

АВТОРСКА СПРАВКА ЗА ПРИНОСНИЯ ХАРАКТЕР НА ТРУДОВЕТЕ

на гл. ас. д-р Веселина Точева Рангелова

**Катедра Приложна неорганична химия,
Факултет по химия и фармация, СУ "Св. Климент Охридски",
за участие в конкурс за "Доцент"
по професионално направление 4.2. Химически науки (Химия на
твърдото тяло), обявен в ДВ, бр. 65 от 28.07.2023г.**

Авторската справка е изградена върху 14 научни публикации, от които 12 са в реферирани и индексирани списания и са забелязани 48 цитата. Към момента на подаване на документите има общо 174 цитата по Scopus и h-индекс 5. Част от получените резултати са включени в дипломни работи, представени на международни и национални конференции или са част от научни проекти. Изследванията са проведени съвместно с колеги от Факултета по химия и фармация, Българската академия на науките и партньори от чужбина.

Към момента на приемането на публикациите в съответните списания, те попадат в следните квартали:

- квартал Q1 са 3 бр. – № 4, 12, 13.
- квартал Q2 са 4 бр. – № 5, 6, 8, 14.
- квартал Q3 са 5 бр. – № 1, 2, 3, 7, 9.

Две от статиите са в неиндексирани списания.

Научните изследвания проведени с мое участие са основно в областта на аморфните и нанокристални сплави и водородното съхранение. Каталитичното разлагане на амониев перхлорат е също обект на серия от няколко научни разработки. Следвайки класическия подход в материалознанието изследванията включват синтез на нови материали с определени функционални свойства, тяхното морфологично, микроструктурно и термично характеризиране, както и определяне на съответните техни свойства водещи до практически приложения.

С цел улесняване на оценката на научните приноси в представените публикации по конкурса те са разделени в 2 групи: първата и основна група се отнася до аморфни и кристални материали с потенциал за съхранение на водород в твърда фаза; втората включва публикации по каталитично разлагане на амониев перхлорат.

1. Първата група обхваща 10 публикации [3, 6-10, 11-14, 4], посветени на получаването и комплексното характеризиране на метални сплави с приложение в съхранението на водород. Използвани са оригинални за времето на изследванията методи и техники за синтез на сплавите – свръхбърза закалка от стопилка (10^5 - 10^6 К/сек), механично сплавяване и реактивно механично сплавяване; подходящи и надеждни методи за структурно и микроструктурно характеризиране (ТЕМ, СЕМ, рентгенова и електронна дифракция), както и за изследване на водород-сорбционните свойства на получените материали. Сорбцията на водород е изследвана както при насищане от газова фаза, така и в електрохимични условия.

Статия 3 включва резултатите от изследване на влиянието на добавка от Al в ниски концентрации, върху водородния капацитет и устойчивост при

циклично електрохимично хидриране на $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ сплави. Установихме, че при електрохимично хидриране/дехидриране в триелектродна електрохимична клетка малките разлики в състава не водят до забележими промени в параметрите на кристалната решетка на LaNi_5 , но електрохимичните характеристики като разряден капацитет и устойчивост при циклиране се оказват много чувствителни. При сплавите с по-ниска концентрация на Al измерихме по-висок капацитет, което е в съответствие с влиянието на Al при по-високи концентрации на Al ($x > 0.1$). Сплавта с по-висок капацитет намалява своя капацитет от 275 mAh g^{-1} до 170 mAh g^{-1} след 50 цикъла на хидриране/дехидриране. Измерени бяха също и коефициенти на дифузия на водорода: $1.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ и $0.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ за двете изследвани сплави.

Резултатите от изследването ни на серия от сплави на основата на LaNi_5 при хидриране/дехидриране, както от газова фаза, така и електрохимично са описани в **статия 6**. Измерени са най-високи капацитети на абсорбция на водород за съставите $\text{LaNi}_{4.3}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ (1.4 тегл. % H_2) и $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ (>1.3%). Установена е значителна разлика в кинетика на хидриране на всички изследвани сплави преди и след активиране (активация 5 цикъла при 65°C , 40 atm. H_2). Активираните сплави достигат максималните си капацитети за по-малко от минута, докато чистата сплав LaNi_5 има нужда от няколко минути за пълно хидриране. Разрядният капацитетът на $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ намалява само с 10% за 60 цикъла на зареждане/разреждане при плътност на тока от 100 mA/g . Установихме и добро съответствие между кинетиката на сорбция на водород на сплавите, изследвани електрохимично и от газова фаза.

