

## 10. ХАБИЛИТАЦИОННА СПРАВКА

по показател **B4** - авторска справка от научни публикации в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и Scopus)

### за научните приноси на гл. ас. д-р Иван Богоев Иванов

представени за участие в конкурс за заемане на академична длъжност „доцент“ в професионално направление 4.2. „Химически науки“ и научна специалност „Химична кинетика и катализ“ (ДВ бр. 55/ 27. 06. 2023)

От общият брой **37** публикации на кандидата, **36** са реферирани и индексирани в световноизвестни списания с импакт фактор и във бази данни с научна информация (Web of Science и/или Scopus), оценени съгласно ScimagoJournalRank. (**13 от тях са в Q1**)

В конкурса кандидатът участва с **17** публикации, от тях **17** са в списания с импакт фактор (**7 от тях са в Q1, от които 1 е в Q1, оглавяваща ранглистата; 5 в Q2 и 5 в Q4**). В 1 от публикациите кандидатът е посочен като първи автор.

В хабилитационната авторска справка по показател **B4** се представят **5** публикации (**4 от тях са в Q1, от които 1 е в Q1, оглавяваща ранглистата и 1 в Q4**, където кандидатът е посочен като първи автор).

В авторската справка извън хабилитационния труд по показател **G7** са представени **12** публикации (**3 от тях са в Q1, 5 в Q2 и 4 в Q4**).

Общият брой на забелязаните цитати е **1006**, от които 794 за последните 15 години (Scopus без автоцитати на всички автори).

Забелязаните цитати от базата данни на ISI (Scopus и Web of Science) върху публикациите, участващи в конкурса е **242**.

Индексът по Хирш (H) на кандидата въз основа на всички публикации, включени в базата данни на ISI е **19** (Scopus) и **18** (Web of Science). **Индексът по Хирш (H) на кандидата, без автоцитирания е 14 (Scopus).**

## Каталитични системи за нови енергийни източници

### 1. Въведение.

Представените от кандидата научни публикации са свързани предимно с **разработването и изследването на наноразмерни цериево-оксидни катализатори за нискотемпературна конверсия на СО с водна пара с цел получаването на чист водород като гориво на бъдещето.**

Необходимостта от намаляване емисиите на парникови газове във връзка с глобалното затопляне и опазване на околната среда и същевременно търсенето на нови високоефективни екологични източници на енергия намират своето решение във водорода, особено с приложението му в горивни клетки. Чистият водород се характеризира с най-високо енергийно съдържание за единица маса и с нулеви замърсяващи околната среда емисии, тъй като при неговото изгаряне се получава само вода.

Конверсията на въглероден оксид с водна пара (КВОВП) е един от най-икономичните пътища за намаляване на СО отравящ платиновия електрод на полимер-мембранните горивни клетки при получаване на чист водород от синтез-газ:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  ( $\Delta H = -41.1$  кДж/мол). В промишлени условия КВОВП се провежда в две последователни степени при различни температури и с различни катализатори: високотемпературна (320 – 450 °С) върху желязохромоксиден катализатор  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , намаляваща остатъчното съдържание на СО до 2–5% и нискотемпературна (180–250 °С,) – върху мед-съдържащ  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ , намаляваща остатъчното съдържание на СО до около 1%.

При получаването на чист водород за полимер-мембранни горивни клетки, където платиновия електрод поставя изискването за пълно очистване на богатата на водород смес от СО (под 100 ppm), като следваща степен се прилага най-подходящия за целта процес на селективното окисление на СО в присъствие на водород (СелОкс) - PROX.

За реакцията конверсия на въглероден оксид с водна пара – КВОВП са разработени и се прилагат катализатори на основата на различни преходни метали, метални оксиди и смесени метални и метало-оксидни системи. Тъй като при тези каталитични системи експлоатационните изисквания са твърде високи както към тяхната активност, така и към тяхната стабилност, това насочва и предопределя търсенето на най-подходящи методи за тяхното получаване. Например синтезът на високоактивни и стабилни злато-съдържащи катализатори за конверсията на въглероден оксид с водна пара се определя главно от два фактора – от една страна използвания метод да осигури висока дисперсност и равномерно разпределение на златните частици върху повърхността на носителя и от друга страна да бъде избран подходящ носител, при който нанесената фаза метал достатъчно силно да взаимодейства с подложката.

