Резюмета на рецензирани публикации (на английски и български език)
на доц. д-р Николай Велинов,
представени за участие в конкурс за заемане
на академичната длъжност „професор“

Група от показатели В

B1. N. Velinov, D. Dimitrov, K. Koleva, K. Ivanov, I. Mitov, ***Mechanochemical Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Copper–Cobalt Ferrites,*** Acta Metallurgica Sinica (English Letters) **28** (3) (2015) 367-372.

Abstract: Nanocrystalline copper-cobalt ferrites with composition $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$, where x= 0.2 and 0.8 were synthesized by mechanochemical treatment of co-precipitated precursors. The ferrite powders were characterized by XRD and Mössbauer Spectroscopy. Results proved obtaining of spinel ferrites with crystallite size under 10 nm. Increasing of crystallite size of samples with increasing of mechanochemical treatment duration was established, too. Catalytic properties of obtained ferrites were tested in reactions of oxidation of CO, methanol and dimethyl ether. It was established high catalytic activity of nanocrystalline copper-cobalt ferrites towards CO and CH_3OH (about 100% conversions of CO and CH_3OH at 160 ^oC) and moderate activity towards $(CH_3)_2O$ oxidation. The results obtained revealed that the Co/Cu atomic ratio is an important factor determinant the behavior of catalysts towards methanol and DME oxidation.

Резюме: Нанокристални медно-кобалтови ферити с формула $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$, където x = 0.2 и 0.8, бяха синтезирани чрез механохимична обработка на съутаени прекурсори. Получените феритни прахове бяха характеризирани чрез рентгенова дифракция (XRD) и Мьосбауерова спектроскопия. Резултатите доказаха образуване на шпинелни ферити с размер на кристалитите под 10 nm. Установено беше също, че размерът на кристалитите се увеличава с увеличаване продължителността на механохимичната обработка. Каталитичните свойства на получените ферити бяха изследвани при реакции на окисление на CO, метанол и диметилов етер. Установена е висока каталитична активност на нанокристалните медно-кобалтови ферити към CO и CH_3OH (приблизително 100% конверсия на CO и CH_3OH при 160°C) и умерена активност към

окисление на $(CH_3)_2O$. Получените резултати показват, че атомното съотношение Co/Cu е важен фактор, определящ поведението на катализаторите при окисление на метанол и ДМЕ.

B2. K. V. Koleva, N. I. Velinov, T. S. Tsoncheva, I. G. Mitov, ***Preparation, structure and catalytic properties of copper-zinc ferrites,*** Bulgarian Chemical Communications **47**(1) (2015) 348–353.

Abstract: Well crystallized $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferrites with different composition were prepared and tested as catalysts in methanol decomposition to CO and hydrogen. The influence of cation distribution in ferrites on their catalytic behaviour and phase transitions under the reaction medium was in the focus of the study. It was established that $Cu_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ ferrite exhibits the highest catalytic activity and good selectivity in methanol decomposition to H_2 and CO. Mössbauer study of samples after the catalytic test reveals transformation of the initial ferrite phase with the formation of Zn-substituted magnetite, iron carbide, wuestite and α-Fe in different ratio.

Резюме: Добре кристализирали ферити $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ с различен състав бяха синтезирани и изследвани като катализатори в реакцията на разлагане на метанол до CO и водород. Изследвано беше влиянието на разпределението на катионите във феритите върху тяхното каталитично поведение и фазовите преходи в реакционната среда. Установено е, че феритът $Cu_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ проявява най-висока каталитична активност и добра селективност при разлагане на метанол до H_2 и CO. Мьосбауеровият анализ на пробите след каталитичния тест показва трансформация на първоначалната феритна фаза с образуване на Zn-заместен магнетит, железен карбид, вюстит и α-желязо в различни съотношения.

B3. T. Tsoncheva, N.Velinov, R. Ivanova, I. Stoycheva, B. Tsyntsarski, I. Spassova, D. Paneva, G. Issa, D. Kovacheva, I. Genova, I. Mitov, N. Petrov, ***Formation of catalytic active sites in iron modified activated carbons from agriculture residues***, Microporous and Mesoporous Materials **217** (2015) 87–95.

Abstract: Agriculture residues (grape seeds, peach, apricot and olive stones) were used as a precursor of activated carbons with tunable textural characteristics and relatively low surface functionalities (predominantly carbonyl and hydroxyl groups). Thus obtained activated carbons were modified with iron species and tested as catalysts in methanol decomposition. Nitrogen physisorption, XRD, UV-Vis, FTIR, Moessbauer spectroscopy, TPR with hydrogen

and Boehm method were applied for complex characterization of the initial activated carbon supports, their iron modifications and the transformations during the catalytic process. The final phase composition and the related with this catalytic activity and selectivity of these materials was considered as a result of complex transformations of active phase by the influence of activated carbon support and reaction medium and this is in close relation with the dispersion and location of iron species into the porous matrix. The decisive role of activated carbon texture characteristics, which is much more significant than the surface functionalities, on the formation of iron catalytic sites is established, and the variation in the nature of the agriculture precursor is assumed as a simple approach for tailoring their properties.

Резюме: Земеделски отпадъци (семки от грозде, костилки от праскови, кайсии и маслини) бяха използвани като прекурсори за получаване на активни въглени с регулируеми текстурни характеристики и сравнително ниска повърхностна функционалност (предимно карбонилни и хидроксилни групи). Получените активни въглени бяха модифицирани с желязо и тествани като катализатори в реакцията на разлагане на метанол. За характеризиране на изходните активни въглени, техните модификации с желязо и промените по време на каталитичния процес бяха използвани методите: азотна физисорбция, XRD, UV-Vis, FTIR, Мьосбауерова спектроскопия, температурно-програмирана редукция с водород (TPR) и методът на Бьом. Крайният фазов състав и свързаната с него каталитична активност и селективност на тези материали се разглеждат като резултат от комплексни трансформации на активната фаза под влияние на активния въглен и реакционната среда, като това е тясно свързано с дисперсията и локализацията на железните частици в порестата матрица. Установена е решаваща роля на текстурните характеристики на активния въглен (значително по-важна от повърхностната функционалност) върху формирането на железните каталитични центрове, като промяната на вида земеделски прекурсор се разглежда като лесен подход за настройка на техните свойства.

B4. N. Velinov, T. Petrova, T. Tsoncheva, I. Genova, K. Koleva, D. Kovacheva, I. Mitov, ***Auto-Combustion Synthesis, Mössbauer Study and Catalytic Properties of Copper-Manganese Ferrites***, Hyperfine Interactions **237** (1) (2016) art. no. 24, pp. 1-11.

Abstract: Spinel ferrites with nominal composition $Cu_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$ and different distribution of the ions are obtained by auto-combustion method. Mössbauer spectroscopy, X-Ray Diffraction, Thermogravimetry-Differential Scanning Calorimetry, Scanning Electron

Microscopy and catalytic test in reaction of methanol decomposition is used for characterization of synthesized materials. The spectral results evidence that phase composition, microstructure of the synthesized materials and the cation distribution depend on the preparation conditions. Varying the pH of the initial solution microstructure, ferrite crystallite size, cation oxidation state and distribution of ions in the in spinel structure could be controlled. The catalytic behaviour of ferrites in reaction of methanol decomposition also depends on the pH of the initial solution. Reduction transformations of mixed ferrites accompanied with the formation of Hägg carbide χ-Fe_5C_2 were observed by the influence of the reaction medium.

Резюме: Шпинелни ферити с номинален състав $Cu_{0.5}Mn_{0.5}FeO_4$ и различно разпределение на йоните бяха получени по метода на самовъзпламеняване. За характеризиране на синтезираните материали са използвани Мьосбауерова спектроскопия, рентгенова дифракция, термогравиметрия–диференциална сканираща калориметрия, сканираща електронна микроскопия и каталитични тестове в реакцията на разлагане на метанол. Спектралните резултати показват, че фазовият състав, микроструктурата и катионното разпределение зависят от условията на синтез. Чрез промяна на pH на изходния разтвор могат да се контролират микроструктурата, размерът на феритните кристалити, степента на окисление и разпределението на йоните в шпинелната структура. Каталитичното поведение на феритите при разлагане на метанол също зависи от pH на изходния разтвор. Под влияние на реакционната среда са наблюдавани редукционни трансформации на смесените ферити с образуване на карбид на Хаг (χ-Fe_5C_2).

