

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д-р Иванка Петрова Спасова, ИОНХ-БАН

на материалите, представени за участие в конкурс

за заемане на академичната длъжност „доцент“ по професионално направление 4.2 Химически науки (Химична кинетика и катализ), за нуждите на лаборатория „Катализ за енергия и опазване на околната среда“, тематично направление „Синтез и охарактеризиране на каталитични материали за обезвреждане на летливи органични съединения“, в Институт по катализ – БАН, София, обявен в ДВ бр. 55/27.06.2023 г.

В конкурса за заемане на академичната длъжност „доцент“, обявен в Държавен вестник, бр. 55 от 27.06.2023 г., за нуждите на направление „Синтез и охарактеризиране на каталитични материали за обезвреждане на летливи органични съединения“, лаборатория „Катализ за енергия и опазване на околната среда“ към Института по катализ- БАН, единствен кандидат е гл. ас. д-р инж. Петя Цветанова Петрова. Представените материали за участие в конкурса са в съответствие с Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в ИК– БАН и включват всички необходими документи. Д-р Петя Петрова е регистрирана в Националния център за информация и документация (НАЦИД) (<https://ras.nacid.bg/dissertation-preview/26911>) където ѝ е призната образователната и научна степен „доктор“ по професионално направление 4.2. Химически науки.

1. Кратки биографични данни за кандидата

Гл. ас. д-р инж. Петя Цветанова Петрова е завършила през 2003 г. ХТМУ- София, със специалност специалност „Технология на неорганичните вещества“ и дипломна работа на тема „Комплексни течни торове“. В ИК- БАН постъпва през 2003 г. като химик, а през 2004 г. е зачислена за редовен докторант в лаборатория „Нови каталитични материали и наноразмерни катализатори“ в същия институт. През 2009 г. защитава докторска дисертация на тема „Злато- молибденови катализатори, нанесени върху цериев оксид и цериев оксид нанесен върху алуминиев оксид за пълно окисление на бензен“. От 2010 г. досега е главен асистент в ИК- БАН, понастоящем в лаборатория „Нови хетерогенни катализатори за чиста енергия и опазване на околната среда“. Д-р Петрова работи и като учител по Химия и опазване на околната среда, последователно в 68 СУ, Първа АЕГ и 91 НЕГ.

2. Описание на представените материали

Гл. ас. д-р инж. Петя Цветанова Петрова е съавтор общо на 47 научни труда, от които е приложила за участие в конкурса 25 научни статии, публикувани след защитата на докторска дисертация. Разпределението на научните трудове за участие в конкурса по съответните квартали е както следва: **Q1- 8** публикации (в реномираните списания *Applied Catalysis B: Environmental, Catalysis Today, International Journal of Hydrogen Energy, Chemical Engineering Journal, Fuel, Applied Catalysis A: General*), **Q2- 7** публикации (в списанията *Applied Sciences, Catalysts, Catalysis Communications*), **Q3- 4** публикации, **Q4- 1**

публикации, останалите в списания непопадащи в квартали. В 4 от представените публикации д-р Петрова е първи автор, а в 12 е втори автор.

Публикациите, участващи в конкурса, са разделени в две групи, покриващи показатели В и Г, съгласно Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности. В първата група, показател В- „Хабилитационен труд - научни публикации в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (WoS или Scopus)“, са представени 10 публикации, разпределени по квартали както следва: **Q1- 1, Q2- 4, Q3- 3**, без квартал- 2, като общият брой точки е 150 т., при необходим минимум от 100 т.

Във втората група са представени 15 публикации (**Q1- 7, Q2- 3, Q3- 1, Q4- 1**, 3- без квартал), покриващи показател Г, с общо 262 точки при необходимими 220 точки. В групата показатели Д, изискванията са надвишени многократно – при необходимими 60 т., кандидатът има 480 т. само върху публикациите, участващи в конкурса. Хирш- индексът на д-р Петя Петрова по данни от Scopus (без автоцитати) е 12, което е отражение на актуалните и значими изследвания на кандидата.

Всички представени материали са по тематиката на конкурса. Наукометричните показатели надхвърлят минималните национални и на БАН изисквания по отделните показатели в ЗРАСБ и Правилника за приложението му за заемане на академичната длъжност „Доцент“ в област „Природни науки, математика и информатика“, професионално направление 4.2 „Химически науки“. Д-р Петя Петрова е постигнала 942 т. при необходимими 430 т.

