

## **Справка за приносния характер на публикациите извън справката за оригинални научни приноси на ас. д-р Петър Цветков**

Общият брой публикации на кандидата е **45**, от които **38** са публикувани в списания, включени в базата данни на Scopus. Общият брой на забелязаните цитати (без автоцитиранията на всички автори) е **240**. Кандидатът участва в конкурса с **23** публикации по съответната тематика, като 19 от тях са в списания, включени в базата данни на Scopus. Забелязаните цитати върху публикациите, участващи в конкурса са **153**. Индексът на Хирш на кандидата е 8 въз основа на всички публикации. Общият брой точки за заемане на академичната длъжност **Доцент**, съгласно минималните национални и допълнителни изисквания (на БАН и ИОНХ) за участие в конкурса са 500 т. Кандидатът се явява за участие в конкурса с общо **564** точки. Приносният характер на публикации 1, 2, 3, 4 и 5 от списъка на научните публикации, представени за участие в конкурса е описан в Справка за оригиналните научни приноси /Хабилитационна справка/.

В настоящата Авторска справка научните трудове са групирани в няколко основни направления и са представени съгласно номерацията им в приложения списък на научните публикации, представени за участие в конкурса:

### **Рентгенографски изследвания на катализаторни системи за хидриране на мазнини и други каталитични реакции**

1. Базиран на слоести двойни хидроксида с хидроталкитов тип структура като прекурсор

В работа [6] са изследвани термичните превръщания на Mg/Al хидроталкитна фаза с различно съотношение на катионите в нея при нагряване до 750 °C. Установено е, че в този температурен интервал хидроталкита губи 44% от масата си и 67% от обема си. Рентгенографските изследвания показват трансформация на прекурсора чрез постепенно отделяне на вода и хидроксилни групи до около 400 °C през периклазоподобна структура в диапазона 400 – 700 °C и формиране на оксиди с

шпинелна структура при по-висока температура. Анализът на уширението на дифракционните линии показва, че средният размер на кристалитите на смесените оксиди получени при декомпозицията зависи от изходното отношение Mg/Al. Установено е, че интензитета на нискъгловата част в рентгенограмите отразява степента на дефектност на получените смесени Mg-Al оксиди. Установена е по-ниска степен на синтероване на смесените оксиди в сравнение с чист MgO получен при разлагане на Mg(OH)<sub>2</sub> при същите условия. Това поведение е резултат от покриването на частиците с периклазоподобна фаза с частици от смесен оксид с шпинелна структура. По този начин повърхностната фаза възпрепятства синтероването на частиците с периклазоподобна структура. В работа [12] е проследен ефектът на съдържанието на кобалт в смесени Co-Al слоеви двойни хидроксида (LDH) като прекурсори за каталитично окисление на CO. Характеризирани са прекурсори с отношение на  $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 0.5, 1.5$  и  $3.0$ . За сравнение е използван чист ненанесен  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Качественият рентгенофазов анализ показва, че по метода на съутаяване могат да бъдат получени смесени двойни хидроксида с отношение  $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+}$  най-малко до  $2.0$ , като излишъка от  $\text{Al}^{3+}$  остава под формата на хидроксид. Пресметнатите параметри на елементарна клетка за съставите със заложено отношение  $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 0.5$  и  $1.5$  са с много близки стойности до тези на хидроталкит с формула  $\text{Mg}_6\text{Al}_3\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , докато при заложено отношение  $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 3.0$  параметрите са по-близки до състав  $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Установено беше, че с нарастване на отношението  $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+}$  нарастват също параметрите  $a$  и  $c$  на елементарната клетка. Това от една страна е свързано с по-големият йонен радиус на  $\text{Co}^{2+}$  ( $0.74 \text{ \AA}$ ) спрямо този на  $\text{Al}^{3+}$  ( $0.50 \text{ \AA}$ ) в октаедричната позиция на хидроталкитовата структура, а от друга с намаляване на плътността на позитивния заряд на бруситоподобния слой в резултат на заместването на тривалентен от двувалентен катион. Пресметнатите размери на кристалити показват, че с увеличаване на съдържанието на кобалт размераът на кристалитите в равнината  $a$ - $b$  също нараства. Рентгеновите изследвания показаха, че всички прекурсори губят слоестата си структура по време на реакция на окисление на CO, като се образува лошо кристален смесен  $\text{Co}(\text{Co},\text{Al})_2\text{O}_4$  оксид с шпинелен тип структура. От функционална гледна точка, смесените хидроксида с най-високо съдържание на кобалт показват най-добри каталитични резултати спрямо референта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , което се изразява в запазване на тяхната активност след по-голям брой цикли на охлаждане и загряване без индикации за нарастване на размера на кристалитите. В работа [8] е изследвана стабилността на