B5. T. Petrova, N. Velinov, I. Genova, T. Tsoncheva, D. Kovacheva, N. Petrov, I. Mitov, ***Synthesis and characterization of copper-manganese ferrites with composition $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ supported on activated carbon***, Bulgarian Chemical Communications **49** Special Issue A (2017) pp. 21–28.

Abstract: The present study is addressed to the synthesis of mixed copper-manganese ferrite catalysts $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ (x=0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1) supported on activated carbon from peach stones. The samples were characterized by X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and methanol decomposition to CO and hydrogen was used as a catalytic test. The formation of ferrite catalysts with cubic and partially inverse spinel structure was established. Significant changes under the reaction medium of the ferrite materials with the formation of magnetite and carbide of Haag were registered. The presence of copper in the manganese ferrites

improves the catalytic activity at the low-temperature and this tendency increases with the increase of copper content.

Резюме: Настоящото изследване е посветено на синтеза на смесени медно-манганови феритни катализатори $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ (x = 0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1), нанесени върху активен въглен от костилки на праскови. Пробите са охарактеризирани чрез рентгенова дифракция, Мьосбауерова спектроскопия, а реакцията на разлагане на метанол до CO и водород е използвана като каталитичен тест. Установено е образуване на феритни катализатори с кубична и частично инверсна шпинелна структура. В реакционна среда са регистрирани значителни промени във феритните материали с образуване на магнетит и карбид на Хаг. Наличието на мед в мангановите ферити подобрява каталитичната активност при ниска температура, като тази тенденция се засилва с увеличаване съдържанието на мед.

B6. N. Velinov, T. Petrova, I. Genova, I. Ivanov, T. Tsoncheva, V. Idakiev, B. Kunev, I. Mitov, ***Synthesis and Mössbauer spectroscopic investigation of copper-manganese ferrite catalysts for water-gas shift reaction and methanol decomposition***, Materials Research Bulletin **95** (2017) 556–562.

Abstract: Copper-manganese ferrites with nominal compositions $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$, where x=0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8 and 1 are synthesized by sol-gel auto-combustion method. Formation of ferrites with cubic spinel structure and crystallite size of 11–26 nm was observed. A decrease of iron located in tetrahedral positions with the increase of Mn content in ferrite structure was found. The prepared ferrite materials are tested as catalysts in water-gas shift reaction (WGSR) and methanol decomposition (MD). The samples are arranged according the WGS activity in following order: $Cu_{0.8}Mn_{0.2}Fe_2O_4$>$Cu_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$>$CuFe_2O_4$>$Cu_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$> $MnFe_2O_4$. All mixed copper-manganese ferrites exhibit higher catalytic activity in methanol decomposition as compared to single $CuFe_2O_4$ and $MnFe_2O_4$ ones. A significant phase transformation with ferrites under the reduction reaction medium which influences the formation of real catalytic active phase is registered. Formation of magnetite or Mn-substituted magnetite is registered during the WGSR, while iron carbides and Mn-rich oxides are the dominant phases during the MD reaction.

Резюме: Мед-манганови ферити с номинален състав $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$, където x = 0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8 и 1, бяха синтезирани по метода зол-гел самовъзпламеняване. Установено е образуване на ферити с кубична шпинелна структура и размер на кристалитите 11–26

nm. Наблюдава се намаляване на съдържанието на желязо в тетраедричните позиции с увеличаване на количеството Mn в състава. Приготвените ферити са тествани като катализатори в реакцията на конверсия на въглероден оксид с водна пара (WGSR) и при разлагане на метанол (MD). Каталитичната активност по отношение на WGSR следва реда: $Cu_{0.8}Mn_{0.2}Fe_2O_4$ > $Cu_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$ > $CuFe_2O_4$ > $Cu_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$ > $MnFe_2O_4$. Всички смесени мед-манганови ферити показват по-висока каталитична активност при разлагане на метанол в сравнение с единичните $CuFe_2O_4$ и $MnFe_2O_4$. Наблюдавани са значителни фазови трансформации на феритите в редукционна среда, влияещи на образуването на реалната каталитично активна фаза. По време на WGSR се образува магнетит или Mn-заместен магнетит, докато при MD преобладават железни карбиди и богати на манган оксиди.

B7. N. Velinov, T. Petrova., I. Ivanov, T. Tabakova, V. Idakiev, I. Mitov, ***Influence of gold presence and thermal treatment on recrystallization of copper-manganese ferrite catalysts***, Hyperfine Interactions **238** (2017) Article: 72.

Abstract: The present work aims to evaluate the influence of synthesis conditions and gold addition on structural and functional characteristics of copper-manganese ferrites. Object of the investigation is spinel ferrite with composition $Cu_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$, thermally treated at different conditions. The influence of gold deposition on structure of ferrites and catalytic properties in water-gas shift reaction (WGSR) is studied on the ferrite sample obtained at 300^{o}C. Structural characteristics of samples are determined by Mössbauer spectroscopy and X-Ray diffraction. The Mössbauer spectra of treated at different temperature ferrite samples consist of sextet and doublet components. A comparative assessment of crystallite size of ferrite phase was accomplished from the calculated value of the hyperfine fields. It was established well expressed tendency of ferrite crystallite growth with increasing of thermal treatment temperature. Increasing of the ferrite crystallite size in presence of gold in the sample is established, too. The analysis of catalytic activity in WGSR shows unexpected result i.e. the activity of gold-modified ferrite sample is lower than that of the sample without gold. Probably this is due to complex factors, including recrystallization of the ferrite phase due to additional thermal treatment at higher temperature, addition of gold, changes of the structural features and phase composition during catalytic test.

Резюме: Настоящата работа има за цел да оцени влиянието на условията на синтез и добавянето на злато върху структурните и функционалните характеристики на мед-манганови ферити. Обект на изследване е шпинелен ферит с формула

$Cu_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$, термично третиран при различни условия. Изследвано е влиянието на отлагането на злато върху структурата на феритите и каталитичните им свойства в реакцията на конверсия на въглероден оксид с водна пара (WGSR), като е използван образец, получен при 300°C. Структурните характеристики са определени чрез Мьосбауерова спектроскопия и рентгенова дифракция. Мьосбауеровите спектри на феритите, третирани при различни температури, съдържат секстетни и дублетни компоненти. Чрез изчислените стойности на вътрешни магнитни полета е направена сравнителна оценка на размера на феритните кристалити. Установена е ясно изразена тенденция за нарастване на размера на кристалитите с повишаване на температурата на термичната обработка, както и увеличаване на размера при наличие на злато. Анализът на каталитичната активност в WGSR показва неочакван резултат – активността на злато-модифицираната проба е по-ниска от тази на пробата без злато. Вероятно това се дължи на комплекс от фактори, включително рекристализация на феритната фаза при по-висока температура, добавяне на злато и промени в структурните характеристики и фазовия състав по време на каталитичния тест.

B8. N. Velinov, T. Petrova, R. Ivanova, T. Tsoncheva, D. Kovacheva, I. Mitov, ***Synthesis and characterization of copper-nickel ferrite catalysts for ethyl acetate oxidation***, Hyperfine Interactions **241** (2020) Article: 31.

Abstract: Materials with nominal composition $Cu_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ were prepared by sol-gel auto-combustion technique using corresponding metal nitrates and citric acid as complexating agent/fuel agent. Different ratios between citric acid and metal ions were used to control the combustion reaction. For comparison, $Cu_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ ferrite was also synthesised by co-precipitation. Mössbauer spectroscopy was used for analysis of synthesised samples both at room temperature and liquid nitrogen temperature. Iron distribution in tetrahedral and octahedral positions of spinel lattice was determined. Different degrees of agglomeration of the ferrite phase were estimated by superparamagnetic behaviour of samples. In addition, methods of X-Ray Diffraction, UV-Vis, FTIR, nitrogen physisorption, TPR with hydrogen were applied for structural characterization of the materials. Some quantities of secondary phases (Cu, Cu-Ni alloy and hematite) were found out in samples prepared by auto-combustion method. The catalytic activities of the samples in ethyl acetate oxidation reaction strongly depended on the variations in the structural and texture characteristics of the samples. The sample synthesized at the highest ratio of citric acid to metal ions is characterized by the smallest ferrite crystallite size, the higher surface area and the best catalytic activity.

