

АВТОРСКА СПРАВКА

за приносния характер на трудовете на гл. ас. д-р Николай Велинов, представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „доцент”, в професионално направление 4.2 „Химически науки” и научна специалност 01.05.18 „Химия на твърдото тяло” за нуждите на лаборатория „Нови каталитични материали и наноразмерни катализатори” по тематично направление „Получаване и структура на желязосъдържащи материали”, обявен в ДВ бр. 68 от 02.08.2013 г.

Общият брой публикации на кандидата е 35 (24 в реферирани издания), от които 13 са публикувани в издания с импакт фактор (ранг). Общият брой на забелязаните цитати е 29. Кандидатът участва в конкурса с 29 бр. публикации. От тях 20 бр. са публикувани в реферирани издания, от които с импакт фактор или импакт ранг са 12 бр. Част от изследванията са направени във връзка с изпълнението б международни и 4 национални проекта, в които кандидатът е участник в колектива. За периода от 2009 г. до момента, резултати от изследванията, включени за участие в конкурса, са представени като 19 доклади на национални и 11 доклади на международни научни форуми. Основните приноси на кандидата в изследванията са в подбора, прилагането и модифициране на различни методи на синтез на материалите, както и характеризирането на материалите с методите на термогравиметрия, диференциалнотермичен анализ и диференциална сканираща калориметрия, рентгенофазов и структурен анализ, трансмисионна Мьосбауерова спектроскопия и Мьосбауерова спектроскопия с детекция на конверсионни електрони (CEMS). В настоящата справка научните трудове, представени за участие в конкурса са групирани в няколко основни направления и са представени съгласно номерацията им в приложения списък.

I. СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА МАТЕРИАЛИ С ПЕРОВСКИТОВА И ПЕРОВСКИТОПОДОБНА СТРУКТУРА.

Смесените оксиди с перовскитова и перовскитоподобна структура проявяват редица свойства, като смесена електронно-йонна проводимост, стабилност при високи температури и др., които определят тяхното приложение като електродни материали за

твърдооксидни горивни елементи (SOFC), катализатори, кислородни сензори, мембрани и др.

Перовскитоподобните Ruddlesden-Popper (R-P) фази се описват с общата формула $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, където А е алкален, алкалоземен или лантаноиден елемент, В – октаедрично координиран катион. Структурата е изградена от слоеве с перовскитова структура, разделени от слоеве със структура тип NaCl. Стойността n определя дебелината на перовскитовия слой и отговаря на броя на BO_6 октаедрите по оста c . Така перовскитовата ABO_3 структура отговаря на R-P фаза с $n = \infty$, докато A_2BO_4 (R-P, $n = 1$) е известна още и като структура тип K_2NiF_4 .

За синтеза на материалите с перовскитова и перовскитоподобна структура, се прилагат методите на течнофазен или твърдофазен синтез. Най-често използваният течнофазен метод за синтез на перовскитоподобни материали с R-P структура е **нитрат-цитратният метод**. При този метод, като изходни материали се използват нитрати (или оксиди разтворени в азотна киселина) на елементите, изграждащи съответните съединения. Към нитратния разтвор се добавя лимонена киселина, която образува комплекси с металните йони. След хомогенизиране на разтвора, той се концентрира и изсушава (200°C) за получаване на прекурсор, съдържащ хомогенно разпределени метални йони. Чисти оксидни фази се получават след пиролиза на прекурсорния прах при подходящи условия. Именно този метод е приложен успешно за синтез на материалите описани в [публикации 3, 4, 5, 6, 11].

Друг метод, прилаган през последните години за синтез на перовскитови и перовскитоподобни материали, разновидност на зол-гелните методи, е **методът на Печини** или т.нар. метод на „полимеризиращ комплекс”. Методът се базира на използването на органична киселина като 2-хидрокси-1,2,3-пропантрикарбоксилна киселина (лимонена, $C_3H_4(OH)(COOH)_3$) или етилендиаминотетраоцетна киселина (ЕДТА), която образува координационни връзки с металните йони в разтвора. При добавяне на полихидрокси-алкохол, най-често 1,2-етандиол (етиленгликол), и при повишена температура, протича реакция на полиестерификация, в резултат на която се получава хомогенен зол, в който металните йони са равномерно разпределени в органичната матрица. При последващо нагриване на зола за премахване на излишните разтворители се образува твърда смола като междинен продукт. Поради високия

вискозитет на смолата и здравето координиране на металните йони в комплекс, те се оказват “замразени” в твърдата полимерна мрежа и остават хомогенно разпределени. Твърдата смола се обработва при повишена температура за отстраняване на органичното вещество. Методът на Печини е избран и използван за синтез на материалите в [публикация 9].

