Хабилитационна справка

за основните научни приноси в трудовете на

доц. д-р Христо Господинов Колев
представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност
„**професор**”,
по професионално направление **4.2 „Химически науки**”, научна специалност
„**Химия на твърдото тяло**”,
за нуждите на лаборатория „**Дизайн и охарактеризиране на каталитични материали**” – **ИК-БАН**

Хабилитационната справка включва **10 публикации (В1–В10)** от списъка на трудовете, представени за участие в конкурса, отнесени към показател **В – „Хабилитационен труд: научни публикации в издания, реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни (Web of Science и Scopus)”**.

Електронна спектроскопия и химически анализ на каталитични системи, базирани на наноразмерни метални оксиди

Съдържание:

I. Въведение

II. Каталитични системи, базирани на наноразмерни метални оксиди

II.1. Co–съдържащи оксидни каталитични системи

II.2. Fe–съдържащи оксидни каталитични системи

II.3. Ni–съдържащи оксидни каталитични системи

II.4. Оксидни каталитични системи, съдържащи редкоземни елементи

III. Обобщение на приносите

IV. Заключение

София, 2025 г.

I. Въведение и методологична основа

Изследванията ми са насочени към материалознанието и анализа на повърхности, като значителна част от тях са посветени на наноразмерни материали.

Терминът „нано“ се утвърди през последните десетилетия, тъй като при намаляване на размерите се проявяват нови ефекти и свойства, различни от тези в обемното състояние. Наноматериалите се отличават с голяма специфична повърхност, повишена химическа реактивност и изменени механични, оптични и електрически характеристики, дължащи се на малкия им размер в диапазона 1–100 nm. Високото съотношение повърхност–обем води до по-интензивна адсорбция и каталитична активност, както и до възникване на квантови ефекти, отсъстващи при обемните материали.

Наноразмерните метални оксиди представляват частици, съставени от метални атоми, свързани с кислород, чиито свойства се обуславят от високата им повърхностна енергия и дефектна структура. Те проявяват подобрена химическа реактивност, каталитична активност, специфични оптични и електромагнитни свойства, както и висока механична и термична стабилност. Благодарение на тези особености намират широко приложение в катализа, сензори, електроника, енергетика и биомедицина.

Ключови характеристики на наноразмерните метални оксиди включват:

- **високо съотношение повърхност–обем**, осигуряващо голям брой активни центрове;
- **регулируеми химични свойства**, позволяващи оптимизация на реактивността и селективността, което ги прави приложими в катализата и пречистването на отпадъчни води;
- **оптични свойства**, зависещи от размера и дефектната структура;
- **електрически свойства**, произтичащи от подобрената електрическа проводимост в сравнение с техните обемни еквиваленти, което ги прави ценни за електронни устройства и сензори.
- **магнитни свойства**, които определят приложението им в съхранението на данни и биомедицински технологии;
- **механична и термична устойчивост**, полезна, например, при каталитични приложения във високотемпературни условия.

Поради тези специфики възниква необходимост от **надеждно охарактеризиране на повърхността** на нанооксидните материали, която играе решаваща роля в тяхната функционалност. При катализата именно повърхността на катализатора взаимодейства с реагиращите молекули и определя скоростта и механизма на реакцията.

Охарактеризирането на повърхността изисква използване на **повърхностно чувствителни аналитични техники**, които да предоставят информация за химичния състав, валентните състояния и степента на дефектност. Сред тях **рентгеновата фотоелектронна спектроскопия (РФС)**, известна още като

електронна спектроскопия за химически анализ (ECXA), е една от най-надеждните и информативни методики.

РФС е **повърхностно чувствителен, неразрушаващ метод**, който осигурява количествена информация за химичното състояние на всички елементи (с изключение на H и He) в най-горните 5–10 nm от повърхността. Промените в окислителното състояние, координацията и електронното обкръжение на атомите водят до характерни химични отмествания в енергията на фотоелектронните пикове. По този начин могат да се определят валентни състояния, типове химични връзки и наличие на кислородни дефекти.