Резюме: Материали с номинален състав $Cu_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ бяха получени по метода зол-гел самовъзпламеняване, използвайки съответните нитрати на металите и лимонена киселина като комплексообразуващ/горивен агент. Използвани са различни съотношения между лимонена киселина и металните йони за контрол на реакцията на изгаряне. За сравнение ферит $Cu_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ беше синтезиран и чрез съутаяване. Мьосбауерова спектроскопия при стайна и при температура на течен азот беше използвана за анализ на пробите. Определено беше разпределението на желязото в тетраедрични и октаедрични позиции в шпинелната решетка. Степента на агломерация на феритната фаза бе оценена чрез суперпарамагнитното поведение на пробите. За структурна характеристика бяха приложени още XRD, UV-Vis, FTIR, азотна физисорбция и температурно-програмирано възстановяване с водород. В пробите, приготвени по метода самовъзпламеняване, бяха открити вторични фази (Cu, Cu–Ni сплав и хематит). Каталитичната активност на пробите в реакцията на окисление на етил ацетат зависи силно от вариациите в структурните и текстурните им характеристики. Образецът, синтезиран при най-високо съотношение лимонена киселина/метални йони, се характеризира с най-малък размер на феритните кристалити, по-голяма специфична повърхност и най-добра каталитична активност.

B9. N. Velinov, T. Petrova, R. Ivanova, T. Tsoncheva, D. Kovacheva, A. Eliyas, I. Mitov, ***Synthesis, Mössbauer study and catalytic properties of Cu-Ni-Fe- oxide/nitride mixed-phase materials***, Hyperfine Interactions **242** (2021) Article: 10.

Abstract: Materials with cation ratio Cu:Ni:Fe=0.5:0.5:2 were prepared by sol-gel auto-combustion technique using corresponding metal nitrates and citric acid as complexating/fuel agent and ammonia for pH adjustment. For comparison, one sample was synthesised by the same method, but without pH adjustment, and one sample with nominal composition $Cu_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ was synthesised by co-precipitation method. The methods of X-Ray Diffraction, Mössbauer spectroscopy at room (RT) and liquid nitrogen (LNT) temperature, UV-Vis, FTIR, nitrogen physisorption, and H_2-TPR were applied for structural characterization of the materials. X-Ray Diffraction and Mössbauer spectroscopy proved formation of spinel phase, $Fe_{4-x}Ni_xN$ and minor quantity CuO phase. Presence of doublets with high quadrupole splitting (Δ=1.02-1.07 mm/s) at RT Mössbauer spectra, which are partly preserved at LNT is evidenced that nitride phase has high nickel content. Specific surface of oxide/nitride samples was determined in the range 19-24 m^2/g. The catalytic behaviour of the Cu-Ni-Fe- oxide/nitride materials is studied in reaction of methanol decomposition. Mössbauer spectra reveal significant phase transformations of the samples to Hägg carbide (χ-

Fe_5C_2) and Fe,Ni-alloy under the reaction medium, which ensures good catalytic activity and selectivity to H_2 and CO. The photocatalytic oxidation activity of samples was tested in degradation of Alizarin model contaminant dissolved in water under visible light and UV-C light irradiation.

Резюме: Материали с катионно съотношение Cu:Ni:Fe = 0.5:0.5:2 бяха получени по метода зол-гел самовъзпламеняване, използвайки съответните нитрати на металите и лимонена киселина като комплексообразуващ/горивен агент и амоняк за регулиране на pH. За сравнение беше синтезирана един образец по същия метод, но без регулиране на pH, и един образец с номинален състав $Cu_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ чрез метода на съутаяване. За структурно охарактеризиране на материалите са използвани XRD, Мьосбауерова спектроскопия при стайна и при температура на течен азот, UV-Vis, FTIR, азотна физисорбция и H_2-TPR. Рентгеновата дифракция и Мьосбауеровият анализ доказаха образуването на шпинелна фаза, $Fe_{4-x}Ni_xN$ и малко количество фаза CuO. Наличието на дублети с голям квадруполно разцепване (Δ = 1.02–1.07 mm/s) в Мьосбауеровите спектри при стайна температура, частично запазени и при течен азот, показва, че нитридната фаза е богата на никел. Специфичната повърхност на оксидно/нитридните проби е в диапазона 19–24 m^2/g. Каталитичното поведение на Cu–Ni–Fe оксидно/нитридните материали е изследвано в реакцията на разлагане на метанол. Мьосбауеровите спектри показват значителни фазови трансформации на пробите до карбид на Хаг (χ-Fe_5C_2) и Fe,Ni-сплав в реакционна среда, което осигурява добра каталитична активност и селективност към H_2 и CO. Фотокаталитичната активност на пробите е изследвана при разграждане на моделния замърсител ализарин, разтворен във вода, под облъчване с видима и UV-C светлина.

Група от показатели Г

Г1. L. Ilieva, G. Pantaleo, N. Velinov, T. Tabakova, P. Petrova, I. Ivanov, G. Avdeev, D. Paneva, A.M. Venezia, ***NO reduction by CO over gold catalysts supported on Fe-loaded ceria***, Applied Catalysis B: Environmental **174-175** (2015) 176-184.

Abstract: Nanosized gold catalysts on Fe-loaded ceria were studied in NO reduction by CO in the presence of H_2 and water. The Fe-modified ceria supports (5, 10 and 20 wt% Fe_2O_3) were synthesized by two different methods: mechanochemical mixing (MM) and impregnation (IM) methods. Gold (3 wt%) was loaded by deposition-precipitation method.

The samples were characterized by XRD and H_2-TPR measurements; Mössbauer spectroscopy results of fresh and used catalysts were used for clarifying the role of Fe addition. It was established that the presence of very small gold particles was not of crucial importance. The Fe-modification of ceria was beneficial for NO conversion, however it decreased the selectivity to N_2 by increasing the selectivity to N_2O. The 100% selectivity to N_2 at 250 °C as well as a high catalytic activity and stability was observed over gold catalyst on ceria support containing 5 wt% Fe_2O_3 and prepared by IM method.

Резюме: Изследвани бяха наноразмерни златни катализатори върху церий, модифициран с желязо, при редукция на NO с CO в присъствие на H_2 и вода. Носителите от желязо-модифицирана церия (5, 10 и 20 тегл.% Fe_2O_3) бяха синтезирани по два различни метода: механохимично смесване (ММ) и метод на импрегниране (IM). Златото (3 тегл.%) беше отложено чрез метод на отлагане-утаяване. Пробите бяха характеризирани с XRD и H_2-TPR измервания; резултатите от Мьосбауерова спектроскопия на свежи и използвани катализатори бяха използвани за изясняване ролята на добавянето на желязо. Установено беше, че наличието на много малки златни частици не е от решаващо значение. Модификацията на церия с желязо беше благоприятна за конверсията на NO, но намаляваше селективността към N_2 за сметка на увеличена селективност към N_2O. Наблюдавана беше 100% селективност към N_2 при 250 °C, както и висока каталитична активност и стабилност при златния катализатор върху церия, съдържаща 5 тегл.% Fe_2O_3 и подготвена по IM метода.

Г2. R. Palcheva, U. Olsbye, M. Palcut, P. Rauwel, G. Tyuliev, N. Velinov, H.H. Fjellvåg, ***Rh promoted $La_{0.75}Sr_{0.25}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$ perovskite catalysts: Characterization and catalytic performance for methane partial oxidation to synthesis gas***, Applied Surface Science **357** (2015) 45–54.

Abstract: Synthesis gas production via selective oxidation of methane at 600 °C in a pulse reaction over $La_{0.75}Sr_{0.25}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$ (x = 0.1, 0.25, 0.4) perovskite-supported rhodium catalysts, was investigated. The perovskite oxides were prepared by sol–gel citrate method and characterized by X-ray Diffraction (XRD), Moessbauer Spectroscopy (MS), Temperature Programmed Reduction (TPR-H_2), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM). According to XRD analysis, the synthesized samples were a single perovskite phase. The perovskite structure of Ga substituted samples remained stable after TPR-H_2, as confirmed by XRD. Data of MS identified Fe^{3+} ions in two distinctive coordination environments, and Fe^{4+} ions. The Rh_2O_3

thin overlayer was detected by the HRTEM for the Rh impregnated perovskite oxides. During the interaction of methane with oxidized perovskite-supported Rh (0.5 wt.%) catalysts, besides CO, H_2, and surface carbon, CO_2 and H_2O were formed. The Rh perovskite catalyst with x = 0.25 gallium exhibits the highest catalytic activity of 83% at 600 °C. The CO selectivity was affected by the reducibility of $La_{0.75}Sr_{0.25}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$ perovskite materials.