Известно е, че цериевия диоксид е много подходящ носител за метал-съдържащите ниско-температурни катализатори за КВОВП поради уникалната му способност да съчетава улеснен окси-редукционен преход ( $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow 4\text{Ce}^{3+}$ ) с висок окислителен капацитет. Освен това той стабилизира нанесената активна метална фаза във високодисперсно състояние.

## БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ ИНСТИТУТ ПО КАТАЛИЗ

Тези са част от предпоставките за дългогодишните изследвания върху нанодисперсни златонанесени катализатори в нашата лаборатория, в които изследванията на кандидата основно са върху цериевооксиден носител и те са обобщени в настоящия хабилитационен труд.

Приложението на златонанесените цериевооксидни катализатори в КВОВП е много перспективно поради тяхната висока активност в нискотемпературната НТ степен на конверсията за получаване на чист водород. Предимствата им спрямо конвенционалния НТ КВОВП катализатор  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  са стабилността им в окислителна атмосфера, това, че не са пиррофорни и нямат нужда от предварителна активация.

### 2. Публикации:

**В първата от публикациите в хабилитационната справка са представени резултатите от изследванията ни върху влиянието на метода на получаване и природата на допантите върху каталитичната активност в КВОВП на златонанесени катализатори върху дотиран с преходни метали цериев оксид.**

При това изследване бяха синтезирани златни катализатори, нанесени върху цериев диоксид, дотиран с различни метални оксиди ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Sn}$ ) чрез два различни метода: съутаяване (CP) и механохимично активиране (MA). Пробите бяха охарактеризирани с помощта на рентгенова дифракция - XRD, високоразделителна трансмисионна електронна микроскопия - HRTEM, температурно-програмирана редукция - TPR и рентгенова фотоелектронна спектроскопия - XPS.

Наблюдавано бе, че методът на получаване и природата на приложената добавка влияят върху каталитичната активност в КВОВП (WGS). Както XRD, така и HRTEM анализите разкриват разлики в средния размер на златните и цериевите частици. Разликите в каталитичната активност в КВОВП между пробите получени чрез MA и CP са значителни и катализаторите синтезирани чрез механохимична активация са по-активни от съутаяните такива. Резултатите от охарактеризирането разкриват, че CP методът води до обемна модификация на катализаторите от дотиращия метал, докато MA методът причинява само повърхностна модификация. Установена е висока и стабилна активност на цериевооксидните катализатори дотирани с Fe и Mn. Както се вижда от данните за TPR, дотирането на цериевия оксид подобрява кислородната мобилност, т.е. по-висок кислороден капацитет се наблюдава в сравнение със златния катализатор върху недотиран цериев диоксид и този ефект е по-силен при MA образците.

Също така MA катализаторите, дотирани с Fe и Mn, проявяват по-висока WGS активност от недотираните Au цериевооксидна проба и пробата, дотирана с калай - Sn. Присъствието на златни частици с по-малък размер и висока концентрация на  $\text{Ce}^{3+}$  йони е регистрирана от XPS в силно активните катализатори, съдържащи Fe или Mn, което е в съответствие с по-рано предложения модел за активните места в КВОВП. В допълнение към активните сайтове на цериевия оксид ( $\text{AuV}_0\text{Ce}^{3+}$ ), активните сайтове формирани след дотирането,  $\text{AuV}_0\text{Me}^{n-1}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}$  или  $\text{Mn}$ ), също би трябвало да допринасят за каталитичната активност в КВОВП. (Публикация 6)

**Във втората публикация представихме работата ни върху наноразмерни златни нанесени цериевооксидни катализатори, но този път те бяха промотирани**