Спектрите на РФС съдържат няколко характерни елемента:

- **остри фотоелектронни пикове**, чувствителни към окислителното състояние. Промяната в свързващата енергия на пиковете се наблюдава при отнемане (окисление) или добавяне (редукция) на валентния електронен заряд;
- **мултиплетно разцепване**, свързано с несдвоени електрони в незапълнените обвивки на атомите (квантово-механичен ефект);
- **фон,** породен от нееластично разсеяни електрони - широка структура, дължаща се на загуба на кинетична енергия при преминаването на електроните през по-дълбоките слоеве на твърдото тяло;
- **сателити (shake-up, shake-off)**, отразяващи колективни електронни възбуждания, породени от внезапна промяна в кулоновия потенциал, зависеща от обкръжението на атома;
- **плазмонни структури** (вътрешни и външни), които са резултат от колективни възбуждания във валентната зона;
- **Оже линии**, възникващи при вторичен йонизационен Оже процес – триелектронен механизъм, при който възбуден атом с електронна ваканция във вътрешен слой се стабилизира чрез прехвърляне на енергия към друг електрон, който напуска атома.

За провеждането на измервания е необходима **свръхвисоковакуумна апаратура (10^{-8}–10^{-10} mbar)**. В лабораторията, в която работя, се използва **електронен спектрометър ESCALAB MkII** (Vacuum Generators, UK; сега част от Thermo Fisher Scientific, USA) – оборудване, включващо свръхвисоковакуумна камера, двоен аноден източник на рентгенови лъчи (алуминий с енергия 1486.6 eV и магнезий – 1253.6 eV), електронна оптика, енергиен анализатор, брояч на електрони (channeltron), система за регистриране на спектри и специализиран софтуер за обработка на данните.

Ключови за качеството на анализа са подготовката на пробите и поддържането на чиста, неизменена повърхност, тъй като РФС регистрира само най-горните нанометри от образеца. Подготовката на наноразмерните метални оксиди изисква минимална намеса, за да се запази реалното им повърхностно състояние. Всяко изследване започва с литературен анализ на системата и предварителен план за измерване и обработка на спектрите (избор на подходящи линии, фонове, стандартни съединения и енергийни калибровки).

В настоящата хабилитационна справка вниманието е насочено основно към **резултатите от РФС анализите**, получени при изследванията на **каталитични системи, базирани на наноразмерни метални оксиди**. Основната цел е **охарактеризирането на повърхността на катализаторите и проследяване на промените в степента на окисление на металните компоненти преди и след каталитични реакции**, с цел разбиране на техния механизъм на действие и активност.

II. Каталитични системи, базирани на наноразмерни метални оксиди

Разработените и изследвани в представените публикации (B1–B10) каталитични системи обхващат широк спектър от преходно-метални и редкоземни оксиди – Co, Mn, Ni, Fe, Ce, Sm, Zn и техни комбинирани форми. Основната цел на тези изследвания е да се установят зависимостите между електронната структура на повърхността и каталитичната активност, като за целта са използвани предимно рентгенова фотоелектронна спектроскопия (РФС) в съчетание с TPR, EPR, XRD, BET и TEM.

РФС резултатите са използвани за количествено определяне на валентните състояния на металните компоненти и съотношението между различните оксидни форми, което позволява изясняване на активните центрове, участващи в каталитичните процеси.

II.1. Co–съдържащи оксидни каталитични системи
(*публикации B2, B3, B5, B7*)

Системите на основата на кобалт и манган са класически катализатори за процеси на окисление и редукция, където редокс двойките Co^{2+}/Co^{3+} и Mn^{3+}/Mn^{4+} играят централна роля.

В представените трудове са изследвани различни носители – γ-Al_2O_3, активен въглен и клиноптилолит – с цел проследяване на влиянието им върху стабилността и разпределението на металните оксидни нанофази.

