

РЕЦЕНЗИЯ

от доц. д-р Силвия Живова Тодорова, Институт по катализ-БАН

относно на материалите, представени от гл. ас. д-р Николай Иванов Велинов за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „доцент” в Института по катализ, БАН по професионално направление 4.2 „Химически науки”, научна специалност 01.05.18 „Химия на твърдото тяло”, обявен в „Държавен вестник” бр. 68 от 02.08. 2013 г. за нуждите на лаборатория „Нови каталитични материали и наноразмерни катализатори” на ИК по тематично направление „Получаване и структура на желязосъдържащи материали”.

1. Общо представяне на материалите на кандидата.

Гл. ас. д-р Николай Иванов Велинов е единствен кандидат по конкурса за заемане на академичната длъжност „доцент”.

За участие в конкурса д-р Велинов е представил необходимите документи: автобиография, дипломи за завършено висше образование и за Образователна и научната степен „доктор”, общ списък на публикациите, списък на публикации за участие в конкурса с копия от същите, авторска справка за приносите от научните публикации, списък на участия в национални и международни конференции и конгреси, списък със забелязаните в литературата цитати, списък с участията в международни и национални проекти. Комплектът материали, представен от д-р Велинов на хартиен и електронен носител, е в съответствие с член 11 (3) от Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в БАН и член 56 (1) от Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в Института по катализ на БАН.

Кандидатът е приложил за участие в конкурса общо 29 научни публикации. Допълнително са представени писма от от *Masha Dorogova*, редактор на *Central European Journal of Chemistry* и *Guido Langouche*, редактор на *Hyperfine Interactions*, че публикациите с номера 27 и 28 от списъка на научните трудове, представени за участие в конкурса са приети за публикуване.

2. Биографични данни на кандидата.

Д-р Велинов е завършил висшето си образование през 2001 г. в Химико-технологичен и металургичен университет, София по специалност „Технология на материалите и материалознание” с отличен успех (5.73). Дипломната му работа за образователна степен „магистър” е на тема „Синтез и охарактеризиране на перовските от течна фаза” и е защитена с отличен 6.00. През 2001 год. д-р Велинов е на 6 - месечна специализация в Университета в Патра. От 2002 до 2005 год. е редовен докторант в ХТМУ – София, , катедра „Технология на силикатите”. От 2005 год. до 2009 год. работи като химик към НИС при ХТМУ.

През 2009 год. д-р Николай Велинов защитава докторска дисертация на тема „Синтез и изследване на материали с перовскитова и перовскитоподобна структура за катода в твърдооксидни горивни клетки”. От 2009 год. д-р Велинов работи като главен асистент в Института по катализ.

От изложените данни се вижда, че кандидатът д-р Велинов формално удовлетворява условията на Закона за развитие на академичния състав в Република България за заемане на академичната длъжност „доцент” (вж. чл.27, ал. 2.1 и ал. 2.2.б).

3. Научна продукция

Д-р Велинов е съавтор общо на 35 публикации, в конкурса участва с 29. От тях 20 са в реферирани издания, от които 12 в издания с импакт - фактор. Цялата научна продукция на кандидата е в областта на научната специалност „Химия на твърдото тяло”. Общият брой на забелязаните цитати е 29. Всички цитирания са от чуждестранни автори, което е в подкрепа на значимостта и актуалността на научните разработки на кандидата. Д-р Велинов е участник в работните колективи на 6 международни и 4 национални проекта. Два от международните договори са по 5^{та} и 6^{та} Рамкови Програми на ЕС и са със значително финансиране. Националните проекти, в които е участвал и участва д-р Велинов, също са със сериозно за България финансиране. Това показва, че д-р Велинов се отнася много отговорно към поставените задачи, което го прави желан участник в работните колективи.

