

РЕЦЕНЗИЯ

**от проф. д-р Даниела Георгиева Ковачева -
Институт по обща и неорганична химия БАН**

По конкурс за заемане на академичната длъжност доцент по професионално направление „Химически науки” шифър 4.2, специалност „Химия на твърдото тяло” 01.05.18 обявен в ДВ, бр. 68 от 02.08.2013г.

кандидат: гл.ас. д-р Николай Иванов Велинов, ИК-БАН

Д-р Николай Иванов Велинов е завършил висшето си образование в Химикотехнологичния и металургичен университет в гр. София през 2001 година с отличен успех. През същата година специализира 6 месеца в Университета в Патра (Гърция). Докторската си дисертация на тема „Синтез и изследване на материали с перовскитова и перовскитоподобна структура за катода в твърдооксидни горивни клетки” защитава успешно през 2009 г. От юни 2009 година работи в Института по катализ-БАН, като в последните три години заема длъжността главен асистент. Д-р Николай Иванов Велинов е съавтор на 35 публикации, от които 6 са включени в докторската му дисертация. В конкурса кандидатът участва с 29 публикации в списания и материали от конференции в пълен текст. От тях 12 са в списания с импакт фактор или импакт ранг и 17 публикации в списания или сборници без импакт фактор. Седем от публикациите на кандидата са излезли през 2013 година.

Преобладаващата част от научните трудове на д-р Велинов представени за участие в конкурса са в областта на синтеза и характеризирането на комплексни оксидни материали с различен тип структура, чиито приложения са свързани с опазване на околната среда. Част от материалите се използват като катода в твърдотелни горивни клетки, а друга голяма част - като катализатори в различни индустриални производства или за почистване на води и газове. Трудовете на кандидата отговарят по брой на темата на конкурса. Относно специфичното изискване за 15 публикации в списания с импакт фактор посочено в правилника на ИК-БАН за условията за заемане на академичната длъжност „доцент”, считам че то е по-скоро препоръчителни и няма задължителен характер, още повече кандидатът има работа в списание без импакт фактор, която има вече 5 цитата.

Научните изследвания на д-р Велинов могат да се разделят в три основни направления:

1. Значителен брой работи касаят синтеза и структурното характеризиране на оксиди с перовскитов или перовскитоподобен тип структура.

Перовскитовата структура е често срещана при съединения с обща формула ABX_3 . Приложението на този клас материали е много широко; за запаметяващи устройства, спинтронни устройства, детектори на магнитно и електрично поле, електрогенератори, горивни клетки, сензори за кислород и др. Редица изследвания от последните години показваха, че комплексните оксиди с перовскитов тип структура са многообещаващи катализатори за различни типове реакции, в това число за окисление на летливи органични съединения. Перовскитовите катализатори имат висока активност, структурна, химична и термична стабилност, устойчивост към каталитични отрови и ниска цена. В зависимост от спецификата на различните приложения за синтеза на перовскитови материали се прилагат различни методи.

Работите на кандидата в тази област имат принос главно към усъвършенстване на два от „меките“ методи за синтез на тези материали – а именно на зол-гелния синтез и синтеза по метода на Печини. В тази връзка са потвърдени предимствата на методите на „меката“ химия даващи възможност за прецизен контрол на стехиометрията на синтезираните комплексни оксиди и получаване на монофазни материали при сравнително ниски температури. (работи 1,9, 11)

От моя гледна точка най-интересни са работите на кандидата в които се провежда детайлно изучаване на структурните особености на перовскитови и перовскитоподобни фази. Проведено е детайлно изучаване на структурата на фазата $LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ с комбинация на методите на неутронна дифракция и Мьосбауерова спектроскопия в широк температурен интервал между 9.7 K и 923 K. Определени са кристалната симетрия и параметрите на елементарната клетка. Уточнени са атомните позиции и термичните колебания на атомите в структурата. Установена е нестехиометрия по отношение на кислородното съдържание ($10-\delta = 9.8$) при стайна температура което намалява до 9.4 при 923 K. Интерпретацията на Мьосбауеровите спектри е позволила определянето на различните кристалографски позиции и валентни състояния на железните йони в изследваната структура и е дала основание за предположение за статистическо разпределение на La и Sr йони в слоевете от тип NaCl, намиращи се между перовскитовите слоеве. Отново комбинация на методите на неутронна дифракция и Мьосбауерова спектроскопия в широк температурен интервал