3. Обща характеристика на научно-изследователската дейност

Научно-изследователската дейност на кандидата може да се отнесе към катализ в процеси за опазване на околната среда и напълно отговаря на тематиката на конкурса за нуждите на направление „Синтез и охарактеризиране на каталитични материали за обезвреждане на летливи органични съединения“. Изследванията са насочени към дизайн на носители и катализатори за почистване на въздуха от летливи органични съединения и други замърсители и включват получаване и охарактеризиране на наноразмерни катализатори за пълно окисление на въглеродороди, селективно окисление на СО в излишък от водород и установяване на връзки състав- структура- каталитични свойства при хетерогенни катализатори за опазване на околната среда.

4. Основни научни приноси

Хабилитационен труд (публикации от група „В“).

Приносите на кандидата, отразени в хабилитационната справка, се отнасят дизайн и каталитично поведение на нанесени златни катализатори и нанокomпозити, като се акцентира предимно върху влиянието на носителя върху активността и поведението на катализаторите в няколко окислителни реакции- пълно окисление на бензен, формалдехид, въглероден оксид и метанол. Разгледани са предпоставките за различното каталитично поведение, като се изясняват връзките между редуцируемост и каталитична активност, както и между състав- повърхностни свойства- активност.

Основните научни приноси на изследователската работа в хабилитационния труд могат да бъдат обобщени тематично в следните направления:

1. Наноразмерни златни катализатори за пълно окисление на ЛОС на основата на модифициран цериев диоксид (8 статии).

- Установено е, че златен катализатор, получен чрез отлагане посредством утаяване, върху механохимично получен носител от модифициран с кобалтови йони CeO_2 , има много висока активност и стабилност в реакцията на пълно окисление на бензен. Намерено е, че освен нанодисперсното злато, за високата каталитична активност голямо значение има и природата на използвания оксиден носител. Високата каталитична активност е свързана с наличието на две фази в синтезирания носител – повърхностно модифициран CeO_2 и силно реактивоспособен Co_3O_4 . Счита се, че кобалтова фаза с подобрени окси-редукционни свойства, която повлиява както на златото, така и на граничната повърхност на цериевия диоксид е отговорна за наблюдаваната висока активност при пълното окисление на бензен при относително ниски температури.
- Редукционната способност на модифициран с кобалтови йони CeO_2 силно зависи от метода на получаване, която от своя страна влияе върху активността и селективността на катализаторите при преференциално окисление на CO в присъствие на водород.
- Установено е, че механохимичното смесване е подходящ метод за получаване на модифициран с кобалтови йони CeO_2 поради получаване на материали с повишена концентрация на повърхностни структурни дефекти. При механохимично модифициран с кобалтови йони CeO_2 се формират кобалтово-оксидна фаза и по-малко повърхностни карбонати, което улеснява нискотемпературната редукция на кобалтовия катион. Установена е повишена мобилност на кислорода, като активният кислород произхожда както от CeO_2 , така и от Co_3O_4 .
- Намерено е, че при получаване на високоефективни златни катализатори за пълно окисление на бензен, метанол и CO , оптималното количество на модифициращата добавка от Co_3O_4 към CeO_2 е 10 мас.%, тъй като благоприятства по-високата дисперсност на нанесеното злато. Регистрираната 100% степен на превръщане на CO (при 25°C) и метанол (при $\sim 40^\circ\text{C}$) корелира с редукционното поведение на катализатора. Доказано е, че при този състав се формират най-голямо количество повърхностни Co^{3+} , Ce^{3+} йони и адсорбирани кислородни форми, което е определящо за високата активност при протичане на окислителни реакции, съгласно механизма на Марс ван Кревелен.
- С цел оптимизация на смесените оксиди Co_3O_4 - CeO_2 е изследвана модификацията им с йони на активни метали и добавяне на малки количества наноразмерно злато в реакции за пълното окисление на ЛОС. Установено е, че дотиране на смесения оксид (70 мас. % Co_3O_4 - 30 мас.% CeO_2) с K_2CO_3 има негативна роля върху степента на пълно окисление на бензен. Намалението на активността се свързва с по-трудната редуцируемост на катализаторите, намаляването обема на порите и затрудняване на достъпа на относително големите бензенови молекули до активните центрове на катализатора.