Резюме: Производството на синтез-газ чрез селективно окисление на метан при 600 °C в импулсна реакция върху перовскитови катализатори $La_{0.75}Sr_{0.25}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$ (x = 0.1, 0.25, 0.4), импрегнирани с родий, беше изследвано. Перовскитовите оксиди бяха получени чрез зол–гел цитратен метод и охарактеризирани с рентгенова дифракция (XRD), Мьосбауерова спектроскопия (MS), температурно-програмирана редукция (TPR-H_2), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) и трансмисионна електронна микроскопия с високо разделяне (HRTEM). Според XRD анализа синтезираните образци представляват единствена перовскитова фаза. Перовскитовата структура на галий-заместените онразци остава стабилна след TPR-H_2, както е потвърдено от XRD. Данните от MS идентифицират Fe^{3+} йони в две различни координационни среди и Fe^{4+} йони. Тънък слой Rh_2O_3 беше открит чрез HRTEM за перовскитовите оксиди, импрегнирани с родий. По време на взаимодействието на метана с оксидирани родий-съдържащи перовскитови катализатори (0.5 тегл.%), освен CO, H_2 и повърхностен въглерод, се образуват CO_2 и H_2O. Катализаторът с родий и x = 0.25 галий показва най-висока каталитична активност – 83% при 600 °C. Селективността към CO се влияе от степента на редуцируемост на перовскитовите материали $La_{0.75}Sr_{0.25}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$.

Г3. T. Tsoncheva, R. Ivanova, J. Henych, N. Velinov, M. Kormunda, M. Dimitrov, D. Paneva, M. Slušná, I. Mitov, V. Štengl, ***Iron modified titanium-hafnium binary oxides as catalysts in total oxidation of ethyl acetate***, Catalysis Communications **81** (2016) pp. 14-19.

Abstract: Multicomponent iron–titanium–hafnium oxide materials with different compositions were prepared by combination of homogeneous precipitation with urea and incipient wetness impregnation techniques and tested as catalysts for ethyl acetate oxidation as representative VOCs. Nitrogen physisorption, XRD, Raman, UV–Vis, XPS, Mössbauer spectroscopy and TPR analyses reveal co-existence of substituted $Fe_xTi_{1-x}O_2$ oxide, finely dispersed iron oxide species with supper paramagnetic behavior and well crystallized α-Fe_2O_3

particles, which relative part depends on hafnium content in titania lattice. The effect of phase composition on the catalytic behavior of these materials in ethyl acetate oxidation was discussed.

Резюме: Многокомпонентни желязо–титаниево–хафниеви оксидни материали с различен състав бяха получени чрез комбинация от хомогенно утаяване с урея и импрегниране по метода на пределното овлажняване, и тествани като катализатори за окисление на етил ацетат като представител на ЛОС (летливи органични съединения). Азотна физисорбция, XRD, Раманова спектроскопия, UV–Vis, XPS, Мьосбауерова спектроскопия и TPR анализи разкриват съвместното съществуване на заместен оксид $Fe_xTi_{1-x}O_2$, финодисперсни желязооксидни видове със суперпарамагнитно поведение и добре кристализирали частици α-Fe_2O_3, чийто относителен дял зависи от съдържанието на хафний в титаниево-оксидната решетка. Обсъден е ефектът на фазовия състав върху каталитичното поведение на тези материали при окислението на етил ацетат.

Г4. M. Dimitrov, R. Ivanova, N. Velinov, J. Henych, M. Slušná, V. Štengl, J. Tolasz, I. Mitov, T. Tsoncheva, ***Mesoporous TiO_2 powders as host matrices for iron nanoparticles. Effect of the preparation procedure and doping with Hf***, Nano-Structures and Nano-Objects **7** (2016) pp. 56-63.

Abstract: The aim of the current investigation is to follow the formation of iron phase in mesoporous nanocrystalline titania and Hf-doped titania powders and its influence on the physicochemical and catalytic properties of the obtained materials. The parent host matrices were synthesized by using either template-assisted hydrothermal approach or homogeneous precipitation with urea. The iron modifications were prepared by incipient wetness impregnation with $Fe(NO_3)_3.9H_2O$. Nitrogen physisorption, X-ray diffraction, TEM analysis, Moessbauer spectroscopy, UV–Vis spectroscopy and TPR with hydrogen were the techniques used for samples characterization and their catalytic behaviour was studied in methanol decomposition and ethyl acetate oxidation as catalytic tests. The hydrothermal treatment, the iron modification and the doping with Hf lead to the appearance of a significant absorption in the visible region for the studied samples, which together with the red shift of the absorption edge could be advantageous because of increased yield of photogenerated electron–hole pairs. The presence of very highly dispersed and uniform iron oxide particles with sizes below 4 nm and superparamagnetic behaviour are most beneficial for the catalytic activity in ethyl acetate total oxidation. On the other hand, the iron introduction retards the methanol conversion by

blocking some of the supports active sites and alone or together with Hf changes the selectivity to predominant methane formation.

Резюме: Целта на настоящото изследване е да се проследи образуването на желязната фаза в мезопорести нанокристални титаниево-оксидни и Hf-легирани титаниево-оксидни прахове и нейното влияние върху физикохимичните и каталитичните свойства на получените материали. Основните матрици бяха синтезирани чрез шаблон-асистиран хидротермален подход или чрез хомогенно утаяване с урея. Железните модификации бяха подготвени чрез импрегниране по метода на пределното овлажняване с $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Азотна физисорбция, рентгенова дифракция, TEM анализ, Мьосбауерова спектроскопия, UV–Vis спектроскопия и TPR с водород бяха използвани за характеризиране на пробите, а каталитичното им поведение беше изследвано при разлагане на метанол и окисление на етил ацетат като каталитични тестове. Хидротермалната обработка, желязната модификация и легирането с Hf водят до появата на значителна абсорбция във видимата област за изследваните проби, което заедно с червеното отместване на абсорбционния ръб може да бъде благоприятно поради увеличен добив на фотогенерирани електрон–дупка двойки. Наличието на силно диспергирани и равномерни желязооксидни частици с размер под 4 nm и суперпарамагнитно поведение е най-благоприятно за каталитичната активност при пълно окисление на етил ацетат. От друга страна, въвеждането на желязо задържа конверсията на метанол чрез блокиране на част от активните центрове на носителите и самостоятелно или в комбинация с Hf променя селективността към преобладаващо образуване на метан.

Г5. K. Koleva, N. Velinov, I. Genova, T. Tsoncheva, V. Petkova, ***Synthesis, structure, and catalytic properties of $SrFe_{12}O_{19}$ hexaferrite***, Bulgarian Chemical Communications, Volume **50**, Special issue H (2018) 87–92.

Abstract: M-type $SrFe_{12}O_{19}$ hexaferrites were synthesised by means of co-precipitation method followed by annealing at 600 °C and 850 °C. A portion of a sample, treated at 850 °C, was further subjected to high-energy ball milling for 1 and 5 hours. TG-DTG-DTA, X-ray powder diffraction, and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy were used for samples characterisation. A well-crystallised $SrFe_{12}O_{19}$ hexaferrite phase and small amount of secondary hematite (α-Fe_2O_3) phase were observed after annealing at 850 °C. Changes in the structure and a

decrease in crystallite size of $SrFe_{12}O_{19}$ from 47 nm to 22 nm were observed after one-hour ball-milling treatment. Prolongation of the milling time induced separation of hematite phase and the highest amount was achieved after 5 hours of treatment. All samples exhibited good catalytic activity and CO selectivity in methanol decomposition. Mössbauer study of catalytically tested materials demonstrated stability of the hexaferrite phase under reductive reaction conditions.

Резюме: М-тип хексаферити $SrFe_{12}O_{19}$ бяха синтезирани чрез метод на съутаяване, последван от накаляване при 600 °C и 850 °C. Част от проба, третирана при 850 °C, беше допълнително подложена на високоенергийно топково смилане за 1 и 5 часа. За охарактеризиране на пробите бяха използвани TG-DTG-DTA, рентгенова прахова дифракция и ^{57}Fe Мьосбауерова спектроскопия. Добре кристализирала хексаферитна фаза $SrFe_{12}O_{19}$ и малко количество вторична хематитна фаза (α-Fe_2O_3) бяха наблюдавани след накаляване при 850 °C. Промени в структурата и намаляване на размера на кристалитите на $SrFe_{12}O_{19}$ от 47 nm до 22 nm бяха установени след едночасово смилане. Удължаването на времето на смилане предизвиква отделяне на хематитната фаза, като най-голямо количество се наблюдава след 5 часа обработка. Всички проби показаха добра каталитична активност и селективност към CO при разлагане на метанол. Мьосбауеровото изследване на каталитично тестваните материали демонстрира стабилност на хексаферитната фаза при редукционни условия на реакция.