В статията **Stefanov et al., Chemical Engineering Journal (2015) [B2]** е изследвано разработването на активни и термично устойчиви Pd–Co/γ-Al_2O_3 катализатори за пълно окисление на метан чрез контрол на съдържанието на Co и последователността на отлагане на металите. Целта е да се изясни ролята на кобалтовия оксид за стабилизиране на PdO и за участие в доставката на повърхностни кислородни видове. Co-модифицираните катализатори показват висока активност, като реакцията протича вероятно по механизма на Марс–ван Кревелен. Монолитните Fe–Cr–Al образци с оптимизиран състав (0.05% Pd/0.3% Co) работят при около 50 °C по-високи температури от аналозите върху прахообразен Al_2O_3 поради ограничения в масопреноса.

РФС анализът регистрира стабилно присъствие на Co^{2+} (CoO нанофази) във всички Co-съдържащи проби, както и различия в съотношението Pd^{2+}/Pd^0, определяни от метода на синтез. След каталитични тестове и стареене (120 h при 505 °C) се установява повишаване на Pd^{2+} при Co-модифицираните материали,

като свързващата енергия на PdO (336.1 eV) остава непроменена — доказателство за устойчиво взаимодействие между PdO и носителя. След „изчерпващо“ окисление Pd–Co катализаторите показват повишен Pd^0, докато при еднокомпонентния Pd изместване на BE към 334.0 eV свидетелства за нарастване на частиците. При Co-пробите около половината от Co^{2+} се окислява до Co^{3+}, което подчертава високата редокс подвижност на кобалтовата фаза.

В заключение, РФС резултатите ясно подчертават, че кобалтовият оксид стабилизира паладия в окислено състояние и улеснява редокс цикъла, определящ активността при окисление на метан. Тази повърхностна информация е ключова за обяснение на наблюдаваната висока активност и стабилност на Pd–Co катализаторите.

В статията **Tsyntsarski et al., Fuel Processing Technology (2015) [B3]** са изследвани активен въглен с различна текстура като носители за нанодиспергирани кобалтови оксидни фази, използвани при каталитичното разлагане на метанол. Целта е да се установи зависимостта между структурата на въглеродните носители, разпределението и окислителното състояние на Co видовете и тяхното влияние върху каталитичната активност.

РФС резултатите потвърждават висока дисперсия на кобалтовите оксидни фази и наличието на смесени Co^{2+}/Co^{3+} състояния, като съотношението между тях зависи пряко от порестата структура и химичните характеристики на носителите. Материалите с по-достъпни Co^{2+} видове в мезопори показват по-висока активност при разлагане на метанол, докато носителите, в които доминират микропори, демонстрират по-ниска активност поради ограничена достъпност на активните центрове.

В заключение, РФС анализът разкрива ясно изразена връзка между порестата структура на въглеродните носители, окислителното състояние на кобалтовите видове и каталитичната ефективност. Смесените Co^{2+}/Co^{3+} фази и степента им на достъпност са ключови фактори, определящи активността и селективността при метанолна конверсия.

В статиите **Yordanova et al., Catalysis Today (2023) [B5]** и **Yordanova et al., Catalysis Today (2025) [B7]** са изследвани катализатори на основата на Co–Mn оксидни фази, депозирани върху клиноптилолит, предназначени за окисление на летливи органични съединения. Основен акцент е поставен върху ролята на валентните състояния на кобалта и манган, кислородната мобилност и взаимодействието между активната фаза и зеолитния носител. Целта е да се установи как повърхностната химия управлява каталитичната активност и стабилност при умерени температури.

РФС анализът показва смесени валентни състояния Co^{2+}/Co^{3+} и Mn^{3+}/Mn^{4+}, като съотношението им зависи от метода на подготовка и степента на дисперсия върху клиноптилолита. $Co2p_{1/2}$ спектрите съдържат характерни shake-up сателити, типични за CoO/Co_3O_4, а Mn2p показва смесени оксидни видове с висока редокс активност. По-високите Co^{3+}/Co^{2+} и Mn^{4+}/Mn^{3+} съотношения корелират с повишена кислородна мобилност, което се потвърждава и от TPR анализа.

Преди и след каталитична реакция се наблюдава частично редуциране на $Co^{3+}\rightarrow Co^{2+}$ и $Mn^{4+}\rightarrow Mn^{3+}$, подпомагащо механизъм тип Марс–ван Кревелен.

