Хабилитационна разширена справка
на доц. д-р Николай Велинов
за научните приноси в публикациите (група от показатели „В“),
представени за участие в конкурс за заемане
на академичната длъжност „професор“

1. Въведение

Феритите с шпинелов тип структура са материали с важно практическо значение. Понастоящем, актуално направление както с научен, така и с практически интерес е изучаването на феритните материали като катализатори за екологично важни процеси. Двойни и тройни металооксидни системи са ефективни катализатори в редица индустриални процеси като окислително дехидриране на въглеводороди, разлагане на алкохоли, реакции на алкилиране, Фишер-Тропш синтеза, окисление на вредни органични газове. Функционалните свойства на феритни материали с шпинелен тип структура до голяма степен се дължат на типа на разпределение на металните йони. Според катионното разпределение в структурата, шпинелите се класифицират като нормални, инверсни и частично инверсни. Физичните и химичните свойства, реакционната способност и каталитичните свойства на шпинелите е пряка функция от химичната природата на металните йони, тяхното окислителното състояние, симетрия и съседи в първа и втора координационна сфера. За създаването на ефективен хетерогенен катализатор с висока активност, селективност, химична и термична устойчивост, и стабилност е необходимо комплексно изследване на зависимостите между състав–структура–свойства на каталитичните материали.

Настоящата справка обобщава научните резултати, публикувани в периода 2015 – 2021 г., представени в девет статии [B1 – B9] в международни реферирани списания, индексирани в Web of Science / Scopus. Работите са в областта на синтез, структурно охарактеризиране и каталитични свойства на смесени ферити, съдържащи Co, Zn, Mn, Ni, нанесени върху активен въглен ферити и оксидо–нитридни системи.

2. Основни научни приноси

2.1. Специфични за публикациите приноси

Публикация [1B]

Целта на изследването в [1B] е да се проучи възможността за синтез на нанокристални медно-кобалтови ферити с формула $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$, където x = 0.2 и 0.8, чрез механохимична обработка на съутаени прекурсори. Тестването на каталитичните свойства на получените ферити с различно съотношение Cu/Co в реакциите на окисление на CO, метанол и диметилов етер също е обект на това изследване. Получените феритни прахове са охарактеризирани чрез рентгенова дифракция (XRD) и Мьосбауерова спектроскопия. С помощта на Мьосбауерова спектроскопия при стайна температура и ниски температури е установено суперпарамагнитно поведение на синтезираните ферити, което доказва получаването на феритни кристалити с размер под 10 nm. Наблюдавана е зависимост между продължителността на механохимичната обработка и увеличаването на размера на кристалитите на феритите. Оценката на каталитичните свойства показва висока каталитична активност на смесения Cu–Co–Fe оксид към CO и CH_3OH (около 100% конверсия на CO и CH_3OH при 160 °C) и умерена активност към окислението на $(CH_3)_2O$. Получените резултати разкриват, че атомното съотношение Co/Cu е важен фактор, определящ поведението на получените катализатори при окислението на метанол и диметилов етер.

Приноси**:**

- разработен е механохимичен метод на синтез за Cu–Co ферити с кристалитен размер <10 nm;
- Мьосбауерова спектроскопия е използвана за установяване на суперпарамагнитно поведение на синтезираните ферити и доказване на получаването на феритни кристалити с размер под 10 nm;
- доказана е възможността за контролиране на кристалитния размер на Cu–Co ферити чрез продължителността на механохимичното третиране;
- установено е, че атомното съотношение Co/Cu във феритите влияе силно на каталитичните свойства при окисление на диметилов етер.

Публикация [2B]

Целта на Публикация 2B е да се синтезират добре $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ферити с x = 0.2, 0.5, 0.8 и 1.0 и да се изследва тяхното каталитично поведение в реакцията на разлагане на метанол до CO и водород. Влиянието на катионното разпределение във феритите върху фазовите трансформации в редуцираща реакционна среда и връзката му с

техните каталитични свойства беше във фокуса на изследването. Получени са Cu–Zn ферити с размер на кристалитите в диапазона от 43 nm до 60 nm чрез метод на термично разлагане на съутаен прекурсор. 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 материалите след каталитичния тест показва трансформация на първоначалната феритна фаза с образуване на Zn-заместен магнетит, железен карбид, вюстит и α-желязо в различни съотношения.