От гледна точка на възможното приложение на Ruddlesden-Popper (R-P) фазата $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ като катоден материал в SOFC е необходима информация за симетрията на елементарната клетка, атомното подреждане и образуването на кислородни ваканции в анионната подрешетка в зависимост от температурата. Детайлно структурно изучаване на $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ беше проведено с помощта на неутронна дифракция и Мьосбауерова спектроскопия в интервала между 9.7 К и 923 К. Методът на неутронната дифракция беше избран поради високата чувствителност към кислородното разпределение, както и високата чувствителност спрямо слаби деформации на кристалната решетка. Структурата бе определена като тетрагонална (S.G. $I4/mmm$). Установено бе, че синтезираният материал при стайна температура е нестехиометричен с кислородно съдържание $10-\delta = 9.8$, което намалява до 9.4 при 923 К. Мьосбауеровите спектри са съставени от три секстета поради наличието на различни кристалографски позиции и валентни състояния на железните йони. От анализа на резултатите от Мьосбауеровата спектроскопия може да се направи и предположение за произволното разпределение на La и Sr йони в слоевете от тип NaCl, намиращи се между перовскитовите слоеве [публикации 3 и 4].

Структурата на перовскитоподобната Ruddlesden-Popper фаза LaSrFeO_4 беше изследвана с помощта на неутронна дифракция и Мьосбауерова спектроскопия в температурния интервал от 9.3 К до 298 К. Проведеният Ритвелд анализ на дифракционния спектър снет при стайна температура потвърди K_2NiF_4 – тип структура, $I4/mmm$ тетрагонална пространствена група с параметри на елементарната клетка $a = b = 3.8694 \text{ \AA}$ и $c = 12.7322 \text{ \AA}$. Мьосбауеровият анализ беше проведен в температурния интервал 9.3 – 300 К. Промяната на резонансния спектър при температури под 150 К беше обяснен с частично подредено разпределение на La и Sr в от втората координационна сфера на Fe^{3+} йоните [публикация 6].

Кислородната нестехиометрия на материали със състави $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ беше 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 [публикация 11].

В [публикация 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. *(В [публикация 5] приносът по интерпретацията на XPS спектрите е изцяло на гл.ас. д-р Христо Колев от ИК-БАН.)*

Методът на Печини беше използван за получаване на La-Fe-O катализатори при различни Fe/La съотношения. Наличие на единствена фаза с перовскитова структура LaFeO_3 беше установено чрез Рентгенова дифракция и Мьосбауерова спектроскопия за състави с $\text{Fe/La} = 1$, както и $\text{Fe/La} = 1.5$. В състава с високо съдържание на желязо ($\text{Fe/La} = 4$), освен перовскитова фаза, са идентифицирани и две полиморфни фази от железен оксид $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Беше установено, че наличието на единствена перовскитова фаза благоприятства каталитичната активност в реакцията на разлагане на метанол и селективността към CO [9].

В [публикация 1] са показани резултати от получаване на перовскитови електроди за тръбни твърдооксидни елементи по стандартна керамична технология (шликерно леене) и плазмено отлагане. Резултатите от проведените каталитични тестове показаха потенциално приложение на получените електроди в еднокамерни горивни елементи.

Като общ принос в това направление за синтез на материали с перовскитова и перовскитоподобна структура са установените или потвърдени предимства на течено-фазовите методи за синтез пред твърдофазните такива: възможност за прецизен контрол на стехиометрията на синтезираните смесени оксиди; получаване на

чистофазни материали с точно дефиниран и сложен състав, уплътняване на материали при температури с няколкостотин градуса по-ниски от тази при конвенционалните карамични методи, синтезиране на оксидни материали с висока степен на хомогенизация. 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.

II. СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА МАТЕРИАЛИ С ШПИНЕЛНА СТРУКТУРА.

В научната литература се наблюдава значителен интерес към изследванията на наноразмерни ферити с шпинелна структура. Този интерес се дължи основно на потенциала за тяхното приложение като магнитни, електродни или каталитични материали. Съществуващите възможности за приложения на наноразмерните ферити са довели до разработване на множество различни методи за техния синтез. Измежду всички тях, **механохимичният синтез** е много интересен и перспективен метод, даващ възможност за синтез на твърди тела с подобрени и/или нови физични и химични свойства. В [публикации 7, 8, 15, 21, 22] е подробно описан приложеният метод за синтез на наноразмерни ферити, основаващ се на процес на химично утаяване на смесени хидрокарбонати и последващата им механохимична обработка при стайна температура.