В статия 7, сме представили резултатите от изследването на образци от прахообразна сплав MmNi_5 , със среден размер на частиците $120 \text{ }\mu\text{m}$. При

предварителна термична обработка при 50°C и водородна атмосфера от 40 atm установихме съществено подобряване на кинетиката на водородна сорбция в сравнение с необработената (изходна) сплав. Установихме също, че водородно-индуцираната декрепитация на прахообразната проба от $MmNi_5$, води до повишаване на дифузионната подвижност на водорода, предимно заради съкращаване на дифузионните разстояния.

Статия 8 описва резултатите от електрохимично охарактеризиране на серия от сплави от типа AB_5 , различаващи се по състав и размер на частиците и кристалитите, като материали за отрицателни електроди в Ni-MH батерии. Изучено е влиянието на състава на сплавта и условията на топковото смилане (намаляване размера на частиците и преодоляване на началната активация при електрохимично циклично зареждане/разреждане) върху разрядния капацитет и устойчивост при електрохимично заряд/разрядно циклиране. Морфологията и микроструктурата на сплавите след различните механични обработки са охарактеризирани чрез рентгенова дифракция и електронна микроскопия и са отнесени към сорбционните свойства на сплавите. По отношение на електрохимичните характеристики установихме най-добър ефект при сплавите смилани в продължение на 5 часа под водородна атмосфера.

Статия 9 е посветена на изследване на аморфни $Mg_{50}Ni_{50}$ сплави, синтезирани по механохимичен път. Чрез подбор на условията на механохимичната обработка сме постигнали различна аморфна структура (т.е. с разлика в близкия порядък) при двете синтезирани сплави и сме изследвали ефекта върху свойствата за съхранение на водород, както електрохимично, така и от водородна газова фаза. Установихме, че разликата в аморфната структура на сплавите влияе върху капацитета и кинетиката на

сорбция на водород, като сплавта, която е мляна малко по-дълго време, показва около 20% по-висок разряден капацитет.

Статия 13 обхваща резултатите ни по синтеза, микроструктурното характеризиране и водород-сорбционните свойства на механохимично синтезирани $Mg_{87}Ni_3Al_3M_7$ ($M = Ti, Mn, Mm$; $Mm = Ce, La$ -богат мишметал) нанокристални сплави. Изследвали сме влиянието на условията на смилане и вида на легиращите добавки (Ti, Mn, Mm) върху количеството на образуваните хидриди и върху температурата и енталпията на водордна десорбция. Установихме, че количеството образуван хидрид по време на смилане е почти еднакво при трите сплави (~ 35 мас.%), като за сплавта, съдържаща Ti то е малко по-високо. Тази сплав показва и най-ниската температура на десорбция на водород (~ 210 °C), докато сплавта с Mn - най-висока (~ 240 °C). Определили сме енталпиите на десорбция на водород в трите сплави, като най-висока е стойността при легиране с Mm (Ce, La), 70-72 kJ/mol. И при трите състава установихме по-високи равновесни налягания на абсорбция на водород в сравнение с чист нанокристален магнезий. Изследванията при изотермични условия показаха, че кинетиката на абсорбция на водород е значително по-бърза при легиране с Ti , отколкото в сплавите с Mn и Mm .

Статия 14 включва резултатите, получени при хидриране на бързо охладени аморфни сплави $Ni_{81.5}B_{18.5}$ и $Fe-B-Si$. Установено е, че аморфната $Ni-B$ сплав абсорбира по-големи количества водород в сравнение с металното стъкло на основата на $Fe-B-Si$, като първоначалната кинетика на абсорбция и десорбция на водород за двете сплави е сравнима. Десорбцията на водород бе наблюдавана калориметрично като ендотермичен пик в интервала 350 - 450 K, преди пика на кристализацията. Установихме, че енталпията на десорбция

на водород ($\Delta H_{des}=22 \text{ kJ/mol H}_2$) за Ni-B е по-малка в сравнение с тази на Fe-B-Si сплавта, което е в известно противоречие с резултатите за дифузия на водород в кристални αFe , сплави на базата на Fe, както в Ni и никелови сплави. Причината за тази разлика най-вероятно се дължи на аморфната природа на средата, в която дифундират водородните атоми. Установихме, че температурата и енталпията на десорбция на водород за сплавта Ni_{81.5}B_{18.5} на зависят от количеството абсорбиран водород.