**само с различно съдържание Fe и освен механохимичния метод за синтез беше използван и методът на импрегнирането. Освен това получените образци бяха изследвани и в реакцията на селективно окисление на CO в присъствие на водород СелОкс - PROX.**

Две серии от дотирани с Fe (5, 10 и 20 тегл.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) цериевооксидни образци бяха синтезирани чрез методи на механохимично смесване (ММ) и импрегниране (ИМ). Au нанесените катализатори (3 тегл.%), върху тези смесени оксиди, бяха тествани в реакцията на КВОВП - WGSR и селективно окисление на CO в присъствие на водород СелОкс - PROX. Златонанесените проби върху носители, приготвени чрез ИМ, показват КВОВП активност, по-ниска от тази на златните върху недотиран цериев диоксид. Значително по-добра производителност във WGS беше демонстрирана със златни катализатори върху носители, синтезирани чрез ММ. Наблюдаваните разлики в каталитичното поведение се обясняват с решаващата роля на златната дисперсност и свойствата на многокомпонентните носители в зависимост от метода на получаване.

Данните от XRD – рентгенова дифракция, HRTEM/HAADF – трансмисионна електронна микроскопия и XPS – рентгенова фотоелектронна спектроскопия показват по-висока дисперсност на златото при синтезираните чрез ММ носители. Резултатите получени чрез Мьосбауерова спектроскопия потвърждават, че методът на импрегниране води до по-висока степен на взаимодействие между железния и цериевия оксид придружено с образуване на твърди разтвори, докато Fe-модификацията чрез механохимично смесване е само повърхностна поради незначителното вмъкване в обема на Fe<sup>3+</sup>.

Най-високата КВОВП - WGS активност на Au<sub>5</sub>FeCeMM катализатора се дължи на съвместната каталитична работа на Fe-модифициран цериевия оксид и магнетит с най-висока степен на нестехиометричност. За разлика от случая в КВОВП - WGSR, каталитичното поведение в СелОкс - PROX на златонанесените катализатори върху носителите, приготвени по двата метода, не се различава значително. Fe вероятно основно е действал като модификатор на цериевия оксид, тъй като не са наблюдавани промени в Fe-фазите и валентното състояние на Fe при реакцията. Наноразмерните хематитни частици, покриващи цериевите зърна в случая на метода ИМ, биха могли да намалят основността на церия, обяснявайки наблюдаваната стабилност към дезактивация с въглероден диоксид в СелОкс - PROX на катализатора Au<sub>10</sub>FeCeIM в присъствието на CO<sub>2</sub> и вода.

Високата активност и стабилност в КВОВП на Au<sub>5</sub>FeCeMM образца и устойчивостта спрямо дезактивацията на Au<sub>10</sub>FeCeIM в СелОкс показват, че тези златонанесени катализатори са обещаващи за практически приложения. (Публикация 4)

**В третото ни изследване за получаване на чист водород чрез нискотемпературна КВОВП използвахме цериевооксиден носител синтезиран чрез нов, лесен за изпълнение и евтин екстрактивно-пиролитичен метод и където вместо наноразмерно злато беше нанесена платина.**

Данните от температурно-програмираната редукция - ТПР показаха, че наличието на платинени частици понижават температурата на редукция на цериевия диоксид. Изследванията с методът на електронен парамагнитен резонанс ЕПР - EPR подкрепят резултатите от ТПР и дават доказателства за взаимодействие метал-подложка, което увеличава мобилността на кислородните аниони в кристалната решетка. По-голямото количество платина всъщност не допринася за по-високата активност, вероятно поради капсулирането на металните частици вътре в подложката. Ефектите от промяна

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ  
ИНСТИТУТ ПО КАТАЛИЗ

в различните работни параметри, като обемната скорост и съотношението пара/газ също бяха изследвани. Подлагането на пробите на предварителна обработка с  $H_2$  или въздух нямаше силен ефект върху каталитичната активност.