Възстановяването на първоначалните валентни състояния след окислителна обработка показва висока структурна стабилност на активната фаза.

Комбинираният анализ (XPS + TPR + каталитични тестове) демонстрира, че повърхности, обогатени с Co^{3+} и Mn^{4+}, осигуряват по-голямо количество лабилен кислород — ключов фактор за високата активност при окисление на ЛОС. Клиноптилолитът стабилизира диспергираните оксидни нанофази и потиска агломерацията при температурни цикли.

В заключение, обединените резултати от статии [B5] и [B7] показват, че Co–Mn/клиноптилолит катализаторите дължат своята ефективност на смесените Co^{2+}/Co^{3+} и Mn^{3+}/Mn^{4+} повърхностни състояния, високата кислородна мобилност и структурната стабилност на активната фаза. РФС анализът е ключов за доказване на връзката между валентното състояние на металите, редокс поведението и каталитичната активност, като ясно показва, че оптималната комбинация от Co^{3+} и Mn^{4+} е определяща за ефективното окисление на органични замърсители.

Принос:

В представените четири публикации [B2, B3, B5, B7] личният ми принос е свързан с извършването и интерпретацията на РФС анализа, който позволява разкриване на валентните състояния, повърхностната химия и редокс поведението на Co-съдържащите оксидни нанофази в различни каталитични системи. Чрез РФС беше установено, че в Pd–Co/γ-Al_2O_3 катализаторите [B2] кобалтовият оксид стабилизира паладия в окислена форма (Pd^{2+}), улеснява възстановяване на повърхностни кислородни видове и поддържа активни PdO центрове при високи температури, което пряко обяснява повишената каталитична активност в окислението на метан. При Co/Активен въглен [B3] РФС анализът разкри различни Co^{2+}/Co^{3+} съотношения в зависимост от текстурата на въглеродния носител, като беше показано, че наличието на достъпни Co^{2+} видове в мезопори корелира с по-висока активност при метанолна конверсия, докато микропорестите носители ограничават достъпността на активните центрове. В Co–Mn/клиноптилолит системите [B5 и B7] РФС анализът демонстрира стабилно присъствие на смесени Co^{2+}/Co^{3+} и Mn^{3+}/Mn^{4+} валентни състояния, чието съотношение определя кислородната мобилност и редокс поведението. Беше установено частично редуциране на $Co^{3+}\rightarrow Co^{2+}$ и $Mn^{4+}\rightarrow Mn^{3+}$ след каталитична реакция, характерно за механизъм от тип Марс–ван Кревелен, както и пълно възстановяване на първоначалните окислителни състояния след окислителна обработка, което потвърждава структурната стабилност на активната фаза.

Повърхностно-химични характеристики определени чрез РФС анализа в четирите публикации обясняват наблюдаваната каталитична активност при различни окислителни процеси – окисление на метан [B2], разлагане на метанол [B3] и окисление на летливи органични съединения [B5, B7].

II.2. Fe–съдържащи оксидни каталитични системи
(*публикации B4, B8 и B9*)

Железните оксиди и техните смесени оксидни форми играят ключова роля в широк спектър каталитични процеси – от окислително-редукционни реакции до активиране на окислители и електрохимични трансформации. Централно място заемат редокс двойките Fe^{3+}/Fe^{2+} и тяхната способност за включване в стабилни структурни мотиви като спинели, перовскити и мезопорести оксидни матрици. Fe–съдържащите системи се отличават с висока кислородна мобилност, гъвкавост на повърхностната химия и способност за формиране на активни интерфейси с други преходни метали (Ni, Ce, Cu), които определят тяхната каталитична активност и стабилност.

В работа **Rosmini et al., Carbon (2022) [B4]** са синтезирани мезопорести Ce–Fe–Ni смесени оксиди с контролирано съдържание на металите, последвано от поетапна редукция и карбонизация с метанол за получаване на метал–въглерод композити, включващи Ni–Fe сплави и Fe–карбидни нанофази, капсулирани във въглеродни нанофибри. Основната цел е да се изясни еволюцията на смесените оксиди и металните фази по време на редукция, образуване на сплави и карбонизация, както и ефектът на тези структурни промени върху електрохимичната активност при реакцията на отделяне на кислород (OER).