слоести двойни хидроксиди (LDH) с формула  $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2A^{-} \cdot nH_2O$ , където  $M^{2+} = Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$ ;  $M^{3+} = Al^{3+}$ ;  $A^{-} = Cl^{-}, CO_3^{2-}$ , спрямо хлоридни водни разтвори на Ca, Mg, Ni и Zn при различна температура, концентрация и време на третиране. С прахова рентгенова дифракция е потвърден реда на селективност при йонен обмен спрямо двувалентните катиони  $Ca^{2+} < Mg^{2+} < Ni^{2+} < Zn^{2+}$ , което определя и стабилността на съответните съединения. Установено е, че йонният обмен се осъществява чрез разтваряне и прекристализация на изходния образец. В работа [14] са изследвани катализатори за хидрогениране на CO и/или CO<sub>2</sub> до метан получени от Ni-Al смесени двойни хидроксиди с хидроталкитов тип структура и различно отношение на Ni/Al. Катализаторите бяха характеризирани в различни етапи от получаването им, а така също и след каталитичната реакция. Анализите показаха формиране на Ni-Al смесени двойни хидроксиди с хидроталкитов тип структура и различна степен на кристалност в зависимост от отношението Ni/Al. Монофазен е единствено образецът с отношение Ni/Al = 3.0, като при останалите хидроксиди се наблюдава излишък на алуминий и формиране на допълнителна фаза. Установено беше също, че след редукция с водород в катализаторите се формират наноразмерни частици от метален никел.

## 2. Базирани на диатомит или силикагел като носители

В работа [11] се разглеждат промените които настъпват след работа при Mg-Ni/диатомит катализатори модифицирани със сребро (Ag). Рентгенофазовият анализ на нередуцираните катализатори показва, че те съдържат  $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$  и  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  като слабо кристализирани фази. Тези съединения се получават в резултат от взаимодействието на носителя с използваните за импрегнация никелови и магнезиеви соли. Върху редуцираните прекурсори се наблюдават тесни остри линии на метално сребро и по-широки пикове на метален никел. От определения размер на кристалитите за двете метални фази беше установено, че дисперсността на активната никелова фаза в модифицираните образци нараства едновременно с нарастване на съдържанието на сребро. На база резултатите от рентгеновите изследвания може да се обобщи, че добавката от Ag води до частична аморфизация на структурата при редуцираните и нередуцирани прекурсори, като най-съществено е влиянието върху размера на кристалитите от метален Ni, в резултат на което се образуват по-малки частици и се подобрява дисперсността върху носителя.