Наноразмерни шпинелни ферити бяха получени и по метода на съутаяване с последваща термична обработка (**термичен синтез**). За прекурсори отново са използвани хидрокарбонати, получени след утаяване на съответното количество метални нитрати с натриев карбонат. След промиване и сушене хидрокарбонатите са налявани в продължение на 4 часа при различни температури (публикации 8, 10, 12, 13, 17, 22, 23, 24, 27, 28).

Синтезираните по различни методи нанокристали обикновено притежават силна тенденция към агломерация, което частично ограничава използването на уникалните им свойства. В преобладаващата част от случаите за индустриално приложение на наноструктурирани прахове е необходима последваща стабилизация, т.е. укрепване, уплътняване, заздравяване на материала без значителна промяна на

наноразмерността с цел получаване на материал с висока плътност и определена форма. Следователно, предотвратяването на нерегулираното нарастване на частиците е решаващо за успешното приложение на наноразмерните материали. В сравнение с известните методи за синтероване, **методът на искрова плазма** (“Spark Plasma Sintering” (SPS) има предимството на кратки времена за синтероване и ниски температури на обработка при минимален разход на енергия. Този метод е подходящ за стабилизиране на ултрафини прахови частици без да се загуби тяхната дисперсност. Друго преимущество на посоченият метод е получаването на материали с контролируема порьозност. Наноразмерни никел-цинкови ферити с различна стехиометрия бяха синтезирани чрез директна SPS обработка на съответните хидроксокарбонати [публикации 13, 17].

В [публикации 7, 8, 10, 12] са описани подробности от синтеза и резултатите от характеризирането на образци от меден ферит, получени по механохимичен и термичен метод. Беше установено, 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. Анализът на механохимично синтезираните образци доказва получаване на кубична феритна фаза с размери на кристалитите 7 nm дори и само след едночасова обработка. При увеличаване на продължителността на механохимична обработка се установи увеличаване на размера на кристалитите (10 nm) и намаляване на микронапреженията. Каталитичното поведение на получените образци зависи не само от първоначалния фазов състав, но и от фазовите трансформации осъществени под влиянието на реакционната среда. В случая на окислителна среда, която съществува по време на окисление на толуен, каталитичната активност на образците намалява с увеличаване на температурата на получаване на образеца, което отговаря и на по-голяма относителна част на тетрагоналната фаза. При редукираща атмосфера, каквато се създава при каталитичното разлагане на метанол се наблюдава фазови преобразувания с образуването на медни (Cu) и железни (магнетит, карбид) фази.

В [публикации 15, 22, 27] са описани изследванията на смесени мед-кобалтови ферити $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$. От проведените анализи с термогравиметрия-диференциално-тетмична калориметрия (ТГ-ДСК), Рентгенова дифракция и Мьосбауерова спектроскопия се установи понижаване на 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. Не се наблюдава склонност за промяна на степента на инверсност на ферита с промяна на степента на заместване на мед с кобалт. Бяха снети Мьосбауерови спектри с детекция на конверсионни електрони (CEMS) с цел да се изяснят структурните разлики между обема и повърхностния слой на синтезираните ферити. Резултатите от анализа показаха по-високи относителни тегла на секстетния компонент на октаедрично координираните Fe^{3+} в CEMS спектъра в сравнение с трансмисионния спектър на същия образец. Това може да се обясни с по-голяма експозиция на повърхността на октаедрите в шпинелите поради структурните им характеристики. Каталитичните тестове в реакцията на разлагане на метанол на синтезираните мед-кобалтови ферити показаха активност при температури над 450 К като основният регистриран въглерод-съдържащ продукт е CO. Като цяло, температурните профили на конверсията на метанола на образците съдържащи повече кобалт са изместени към по-високи температури сравнени с $\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, което може да се свърже с тяхната по-ниска активност. Освен това, беше установена добре изразена тенденция на намаляване на каталитичната активност с увеличаване на температурата на получаване на образците. Анализите на образците след каталитичния тест показаха значителни промени на фазовия състав под въздействието на реакционната среда. Беше установено наличие на фазите карбид на Хаг ($\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$), Fe-Co сплав и Co-заместен магнетит в различни съотношения. Тенденция за образуване на карбидна фаза се наблюдава в образците с по-високо съдържание на мед, а на магнетитова фаза – в образците с по-голямо заместване с кобалт.