между 9.7 К и 298 К е изследвана структурата на перовскитоподобната фаза LaSrFeO_4 . Структурните уточнения по метода на Ритвелд са довели до прецизно определяне на пространствената група, параметрите на елементарната клетка, атомните координати и термични параметри. Мьосбауеровият анализ е проведен в температурен интервал 9.3 – 300 К. Промяната на резонансния спектър на фазата при температури под 150 К е обяснена с частично подредено разпределение на La и Sr в от втората координационна сфера на Fe^{3+} йоните. Кислородната нестехиометрия на серия други материали с перовскитоподобна структура и състави $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ е изучена с помощта на високотемпературна неутронна дифракция и термогравиметричен анализ. Доказано е, че тези материали проявяват обратим обмен на кислород с въздуха при нагряване и охлаждане, както и наличие на линейна зависимост на промяната на степента на нестехиометрия при повишаване на температурата от степента на заместване на никелови с медни йони (работи 3, 4, 6 и 11). Считаю, че изследванията на нестехиометрията на перовскитоподобни фази при високи температури е принос с важно значение за оценка на възможностите за приложението на материалите в горивните елементи. Във връзка с приложение на перовскитните материали като катализатори в работа 5 са описани резултати от изследване на редуцируемостта и стабилността на $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ в условия на каталитични реакции. С помощта на Мьосбауерова спектроскопия и рентгенова фотоелектронна спектроскопия се доказва значително по-висока стабилност в реакция на окисление на летливи органични вещества с сравнение с реакции с редукционен характер като тази на разлагане на метанол.

2. Второ направление в което работи кандидата е изследването на структурата на различни хетерогенни катализатори включващи системите (железен оксид-цинков оксид, железен оксид-титанов диоксид, дотиран с желязо цинков оксид, злато, нанесено върху цериев диоксид, дотиран с желязо или железен оксид) (работи 14, 18, 19, 20, 25, 26, 29).

В това направление заслужава да се отбележат като принос резултатите получени при комплексните изследвания на влиянието на метода на получаване върху състава, стехиометрията и структурата на хетерогенни катализатори, както и промените които настъпват в тях след работа.

3. Най-голям брой работи на д-р Велинов касаят синтеза и характеризирането на оксиди от шпинелен тип структура с нанометричен размер на кристалитите.

Шпинелните ферити показват редица интересни електрически, магнитни и каталитични свойства и имат важни приложения в системи за съхранение на

информация, магнитни течности, микровълнови абсорбери и особено в медицинската диагностика и индустриалния и екологичен катализ. В преобладаващата част от случаите при индустриално приложение на наноразмерни прахове е необходимо последващо уплътняване на материала без значителна промяна на размерите на кристалитите с цел получаване на материал с висока плътност и определена форма. За съжаление, синтезираните по различни методи нанокристалити обикновено притежават силна тенденция към агрегиране и агломерация, което частично ограничава използването на уникалните им свойства. При този клас материали усилията на кандидата са били насочени не само към получаването им под формата на наноразмерни прахове, но и към предотвратяването на нерегулираното нарастване на частиците при последващи третираня.

Отново са приложени нетрадиционни методи за синтез на материалите включващи съутаяване с последващо термично разлагане при ниски температури, механохимичен синтез, синтероване с искрова плазма. Изследвани са бинерни и тернерни шпинелни ферити с участие на йони на други преходни метали (мед, мед и кобалт, цинк, никел и цинк, мед и цинк). Характеризирането на получените материали е извършено с помощта на рентгеновата дифракция, термичния анализ, каталитични тестове и различни спектроскопски методи, сред които особено място заема отново Мьосбауеровата спектроскопия (работи 7, 8, 10, 12, 13, 15, 17, 21, 22, 23, 24, 27, 28)