Основните приноси на кандидата в изследванията са в подбора, прилагането и модифициране на различни методи на синтез на материали, както и характеризирането на материали с методи като термогравиметрия, диференциално-термичен анализ и диференциална сканираща калориметрия, рентгенофазов и структурен анализ, трансмисионна Мьосбауерова спектроскопия и Мьосбауерова спектроскопия с

детекция на конверсионни електрони (CEMS). Основната част от изследванията е съсредоточена в получаването и охарактеризирането на желязосъдържащи смесени оксидни системи. Публикациите на гл. ас. д-р Николай Велинов са насочени в три основни направления:

- Синтез и характеризирание на материали с перовскитова и перовскитоподобна структура.
- Синтез и характеризирание на материали с шпинелна структура.
- Изследване на структурата на различни хетерогенни катализатори.

А. Публикации, свързани със синтез и характеризирание на материали с перовскитова и перовскитоподобна структура [публикации 3, 4, 5, 6, 9, 11].

Като общ принос в направление „Синтез и характеризирание на материали с перовскитова и перовскитоподобна структура” това е, че са установени или потвърдени предимства на течно-фазовите методи за синтез на перовскитови или перовскитоподобни структури пред твърдофазните такива, поради това, че дават възможност за прецизен контрол на стехеометрията на синтезираните смесени оксиди и получаване на материали с точно дефиниран и сложен състав; уплътняване на материали при температури с няколкостотин градуса по-ниски от тази при конвенционалните керамични методи; синтезиране на оксидни материали с висока степен на хомогенизация. Изследването на кислородната нестехиометрия на перовскитоподобни фази при високи температури е принос с важно практическо значение за оценка на възможностите за приложението на материалите в горивните елементи. Така например в работи 3 и 4 са представени детайлни структурни изследвания на синтезираната по нитрат-цитратния метод фаза $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$, която е с потенциално приложение като катоден материал в SOFC (твърдооксидни горивни клетки). Проведеното изследване на получения материал с помощта на неутронна дифракция и Мьосбауерова спектроскопия в температурния интервала между 9,7 К и 923 К дава пълна информация за промяна на кислородното съдържание с изменение на температурата и произволното разпределение на La и Sr йони в слоевете от тип NaCl, намиращи се между перовскитовите слоеве. Методът на високотемпературна неутронна дифракция е използван също и за изучаване на кислородната нестехиометрия на материали със състави $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$, получени по метода на Печини. Доказано е, че тези материали проявяват обратим обмен на кислород с въздуха при нагриване 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.

Както е добре известно, перовскитните материали намират приложение и в редица каталитични реакции, особено в случаите, когато се изисква висока термична устойчивост. Част от приносите на кандидата са в областта на изучаване потенциалната възможност за използване на перовскитите в редица каталитични реакции.

Изследвани са потенциалните възможности на фазата $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$, синтезирана посредством нитрат-цитратният метод, за използването и като катализатор в окислителни и редуционни реакции. С помощта на Мьосбауерова спектроскопия и рентгенова фотоелектронна спектроскопия е доказана значително по-висока стабилност на тази фаза в реакция на окисление на летливи органични вещества в сравнение с реакции с редуционен характер, като тази на разлагане на метанол.

La-Fe-O катализатори, синтезирани по метода на Печини с различни Fe/La съотношения са тествани в реакцията на разлагане на метанол. Установено е, чрез рентгенова дифракция и Мьосбауерова спектроскопия, че при съотношение Fe/La = 1 и Fe/La = 1.5, се получава монофазна перовскитова структура LaFeO_3 . В състава с високо съдържание на желязо (Fe/La = 4) освен перовскитова фаза са идентифицирани и две полиморфни фази от железен оксид $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Наличието на перовскитова фаза благоприятства каталитичната активност в реакцията на разлагане на метанол и селективността към CO.

Б. Работи, свързани със синтез и характеризирание на материали с шпинелна структура [публикации 7, 8, 9, 10, 12, 13, 15, 17, 21, 22, 23, 24, 27, 28].

Тук са съсредоточени основната част от публикациите на д-р Велинов, като по-голяма част от изследванията са насочени към получаването на наноразмерни феритни материали посредством различни методи, един от които е директно приложение на механохимична активация на сътуаен прекурсор, считан доскоро за екзотичен метод. Показано е, че механохимичната обработка може да се превърне в алтернатива на конвенционалните методи.