РФС анализът разкрива сложен редокс баланс между Fe^{3+}/Fe^{2+}, Ni^{2+}/Ni^{0} и Ce^{4+}/Ce^{3+}. В първоначалните оксидни проби Fe присъства основно като Fe^{3+} в хематитоподобни структури, а Ce^{4+}/Ce^{3+} съотношението показва наличие на кислородни вакансии и дефектни Ce–O–Fe интерфейси. След редукция се регистрира частично преминаване на $Fe^{3+}\rightarrow Fe^{2+}$ и формиране на Ni–Fe метални сплави. При последваща карбонизация се установява растеж на Fe–карбидни нанофази (χ-Fe_2C_5) и увеличаване на графитоподобния въглерод, отразено в C1s спектрите.

В заключение, РФС резултатите показват, че динамичните Fe-съдържащи оксидни и метални фази, в комбинация с висока степен на дефектност и формираните метал–въглеродни интерфейси, създават благоприятни условия за електронен трансфер и понижена преносна съпротива, което обяснява увеличената електрокаталитична активност при OER.

В статията **Rosmini et al., Catalysis Today (2025) [B8]** са изследвани активирани въглеродни носители, модифицирани чрез хидразинови обработки и дотирани с $Ni_xFe_{3-x}O_4$ шпинели (40 wt.%), които впоследствие са подложени на разлагане на метанол за индуциране на коксуване. Основната цел е да се оцени дали натрупването на въглерод – обичайно нежелано при термокатализа – може да бъде използвано като механизъм за подобряване на електрохимичните свойства и повторна употреба на „изчерпани“ катализатори.

РФС анализът показва присъствие на Fe^{3+}/Fe^{2+} смесени състояния, типични за шпинелните структури $Ni_xFe_{3-x}O_4$, като Fe^{3+} доминира в октаедрични позиции. Ni е в смесено състояние (Ni^{2+}/Ni^{3+}), като по-високата степен на Ni^{3+} корелира с по-добра електропроводимост. След метанолна конверсия се наблюдават увеличени относителни количества Fe^{2+}, което е индикатор за образуване на карбидни или

метални Fe-фази под повърхността. В C1s спектрите се отчита увеличен дял на графитния въглерод и дефектни sp^2-сайтове, а N1s спектрите регистрират стабилни N-функции (пиридинов, пиролиден и графитен азот), които улесняват електронния трансфер.

В заключение, резултатите показват, че коксуването води до формиране на нови електропроводими въглеродни структури и допълнително активира Fe–Ni шпинелните видове, което значително понижава преносната съпротива и намалява свръхпотенциал на OER.

В работа **Encheva et al., Catalysis Today (2025) [B9]** са синтезирани $SmFeO_3$/CuO композити с различно съотношение на фазите, предназначени за активиране на пероксомоносулфат (PMS) и деградация на антибиотика сулфатиазол. Хетероструктурните интерфейси между $SmFeO_3$ и CuO целят да подобрят разделянето на заряди и да улеснят формирането на реактивни кислородни видове.

РФС анализът потвърждава присъствието на Fe^{3+} като доминиращ вид в перовскитната структура, а Fe^{2+} се появява само в ограничена степен след каталитична реакция, вероятно вследствие на електронен трансфер между Fe и CuO. Cu е в смесено състояние Cu^{2+}/Cu^{+}, като формирането на Cu^{+} под каталитични условия корелира с по-ефективно активиране на PMS. Регистрираното намаляване на $Fe^{3+}\rightarrow Fe^{2+}$ по време на реакцията, последвано от възстановяване до Fe^{3+} след окисление, свидетелства за типичен редокс цикъл, управляващ активирането на PMS.

В заключение, XPS доказва, че хетероструктурата $SmFeO_3$/CuO създава стабилни повърхностни активни центрове, като синергията Fe^{3+}/Cu^{2+} улеснява образуването на $\cdot OH$, $SO_4^{\cdot -}$ и $^1O_2$ – основните реактивни кислородни видове (ROS), отговорни за разграждане на антибиотика.