При тези изследвания е доказана възможността за получаване на високо ефективни желязосъдържащи хетерогенни катализатори чрез директно приложена механохимична активация. Представена е нова информация, която превръща механохимията в алтернатива на конвенционалните методи. Намерени са зависимости между условията на синтеза и свойствата на крайните продукти като е установена последователността на фазови трансформации и насока на реакционните маршрути в зависимост от химическата природа на използваните изходни вещества в процеса на механосинтезата. Изучена е връзката между механизма на разпределение на механоенергията и скоростта на трансформациите на изходните компоненти в зависимост от природата на преходните метали, участващи в състава на феритите. За пръв път са осъществени пълни механосинтези на важни за катализата химически системи със сложна стехиометрия. Потвърден е консолидиращия ефект на искрово-плазмената обработка и степента за запазване на дисперсната структура при плазмосинтез за редица състави. Оригинални резултати са установените промени на частична или пълна трансформация на фазовите състави на серия от катализатори в

зависимост от окислително-редукционния потенциал на газообразните участници в каталитичната реакция. Намерени са зависимости между структурните параметри от една страна и активността и селективността на катализаторите от друга, което позволява прогнозиране на каталитичното действие.

Смятам, че проведените от кандидата изследвания в тази област са изключително модерни и перспективни и че работата по тази тема е оказала важно влияние за формирането на д-р Николай Велинов като целенасочен учен като му е помогнала да овладее редица методи за характеризиране на различни свойства на материалите.

Във всички публикации личният принос на д-р Велинов е несъмнен, за което говори и фактът, че в половината от представените в конкурса публикации той е първи или втори автор. Представените публикации, макар и излезли от печат съвсем наскоро са намерили добър прием в научните среди, за което свидетелства приложения списък на 29 забелязани цитати.

Работи на д-р Велинов са били представени на 30 национални и международни научни форуми сред които личат престижните European Fuel Cell Technology & Applications - "Piero Lunghi Conference," European Congress on Catalysis – EuropaCat, International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, BPU General Conference и др. Смятам обаче, че за кандидата е било не по-маловажно и участието в националните форуми като Workshop on Nanoscience and Nanotechnology, Национални Кристалографски симпозиуми, Конференциите по катализ и трибология.

Д-р Велинов работи успешно в мултидисциплинарни колективи. За изграждането му като специалист говори и фактът, че той е бил участник в четири национални и шест международни проекта, от тях - по 5-та рамкова програма EU-Project ICA2- CT-200010030 "Natural gas fuelled solid oxide fuel cells (SOFC's) for cogeneration of electricity and chemicals"; по 6-та рамкова програма EU-Project IP FP6-502612 "Realizing Reliable, Durable, Energy Efficient and Cost Effective SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) Systems " - REAL- SOFC.

Д-р Велинов е бил консултант на три дипломни работи. Членува в Клуба на българските каталитици.

Познавам лично кандидата, още от времето, когато работеше по докторската си дисертация и съм с отлични впечатления от неговата задълбоченост, прецизност и коректност. Д-р Велинов успешно е усвоил и модифицирал модерни методи за синтез на редица важни за практиката оксидни материали. В допълнение, е усвоил в различна

степен редица методи за структурно характеризиране на материалите, като тук искам като особено важно да изтъкна усвояването на метода на Мьосбауеровата спектроскопия.

Към кандидата имам следните препоръки - за в бъдеще да се стреми публикува в по-престижни списания с оглед на по-голям отзвук на неговата научна дейност, а също така да насочи усилията си и към ръководство на дипломанти и докторанти.

Заклучение

Всичко посочено дотук, представя д-р Велинов като изграден специалист със знания и умения в областта на синтеза и характеризирането на оксидни материали и особено перспективен специалист по Мьосбауерова спектроскопия. Това ми дава основание с голяма убеденост да препоръчам гл.ас д-р Николай Иванов Велинов да бъде избран за доцент по професионално направление „Химически науки” шифър 4.2, специалност „Химия на твърдото тяло”.

София 30.11.2013г.

Подпис:

(проф. д-р Даниела Ковачева)