Наноразмерните шпинелни ферити откриват нови перспективи в биологията, електрониката, транспорта и информационните технологии. Те са добре известни катализатори за дехидрогениране на въглеродороди, разлагане на алкохоли, селективно окисление на CO-, хидро-десулфуриране, конверсия на CO с водна пара.

В публикации **7, 8, 10, 12** са описани синтеза и резултатите от характеризирането на образци от меден ферит, получени по механохимичен и термичен метод. Установено е, че фазовият състав на получените по термичен метод образци зависи от температурата на наляване с тенденция към образуване на тетрагонална фаза за сметка на кубичната при високи температури. При механохимично синтезираните образци се получава кубична феритна фаза с размери на кристалитите 7 nm дори и само след едночасова обработка. При увеличаване на продължителността на механохимична обработка размерът на кристалитите се увеличава до 10 nm и микронапреженията намаляват. Предимствата и елегантността на механохимичният метод за синтез на нанокристален цинков ферит - $ZnFe_2O_4$ са показани в публикация **21**.

В публикации **15, 22, 27** са описани изследванията на смесени мед-кобалтови ферити $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$, получени механохимично и термохимично. Показано е, че механохимичното третиране на хидроксикарбонати [публикация **27**] води до получаването на по-fino дисперсни феритни материали. Установено е, че се понижава температурата на образуване на феритна фаза с повишаване на съдържанието на кобалт в образците. Също така, със заместването на медните йони с кобалтови се наблюдава стабилизиране на кубичната феритна фаза, слабо нарастване на параметрите на елементарната клетка и намаляване на средния размер на кристалитите.

Методът на синтероване с искрова плазма е приложен успешно за получаване на нанокристални никел-цинкови ферити чрез директна обработка на Ni-Zn-Fe хидроксид-карбонатен прекурсор [публикации **13, 17**]. Установено е, че структурните и магнитни свойства на образците проявяват силна зависимост от химичния им състав. При използване на никел-цинковите ферити в реакцията на разлагане на метанол са установени фазови промени. Установено е наличие на редица желязо-съдържащи фази като α - и γ - (Fe, Ni) сплави, Fe_3C , вюстит и магнетит. Склонност към образуване на карбид е установена при образците, синтезирани чрез SPS-“Spark Plasma Sintering” метод, докато желязо-никелова сплав са регистрирана при образците, получени при термично третиране при същата температура.

Основните приноси от този раздел изследвания могат да се формулират като:

- Доказана е или потвърдена възможност за директно приложение на механохимична активация, както и термохимична обработка на сътуаен прекурсор за получаване на високо - ефективни желязосъдържащи хетерогенни катализатори.

Представена е нова информация, която превръща механохимията от екзотичен метод в алтернатива на конвенционалните методи.

- Установена е последователността на фазови трансформации и насоката на реакционните маршрути в зависимост от химическата природа на използваните изходни вещества в процеса на механосинтезата, намерени са зависимости между прилагания метод или условията на синтеза и свойствата на крайните продукти.
- За пръв път механохимично са синтезирани важни за катализа химически системи със сложна стехиометрия.
- Потвърден е консолидиращ ефект на искрово-плазмената обработка и степента за запазване на дисперсната структура при плазмосинтез за редица състави.

В. Публикации, свързани с изследване на структурата на различни хетерогенни катализатори [14, 16, 18, 19, 20, 25, 29]

Основните резултатите от изследванията са съсредоточени върху определяне състава, стехиометрията и структурата на хетерогенни катализатори (в някои случаи те са съпоставени преди и след каталитичен тест) в зависимост от спецификата на метода на получаване.

Механохимично са синтезирани катализатори от системата $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ и са изследвани във важни от екологична гледна точка реакции – фотокаталитично разлагане на моделен замърсител на отпадни води Acid Black 194 [публикация **19**] и фотокаталитично разлагане на етилен [публикация **20**]. Наноразмерният ZnFe_2O_4 полупроводников катализатор показва средни стойности на каталитична активност при видима светлина по отношение на Acid Black 194 [публикация **19**].