Принос:

В разгледаните три публикации [B4, B8 и B9] личният ми принос е свързан с извършването и интерпретацията на РФС анализа, който позволява разкриване на валентните състояния, повърхностната химия и редокс поведението на Fe-съдържащите оксидни и смесени нанофази. В Ce–Fe–Ni системите [B4] РФС показа трансформацията на Fe^{3+}/Fe^{2+} при редукция и карбонизация, стабилизирането на Fe–Ni сплави и формирането на Fe-карбидни нанофази, както и ролята на Ce^{3+}/Ce^{4+} двойките за развитието на кислородни дефекти. В $Ni_xFe_{3-x}O_4$/въглеродните композити [B8] РФС анализът определи съотношенията Fe^{3+}/Fe^{2+} и Ni^{2+}/Ni^{3+}, както и структурните промени след коксуване, доказвайки, че образуваните Fe-съдържащи дефектни фази и графитизиран въглерод подобряват електропроводимостта и OER активността. В $SmFeO_3$/CuO композитите [B9] РФС разкри смесените валентни състояния Fe^{3+}/Fe^{2+} и Cu^{2+}/Cu^{+} и техните промени по време на PMS активация, определяйки ключовите редокс процеси, които управляват генерирането на реактивни кислородни видове.

Повърхностните характеристики, определени чрез РФС във всички три публикации, предоставят пряка връзка между валентни състояния, структурни дефекти, редокс цикли и наблюдаваната каталитична активност в OER,

конверсия на метанол и PMS-базирани усъвършенствани процеси на окисление (AOP).

II.3. Ni–съдържащи оксидни каталитични системи
(*публикации B1*)

Ni-съдържащите катализатори заемат централно място в процеси като парна конверсия в реакция на реформинг на водна фаза (APR), хидрогенолиза и селективни окислително-редукционни трансформации. Валентните състояния Ni^{2+}/Ni^0, способността на Ni да формира интерметални съединения (Ni–Sn, Ni–Sn_2, Ni–Sn_3) и стабилността му върху оксидни носители с висока кислородна мобилност (CeO_2, $Ce_xZr_{1-x}O_2$) определят неговата каталитична активност. Системите Ni–Sn/Ce–Zr представляват особено обещаваща платформа, в която редокс цикълът на Ce^{4+}/Ce^{3+} и структурната гъвкавост на Sn-съдържащите фази стабилизират металните Ni^0 нанофази и потискат деактивацията от коксуване.

В работа **Rosmini et al., Applied Catalysis B: Environmental (2024) [B1]** са разработени монометални Ni/Ce–Zr и биметални Ni–Sn/Ce–Zr катализатори с контролирано съдържание на Sn (2.5–10 wt.%), подложени на редукция и изследвани при APR на етиленгликол. Основната цел е да се разкрие синергичната роля на Sn и началното pH (неутрално срещу силно алкално) върху формирането на Ni–Sn интерметални съединения, стабилността на Ni^0 нанофазите и каталитичните пътища за образуване на H_2 и органични продукти.

РФС анализът разкрива, че при всички редуцирани биметални проби се регистрира доминиращ Ni^0 компонент (6.45–6.54 at.%), докато остатъчен Ni^{2+} се запазва в следи (<1 at.%), което доказва пълна редукция на NiO при условията на активиране. По-ниското относително съдържание на Ni^0 в пробите с високо Sn съдържание е индикатор за образуване на стабилни Ni–Sn интерметални фази. Наличието на Sn^0 в количествен интервал 0.5–1.2 at.% се появява само след редукция, което потвърждава прехода $Sn^{4+} \rightarrow Sn^0$ и включването му в Ni–Sn интерметални структури. Частично редуциране на Ce^{4+} до Ce^{3+} се регистрира след редукционно третиране, което е в отлична корелация с TPR-TGA данните. Това подчертава ролята на носителя като редокс-активна фаза, подпомагаща стабилизацията на интерметалните частици. Комбинираният РФС и EXAFS анализ показва намалени Ni–Ni координационни числа (5.0–6.7), което е характерно за малки наночастици и/или интерметални фази, в които част от Ni е заместен от Sn. Данните получени от РФС и EXAFS доказват, че Sn стабилизира Ni^0, намалява склонността към прекомерна C–C хидрогенолиза и потиска метанирането, което води до по-висока селективност към водород.