Методът синтероване с искрова плазма беше приложен успешно за получаване на нанокристални никел-цинкови ферити чрез директна обработка на Ni-Zn-Fe хидроксид-карбонатен прекурсор [публикации 13, 17]. Структурните и магнитни свойства на образците проявяват силна зависимост от химичния им състав. ZnFe_2O_4 при стайна температура е парамагнитно вещество, спектрално изражение на това е регистрирането на дублетен спектър поради отсъствие на Зееманово разцепване. ZnFe_2O_4 е нормален шпинел, в който двувалентният Zn^{2+} йон заема центрите само на кислородните тетраедри, а тривалентният железен йон е заселен само в кислородните

октаедри. Другият изследван монокомпонентен ферит е NiFe_2O_4 , който е класически пример за напълно инверсен шпинел. Железните йони заемат както центрoвете на кислородни октаедри, така и тетраедрични позиции в съотношение 1:1, а двувалентният никелов йон заселва само октаедрични позиции. Така добре изкристализираният (масивен) NiFe_2O_4 е феримагнитен материал при стайна температура и неговият Мьосбауеров спектър е суперпозиция от два секстетни компонента, съответстващи на наличието на железни йони в октаедрични и тетраедрични места. В случаите на смесени $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ферити, където $0 < x < 1$, тетраедричните позиции са заети от Zn^{2+} и Fe^{3+} катиони. Експерименталните Мьосбауерови спектри при $x = 0.2$ и 0.5 са характерни за феримагнитни материали – секстетен вид на спектрите и наличие на няколко магнитни решетки. Тяхната обработка е направена като експерименталната линия на спектъра е апроксимирана като суперпозиция от линиите на тетраедрично координирани железни атоми и октаедрични такива. Поради статистическото разпределение на Zn^{2+} и Fe^{3+} катионите в тетраедричните позиции, намиращите се в окта-позиция Fe^{3+} йони имат свръхобменно взаимодействие през кислороден мост с: 6 Fe йона най-близки съседи в тетра-позиция, с 5Fe и един Zn; 4Fe - 2Zn; 3Fe - 3 Zn; 2Fe - 4Zn. Вероятността за такова разпределение при съответно количество на Zn в състава, определен железен йон да има n най-близки Zn съседи бе определена с изчисляване, използващо съответна биномиална функция. Резултатите от изчислението бяха използвани за избора на модел при обработка на Мьосбауеровите спектри. Относително по-тесните линии и по-високите стойности на вътрешното магнитно поле на компонентите в спектрите на образци, получени след плазмена обработка допълнително потвърждават по-добре изградена структура след плазменото синтероване. Относителното тегло на железни йони с различен брой и химична природа съседи и особено съотношението на йони, разпределени в октаедрични и тетраедрични позиции и за двата образци показва, че те са частично инверсни. Последното доказва принципната възможност за регулиране на феримагнитния ефект чрез подбор на състава на шпинелните ферити. Каталитичният тест на материалите в реакцията на разлагане на метанол показва, че от всички изследвани образци с най-висока каталитична активност и с най-висока селективност до образуване на CO се характеризират еднокомпонентните ферити синтезирани по SPS метода. Мьосбауеровата спектроскопия беше използвана и за детектиране на фазовите промени, които претърпяват никел-цинковите ферити в реакцията на разлагане на

метанол. Установено беше наличие на редица желязо-съдържащи фази като α - и γ - (Fe, Ni) сплави, Fe_3C , вюстит и магнетит. Склонност към образуване на карбид беше установена при образците синтезирани чрез SPS метод, докато желязо-никелова сплав беше регистрирана при образците получени при термично третиране при същата температура.

В [публикации 21, 23, 24, 28] са описани проведените изследвания на шпинелни ферити със състави $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, където $x=1; 0.2; 0.5; 0.8$. Условието на получаване на нанокристален ZnFe_2O_4 чрез механохимичен синтез са обект на изследване в публикация [21]. Установено беше получаване на ZnFe_2O_4 със среден размер на кристалитите 10 nm и размер на елементарната клетка 8.38 Å след два часа механохимична обработка на съгутаен хидроксид-карбонатен прекурсор.