Г6. A. Nikolov, R. Titorenkova, N. Velinov, Z. Delcheva, ***Characterization of a novel acid-activated geopolymers based on fayalite slag from local copper industry***, Bulgarian Chemical Communications, Volume **50**, Special issue F (2018) 54–61.

Abstract: In the present study the copper smelter slag from the Aurubis enterprise (Pirdop, Bulgaria) was used as geopolymer precursor. The X-ray fluorescence and powder diffraction analysis showed that the slag contains significant amount of iron, presented by the minerals fayalite and magnetite. The slag was activated with phosphoric acid solution to prepare fresh geopolymer paste. Rapid exothermic reaction took place and the material hardened in minutes. The obtained inorganic polymer material was characterized by XRD, FTIR, DSC and Mössbauer spectroscopy. In conclusion, our study shows that the waste slag from local copper industry could be used as a potential geopolymer precursor to produce building materials. This novel method could reduce the huge amounts of fayalite slag generated during the last decades.

Резюме: В настоящото изследване шлака от медодобивния завод „Аурубис“ (Пирдоп, България) беше използвана като геополимерен прекурсор. Рентгенофлуоресцентният и праховият дифракционен анализ показаха, че шлаката съдържа значително количество желязо, представено от минералите фаялит и магнетит. Шлаката беше активирана с разтвор на фосфорна киселина за получаване на пресен геополимерен пастообразен материал. Протече бърза екзотермична реакция и материалът се втвърди за минути. Полученият неорганичен полимер беше характеризиран чрез XRD, FTIR, DSC и Мьосбауерова спектроскопия. В заключение, нашето изследване показва, че отпадната шлака от местната медна индустрия може да бъде използвана като потенциален геополимерен прекурсор за производство на строителни материали. Този нов подход би могъл да намали огромните количества фаялитна шлака, генерирани през последните десетилетия.

Г7. T. Petrova, N. Velinov, I. Ivanov, T. Tabakova, V. Idakiev, I. Mitov, ***Structural characterization of Au/$Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ catalysts suitable for WGSR***, Bulgarian Chemical Communications, Volume **50**, Special issue F (2018) 150–157.

Abstract: The spinel ferrites are known to have many important properties as magnetic, optical, catalytic etc., which provokes the scientific interest. Copper-manganese-iron samples with nominal compositions $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ (x=0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8 and 1) were prepared by auto-combustion sol-gel method and modification by gold was carried out by deposition-precipitation procedure. Their performance in the water-gas shift reaction (WGSR) was investigated. Structural characteristics of samples were determined by X-Ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. Spinel ferrite phase and gold phase were proved in all synthesized samples. In copper-rich composition additional phase of CuO was present. The cation distribution in octahedral and tetrahedral positions in spinel lattice and the presence of superparamagnetic particles were evaluated by Mössbauer spectroscopy. Catalytic activities in the WGSR of studied samples followed the order: $Au/Cu_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4 \geq Au/Cu_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4 > Au/Cu_{0.8}Mn_{0.2}Fe_2O_4 > Au/CuFe_2O_4 \geq Au/MnFe_2O_4$. Some changes in the phase composition and structure of both gold and spinel ferrite phases were found after WGSR. Full or partial alloying of gold with copper was evidenced. The main samples transformation in reactive atmosphere was partial reduction of the ferrite phase. The result of this reduction was the formation of metallic copper and copper and/or manganese substituted magnetite in mixed copper-manganese containing samples. Simultaneous presence of both phases could be considered as a reason for better catalytic activity of mixed ferrites.

Резюме: Шпинелните ферити са известни с множество важни свойства – магнитни, оптични, каталитични и др., което провокира научен интерес. Проби от мед–манган–желязо с номинални състави $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ (x = 0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8 и 1) бяха получени чрез зол–гел метод с самовъзпламеняване, а модифицирането им със злато беше извършено чрез процедура на отлагане-утаяване. Изследвана беше тяхната активност в реакцията конверсия на CO с водна пара (WGSR). Структурните характеристики на пробите бяха определени чрез рентгенова дифракция и Мьосбауерова спектроскопия. Във всички синтезирани проби бяха установени шпинелна феритна фаза и златна фаза. В богатите на мед състави се открива допълнителна фаза на CuO. Чрез Мьосбауерова спектроскопия беше оценено катионното разпределение в октаедричните и тетраедричните позиции на шпинелната решетка, както и наличието на суперпарамагнитни частици. Каталитичната активност в WGSR на изследваните проби следва реда:$Au/Cu_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4 \geq Au/Cu_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4 > Au/Cu_{0.8}Mn_{0.2}Fe_2O_4 > Au/CuFe_2O_4 \geq Au/MnFe_2O_4$. След WGSR бяха установени промени във фазовия състав и структурата както на златната, така и на шпинелната феритна фаза. Доказано беше пълно или частично сплавяване на златото с мед. Основната трансформация на пробите в реакционна атмосфера беше частичната редукция на феритната фаза. В резултат се образуваха метална мед и мед- и/или манган-заместен магнетит в смесени пробите, съдържащи мед и манган. Едновременното присъствие на двете фази може да се счита за причина за по-добрата каталитична активност на смесените ферити.

Г8. T. Petrova, A. Eliyas, D. Kovacheva, B. Tsyntsarski, N. Velinov, ***TiO_2/Activated Carbon Composites for Photocatalytic Degradation of Alizarin under UV Light - Synthesis and Characterization***, Journal of Environmental Protection and Ecology **21**(5) (2020) 1577-1586.

Abstract: Photocatalysts containing TiO_2/activated carbon (TiO_2/AC) composite materials with different variation of the TiO_2/AC ratio were synthesised by sol-gel method. Their properties and catalytic activities were compared with the synthesised pure TiO_2. The samples were characterised by X-ray diffraction and nitrogen physisorption. The results showed that the amount of AC has a great influence on the structural characteristics of the composites. It was found out that the size of the crystalline phase of anatase in the samples containing AC is significantly smaller than that of the sample containing pure TiO_2. It was also found out that the specific surface area increased and the pore size decreased accordingly after the addition of AC. The results showed that a higher amount of TiO_2 leads to pore blockage, which leads to a decrease in the specific surface area. The testing of the photocatalytic activity of the

samples was carried out using model contaminant of waste water Alizarin in a semi-batch reactor at low concentrations within the linear range of the dependence extinction/concentration following spectrophotometrically the course of the oxidative photodegradation reaction under ultraviolet (UV) radiation.

Резюме: Фотокатализатори, съдържащи композитни материали TiO_2/активен въглен (TiO_2/AC) с различно съотношение TiO_2/AC, бяха синтезирани чрез зол–гел метод. Техните свойства и каталитични активности бяха сравнени със синтезиран чист TiO_2. Пробите бяха характеризирани чрез рентгенова дифракция и азотна физисорбция. Резултатите показаха, че количеството активен въглен има силно влияние върху структурните характеристики на композитите. Установено беше, че размерът на кристалната фаза анатаз в пробите, съдържащи активен въглен, е значително по-малък от този в пробата с чист TiO_2. Също така беше установено, че специфичната повърхност се увеличава, а размерът на порите намалява след добавяне на активен въглен. Резултатите показаха, че по-високото съдържание на TiO_2 води до блокиране на порите, което води до намаляване на специфичната повърхност. Тестовете за фотокаталитична активност на пробите бяха проведени с модел на замърсител на отпадъчни води – ализарин, в полупериодичен реактор при ниски концентрации в линейния диапазон на зависимостта между екстинкция и концентрация, като фотодеградацията се следеше спектрофотометрично под ултравиолетово (UV) облъчване.

Г9. T. Tsoncheva, C. Rosmini, M. Dimitrov, G. Issa, J. Henych, Z. Němečková, D. Kovacheva, N. Velinov, G. Atanasova, I. Spassova, ***Formation of catalytic active sites in hydrothermally obtained binary ceria-iron oxides: Composition and preparation effects,*** ACS Applied Materials & Interfaces **13**(1) (2021) 1838–1852.