Принос:

В представената публикация [B1] личният ми принос е свързан с извършването и интерпретацията на РФС анализа, чрез който са определени валентните състояния на Ni и Sn, степента на редукция на металните оксиди и формирането на интерметални Ni–Sn фази върху Ce–Zr смесения оксиден

носител. РФС анализът разкри доминиращото присъствие на Ni^0 в редуцираните катализатори, остатъчните количества Ni^{2+} и Sn^{4+}, както и появата на Sn^0, свидетелстваща за образуване на стабилни Ni–Sn наноструктури. Чрез РФС беше установена и ролята на Ce^{3+}/Ce^{4+} редокс двойката при стабилизиране на металните нанофази. Повърхностната химия, определена чрез РФС, обяснява наблюдаваните каталитични резултати при APR на етиленгликол, включително повишената H_2 селективност и стабилност на Ni–Sn катализаторите в алкална среда.

II.4. Оксидни каталитични системи, съдържащи редкоземни елементи *(публикации B6 и B10)*

Редкоземните елементи (REE) са ключови модификатори в оксидните наноматериали, тъй като техните променливи валентни състояния (La^{3+}, Eu^{3+}/Eu^{2+}), големи йонни радиуси и електронни конфигурации от тип f-обвивки създават богата повърхностна химия, дефектност и силни локални електростатични полета. В ZnO-базирани системи REE подобряват разделянето на заряди, стабилизират кислородни дефекти и променят трибо-, фото- и пирокаталитичните свойства чрез формиране на локализирани повърхностни състояния, които участват в редокс процесите. Тези характеристики, заедно със способността на ZnO да генерира трибо-електрични заряди при механично въздействие, правят RE-модифицираните ZnO системи особено перспективни за трибокатализа и AOP процеси в тъмни условия.

В работа **Ivanova et al., Molecules (2024) [B6]** са синтезирани чисти и редкоземно модифицирани ZnO прахове (La_2O_3 и Eu_2O_3, 2 mol%) за трибокаталитично разлагане на доксициклин в тъмни условия. РФС анализът разкрива характерните Zn^{2+} сигнали, както и стабилни валентни състояния La^{3+} и Eu^{3+}, като при ZnO/La се отчита по-висока повърхностна концентрация на La в сравнение с частично екранирания Eu при ZnO/Eu. В O1s областта и двата модифицирани материала показват увеличение на компонентите, свързани с дефектен кислород, което свидетелства за повишена повърхностна дефектност. Тези изменения корелират с каталитичната активност: ZnO/La демонстрира най-бърза трибодеградация, обяснена чрез по-ефективно разделяне на трибоиндуцираните заряди и стабилизиране на активни кислородни центрове. РФС данните доказват, че La^{3+} и Eu^{3+} усилват генерирането на супероксидни радикали $\cdot O_2^-$ чрез улеснен трансфер на електрони към кислорода — ключов механизъм за разграждане на доксициклин.

В заключение, РФС резултатите доказват, че модификацията с La^{3+} и Eu^{3+} повишава дефектността и електронната мобилност на ZnO, което води до значително засилване на трибокаталитичната активност.

В работа **Ivanova et al., Molecules (2025) [B10]** са изследвани зол-гел ZnO катализатори, модифицирани с 1–3 mol% Eu_2O_3, за трибокаталитично разграждане на парацетамол в тъмни условия. РФС анализът преди реакцията показва съвместно присъствие на Eu^{3+} и Eu^{2+}, характерно за повърхности с висока

дефектност и кислородни ваканции. В O1s областта се регистрират компоненти, отговарящи на Zn–O, дефектен кислород и адсорбиран H_2O. След трибокатализа Eu^{2+} изчезва напълно, което свидетелства за протичащ редокс процес $Eu^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$, съпроводен с увеличаване на дефектния кислород — доказателство за активната роля на кислородните ваканции в механизма. РФС резултатите показват, че Eu^{3+} центровете и индуцираните от тях дефекти улесняват генерирането на реактивни кислородни видове, което обяснява по-високата каталитична ефективност на пробите с най-голямо Eu съдържание (3 mol%).