Влиянието на температурата на термично третиране на Zn-Fe хидроксид-карбонатен прекурсор върху получаването, структурните характеристики и каталитичните свойства на ZnFe_2O_4 е изследвано и описано в [публикация 23]. Беше установено формиране на кубична шпинелна кристална структура (S.G. Fd3m, 227) с $a=8.43$ Å и среден размер на кристалитите 6 nm след наляване на прекурсора при 573 K. Беше установено, че каталитичната активност на феритите намалява с увеличаване на температурата на синтеза, респективно с увеличаване на кристалния размер. След каталитичния тест бяха определени образувалите се под въздействие на редукиращата реакционна среда фази. Установени бяха фазите на карбид на Хаг и Zn-заместен магнетит в образците синтезирани до 773 K, както и допълнително – α -Fe и вюстит в образца синтезиран при 973 K.

Обект на изследване бяха и смесени мед-цинкови ферити [публикации 24, 28]. Данни за кристалната и магнитната структура, както и за катионното разпределение бяха получени с помощта на Рентгенова дифракция и Мьосбауерова спектроскопия при стайна температура и при температура на течен азот. Влиянието на състава върху катионното разпределение (степената на иверсност на шпинела) и каталитичните свойства са подробно дискутирани в [публикация 28]. Установи се, че с повишаване на съдържанието на цинк каталитичната активност значително намалява, като най-висока е активността на образец със състав $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$. След каталитичния тест с Мьосбауерова спектроскопия беше установено наличие на фазите карбид на Хаг и

(Cu,Zn)-заместен магнетит в различно съотношение, като количеството на магнетита нараства с повишаване съдържанието на мед в състава на образеца. Може да се допусне, че именно редуцирането под действието на реакционната атмосфера на феритната фаза до магнетитова и метални медни частици са отговорни за високата каталитична активност на образците с високо съдържание на мед.

Приносният характер на този раздел от изследванията е доказаната или потвърдена възможност директно приложената механохимична активация, както и термохимична обработка на сътуаен прекурсор за получаване на високо ефективни желязосъдържащи хетерогенни катализатори. Нещо повече – представена е нова информация, която превръща механохимията от екзотичен метод в алтернатива на конвенционалните методи. Установена е последователността на фазови трансформации и насока 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. Разкрити са някои закономерности на механохимичната активация при получаването на състави с ново структурно, дисперсно и енергийно състояние - етапност, кинетика на синтез. За пръв път са осъществени пълни механосинтези на важни за катализата химически системи със сложна стехиометрия. Тези данни дават нова информация за връзката между механизма на разпределение на механоенергията и скоростта на механотрансформациите в зависимост от природата на преходните метали, участващ в състава на феритите. Потвърден е консолидиращия ефект на искрово-плазмената обработка и степента за запазване на дисперсната структура при плазмосинтез за редица състави.

Оригинални резултати в този раздел са и установените промени на частична или пълна трансформация на фазовите състави на серия от катализатори в зависимост от окси-редукционния потенциал на газовите ингредиенты на каталитичната реакция. Тази резултати могат да се свържат със стационарния състав на катализатори за различен тип каталитична реакции, при които осъществяването на каталитичните цикли води до различна степен обезкислородяване. Намерени са зависимости между спектралните параметри или структурата от една страна и активността и селективността на катализаторите от друга, което позволява прогнозиране на каталитичното действие.

III. ИЗСЛЕДВАНЕ НА СТРУКТУРАТА НА РАЗЛИЧНИ ХЕТЕРОГЕННИ КАТАЛИЗАТОРИ

Изследвани бяха каталитичните свойства на катализатори от системата $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ синтезирани по механохимичен метод [публикации 19, 20]. Структурните свойства на праховете бяха характеризирани с XRD, FTIR, SEM EDS и Мьосбауерова спектроскопия. Наноразмерният ZnFe_2O_4 полупроводников катализатор показва средни стойности на каталитична активност при видима светлина по отношение на Acid Black 194, използван като моделен замърсител на отпадни води [публикация 19].

Fe-дотиран ZnO (1% wt. Fe) получен по механохимичен метод беше анализиран по отношение на структурни, каталитични и фотокаталитични свойства [публикация 20]. Каталитичните свойства на синтезирания Fe-дотиран ZnO бяха изследвани в реакция на разлагане на изопропанол като моделна реакция. Установено беше, че чист ZnO е високоселективен към получаване на ацетон, докато върху Fe-дотиран ZnO се осъществява дехидратиране и дехидрогениране на изопропанола. Фотокаталитичните тестове във видимата област показаха, че Fe-дотиран ZnO може да бъде ефективен фотокатализатор за почистване на въздуха от органични замърсители.