Abstract: A series of mesoporous cerium−iron binary oxides was prepared by a hydrothermal technique using CTAB as a template. The influence of the Fe/Ce ratio and the variations in the preparation techniques such as the type of solvent and the precipitation agent, the approach of the template release, and the temperature of calcination on the phase composition, textural, structural, surface, and redox properties of the obtained materials was studied in details by XRD, nitrogen physisorption, TPR, FTIR, UV−vis, XPS, Raman, and Moessbauer spectroscopies. The materials were tested as catalysts in methanol decomposition and total oxidation of ethyl acetate. It was assumed that the binary materials represented a complex mixture of differently substituted ceria- and hematite-like phases. Critical assessment of their

formation on the base of a common mechanism scheme was proposed. This scheme declares the key role of the formation of shared Ce−O−Fe structures by insertion of Fe^{3+} in the ceria lattice and further competitive compensation of the lattice charge balance by the existing in the system ions, which could be controlled by the Fe/Ce ratio and the hydrothermal synthesis procedure used. This mechanism provides proper understanding and regulation of the catalytic behavior of cerium−iron oxide composites in methanol decomposition with a potential for hydrogen production and total oxidation of ethyl acetate as a model of VOCs.

Резюме: Серия от мезопорести бинарни оксиди на церий и желязо беше получена чрез хидротермална техника с използване на CTAB като шаблон. Влиянието на съотношението Fe/Ce и вариациите в методите на получаване – като вида на разтворителя и утаителя, подхода за премахване на шаблона и температурата на калциниране – върху фазовия състав, текстурните, структурните, повърхностните и редокс свойствата на получените материали беше подробно изследвано чрез XRD, азотна физисорбция, TPR, FTIR, UV–Vis, XPS, Раманова и Мьосбауерова спектроскопии. Материалите бяха тествани като катализатори при разлагане на метанол и пълно окисление на етил ацетат. Прието беше, че бинарните материали представляват сложна смес от различно заместени фази цериев оксид и хематит. Предложена беше критична оценка на тяхното формиране на основата на обща механизъм. Този модел подчертава ключовата роля на формирането на споделени структури Ce–O–Fe чрез вграждане на Fe^{3+} в решетката на церия и последваща конкурентна компенсация на решетъчния заряд от съществуващите в системата йони, което може да се контролира чрез съотношението Fe/Ce и използваната хидротермална процедура. Този механизъм осигурява правилно разбиране и регулиране на каталитичното поведение на цериево–железните оксидни композити при разлагане на метанол с потенциал за производство на водород и при пълно окисление на етил ацетат като моделно ЛОС.

Г10. R. Ivanova, M. Dimitrov, D. Kovacheva, B. Tsyntsarski, I. Spassova, N. Velinov, D. Paneva, T. Tsoncheva, ***Zinc ferrite nanoparticles hosted in activated carbon from waste biomass as catalyst for methanol decomposition***, Comptes rendus de l'Acade'mie bulgare des Sciences, **74**(3) (2021) pp.343-351.

Abstract: The current investigation is focused on the preparation of activated carbons from biomass waste such as cherry stones, walnut shells and mixture of both precursors in different ratio. Their application as a host matrix of zinc ferrite nanoparticles was studied. The effect of

the activated carbon texture and surface characteristics on the state of the loaded zinc ferrite phase was investigated by Boehm method, XRD, nitrogen physisorption, Mössbauer spectroscopy and TG–TPR analysis. The catalytic properties of the obtained modifications were tested in methanol decomposition with a potential for hydrogen production. The results of the physicochemical analysis showed the formation of finely dispersed $ZnFe_2O_4$ phase, despite the peculiarities of the carbon support. The catalytic activity was higher for the walnut shell based materials, and was probably promoted by the facile development of mesoporous texture in them.

Резюме: Настоящото изследване е насочено към получаване на активни въглени от отпадъци биомаса като костилки от череши, орехови черупки и смеси от двата прекурсора в различни съотношения. Изследвано беше тяхното приложение като носител за наночастици от цинков ферит. Влиянието на текстурата и повърхностните характеристики на активния въглен върху състоянието на нанесената фаза от цинков ферит беше проучено чрез метода на Бьом, XRD, азотна физисорбция, Мьосбауерова спектроскопия и TG–TPR анализ. Каталитичните свойства на получените модификации бяха тествани при разлагане на метанол с потенциал за производство на водород. Резултатите от физикохимичния анализ показаха формирането на финодисперсна $ZnFe_2O_4$ фаза, независимо от особеностите на въглеродния носител. Каталитичната активност беше по-висока при материалите на основата на орехови черупки, вероятно поради лесното развитие на мезопореста текстура в тях.

Г11. R. Ivanova, B. Tsyntsarski, G. Issa, I. Spassova, D. Kovacheva, N. Velinov, T. Tsoncheva, ***$M_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ (M = Cu, Co, Mn, Ni) ferrites supported on activated carbon as catalysts for methanol decomposition***, Bulgarian Chemical Communications, Volume **53**, Special Issue A (2021) pp. 93-100.

Abstract: Activated carbon was prepared from cherry stones residues and used as a host matrix of nanosized $M_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ (M = Cu, Co, Mn, Ni) ferrites. The obtained composites were characterized by Low-temperature nitrogen physisorption, powder X-ray diffraction, Mossbauer and Infrared spectroscopies and temperature-programmed reduction with hydrogen. Their catalytic activity in methanol decomposition as a source of hydrogen was studied in details. The textural analysis demonstrated significant stability of the carbon support during the deposition of the ferrite phase. XRD and Mossbauer data revealed that the loaded metal oxide phase represented a complex mixture of finely dispersed ferrite and substituted magnetite particles. The catalysts based on Cu- and Co-containing ferrites

demonstrated fast deactivation in methanol decomposition due to the agglomeration of the active particles and significant structural collapse of the activated carbon. The highly exposed to the reactants Mn^{2+}-Fe^{3+} redox pairs in $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ferrite modification promoted the catalytic process at lower temperature. The observed extremely high catalytic activity for the $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ modification was related to the synergistic activity of Ni and ZnO nanoparticles, produced under the reaction medium. The obtained results demonstrated the potential of the activated carbon obtained from waste cherry stones for the preparation of cheap and effective catalysts for hydrogen production.

Резюме: Активен въглен беше получен от остатъци от черешови костилки и използван като носеща матрица за нанометрични ферити $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ (M = Cu, Co, Mn, Ni). Получените композити бяха характеризирани чрез нискотемпературна азотна физисорбция, рентгенова прахова дифракция, Мьосбауерова и инфрачервена спектроскопия, както и температурно програмирана редукция с водород. Каталитичната им активност при разлагане на метанол като източник на водород беше подробно изследвана. Текстурният анализ показа значителна стабилност на въглеродния носител по време на отлагането на феритната фаза. Данните от XRD и Мьосбауерова спектроскопия разкриха, че натоварената металоксидна фаза представлява сложна смес от финодисперсни феритни и заместени магнетитови частици. Катализаторите на основата на Cu- и Co-съдържащи ферити показаха бърза деактивация при разлагане на метанол поради агломерация на активните частици и значителен структурен колапс на активния въглен. Силно експонираните на реагентите Mn^{2+}–Fe^{3+} редокс двойки в модификацията $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ стимулираха каталитичния процес при по-ниска температура. Наблюдаваната изключително висока каталитична активност на $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ модификацията беше свързана със синергичната активност на Ni и ZnO наночастиците, образувани в реакционната среда. Получените резултати демонстрират потенциала на активния въглен, получен от отпадъчни черешови костилки, за синтез на евтини и ефективни катализатори за производство на водород.

Г12. G. Issa, N. Velinov, D. Kovacheva, T. Tsoncheva, ***Silica supported iron and chromium oxide catalysts for methanol decomposition***, Bulgarian Chemical Communications, Volume **53**, Special Issue A (2021) pp. 80-84.

Abstract: In present study mesoporous iron–chromium oxide silica materials with different composition were prepared by wet impregnation method. The obtained composites were characterized by XRD, UV-Vis, FTIR, Mossbauer spectroscopy and temperature programmed

reduction (TPR). The catalytic behaviour of the samples was tested in methanol decomposition to syngas. The effect of phase composition on the structure and redox properties was discussed in close relation with their catalytic activity and CO selectivity. It was found that the catalytic behavior of the samples in the methanol decomposition could be successfully controlled by the Fe/Cr ratio.

