристики на образците, методът на синтез има директно отражение върху блокиращата температура и енергията на магнетокристална анизотропия, което може да бъде обяснено с различно взаимодействие между наноразмерните частици, в зависимост от метода на синтез. (статия 26)

1.5. Получени са серии от образци наноразмерен магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), нанесен върху различен вид активен въглен чрез импрегниране и термична обработка в инертна среда. Установен е синергичен ефект между високата адсорбционна способност на активния въглен и нанесената активна фаза магнетит, както и повишаване на фотокаталитичната активност във фотофентън (Photo-Fenton) реакция за разлагане на моделен замърсител в отпадни води от текстилната индустрия. Намерени са оптимални условия за механохимична активация, при които се постига повишаване количеството на микроструктурните дефекти без промяна на фазовия състав, структурните параметри и дисперсността. Това води до значително подобряване на фотокаталитичните свойства и главно на скоростната константа на реакцията. (статия 28)

1.6. При проведено сравнително изследване на синтеза на наноразмерни манганови и цинкови феритни материали ( $Zn_xFe_{3-x}O_4$  и  $Mn_xFe_{3-x}O_4$ ,  $x=0,25; 0,5; 1$ ) чрез използване на метода на съутаяване, е установена зависимост между степента на формиране на феритната фаза и химичния състав на образците. Експериментално са установени условия, при които прилагане на краткотрайна високоенергитична механохимична активация на утаените образци води до получаване на монофазни шпинелни ферити, независимо от разликата в химичния състав на образците. Синтезираните монофазни наноразмерни манганови и цинкови феритни материали имат среден размер на кристалитите около 6–13 nm. (статия 21)

1.7. Експериментално са установени оптималните условия на механохимична активация на ZnO, който е търговски продукт или е получен чрез комбинирано утаяване и механохимична активация, при които се получава значително повишаване на фотокаталитичната активност на материалите, изследвана съответно при моделни реакции за разлагане на лекарства (статия 12) и багрила (статия 22) при пречистване на замърсени отпадни води. Изследвано е и влиянието на механохимичната обработка при получаване на ZnO, дотиран с Ni, Co и Ag върху дисперсността на образците и тяхната фотокаталитична активност при разлагане на малахитово зелено багрило в отпадни води. (статия 16)

## **2. Получаване и охарактеризиране на наноразмерни биогенни желязооксидни и оксихидроксидни материали - публикации № 1-4, 10, 13, 31, 34,**

Биогенните желязосъдържащи материали са продукт от жизнения цикъл на желязо-трансформиращи бактерии и са широко разпространени в природата. Култивиране на желязобактерии в различни условия разкрива възможности за получаване на важни технологични материали с подобрени функционални свойства по „зелени“ и устойчиви технологии. Основно предимство на биогенно получените материали е пълно премахване или ограничаване на използването на разтворители и др. химикали, които са скъпи и замърсяват околната среда; неизползване или значително намаляване на използваната енергия при производството на материали; редукция на отделянето на вредни и опасни отпадни съпътстващи продукти. Друго предимство е получаването на уникални материали, много често в наноразмерно състояние, с висока реактивоспособност, с голяма специфична повърхност и адсорбционен капацитет, както и с възможност за (био)разграждане на различни замърсители. Биогенните материали са резултат от нежелана биокорозия на желязото и се натрупват като отпадък, но могат да се използват като ценен суровинен източник на наноматериали за различни производства и имат значителен потенциал за приложение в нанотехнологиите, зелени и еко-технологии, нови материали, информационни технологии.

2.1. Проследени са фазовите и структури промени, настъпващи по време на отделните етапи на получаване на биогенни наноматериали, с цел разработване на биотехнология за получаване на желязохидроксидни и смесени окси/хидроксидни биогенни материали от дефиниран щам бактерии (род *Leptothrix*) на основата на оптимизация на условията на инокулиране и промяна на състава на хранителната среда. Изследвани са голямо разнообразие от хранителни среди (Адлер, Лиске, ИССЛ, Феодоров, Виноградски, SIGP (silicon iron glucose reptone) и др.) и условия на получаване, за да се намерят оптимални условия за висок добив и унифициран състав на биоматериалите. Значителен принос за изследването на получените

уникални продукти с разнообразен състав и нанометрични размери, представлява успешното комбиниране на различни физикохимични методи за анализ, главно с прилагане на възможностите на Мьосбауеровата спектроскопия при различни температури, комбиниране и допълване на резултатите от анализа на образците с метода на рентгеновата дифракция на прахови образци, както и с другите методи за анализ като инфрачервена и фотоелектронна спектроскопия. В проведено *in situ* изследване на окисление на СО с метода на дифузно отразителната инфрачервена спектроскопия (ДОИЧС) е установена значителна каталитична активност още при 250°C на всички изследвани образци. (статия 13)