В заключение, РФС данните ясно свързват Eu-индуцираната повърхностна редокс химия и дефектност с наблюдаваната засилена трибокаталитична деградация на парацетамол.

Принос:

В представените две публикации [B6 и B10] личният ми принос е свързан с извършването и интерпретацията на РФС анализа, чрез който са определени валентните състояния, повърхностната химия и редокс поведението на ZnO, модифициран с редкоземни оксиди. В ZnO/La_2O_3 и ZnO/Eu_2O_3 трибокатализаторите [B6] РФС резултатите разкриват стабилни La^{3+} и Eu^{3+} повърхности и повишена кислородна дефектност, която корелира с по-висока трибокаталитична активност. В зол-гел ZnO/Eu_2O_3 системите [B10] XPS анализът установи съвместно присъствие на Eu^{2+}/Eu^{3+} преди катализа и пълно окисление до Eu^{3+} след реакцията, доказвайки участие на Eu-индуцирани редокс процеси в генерирането на активни кислородни видове. Анализът на O1s определи ролята на кислородните ваканции в механизма. В двата случая РФС данните позволиха да се установи ясна връзка между валентните състояния, дефектността и наблюдаваната трибокаталитична активност на модифицираните ZnO системи.

III. Обобщение на приносите

Основните научни приноси в настоящата хабилитационна справка са насочени към изясняване на повърхностните и редокс характеристики на наноразмерни метални оксиди и тяхната връзка с каталитичната активност при различни окислително-редукционни процеси. Прилагането на рентгенова фотоелектронна спектроскопия (РФС/ECXA) като водещ метод позволява да бъдат определени валентните състояния, повърхностната химия, дефектната структура и редокс динамиката на активните фази, както и тяхната еволюция преди и след каталитични реакции. В разгледаните десет публикации (B1–B10) са анализирани системи на основата на 3d метални и редкоземни елементи, като РФС резултатите осигуряват директна връзка между повърхностните процеси и каталитичния отклик. Сред съществените приноси са: (i) определяне ролята на смесените валентни състояния на Co и Mn за формирането на активни оксидни центрове; (ii) доказване на редокс трансформациите на Fe, Ni и Cu и участието им в механизми като OER, PMS-активация и Марс–ван Кревелен; (iii) установяване стабилността на интерметалните Ni–Sn фази върху Ce–Zr оксиди и

връзката им с подобрена селективност при APR; (iv) изясняване значението на кислородните ваканции и дефектните състояния в ZnO, модифициран с La^{3+} и Eu^{3+}, и влиянието им върху генерирането на ROS и трибокаталитичната активност. Обобщено, приносите се изразяват в систематичното прилагане на РФС за разкриване на активните центрове и редокс взаимодействията в нанооксидни материали, допринасяйки както за фундаменталното разбиране на повърхностните процеси, така и за разработването на ефективни катализатори за екологични приложения.

IV. Заключение

Представената хабилитационна справка обобщава резултатите от целенасочени изследвания в областта на повърхностната химия на наноразмерни метални оксиди и тяхното поведение като активни каталитични системи. Чрез прилагането на рентгенова фотоелектронна спектроскопия като основен аналитичен инструмент е постигнато задълбочено разбиране за валентните състояния, кислородната дефектност и редокс динамиката на различни преходно-метални и редкоземно модифицирани оксидни материали.

Получените знания позволяват формулирането на ясни зависимости между електронната структура на повърхността и каталитичната активност на изследваните системи. Резултатите показват, че смесените валентни състояния, мобилността на повърхностния кислород, наличието на кислородни ваканции и стабилността на активните оксидни и интерметални фази определят ефективността и устойчивостта на тези материали. В своята цялост представените изследвания допринасят за по-доброто разбиране и целенасочено оптимизиране на нанооксидни катализатори за екологично и технологично значими приложения.