Синтезирани са или механохимично са активирани смесени $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ оксиди. Физикохимичните изследвания и каталитичните резултати в реакцията на разлагане на метанол, показват благоприятен ефект на течната среда от изопропанол при механохимичната обработка [публикация **16**]. Установено е, че механоактивирането на илменитен (FeTiO_3) концентрат води до намаляване на размера на кристалитите и увеличаване на дефектността на кристалната структура активирани [публикация **25**].

В публикации **14** и **29** е изследвано влиянието на метода на синтез върху редукционните, структурните и каталитични свойства на златни катализатори нанесени върху CeO_2 дотиран с FeO_x . Желязо - модифицираните CeO_2 са синтезирани чрез методите на съутаяване (CP), механохимично смесване (MM) и импрегниране (IM).

Установено е, че при използване на CP - метода се получават Fe-модифицирана CeO₂ фаза, докато при MA - метода се наблюдава допълнителна хематитна фаза. Наличието на отделни желязосъдържащи фази има промотеращ ефект в реакцията на селективно окисление на CO в богати на водород смеси (PROX) на механохимично получените катализатори.

Посредством Мьосбауерова спектроскопия е показано, че методът на импрегниране води до по-висока степен на взаимодействие между желязния оксид и цериевия оксид, резултат от което е образуване на твърд разтвор, докато при носителите, синтезирани посредством механохимия, модифицирането с Fe може да се осъществи само повърхностно, при което се отчита незначително количество на твърд разтвор. Установено е, че високата каталитична активност на златните катализатори, нанесени върху MM - носители в реакцията на конверсия на CO с водна пара (WGS) вероятно се дължи на съвместното каталитичното действие на Fe-модифицирания CeO₂ и фаза от магнезит с висока степен на нестехеометричност. За разлика от WGS, при селективно окисление на CO (PROX) не се наблюдават съществени вариации на CO конверсията, както и на селективността в зависимост от метода на синтез и степента на дотиране с желязо. От Мьосбауеровия анализ на образците след реакция на PROX е доказано запазване на желязо-съдържащите фази и състоянието на желязните йони в тях.

Публикациите **2** и **26** са обзорни. В публикация **2** е направен кратък обзор на основните принципи на получаване на наноматериали, прилагайки принципите на интеркалационната химия, а публикация **26** е обзор, посветен на изследване на нови каталитични материали за опазване на околната среда, проведени в последните години в научна група „Структура на катализатори и сорбенти”, ИК - БАН.

Личните ми впечатления от Николай Велинов са от работата ни през последните години в Институт по катализ. Впечатляващи са неговата трудолюбивост, целеустременост, организираност и възможност да се ориентира в едни от най-важните проблеми в подбора на материали за индустриално важни каталитични процеси. Смятам, че високата квалификация и задълбочените познания на кандидата му позволяват да формулира самостоятелно научни задачи и да ръководи тяхното изпълнение. Бих искала специално да отбележа коректното отношение на Николай Велинов с колегите и готовността му винаги да съдейства при решаване на поставените от тях проблеми.

Заклучение

Научните изследвания на **гл. ас. д-р Николай Велинов** изцяло отговарят на тематиката на обявения конкурс за присъждане на научната длъжност „доцент”. Публикационната дейност и цитатите върху публикуваните резултати доказват, че **гл. ас. д-р Николай Велинов** напълно покрива всички изисквания в Правилника на ИК, БАН за присъждане на академични длъжности и научни степени. Поради това, убедено препоръчам на членовете на уважаемото Научно жури и на почитаемия Научния съвет на ИК, БАН да присъдят на д-р **гл. ас. д-р Николай Велинов** академичната длъжност “доцент” в професионално направление 4.2 „Химически науки” и научна специалност „Химия на твърдото тяло”.

София, 05.12.2013 г.

Подпис:

/доц. д-р Силвия Годорова/