2.2. Проведени са сравнителни изследвания на химичния състав, структурните особености, физичните и физико-химичните свойства на природни (от Витоша) и лабораторно получени в различни хранителни среди биогенни материали, като е установен по-комплексен състав на лабораторно култивирани биогенни образци. Изследван е потенциалът за използването им при окисление на СО (статия 34) . Направени са експерименти за редуциране на органичния компонент, който съпътства получения органичен биоматериал. (статия 31)

2.3. Проведени са сравнителни изследвания на серии от биогенни и абиогенни материали, получени при наличие и отсъствие на бактерии в средата за култивиране и равни други условия. Съставът на използваната хранителна среда е променян в широки граници, като са използвани органични и неорганични среди. Направени са изводи за наличието на химична корозия, която неизменно съпътства биококорозията. Установено е, че биогенните материали съдържат ултрадисперсни наноструктурирани желязни оксихидроксида, при които се наблюдават магнитни релаксационни явления и/или електронен обмен (статия 2). Проследени са фазовите и структурни трансформации при формиране на каталитичноактивната фаза при окисление на СО. (статия 10)

2.4. Проведено е комплексно изследване за характеризирание на фазовия състав, кристалната структура, дисперсност и регистриране на размер-зависими ефекти на биогенни материали при модифициране на химичния им състав и отлагане на биогенен материал върху различни подложки. Регистрирано е получаване на биогенен материал, отложен върху алуминиева пластина, покрита със слой  $\gamma$ -AlOOH, което е предпоставка за формиране на  $\gamma$ -FeOOH (статия 3). Изследвани са функционалните свойства на тези биогенни материали и техните еволюционни форми при *in situ* каталитично окисление на СО, регистрирано с ДОИЧС (статия 4). Разработена е процедура за получаване на биофилм, нанесен върху покрита със силициев оксид алуминиева подложка. Сравнителното изследване показва, че нанотръбички, изградени от желязо-хидроксидни и окси/хидроксидни биогенни материали, се регистрират само при използване на хранителна среда SIGP. Този научен принос има важно практическо приложение. (статия 1)

**3. Получаване и изследване на физикохимичните и каталитичните свойства на наноразмерни нанесени и ненанесени смесени оксидни системи на преходните метали като катализатори за промишлено и екологични важни реакции - публикации № 5, 11, 17, 19, 23, 25, 27, 30, 32-33, 35 - 37**

3.1. Детайлно е изследвано получаването и каталитичните свойства на серия от наноразмерни нанесени върху активен въглен заместени магнетитови образци:  $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$ ,

$\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$  и  $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$  чрез импрегниране и термична обработка в инертна среда. Фазовият състав и магнитното поведение на получените композити са установени чрез рентгенофазов анализ и Мьосбауерова спектроскопия. Регистрираните електронен обмен и наноразмерни ефекти, суперпарамагнитно поведение и колективно магнитно възбуждане, са вероятното обяснение за наблюдаваната висока каталитична активност в реакцията на конверсия на въглероден оксид с водна пара (water-gas shift reaction). Получените резултати са обещаващи за синтез на каталитични материали с оптимално съотношение цена-качество. (11) Аналогично получени образци са изследвани в реакцията на фотокаталитично почистване на замърсени води от текстилната индустрия (моделен замърсител малахитово зелено багрило) и е регистрирана 99% степен на разграждане при някой от образците. (статия 23)

3.2. Получени са важни научни и приложни резултати при изследване на нанесени Fe-Co-Cu-O върху активен въглен каталитични образци за получаване на водород чрез разлагане на метанол и с потенциално приложение като интелигентни носители на водород. Направено е сравнително изследване на нанесени образци върху активен въглен, получен от различен тип отпадна биомаса и възобновяеми източници. Установено е формирането на сложен композит от смесени оксиди, чиито състав силно зависи от вида на суровината, използвана за получаване на активния въглен и от условията на формиране на активната фаза. Използваните физикохимични методи за охарактеризиране показват висока дисперсност и ниска степен на кристалност на нанесените фази, както и взаимодействието им и формиране на каталитичноактивни центрове. С това е обяснена регистрираната висока каталитична активност на образците при почистване на вредните компоненти в отработените газове от различни производства. Направените сравнителни изследвания с образци със същите активни фази, нанесени върху SBA-15. Показано е, че процесът на формиране на нанесените фази върху мезопорести носители и тяхната дисперсност зависят от метода и последователността на нанасяне (преди или след формиране на порьозната структура на носителя). Състоянието на формираните нанесени фази върху изследваните носители, тяхната редуцируемост и каталитични свойства в реакция на разлагане на метанол, се определят от топологията на порите на носителя и наличните функционални групи на повърхността му. (статии 17, 25, 32-33)

3.3. Получени са оригинални научни и научно-приложни резултати за синтеза, охарактеризирането и каталитичните свойства на серия от едно- и двукомпонентни Fe-Co-Mn оксиди, нанесени върху  $\text{SiO}_2$  (статия 30). При проведеното сравнително изследване е получена и серия от наноразмерни високодисперсни ненанесени образци - едно- и двукомпонентни Fe-Co-Mn оксиди, с различно съотношение между металните оксиди (1:2, 1:1 и 2:1) (статия 5). Каталитичните свойства на нанесените и ненанесените са изследвани в тест-реакции на пълно окисление на (почистване на отпадни газове от) n-хексан и метан. Изследваните материали имат висока каталитична активност, а един от образците (ненанесен Co/Mn=1:1) проявява по-висока каталитична активност от тази на промишлен каталитичен при съпоставими условия. Намерена е връзка между каталитичното поведение на образците и регистрираните физикохимични свойства, дисперсността им и формирането на активни центрове с йони в различна степен на окисление  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  на повърхността на образците (статии 5 и 30).