Чрез промяна на съдържанието на Pt беше установено, че максималната каталитична активност се постига с проба, съдържаща 1,2 тегл.% Pt, достигайки до 98% степен на конверсия на CO при относително ниската температура от 250°C. При същия образец имаме най-доброто разпределение на частиците по размер от около 4.3 нм среден размер, за сравнение при най-слабо активния с 4.8 тегл.% Pt е 6.7 нм. Освен това и данните от ТПР показват, че катализаторът с най-ниско съдържание на платина има оптимално съотношение между повърхностните Pt активни сайтове и свободната лесно достъпна за реагентите цериевооксидна повърхност с висока мобилност на кислородните аниони. (Публикация 5)

**В четвъртата публикация продължаваме изследванията си върху изследването и разкриването на ефектите вследствие на метода на получаване и количеството на дотириания с итрий цериев оксид нанесен върху алуминиев оксид в реакцията КВОВП.**

Нарастващите изисквания към чистотата на водорода, необходим за приложенията с горивни клетки, поставят нови цели и предизвикателства пред синтезирането на добре работещи катализатори за КВОВП. Катализаторите на основата на наноразмерно злато са показали висока активност в КВОВП реакцията при относително ниски температури. Приготвянето на подходящи и икономически изгодни и стабилни носители със сложен състав чрез различни процедури на синтез е необходим подход при подобряване на активността им в реакцията на КВОВП.

В представената работа е изследван ефектът от два различни метода за получаване (мокро импрегниране или механично смесване) и от различното съдържание на цериев диоксид (10, 20 или 30 тегл.%) върху текстурните, структурните, повърхностните и редуционните свойства в съпоставка с КВОВП активността на съответните златонанесени катализатори. Освен това е изследвана ролята на  $Y_2O_3$  като промотор на цериевия диоксид. Тестът за стабилност е проведен при 260 °C с определения за най-активен образец - Au/Y30CeAlMM.

Механохимичното смесване бе отново потвърдено като по-подходящ метод от импрегнирането, тъй като благоприятства наличието на по-висока повърхностна концентрация на златните наночастици и  $Se^{3+}$ , считани съответно за активни места за активиране на CO и дисоциация на водата по време на реакцията КВОВП. Освен това, този подход на синтез предлага определени предимства пред импрегнирането, като липса на разтворители, по-ниски разходи при обработката на синтезираните проби и като цяло по-опростен начин на получаване.

Електронен парамагнитен резонанс - EPR спектрите показват наличие на адсорбирани супероксо форми на  $O_2$  близо до  $Se^{4+}$  йони. Предполага се, че тези кислородни форми имат принос в увеличаване на активността в КВОВП чрез механизъм, подобен на  $O_2$ -подпомогнатата КВОВП реакция. Обаче, това наблюдение е тясно свързано със състава на носителя, т.е. със съдържанието на цериевия диоксид.

Каталитичните тестове показаха, че е необходимо по-голямо количество  $SeO_2$ , за да се постигнат приемливи конверсии на въглеродния оксид. Ефектът от Y-допанта зависи и от използвания метод на синтез.

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ  
ИНСТИТУТ ПО КАТАЛИЗ

Установено беше, че най-активните образци са: Au/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Au/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, за които се предполага, че осигуряват оптималния брой достъпни активни сайтове върху повърхността си.

Съставът на най-добре представящата се проба Au/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (съставена от около 70 тегл.% диалуминиев триоксид), получена чрез механично смесване, се счита за обещаващ за практически приложения, поради неговата икономически изгодна формула при висока каталитична активност и стабилност.