В работа [13] е изследвано влиянието на лабораторно получен носител от силикагел върху дисперсността и формирането на метален никел върху редуциран Ni/SiO<sub>2</sub> катализатор. Резултатите от фазовия анализ показват, че докато изходният носител от силикагел е рентгеново аморфен, получената нанесената фаза е от слабокристален филосиликат Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> с антигоритов тип структура. След редукция с H<sub>2</sub> при температура 530 °C филосиликата преминава изцяло в метален Ni с размер на кристалитите от 4.9 до 6.8 nm в зависимост от условията на получаване на носителя. За сравнение изчисления размер на Ni-кристалити за рефента от ненанесен основен никелов карбонат е 32.0 nm. От рентгеновите изследвания може да се заключи, че получаването на Ni/SiO<sub>2</sub> катализатор минава през образуване на междинна фаза от Ni-филосиликат, като условията на получаване на носителя от силикагел оказват влияние върху размера на кристалитите на металния Ni след редукция с водород.

В работа [15] е изследвано влиянието на Mg като дотиращ елемент върху съутаяни Ni/SiO<sub>2</sub> прекурсори за каталитично хидриране на слънчогледово малко. Прекурсорите са получени със състав SiO<sub>2</sub>/Ni = 1.0 и Mg/Ni = 0.1 по метода на съутаяване. Рентгенофазовият анализ на недотирания образец показва присъствие само на една фаза от никелов силикат хидроксид, Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> Пекораит, аналог на Хризолита. Заради близкия йонен радиус на Ni<sup>2+</sup> (r = 0.069 nm) и Mg<sup>2+</sup> (r = 0.072 nm) е възможна пълна изоморфна смесимост в реда (Mg,Ni)<sub>3-x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>. На праховата дифрактограма за определени рефлексии беше наблюдавана силно изразена дясна асиметрия на профила на линиите. Това се получава често при слоести материали и се дължи на турбостратен безпорядък в структурата, който в случая е по-слабо изразен при дотираните с Mg прекурсори.

### 3. Изследвания на Mo и W съдържащи катализатори

Молибден съдържащите катализатори са широко използвани при производството на амоняк и метанол за пречистване на газове от въглероден оксид чрез конверсия на CO и H<sub>2</sub>O до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>, докато волфрам базираните катализатори промотирани с Ni се използват за хидродесулфуризация на тежки фракции от суров нефт.

В работа [9] се проследяват промените, които настъпват при работа на многокомпонентен (K)(Ni)Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор след нагряване (оксидно състояние) и след каталитичен тест в присъствие на сяра. С прахова рентгенова дифракция са проследени промените във фазовия състав и размера на кристалитите на катализатора и

носителя от гама алумина. В работа [10] са изследвани Мо-катализатори за конверсия на CO с водна пара (water gas shift reaction) нанесени върху  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  носители получени по зол-гел метод. С XRD са характеризирани носителите и утаените върху тях катализатори по отношение на фазов състав и размер на кристалити. В работа [7]  $(\text{K}_2\text{O})(\text{NiO})\text{WO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализатор е използван за изследване на каталитичните свойства за конверсия на CO с водна пара реакция в присъствие на сяра. Рентгенографските анализи не показват присъствие на фаза от  $\text{WO}_3$ , независимо от високото съдържание на волфрам. Всички изследвани образци са рентгеново аморфни.

## Структурно характеризиране на перовскити

В статията [17] са представени синтез, определяне на кристалната структура и калкулирани структурни параметри за серията  $\text{GdCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.33, 0.5, 0.67, 1$ ). Ролята на кобалта в структурата на голям брой перовскити е подробно изучена, заради техните интересни електрични, магнитни и каталитични свойства. Тези свойства са резултат от два фактора: промяна на спина на  $\text{Co}^{3+}$  в зависимост от температурата (общо три състояния) и промяна на степента на окисление ( $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{4+}$ ) съпроводена с образуване на кислородни ваканции. Съединенията са получени по метода на изгаряне през разтвор, като са използвани нитрати на съответните метали и урея за гориво. Серията получени перовскити кристализират в пространствена група  $Pnma$ ,  $Z = 4$ . От уточнената кристална структура и пресметнати параметри на елементарната клетка и разстояния и ъгли беше установено, че с нарастване съдържанието на  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{VO}_6$  октаедрите стават по-правилни. Едновременно с това се увеличават ъглите на наклон между тях, както и степента на деформация на полиедъра. Пресметнатата сума от валентностите на връзките и глобален индекс на нестабилност  $GII$  показват наличие на напрежение в структурата на кобалт съдържащите съединения.