Приноси:

- доказана е редукционно-индуцирана трансформация на феритите към Zn-заместен магнетит, железен карбид, вюстит и α-желязо;
- установено е оптимално атомно съотношение Cu/Zn = 0.8/0.2 за най-висока каталитична активност при разлагане на метанол.

Публикация [3B]

Целта на изследването в публикация [3B] е да се проучи комплексният ефект на повърхностните и текстурните свойства на активния въглен като носител върху формирането на желязната фаза и нейните трансформации по време на каталитичния процес. Разлагането на метанол е използвано като каталитичен тест, тъй като през последните години метанолът придоби значителен интерес като възобновяем „резервоар“ за безопасно съхранение и транспорт на водород, синтетичен газ или метан, които могат да бъдат освобождавани при необходимост. Активен въглен, получени от различни селскостопански отпадъци като гроздови семки, костилки от праскова, кайсия и маслина, са използвани като носители на катализаторите. 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.

Приноси:

- разработени са нови носители – активни въглени от селскостопански отпадъци – на железни активни каталитични фази
- доказано е, че текстурата на тези носители има по-силен ефект от повърхностните функционални групи върху формирането на активната фаза

Публикация [4B]

Ферити с шпинелен тип структура, с номинален състав $Cu_{0.5}Mn_{0.5}FeO_4$ и различно разпределение на йоните са 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. По-конкретно, наблюдават се тенденции на увеличаване на октаедрично координираните железни йони и частично понижаване на тяхната степен на окисление (увеличаване на изомерното отместване в Мьосбауеровите спектри) с повишаването на pH на началния разтвор. Следователно, Mn^{2+} и Cu^{2+} катионите се преразпределят частично от октаедричните към тетраедричните позиции и степента на инверсия на шпинелната структура намалява при нарастване на pH на разтвора. 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).

Приноси:

- установена е възможност за контрол на катионното разпределение в $Cu_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$ чрез pH на изходния разтвор;
- определено е катионното разпределение в шпинелната структура с помощта на Мьосбауерова спектроскопия;
- доказани са редукционни трансформации с образуване на χ-Fe_5C_2 по време на реакцията на разлагане на метанол.

Публикация [5B]

В публикация [5B] е докладвано изследване отнасящо се до 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, получен от костилки на праскови. Материалите 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 материали 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. Установено е, че

наличието на мед в манганови ферити подобрява каталитичната активност при ниска температура, като тази тенденция се засилва с увеличаване съдържанието на мед.

Приноси:

- получени са Cu–Mn ферити с различна степен на инверсия върху активен въглен от костилки от праскови
- установен е ефект на съдържанието на мед в катализатора върху каталитичната активност
- показано е, че активният въглен способства за образуване магнетит и карбид на Хаг в редукционната реакционна среда

Публикация [6B]

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, са 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. Синтезираните 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.

Приноси:

- направено е директно сравнение между активностите на феритни материали от реда $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ при две различни реакции: конверсия на въглероден оксид с водна пара и разлагане на метанол;
- с помощта на Мьосбауерова спектроскопия е доказано формиране на различни фази в реакционната среда – магнетит при конверсия на въглероден оксид с водна пара и карбид на Хаг при разлагане на метанол.

Публикация [7B]

Целта на изследването е да се 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. Това може да се обясни с наслагване на различни фактори, включително рекристализация на феритната фаза при по-висока температура, добавянето на злато улеснява пълната редукция на медта, както и промени в структурните характеристики и фазовия състав по време на каталитичния тест.

Приноси:

- доказано е, че златото не подобрява, както се очаква, каталитичната активност на Cu–Mn ферити в WGSR
- установено е, че нанесеното злато улеснява рекристализацията на Cu–Mn ферити;
- показано е, че каталитичната активност се дължи по-скоро на структурата на материала, а не на присъствието на благороден метал.

Публикация [8В]

Материали с номинален състав $Cu_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ са 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 е синтезиран ферит със състав $Cu_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ чрез съутаяване. Мьосбауерова спектроскопия при стайна и при температура на течен азот е използвана за анализ на пробите. Определено е разпределението на желязото в тетраедрични и

октаедрични позиции в шпинелната решетка. Степента на кристализация на феритната фаза е оценена чрез оценка на суперпарамагнитното поведение на материалите. За структурно охарактеризиране са приложени още XRD, UV-Vis, FTIR, азотна физисорбция и температурно-програмирана редукция с водород. В пробите, приготвени по метода самовъзпламеняване, бяха открити вторични фази (Cu, Cu–Ni сплав и хематит). Каталитичната активност на материалите в реакцията на окисление на етил ацетат зависи силно от вариациите в структурните и текстурните им характеристики. Материалът, 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.