Комбинацията от златни наночастици и диалуминиев триоксид, нанесен върху Y-дотиран цериев диоксид се оказва подходящ и перспективен подход за разработването на нови каталитични образци с висока ефективност при производството на чист водород. (Публикация 16)

**В петата ни публикация разширяваме обхвата на изследванията върху влиянието на метода на получаване при мед-базирани катализатори в реакцията на КВОВП.**

Намаляването на ефекта от глобалното затопляне и увеличаването на необходимостта от нови по-екологични енергийни източници насочва научните търсения към водорода като гориво на бъдещето и то най-вече чрез директната му конверсия в електроенергия чрез технологията на горивните клетки. За тази цел обещаваща стъпка е използването на реакцията КВОВП при производството на чист водород и съответно дизайна и синтеза на добре работещи, но икономически изгодни КВОВП катализатори.

В настоящото изследване образците, съдържащи мед (3 тегл.%), нанесена върху цериев диоксид/алуминиев оксид (30 тегл.% цериев диоксид) и Y-дотиран цериев диоксид/алуминиев триоксид (1 тегл.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по отношение на съдържанието на цериев диоксид), се приготвят чрез импрегниране (ИМ) и чрез механо-химично смесване (ММ).

Ефектът от двата метода на синтез върху каталитичната активност в КВОВП беше анализиран на основата на детайлното охарактеризиране чрез методите: рентгенова дифракция - XRD, високоразделителна трансмисионна електронна микроскопия - HRTEM, рентгенова фотоелектронна спектроскопия - XPS и температурно-програмирана редукция с водород - H<sub>2</sub>-TPR.

У

с

т

а Положителен ефект върху активността в КВОВП се наблюдава в случая на механо-химично смесване, докато ефектът от импрегнирането - ИМ не е благоприятен, поради ограничената експозиция на активните сайтове на повърхността. Методът ИМ предизвиква образуването на повърхностна фаза с CuO, Y-допант и цериев диоксид на близко местоположение. Освен това, по-голямото количество кислородни ваканции свързано с нередуцируеми Y<sup>3+</sup> йони, способни да прекъсват взаимодействието на Cu-кислородна ваканция-Ce, води както до по-ниска редуцируемост, така и до по-ниска каталитична активност в КВОВП.

е Обратно при прилагането на метода ММ наличието на фаза на итрий, разположена върху алуминиев оксид без цериев диоксид (т.е. в случая на ММ носителя), намалява отрицателното влияние на замесването на Cu<sup>2+</sup> и Y<sup>3+</sup> йони. Положителният ефект от отделната фаза на Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оказва обяснение на наблюдаваните най-високи каталитични резултати в КВОВП.

Каталитичните резултати бяха в съответствие с редуцируемостта на катализатора изразена в позицията на ТПР - TPR пиковете, т.е. до колко е улесен преходът между

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ  
ИНСТИТУТ ПО КАТАЛИЗ

окислено и метално състояние на медта, както и с образуването на кислородни ваканции върху повърхността на цериевия диоксид. Това наблюдение е в съответствие с взаимодействието в  $\text{Cu}^{2+}\text{-O}_{\text{vac}}\text{-Ce}^{3+}$  или  $\text{Cu}^{2+}\text{-O}_{\text{vac}}\text{-Y}^{3+}$  като фактор от решаващо значение както за редуцируемостта, така и за активността в реакцията на КВОВП.

Тестовите за стабилност в КВОВП показаха добрата устойчивост на дезактивация при най-активния медно-съдържащ катализатор  $\text{CuYCeAlMM}$  (нанесен Y-дотиран цериев диоксид върху подложка от диалуминиев триоксид приготвен чрез ММ метода) и съответно модела  $\text{Cu/CeO}_2$  при  $260^\circ\text{C}$ .

В тази публикация ние представяме един перспективен, активен и стабилен катализатор, съставен основно от алуминиев оксид и относително малко количество активни фази.

От друга страна проучването допринася и за разработването на добре работещи и икономически изгодни каталитични системи за реакцията на КВОВП с цел ефективно получаване на чист водород за мобилни приложения. (Публикация 17)

**3. Като заключение може да се посочи, че представените научни приноси по разработването и изследването на ефективни и икономически изгодни каталитични системи за нови енергийни източници ще остане основен приоритет в работата на кандидата фокусирано върху водородът като гориво на бъдещето.**