В работа [18] е представен е синтез, структурно изследване и морфология на комплексни перовскити с обща формула  $\text{PrCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.33, 0.5, 0.67$  и  $1$ ). Получените перовскити са получени по метода на комбустия през разтвор с използване на два вида гориво: урея и глицин. Получените съединения с глицин като гориво са с по-голяма чистота. Всички съединения от серията кристализират в пространствена група  $Pnma$ ,  $Z = 4$ . Кристалната структура за всеки състав беше уточнена по метода на Ритвелд, като са пресметнати редица кристалохимични параметри. От тях може да се направи извода, че при перовскитите с по-високо съдържание на  $\text{Co}^{3+}$  ( $\text{PrCoO}_3$  и  $\text{PrCo}_{0.67}\text{Cr}_{0.33}\text{O}_3$ ) освен наблюдаваната дисторзия на структурата в резултат на наклон на октаедрите допълнителна деформация се получава и дължините на връзките. Това води до по-голям стрес на структурата при тези два състава и по-голям глобален индекс на нестабилност  $GII$ . При перовскитите с по-високо съдържание на  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\text{PrCo}_{0.33}\text{Cr}_{0.57}\text{O}_3$  и  $\text{PrCrO}_3$ ) деформация на структурата се наблюдава главно в резултат от наклон на октаедрите. От кристалохимична гледна точка  $\text{PrCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  е с най-стабилна структура.

В работа [20] е представено е влиянието на частично заместване на  $Y^{3+}$  от  $Ca^{2+}$  в структурата на  $YCo_{0.5}Fe_{0.5}O_3$  върху кристалохимичните и електрокаталитични свойства. Съединенията с химичен състав  $YCo_{0.5}Fe_{0.5}O_3$  и  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$  бяха получени по метода на изгаряне от разтвор с използване на лимонена киселина за гориво. Получените фази бяха характеризирани с прахова рентгенова дифракция (XRD) и циклична волтаметрия. Кристалната структура и на двете съединения беше уточнена по метода на Ритвелд. Праховите дифрактограми показват, че двете съединения кристализират в орторомбична пространствена група  $Pnma$ . С цел да се получи по-ясна представа за влиянието на заместването на  $Y^{3+}$  от  $Ca^{2+}$  йони върху структурните характеристики, параметрите на елементарната клетка и разстоянията и ъглите в структурата бяха използвани за изчисляване на няколко кристалохимични параметъра като деформация на клетката, орторомбично изкривяване, деформация на дължината на връзки и ъгли, наклон на октаедрите, сума от валентните връзки и глобален индекс на нестабилност. Беше установено, че пресметнатите индекси на деформация и ъгли на наклон между октаедрите са по-малки за  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$  в сравнение с  $YCo_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ , което е показател за по-стабилна структура.

В статия [21] са представени резултатите от синтеза, определянето на кристалната структура и изчисляването на кристалохимичните параметри на перовскити от реда  $YCo_{1-x}Fe_xO_3$  ( $x = 0, 0.33, 0.5, 0.67$  и  $1$ ). Съединенията от тази серия са синтезирани чрез комбустивен метод на изгаряне през разтвора, като са използвани два различни вида горива: карбамид и лимонена киселина. Установено е, че желязосъдържащите перовскити, получени от лимонена киселина като гориво, са с по-добро качество и кристалност. Всички съединения кристализират в пространствена група  $Pnma$  и  $Z = 4$ . Съгласно структурата и изчислените кристалохимични параметри, координационният номер на  $Y^{3+}$  в тези перовскити е 8. Връзката между параметрите на елементарната клетка е O-тип, което предполага, че основната причина за изкривяването на идеалната перовскитова структура е наклона на октаедрите. Деформацията на октаедрите, както и ъглите на накланяне, нарастват с увеличаването на съдържанието на  $Fe^{3+}$ , но изчислените индекси на глобалната нестабилност ( $GII$ ) показват, че стабилността на структурата се увеличава с увеличаване на съдържанието на  $Fe^{3+}$ .