3.4. Получени са серия от наноразмерни нанесени върху активен въглен Fe, Pt и Fe-Pt каталитични образци, които показват много висока дисперсност на получените нанесени специи и формиране на различни по вид активни центрове, в зависимост от химичния състав и

използваната процедура за синтез. Регистрирана е активността на образците в тест-реакцията на парциално окисление на CO (PROX). (статия 27)

3.5. Наноразмерен  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , получен чрез утаяване, е модифициран с паладий. Получените образци са характеризирани с различни физикохимични методи. Анализът на Мьосбауеровите резултати допринесе за установяване на механизма на каталитичното поведение на материалите и обясняване на наблюдаваната висока каталитична активност на образците в изследваната реакция на окисление на CO. (статия 19)

#### **4. Изучаване на релаксационни явления, породени от електронен обмен и размерни ефекти, определяне на обкръжението и координацията на желязни йони в природни и лабораторно синтезирани материали по други неконвенционални методи. Изследване на функционалните им свойства - публикации № 6-8, 14, 35-37**

4.1 Изучаване на други неконвенционални методи на синтез на наноразмерни материали с модифицирани физикохимични свойства:

4.1.1 Осъществен е синтез на магнетитов тип материали  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=0.25, 0.5, 1$ ) по метода на съутаяване: директно получаване на целевия материал или чрез утаяване на предходник, представляващ двойно слоесто съединение и последващото му нагряване при ниска температура ( $300^\circ\text{C}$ , инертна среда). Материалите са охарактеризирани с набор от методи, за установяване на техния фазов състав, кристална, магнитна и електронна структура, дисперсност и морфология. Регистрирани са интересни физикохимични свойства на образците като електронен обмен и релаксация на магнитния момент на синтезираните наноразмерни частици. Тези свойства правят материалите много подходящи за приложение в катализа и като материали за магнитни носители (статия 36). Установени са функционалните свойства на тези материали в реакцията на полимеризация на алкин-карбонил метатеза. (статия 35)

4.2.1 Изследвано е получаването по зол-гел – цитратен метод на серия от феритни материали  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , дотирани с редкоземни елементи ( $\text{Ln}=\text{Eu}$  и  $\text{Tb}$ ). Регистриран е много близък нанометричен размер на синтезираните кристали. С използване на Мьосбауерова спектроскопия са изследвани локалните магнитни взаимодействия. Регистрирани са магнитните хистерезисни криви и блокиращата температура на материалите. Установени са важни зависимости за суперпарамагнитното им поведение, както и за промяната на магнитните свойства на шпинелите в резултат на дотирането. (статия 14).

4.3.1 С регистриране на Мьосбауерови спектри при различни температури са охарактеризирани наноразмерни  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  материали, получени по метода на синтез чрез изгаряне от разтвор (solution combustion). Детайлно е изследвано влиянието на типа на използваното гориво върху структурата и магнитните свойства на получените наноразмерни феритни шпинели. (статии 6 и 7)

4.2 Изследвани са кристалохимията и структурните характеристики на натурални хромити и хром-съдържащи магнетити от находище Голямо каменяне, България. Установени са зависимости между химичен състав и структурни параметри, които са важни за практиката. Показано е, че в много от случаите резултатите от прахова и монокристална рентгенова

дифракция трябва да се съчетават с възможностите на други методи като Мьосбауерова спектроскопия (при стайна и ниска температура) и рентгеноспектрален микроанализ, за да бъдат направени по-точни геотермометрични изчисления за формирането на минералите. Въз основа на проведеня Мьосбауеров анализ са направени изводи за наблюдавания феномен – електронен обмен в изследваните образци. (статия 8)

4.3 Получени са материали от нанесен железен оксид върху носител  $\text{TiO}_2$  с различно съдържание на активната фаза. Регистрирано е получаването на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  наночастици с размер под 4nm и са изследвани възможностите за използване на материалите за фотокаталитично разлагане на тиахлорид (Thiacloprid) във фотофентън (Photo-Fenton) реакция. Намерени са високоефективни условия за провеждане на фотокаталитичната реакция и са регистрирани отлични каталитични свойства на материалите, като един от тях има по-висока фотокаталитична активност от тази на референтен образец Degussa P25. Тестовите показаха, че този катализатор е стабилен и устойчив на фотокорозия при фотокаталитично разлагане на тиахлорид и лесно се отделя от пречистената вода с помощта на магнит, което е резултат с високо научно-приложно значение. (статия 37)