- Златен катализатор, нанесен върху механохимично модифициран с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ композит от 70 мас. % Co_3O_4 - 30 мас.% CeO_2 показва 95% превръщане на HCHO до CO_2 и H_2O при стайна температура и 100% превръщане при 40°C . Установено е, че високата каталитична активност се дължи на високите количества Ce^{3+} и Co^{3+} на повърхността и наличието на кислородни центрове с повишена подвижност. Този състав има потенциал за разработване на ефективни каталитични материали за пречистване на въздуха в затворени помещения.
2. *Оксидни композити на основата на Co_3O_4 , модифициран с различни количества CeO_2 за пълно окисление на бензен (2 статии).*
- При изследване на влиянието на времето и начина на смесване за получаване на оксидни композити от Co_3O_4 и CeO_2 , е намерено, че по-краткото механохимично смесване води до по-добра каталитична активност при пълно окисление на бензен. Установен е оптималният състав на композитите, при който се достига 100% превръщане на бензен при 200°C и стабилна активност в продължение на 24 ч без образуване на продукти от непълно окисление. Установена е връзка между активността и повърхностните характеристики на катализатора, определени от метода на получаване и състава на смесените оксиди. Високата каталитична активност се дължи на синергично взаимодействие между Co_3O_4 и CeO_2 по следния механизъм: под влияние на бензена Co^{3+} йони частично се редуцират до Co^{2+} (или Co), последвано от повторно окисление с участие на кислород от решетката на CeO_2 , което е придружено от създаване на кислородни ваканции на граничната повърхност на смесените оксиди. Установено е, че най-голямо количество повърхностни Co^{3+} , Ce^{3+} йони и адсорбирани кислородни ваканции има при образеца със състав 70 мас.% Co_3O_4 - 30 мас.% CeO_2 , който показва и най-висока каталитична активност при сравнително ниска температура в реакцията на пълно окисление на бензен.

Научни приноси в публикациите от група „Г”

Авторската справка за трудовете на гл. ас. д-р Петя Петрова извън хабилизационната част, е построена върху 15 научни публикации. Те са насочени към дизайн на нови катализатори с висока ефективност за елиминиране на летливи органични съединения, преференциално окисление на CO в присъствие на водород и редукция на азотни оксиди. Приносите са обобщени от кандидата в следните направления:

1. *Моно и биметални катализатори за окисление на пропен и бензен и циклизация на алкохоли. (8 статии).*
 - Получени и изследвани са моно-(Au , Pd) и биметални Au-Pd катализатори, нанесени на синтезирани по различни методи носители от CeO_2 , дотирани с итрий и желязо.
 - Определено е оптималното съдържание на дотиращия агент Y_2O_3 в носител CeO_2 . При златен катализатор върху този носител е установена положителната роля на предварителна термообработка, дължаща се на очистване на повърхностните активни центрове от карбонати.

- При сравнително изследване на монометални (Au, Pd) и биметални Pd-Au катализатори, нанесени на Y-дотирани цериевооксидни носители, синтезирани чрез импрегниране или съутаяване, най-висока активност и стабилност при пълно окисление на пропен и бензен показват биметални Pd-Au катализатори върху импрегнирания носител. Установено е, че каталитичната активност при окисление на пропен не зависи съществено от наличието на дотиращ агент, а при окисление на бензен методът на получаване на носителя оказва силно влияние върху активността на катализатора.
 - Установено е, че Pd катализатор, нанесен на дотиран с итрий носител $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ достига 100% конверсия на бензен при 180°C. Потвърдена е ролята на дотирането с Y_2O_3 за подобряване на кислородната мобилност в решетката на цериевия диоксид. Високата каталитична активност се обяснява с влиянието на Pd върху цериевооксидната фаза и Al_2O_3 . Регистрирани са адсорбирани супероксо форми O^{2-} близо до Ce^{4+} йони и по-висока повърхностна концентрация на Pd и Ce^{3+} , получена при редокс преноса $\text{Pd}^0 \leftrightarrow \text{Pd}^{2+}$.
 - Установена е 100% каталитична активност при 200°C при пълно окисление на бензен в резултат на положителна роля на Pd върху при биметален Au-Pd върху модифициран с желязо CeO_2 , поради увеличаване на кислородната подвижност на повърхността.
 - Промотиращ ефект на Pd е установен и при циклизацията на 1,4-бутандиол (1,4-BD) в 2,3-дихидрофуран (2,3-DHF) в присъствие на Co-SiO₂ и Co/Pd-SiO₂ катализатори, синтезирани по механохимичен метод. Намерено е, че добавката на Pd към Co-катализатори повишава редуцируемостта на Co-оксиди и степента на редукция се увеличава.
2. *Катализатори за селективно окисление на CO в излишък от водород и за редукция на NO с CO. (7 статии).*
- Изследвана е ролята на Pr като модификатор на CeO_2 в златни катализатори за селективно окисление на CO в излишък на H_2 . Установено е, че количеството редкоземен елемент и методът на получаване на носителите са ключов фактор за дисперсността на нанесеното злато. По-ниската активност на катализаторите върху Pr-дотирани носители в сравнение с чист CeO_2 е свързана въпреки улеснената редуцируемост на Pr^{4+} със затрудненото реокисление на Pr^{3+} йони поради повърхностното му сегрегиране.
 - Високата конверсия на CO в излишък на H_2 при златни катализатори получени върху Y-модифицирани CeO_2 носители, синтезирани чрез импрегниране се обяснява с малките размери на златните частици и редуцируемост на повърхностните цериевооксидни слоеве. По-високата активност на тези катализатори е свързана с приноса на образуваните повърхностни Au/ Y_2O_3 наноструктури. При катализаторите с най-голямо съдържание итрий по-ниската активност се обяснява с пренареждането на повърхностните кислородни ваканции около сегрегирания Y^{3+} , възпрепятстващо снабдяването с кислород. Установено е, че при добавяне на CO_2 и вода в газовия поток, носителите, получени чрез импрегниране, се деактивират слабо, което се свързва с понижаването на