Обект на изследванията ни в **статии 10, 11 и 12** са образци от материали за съхранение на водород, които спадат към нов клас синтетични сорбенти, метало-органични мрежести материали или MOFs (Metal Organic Frameworks). В **статия 10** са представени резултатите върху група материали M-MOF (M = Zn(II), Ni(II) и Co(II)), които сме получили по два различни метода на синтез (при стайна температура и солвотермично) с участието на терефталова киселина като лиганд. Морфологията и микроструктурата на продуктите са охарактеризирани чрез рентгенова дифракция и сканираща електронна микроскопия, а термичното поведение и стабилност са изследвани чрез термогравиметрия. За два от синтезираните материали - Ni-MOF и Zn-MOF са измерени адсорбцията на водород при 77 °C и 1-10 бара и адсорбцията на въглероден диоксид при стайна температура и 1-5 бара.

Статия 11 описва резултатите от изследванията ни върху група MOFs материали, които сме синтезирали хидротермично от соли на Cu, Co и Ce и 4,4'-(перфлуоропропан-2,2-диил)дифталова киселина като лиганд. Получените кристални образци са охарактеризирани морфологично, микроструктурно (SEM, XRD), термично (DTA/TG) и е изследвана способността им да сорбират водород. Най-висока термична стабилност

установихме при цериевия комплекс. За всички изследвани образци, установихме сравнително висок капацитет за адсорбция на водород от около 0.20 - 0.40 тегловни % при стайна температура и налягане от 8 атм. водород.

Статия 12 включва изследванията на термичните и водород-сорбционни свойства на синтезирани от нас съединения на Cu-4,4'-(перфлуоропропан-2,2-диил)дифталова киселина. Установихме, че използването на Cu(OH)₂, води до формирането на продукт с по-висока скорост и стабилност. Измерихме сравнително високи водород абсорбционни капацитети от около 0.35 - 0.45 мас. % при стайна температура и налягане 10 - 11 атм и за двата комплекса.

Общото в изследванията ни върху водород-сорбционните свойства на различни материали с аморфна, нанокристална и кристална структура е търсенето на зависимост между структурата и микроструктурата на сплавите и техния капацитет и кинетика на хидриране/дехидриране. В резултат са получени важни фундаментални и приложни приноси в областта на твърдофазното водородно съхранение, отразени в немалко изследвания на други автори.

Статия 4 е посветена на изследвания на серия от метални стъкла, които са получени чрез бързо охлаждане от стопилката. Определили сме термичните им характеристики (T_g , T_x , T_l) чрез методите DSC/DTA и сме приложили няколко от най-разпространените критерии за стъклообразуваща способност (GFA), изследвайки зависимостта на стъклообразуващата способност от състава. Установихме е, че увеличаването на съдържанието на Zr понижава T_x и ΔT_x , както и че съществуват състави с много малка разлика в температурите на топене, но със значително различаващи се интервали на

преохладена стопилка, ΔT_x . Анализът на резултатите води до заключението, че разликата в стъклообразуващата способност на изследваните сплави се дължи главно на трудности в процеса на кристализация, а не на различната стабилност на стопилките.

2. Втората група от 3 публикации (№ 1, 2 и 5) включва изследвания върху катализатори за реакцията на разлагане на амониев перхлорат (AP), мощен окислител и като такъв играещ централна роля в процеса на горене на твърди горива. Известно е, че скоростта на горене на тези горива зависи от активиращата енергия, отделената топлина и температурата на разлагането на AP. Използваните досега катализатори са предимно преходни метали, техни оксиди, хидроксиди и композити. Търсенето, обаче, на нови по-добри катализатори на реакцията на разлагане на AP продължава и разработването на технологии на базата на нови катализатори за термично разлагане на AP е от постоянен интерес.