В статия [19] за получаване на В-катионно заместени перовскитови  $LaCu_{0.5}Mn_{0.5}O_3$  и  $LaCu_{0.45}Pd_{0.05}Mn_{0.5}O_3$  беше използван метода на синтез чрез изгаряне от разтвор с използване на урея като гориво. Влиянието на заместването на  $Cu$  с  $Pd$  върху физико-

химичните свойства беше изследвано с помощта на прахова рентгенова дифракция (XRD), нискотемпературна адсорбция на азот (BET) и сканираща електронна микроскопия (SEM). Резултатите за влиянието на паладия при заместването на Cu показват, че включването на Pd в кристалната структура води до получаване на материал с по-висока термична стабилност и с подобрени каталитични свойства в сравнение с  $\text{LaCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ .

В публикация [16] е описан тестов анализ на  $^{57}\text{Fe}$  трансмисионите Mössbauer спектри получен от микроскопични минерални проби в система, при която пропорционалният брояч е заменен от твърдотелен силициев детектор (SDD). В областта на 14,4 keV детекторът има около 70% ефективност и е в състояние да събира спектроскопска информация с висока резолюция по енергия и висока скорост на броене. Задоволителни резултати се получават от фазов анализ на смеси от оливин и илменит в съотношение 97:3, 99:1 тегл.%, при което в последния случай в илменита се открива 2,4 g  $\text{Fe}^{3+}$  под формата на хематит. Нови минерали от перовскитов тип ( $\text{Pb}_{1.33}\text{Ba}_{0.67}\text{Fe}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Pb}_{1.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Fe}_2\text{O}_5$  и  $\text{Pb}_{1.33}\text{Ba}_{0.33}\text{Sr}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_5$ ), синтезирани по метода на изгаряне от разтвор също бяха изследвани с рентгенова дифракция и Mössbauer спектроскопия. Предимството на системата със SDD детектор в сравнение с конвенционалния Mössbauer спектрометър, снабден с пропорционален брояч като детектор, е демонстрирано върху пробите от перовскит.



## Рентгенографско характеризиране на въглеродни материали

В статия [22] са изследвани синтетични нанопорести въглени получени чрез полимеризация на смеси, съдържащи каменовъглен катран и фурфурал в различни пропорции, последвано от карбонизиране на получения твърд продукт и активиране с пара на карбонизата. Химичният състав на първоначалната смес влияе значително на физикохимичните свойства (повърхност, структура на порите, електросъпротивление и количество кислород-съдържащи групи на повърхността) на получените материали. С рентгенова дифракция са определени степента на графитизация и размера на кристалитите на получените въглеродни материали.

В работа [23] е изследвана въглеродна пяна с анизотропна текстура и висока механична якост получена при използване на прекурсори, получени след термоокислителна обработка на търговски катран от въглищна смола с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ . Изследванията на връзката между свойствата на прекурсора и структурата на получената пяна показват, че съставът и точката на омекване на прекурсора на смолата значително влияят на процеса на разпенване, структурата и механичната якост на пяната. За определяне на структурната трансформация на синтезирани въглеродни пени при термична обработка до 1000 и 2000 °C се използва рентгенова дифракция. Рефлекс 002, който е характерен за междуслойното разстояние, за пробите нагрявани до 2000 °C е много по-тесен и асиметричен в сравнение с пробите нагрявани до 1000 °C. Това е показател за повишена степен на графитизация и значително по-висока подредена структура.