Резюме: В настоящото изследване бяха получени мезопорести желязо–хромови оксидни силициеви материали с различен състав чрез импрегниране по метода на пределното овлажняване. Получените композити бяха характеризирани чрез XRD, UV–Vis, FTIR, Мьосбауерова спектроскопия и температурно програмирана редукция (TPR). Каталитичното поведение на пробите беше тествано при разлагане на метанол до синтез-газ. Влиянието на фазовия състав върху структурата и редокс свойствата беше обсъдено в тясна връзка с тяхната каталитична активност и селективност към CO. Установено беше, че каталитичното поведение на пробите при разлагането на метанол може успешно да се контролира чрез съотношението Fe/Cr.

Г13. T. Tsoncheva, R. Ivanova, N. Velinov, D. Kovacheva, I. Spassova, D. Karashanova, N. Petrov, ***Design and Catalytic Behaviour of Hosted in Activated Carbon Foam $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ Ferrites***, Symmetry **13**(8) (2021) 1532.

Abstract: Carbon foams with different surface functionality and tailored texture characteristics were prepared from mixtures containing coal tar pitch and furfural in different proportions. The obtained materials were used as a host matrix for the preparation of zinc- and cobalt-mixed ferrite nanoparticles. The texture, morphology, phase composition, and the related redox and catalytic properties of the obtained composites were characterized by low-temperature nitrogen physisorption, XRD, SEM, HRTEM, FTIR, Mössbauer spectroscopy, TPR and catalytic decomposition of methanol to syngas. The impact of the carbon support on the formation of Co- and Zn-mixed ferrites was discussed in detail using KIT-6 silica-based modifications as reference samples. The catalytic behavior of the ferrites was considered in a complex relation to their composition, morphology, location in the porous matrix and metal ions distribution in the spinel sub-lattices. The higher amount of furfural in the carbon foam precursor promoted the formation of cobalt-rich, more accessible and highly active methanol decomposition to syngas spinel particles.

Резюме: Бяха синтезирани въглеродни пени с различна повърхностна функционалност и контролирани текстурни характеристики от смеси, съдържащи каменовъглищен

катран и фурфурал в различни пропорции. Материали бяха използвани като матрица за получаване на смесени феритни наночастици на кобалт и цинк. Текстурата, морфологията, фазовият състав и свързаните с тях редокс и каталитични свойства на композитите бяха охарактеризирани чрез нискотемпературна физисорбция на азот, XRD, SEM, HRTEM, FTIR, Mössbauer спектроскопия, TPR и каталитично разлагане на метанол до синтез-газ. Влиянието на въглеродния носител върху формирането на Co-Zn-смесени ферити беше обсъдено в детайли, като за референтни образци бяха използвани модификации на нанесени на KIT-6. Каталитичното поведение на феритите беше разгледано във връзка с техния състав, морфология, локализация в порестата матрица и разпределение на металните йони в шпинелните подрешетки. По-високото съдържание на фурфурал в прекурсора на въглеродната пяна благоприятства формирането на богати на кобалт, по-достъпни и високоактивни шпинелни частици за разлагане на метанол до синтез-газ.

Г14. T. Tsoncheva, C. Rosmini, M. Mihaylov, J. Henych, K. Chakarova, N. Velinov, D. Kovacheva, Z. Němečková, M. Kormunda, R. Ivanova, I. Spassova, K Hadjiivanov, ***Nickel-Decorated Mesoporous Iron–Cerium Mixed Oxides: Microstructure and Catalytic Activity in Methanol Decomposition***, ACS Applied Materials & Interfaces, **14(1)** (2022) 873–890.

Abstract: Nickel-decorated mesoporous cerium−iron oxide composites were synthesized by a combination of incipient wetness impregnation and template assisted hydrothermal techniques. The effects of the Fe/Ce ratio and the calcination temperature of cerium−iron oxides on the phase composition, texture, structure, and redox properties of the composites were studied by a combination of N_2 physisorption, XRD, high-resolution transmission electron microscopy, SEM, Mössbauer, Raman, XPS, ultraviolet−visible and FTIR spectroscopies, H_2-temperature-programmed reduction, and total oxidation of ethyl acetate as a catalytic test. The combined physicochemical characterization and *in-situ* FTIR investigation of methanol decomposition was used for a proper understanding of the microstructure of the Ni/FeCe oxide composites and the mechanism of the reaction occurring on them. The complex role of the FeCe support in the stabilization of highly dispersed Ni particles, the generation of surface intermediates, and the impact of the support phase transformation under the reaction medium are discussed.

Резюме: Мезопорести композити на цериево–железен оксид, модифицирани с никел, бяха синтезирани чрез комбинация от импрегниране по метода на пределното

овлажняване и шаблон-асистирани хидротермални техники. Влиянието на съотношението Fe/Ce и на температурата на калциниране на цериево–железните оксиди върху фазовия състав, текстурата, структурата и редокс свойствата на композитите беше изследвано чрез комбинация от методи: N_2-физисорбция, XRD, трансмисионна електронна микроскопия с високо разделяне, SEM, Mössbauer, Raman, XPS, UV–Vis и FTIR спектроскопии, H_2-TPR, както и пълно окисление на етилацетат като каталитичен тест. Комбинираното физикохимично характеризиране и *in-situ* FTIR изследване на разлагането на метанол бяха използвани за по-добро разбиране на микроструктурата на Ni/FeCe оксидните композити и механизма на протичащата върху тях реакция. Обсъдени са комплексната роля на FeCe носителя в стабилизирането на силно диспергирани Ni частици, образуването на повърхностни интермедиати и влиянието на фазовата трансформация на подложката в реакционната среда.

Г15. C. Rosmini, T. Tsoncheva, D. Kovatcheva, N. Velinov, H. Kolev, D.Karashanova, M. Dimitrov, B. Tsyntsarski, D. Sebastián, Marí.Jesú. Lázaro, ***Mesoporous Ce–Fe–Ni nanocomposites encapsulated in carbon-nanofibers: Synthesis, characterization and catalytic behaviour in oxygen evolution reaction***, Carbon **196** (2022) pp. 186–202.

Abstract: Ceria-iron oxide mesoporous materials with Fe:Ce molar ratio of 5:5 and 9:1 were synthesized by hydrothermal method using CTAB as a template and subsequently modified with NiO (molar ratio Ni:Fe = 1:2) by incipient wetness impregnation technique. In order to increase the electro-capacitive properties and reduce the intrinsic impedance of the metal oxides, the samples were consecutively modified by reduction in hydrogen to obtain highly dispersed Ni–Fe alloys into ceria matrix. By exploiting the high permeability of carbon inside ferrous alloys, the metal phase has been further modified into ferrous carbides and metal alloys encapsulated within carbon nanofibers. For this purpose, a reaction, already widely studied for the production of hydrogen, was used, that is the decomposition of methanol vapors. In fact, this decomposition, in addition to producing syn-gas and methane, changes the catalysts in use through a chemical vapor deposition-carbon coating process. This fact, has been used by us to demonstrate how the newly obtained metal-carbon nanocomposites can be used for electro-catalytic purposes. The modified phases of the two molar ratios of the Fe–Ni–Ce catalysts were tested in the Oxygen Evolution Reaction (OER) in an alkaline environment (1 M KOH), showing a satisfactory and progressive increase in activity and a surprising decrease in the overpotential at 10 mA/cm^2 of current density. The morphological, textural and physicochemical properties of the samples were characterized in details by XRD, N2-physisorption, TG-TPO, TEM, EDX, FTIR, XPS, Raman and Moessbauer spectroscopies.