Механохимично синтезирани $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ бяха структурно характеризирани и каталитично тествани в реакцията на разлагане на метанол [публикация 16]. Физикохимичните и каталитични резултати показаха благоприятен ефект на течната среда от изопропанол при механохимичната обработка.

Изследван беше ефектът на процеса на смилане върху свойствата на концентрат от природен илменит, както и върху свойствата на механохимично синтезиран илменит. Беше установено, че механоактивирането на илменитния концентрат води до намаляване на размера на кристалитите. Също така, резултатите Мьосбауерова спектроскопия показват и увеличаване на дефектността на кристалната структура, следствие на механичното активиране [публикация 25].

Ефектът на химичния състав върху активността на Ag-модифициран $\text{Cu-Cr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатор по отношение на пълното окисление на CO, метанол и диметилетер беше изследван и описан в [публикация 18]. Беше установено, че химическия състав влияе силно върху каталитичните свойства, като влиянието се различава по отношение на различните процеси. Наличието на наноразмерни сребърни частици подобрява

активността на катализаторите. Добавянето на малки количества сребро (0.5 wt.%) към Cu-Cr/ γ -Al₂O₃ може да се приеме, че е благоприятно за окислението на CO и метанол поради наличие на по-малки сребърни частици на повърхността на катализатора. По-висока концентрация на сребро води до растеж на частиците и оттам понижаване на каталитичната активност.

Обект на изследване в [публикация 14] е ефекта на метода на синтез върху редукционните свойства на златни катализатори нанесени върху CeO₂ дотиран с FeO_x. Носителите са синтезирани по два метода: образци, получени чрез съутаяване, обозначавани CP и механична смес от оксиди, подлагана на механоактивация, обозначавани с MA. Беше установено, че при използване на CP метода се получават Fe-модифицирана CeO₂ фаза, докато при MA метода се наблюдава допълнителна хематитна фаза. Редукционното поведение на златните катализатори, както и на носителите беше дискутирано на база на водородната консумация и кинетичните параметри на индивидуалните редукционни процеси. Последните бяха установени на база на проведения Мьосбауеров анализ. Беше установено, че наличието на отделни желязосъдържащи фази е възможно да участват в редукционно-окислителния процес при относително ниски температури и това би довело до подобряване на каталитичното поведение на механохимично получените катализатори.

В [публикация 29] е описано изследване на ефекта на метода на синтез на златни катализатори нанесени върху CeO₂ дотиран с Fe върху структурните и каталитични свойства. Две серии от Fe-дотиран (5, 10 и 20 т.% Fe₂O₃) CeO₂ са синтезирани чрез методите на механохимично смесване (MM) и импрегниране (IM). Мьосбауеровите резултати показаха, 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 MM метода модифицирането с Fe може да се осъществи само повърхностно, при което се отчита незначително количество на твърд разтвор. Беше установено, че каталитичната активност на златните катализатори нанесени върху MM носители в реакцията на конверсия на CO с водна пара (WGS), вероятно поради съвместното каталитичното действие на Fe-модифицирания CeO₂ и желязооксидната фаза. От Мьосбауеровата спектроскопия беше установено редукция на хематита до нестехиометричен магнетит в реакционните условия. 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 се доказва запазване на желязо-съдържащите фази и състоянието на желязните йони в тях.

Беше направен кратък обзор на основните принципи на получаване на наноматериали, прилагайки принципите на интеркалационната химия [публикация 2]. Обекти на обзора са синтезът на наноразмерни вещества от категорията „неорганично-неорганично”. Това беше осъществено следвайки йерархичните нива по размерност в реда нула-, едно-, дву- и три- размерни вещества. Дадени са някои примери за приложение на интеркалираните нанокomпозити с подобрени фотокаталитични свойства.

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. Обект на изследване са самостоятелни и смесени оксидни материали на метали от преходния ред в нанесен и масивен вид. Акцент в изследването са определяне характеристиките на състав и получаване на катализаторите по методите на утаяване, импрегниране, термично, механохимично и плазмено третиране. Изследването включва комплексно характеризирание на химичен и фазов състав, електронна, магнитна и кристална структура и връзката им с каталитичните свойства и стабилност на материалите.

Основна тежест в този раздел имат резултатите от изследванията за 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. С помощта на физични методи е регистрирано сложното поведение на хетерогенни катализатори от масивен или нанесен вид в зависимост от степента на взаимодействие на неговите компоненти и начина на въвеждането им.