Приноси:

- доказана е зависимостта структура–текстура–активност при Cu–Ni ферити чрез контрол на съотношението гориво/метал;
- установен е оптимално съотношение гориво/метал, при което се получават минимален размер на кристалитите и максимална каталитична активност.

Публикация [9В]

Материали с катионно съотношение Cu:Ni:Fe = 0.5:0.5:2 са 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 е синтезиран 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 от CuO. Наличието на дублети с голямо 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 материалите 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 материалите е изследвана

при разлагане на моделния замърсител ализарин, разтворен във вода, при облъчване с видима и UV-C светлина.

Приноси:

- синтезиран е нов тип Cu–Ni–Fe смесени оксидно/нитридни материали;
- с помощта на Мьосбауерова спектроскопия е доказано формиране на $Fe_{4-x}Ni_xN$, където $x > 2$ и трансформирането им в χ-Fe_5C_2 и Fe–Ni сплав при разлагане на метанол.

2.2. Обобщени приноси на публикациите по критерии В.

Статиите са публикувани в утвърдени международни издания с импакт фактор (IF) и импакт ранг (SJR) в квартили от Q1 до Q4, включително Acta Metallurgica Sinica (Q1), Microporous and Mesoporous Materials (Q1) и Materials Research Bulletin (Q2). Шест от статиите са в списания на Springer Nature и Elsevier. В подбраните и представени в група от показатели „В“ публикации се съдържат комплексни експериментални работи, в които доц. Н. Велинов е водещ автор или съавтор в изследвания, свързани с целенасочено модифициране на кристална и електронна структура на Cu–M (M=Co, Zn, Mn, Ni) ферити и ферити, нанесени върху активен въглен с цел оптимизация на каталитични свойства.

Основните научни резултати в представените в група от показатели „В“ публикации включват:

- установяване на фазово–структурни зависимости за смесени шпинелни Cu–M ферити, контролирани чрез методите на механохимията и самовъзпламеняване;
- установяване на връзките състав–структура–активност в редица каталитични реакции (разлагане на метанол, окисление на етил ацетат, WGSR);
- въвеждане на модифицирани въглени, получени от агро-отпадъци като носител за отлагане на феритни катализатори;
- доказване на образуване на специфични активни фази (магнетити, карбиди, сплави, нитриди) с помощта на Мьосбауерова спектроскопия;
- въвеждане на Мьосбауеровата спектроскопия като инструмент за проследяване на структурните промени на каталитично активни феритни фази.

Представените публикации показват последователност на изследванията, включваща разработване на методи за синтез, механизми за контрол на катионното

разпределение и фазови трансформации при феритни системи, като резултатите имат както теоретична, така и приложна значимост в областта на катализа за производство на водород и опазване на околната среда.

3. Библиография

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
***ISSN**: 1006-7191*
https://doi.org/10.1007/s40195-015-0207-y
IF(2015)= 1.188; Q2
SJR(2015)= 0.502; Q1

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
ISSN: 0324-1130
http://bcc.bas.bg/BCC_Volumes/Volume_47_Number_1_2015/348_Koleva_BCC_47-1_2015.pdf
IF(2015)= 0.229; Q4
SJR(2015)= 0.153; Q4

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,
ISSN: 1387-1811
https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.06.008
IF(2015)= 3.349; Q1
SJR(2015)= 1.184; Q1

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.
ISSN: 0304-3843
https://doi.org/10.1007/s10751-016-1222-8
SJR(2016)=0.487; Q2

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
ISSN: 0324-1130.
https://bcc.bas.bg/BCC_Volumes/Volume_49_Special_A_2017/03_Petrova_BCC_49_A_2017-pp21-28.pdf
IF (2017)= 0.242; Q4

SJR(2017)= 0.156; Q4

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
ISSN: 0025-5408
https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.06.019
IF (2017)=2.873; Q2
SJR(2017)= 0.746; Q2

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
ISSN: 0304-3843
https://doi.org/10.1007/s10751-017-1447-1
SJR(2017)= 0.368; Q3

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
ISSN: 0304-3843
https://doi.org/10.1007/s10751-019-1654-z
SJR(2020)= 0.359; Q3

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
ISSN: 0304-3843
https://doi.org/10.1007/s10751-021-01742-6
SJR(2021)= 0.329; Q3