Резюме: Мезопорести цериево–железни оксиди с моларно съотношение Fe:Ce 5:5 и 9:1 бяха синтезирани чрез хидротермален метод с използване на CTAB като шаблон и впоследствие модифицирани с NiO (моларно съотношение Ni:Fe = 1:2) чрез импрегниране по метода на пределното овлажняване. С цел увеличаване на електрокапацитивните свойства и намаляване на вътрешното съпротивление на металните оксиди, образците бяха последователно модифицирани чрез редукция във водород за получаване на силно диспергирани Ni–Fe сплави в матрицата на церия. Използвайки високата пропускливост на въглерод в железните сплави, металната фаза беше допълнително модифицирана до железни карбиди и метални сплави, капсулирани във въглеродни нановлакна. За тази цел беше използвана реакция, широко изучавана за производството на водород, а именно разлагането на метанолови пари. Това разлагане, освен че произвежда синтез-газ и метан, променя използваните катализатори чрез процес на химическо газово отлагане – въглеродно покритие. Този факт беше използван, за да демонстрираме, че новополучените метал–въглеродни нанокомпозити могат да бъдат използвани за електрокаталитични цели. Модифицираните фази на двата моларни състава на Fe–Ni–Ce катализаторите бяха тествани в реакцията на отделяне на кислород (OER) в алкална среда (1 M KOH), показвайки удовлетворително и прогресивно повишаване на активността и впечатляващо намаляване на пада на напрежението при плътност на тока 10 mA/cm^2. Морфологичните, текстурните и физикохимичните свойства на образците бяха детайлно характеризирани чрез XRD, N_2-физисорбция, TG–TPO, TEM, EDX, FTIR, XPS, Раманова и Мьосбауерова спектроскопии.

Г16. N. Popov, M. Ristić, V. Kuncser, K. Zadro, N. Velinov, P. Badica, A. Alexandru-Dinu, N. Alexandru-Dinu, L. Kratofil Krehula, S. Musić and S. Krehula, ***Influence of erbium doping on the structural, magnetic and optical properties of hematite (α-Fe_2O_3) nanorods***, Journal of Physics and Chemistry of Solids **169** (2022) 110857.

Abstract: Pure and Er-doped hematite (α-Fe_2O_3) nanorods were prepared by a two-step method involving hydrothermal synthesis and calcination of pure and Er-doped goethite (α-FeOOH) nanorods. Substitution of Fe^{3+} by Er^{3+} in the crystal structure of hematite caused morpho-structural changes such as expansion of the unit cell and gradual shortening and rounding of hematite nanorods towards formation of nanoellipsoids. These changes induced modification of magnetic and optical properties suggesting the possibility of a systematic control of physical properties via rare earth substitution. A decrease in the hyperfine magnetic field, coercive field and Morin transition temperature, as well as an increase of the magnetic

susceptibility and a narrowing of the optical band gap were observed by substitution. Intimate mechanisms related to the formation of more and more defect-like hematite phases with decreased temperatures for the transition to the low temperature antiferromagnetic phase at increased doping level were evidenced via temperature dependent Mössbauer spectroscopy.

Резюме: Чисти и ербий-допирани нанотръбички от хематит (α-Fe_2O_3) бяха подготвени чрез двустепенен метод, включващ хидротермален синтез и калциниране на чисти и ербий-допирани нанотръби от гьотит (α-FeOOH). Заместването на Fe^{3+} с Er^{3+} в кристалната структура на хематита причинява морфологични и структурни промени, като разширяване на елементарната клетка и постепенно скъсяване и закръгляване на нанотръбите, водещо към образуване на наноелипсоиди. Тези промени доведоха до модификация на магнитните и оптичните свойства, което предполага възможността за систематичен контрол върху физическите свойства чрез заместители от редкоземни елементи. Наблюдавани бяха намаляване на свръхфинното магнитно поле, коерцитивното поле и температурата на прехода на Морин, както и увеличение на магнитната проницаемост и стесняване на оптичната ширина на зоната. Вътрешни механизми, свързани с формирането на все по-дефектни хематитни фази с по-ниски температури за преход към нискотемпературната антиферомагнитна фаза при увеличено ниво на дотиране, бяха демонстрирани чрез температурно зависима Мьосбауерова спектроскопия.

Г17. V. Tumbalev, D. Kovacheva, I. Spassova, R. Velinova, G. Tyuliev, N. Velinov and A. Naydenov, ***Novel Nanosized Spinel $MnCoFeO_4$ for Low-Temperature Hydrocarbon Oxidation***, Nanomaterials **12** (2022) 3900.

Abstract: The present paper reports on $MnCoFeO_4$ spinels with peculiar composition and their catalytic behavior in the reactions of complete oxidation of hydrocarbons. The samples were synthesized by solution combustion method with sucrose and citric acid as fuels. All samples were characterized by powder X-ray diffraction, N_2-physisorption, scanning electron microscopy, thermal analysis, X-ray photoelectron spectroscopy, and Mössbauer spectroscopy. The catalytic properties of the spinels with Mn:Co:Fe = 1:1:1 composition were studied in reactions of complete oxidation of methane, propane, butane, and propane in the presence of water as model pollutants. Both prepared catalysts are nanosized materials. The slight difference in the compositions, structure, and morphology is due to the type of fuel used in the synthesis reaction. The spinel, prepared with sucrose, shows a higher specific surface area, pore volume, higher amount of small particles fraction, higher thermal stability, and as a

result, more exposed active sites on the sample surface that lead to higher catalytic activity in the studied oxidation reactions. After the catalytic tests, both samples do not undergo any substantial phase and morphological changes; thus, they could be applied in low-temperature hydrocarbon oxidation reactions.

Резюме: В настоящата статия се докладва за $MnCoFeO_4$ шпинели с особен състав и тяхното каталитично поведение в реакциите на пълно окисление на въглеводороди. Пробите бяха синтезирани чрез метод на изгаряне от разтвор с използване на захароза и лимонена киселина като горива. Всички проби бяха характеризирани чрез прахова рентгенова дифракция, N_2-физисорбция, сканираща електронна микроскопия, термичен анализ, рентгенова фотоелектронна спектроскопия и Мьосбауерова спектроскопия. Каталитичните свойства на шпинелите със състав Mn:Co:Fe = 1:1:1 бяха изследвани в реакциите на пълно окисление на метан, пропан, бутан и пропан в присъствие на вода като моделни замърсители. И двата синтезирани катализатори са наноматериали. Леката разлика в състава, структурата и морфологията се дължи на вида гориво, използвано в синтезната реакция. Шпинелът, синтезиран със захароза, показва по-голяма специфична повърхност, обем на порите, по-висок дял на малки частици, по-голяма термична стабилност и, като резултат, повече експонирани активни центрове на повърхността на пробата, което води до по-висока каталитична активност в изследваните окислителни реакции. След каталитичните тестове, и двете проби не претърпяват значителни фазови или морфологични промени; следователно, те могат да бъдат приложени в нискотемпературни реакции на окисление на въглеводороди.

Г18. G. Issa, M. Dimitrov, S.P. Marinov, N. Velinov, I. Spasova, D. Kovacheva, T. Tsoncheva, ***Activated Carbon from Used Motor Oils: Synthesis and Application as Supports of Nanosized Fe–Cr Oxides***, Waste and Biomass Valorization **14** (2023) 1355 – 1367.

Abstract: The activated carbons were produced from waste biomass using a mixture of used motor oil and diverse plastic residues, such as high-density polyethylene and thermoplastic phenol formaldehyde resins. They were used as a host matrix of iron and/or chromium oxide nanoparticles. The obtained materials were characterized in details by a complex of physicochemical techniques, such as low-temperature nitrogen physisorption, Boehm method, Powder X-ray Diffraction, Temperature-Programmed Reduction with Hydrogen, FTIR and Mössbauer spectroscopies. Methanol decomposition to CO, hydrogen and methane was used as a catalytic test. A strong regulation effect of the activated carbon pore topology on the

dispersion, phase composition and catalytic behaviour of the loaded metal oxide species was established. Higher and relatively good efficiency of the iron-chromium-activated carbon composites with predominant mesoporous texture has been established.

Резюме: Активните въглени бяха произведени от отпадъчна биомаса, използвайки смес от употребявано моторно масло и различни пластмасови остатъци, като полиетилен с висока плътност и термопластични фенолформалдехидни смоли. Те бяха използвани като носител за наночастици от желязо и/или хромов оксид. Получените материали бяха детайлно охарактеризирани чрез комплекс от физикохимични техники, включително нискотемпературна азотна физисорбция, метод на Бьом, прахова рентгенова дифракция, температурно програмирана редукция с водород, FTIR и Мьосбауерова спектроскопия. Разлагането на метанол до CO, водород и метан беше използвано като каталитичен тест. Установено беше, че топологията на порите на активния въглен има силен регулиращ ефект върху дисперсията, фазовия състав и каталитичното поведение на натоварените метални оксиди. Беше демонстрирана по-висока и относително добра ефективност на желязо-хром-активен въглен с преобладаваща мезопореста текстура.