базичността на повърхността на CeO_2 под влияние на наноразмерния Y_2O_3 , покриващ цериевите зърна.

- Изучено е влиянието на два метода на синтез на Ce-Al носители (чрез импрегниране и механохимично) върху структурните и каталитични свойства на златни катализатори в реакцията на селективно окисление на CO оксид в излишък на H_2 и е определен оптималният състав на носителите. Златните катализатори, приготвени върху носители, получени чрез механично смесване, показват по-добра активност в сравнение с катализаторите, нанесени на носители, получени чрез импрегниране. Обяснение е потърсено в различната текстура на получените катализатори.
- Изучавано е влиянието на метода на синтез на носителите върху активността и селективността на златни катализатори, нанесени на модифицирани с желязо носители CeO_2 при редукцията на NO с CO в присъствието на H_2 и вода. Установено е, че в зависимост от метода на синтез се наблюдават промени в структурата на носителите. При използване на носител, синтезиран чрез съутаяване, се формира само смесена Fe-Ce фаза, докато при механохимично синтезиран носител се наблюдава допълнително хематитна фаза. Тази фаза участва в окислително-редукционен процес при относително ниски температури и може да бъде перспективна за подобряване на каталитичните свойства на механохимично получените златни катализатори.
- Висока каталитична активност и стабилност е наблюдавана при редукция на NO с CO в присъствие на златен катализатор върху модифициран с Fe_2O_3 чрез импрегниране CeO_2 . Установено е, размерът на златните частици не е определящ за високата каталитична активност. Редукцията на NO в присъствие на златни катализатори, нанесени на модифицирани носители е по-висока, в сравнение с тази на немодифициран CeO_2 , но селективността по отношение на N_2 до 250°C е по-ниска. Активността се свързва с повърхностните кислородни ваканции, които играят роля за дисоциацията на NO , а селективността до N_2 се определя от природата на модифициращата добавка.

Резултатите от изследванията на кандидата имат както научно, така и приложно значение и са принос в областта на синтез на катализатори с определен дизайн. Посредством изследване на взаимовръзката състав-структура-свойства са установени зависимости между каталитичната активност и състоянието на нанесените активни компоненти, влияние на вида на носителя и метода на получаване на катализатора, взаимодействие между активните фази, между активната фаза и носителя, разпределение на активната фаза върху повърхността на носителя, фактори определящи дисперсността на активните компоненти и др. Приносите могат да бъдат класифицирани като новост в науката и обогатяване на съществуващите знания, с потенциал за промишлено приложение.

5. Критични забележки и препоръки

Нямам принципни критични бележки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Документите и материалите, представени от гл. ас. д-р Петя Цветанова Петрова **отговарят на всички** изисквания на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за прилагане на ЗРАСРБ, Правилника за прилагане на ЗРАСРБ на БАН и Правилника на ИК-БАН. Кандидатът в конкурса е представил **достатъчен** брой научни трудове, публикувани след материалите, използвани при защитата на ОНС ‘доктор’. Д-р Петрова е учен с висока квалификация в областта на подбор и синтез на каталитични материали, охарактеризирането им с подходящи методи и изследването в реакции с екологична насоченост, със стойностни научни изследвания върху дизайн на нанесени златни катализатори. След анализ на представените в конкурса материали, тяхната значимост и съдържащи се в тях научни и научно-приложни приноси, намирам за основателно да дам своята **положителна** оценка и **убедено да препоръчам на Научното жури да предложи на Научния съвет на ИК- БАН да избере гл. ас. д-р Петя Цветанова Петрова на академичната длъжност ‘доцент’ в ИК-БАН по професионално направление 4.2 Химически науки (Химична кинетика и катализ).**

13. 10. 2023 г.

Рецензент:

(проф. д-р Иванка Спасова)