Наноматериали на базата на CuO са едни от обещаващите катализатори на термичното разлагане на амониев перхлорат. В **публикация 1** сме представили получаването, чрез амонячно-индуцирано изпарение, на нови мезопорести структури, изградени от агрегирани наночастици CuO/Cu(OH)₂. Проведените изследвания с помощта на термогравиметрия и диференциална сканираща калориметрия, показаха, че така полученият нов материал проявява отлична каталитична активност върху разлагането на амониевия перхлорат, доближаваща се до най-добрите резултати за медни катализатори. Установихме, че добавянето на 3 wt. % CuO/Cu(OH)₂ понижава температурата на разлагане на AP с 96 °C, намалява активиращата енергия от $86 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ до $65.2 \pm 0.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ и също увеличава общото количество освободена топлина с 38.6 %.

В **статия 2** съобщаваме за синтеза и свойствата на друг нов обещаващ материал, представляващ композит от графитов CN и хуминови наночастици с размери под 200 nm. Изследванията на каталитичния ефект чрез диференциален термичен анализ и термогравиметрия доказаха, че в сравнение с чистия CN, композитният материал, катализира по-ефективно термичното разлагане на амониев перхлорат, като понижава с 80.0 °C високотемпературния етап на разлагането на AP и увеличава количеството отделена топлина до 1320 J g⁻¹. Предложен е и възможен механизъм за каталитичното разлагане на амониевия перхлорат.

В друго наше изследване сме синтезирали успешно субмикронни частици β -Ni(OH)₂ с формата на пясъчна роза (**статия 5**). При изучаването на влиянието на така получения материал върху термичното разлагане на AP (TG, DSC) установихме, че в системата AP/ β -Ni(OH)₂ in-situ се образуват активни NiO центрове, което ускорява термичното разлагане на AP. Добавянето на 5 тегловни % от β -Ni(OH)₂ към AP понижава температурата му на разлагане с 68.5°C и увеличава топлината на разлагане почти два пъти, в сравнение с тази на чистия AP.

Обобщавайки получените от нас резултати върху катализатори за разлагане на амониев перхлорат може да се заключи, че това е една перспективна тематика, която си заслужава да бъде продължена в посока синтез и комплексно характеризиране на каталитично действащи вещества с подходяща морфология и микроструктура.

Публикации:

1. Sand-rose shaped β -Ni(OH)₂ microspheres: A high efficient additive in the thermal decomposition of ammonium perchlorate. **Rangelova, V., Spassova, M., Tzvetkov, G., Spassov, T., Tzvetkov, G.** Приета за печат в Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 2023., Scopus Q3.

2. Facile preparation of lumens-loaded graphitic carbon nitride with improved catalytic activity on the thermal decomposition of ammonium perchlorate. Tzvetkov, G., Spassov, T., **Rangelova, V.**, Comptes Rendus de L'Academie Bulgare des Sciences, (2023), 76 (6), pp. 890-896. **Scopus Q3.**
3. Effect of low Al content on the electrode performance of LaNi_{5-x}Al_x hydrogen storage alloys. Todorova, S., Abrashev, B., **Rangelova, V.**, Vassileva, E., Spassov, T. Journal of Chemical Technology and Metallurgy (2023), 58 (1), pp. 200-207. **Scopus Q3. Cited 1 time.**
4. Glass forming ability of Zr-based Zr–Cu–Ni–Al–(Ag) alloys. Lyubenova, L., **Rangelova, V.**, Spassova, M., Spassov, T. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (2023), 148 (10), pp. 3975-3980. **Scopus Q1.**
5. Mesoporous cauliflower-like CuO/Cu(OH)₂ hierarchical structures as an excellent catalyst for ammonium perchlorate thermal decomposition. Tzvetkov, G., Spassov, T., Tsvetkov, M., **Rangelova, V.** Materials Letters (2021), 291, art. no. 129534, . **Cited 4 times. Scopus Q2.**
6. Hydrogen gas phase and electrochemical hydriding of LaNi_{5-x}M_x (M = Sn, Co, Al) alloys. Todorova, S., Abrashev, B., **Rangelova, V.**, Mihaylov, L., Vassileva, E., Petrov, K., Spassov, T. Materials (2021), 14 (1), art. no. 14, pp. 1-13. **Cited 6 times. Scopus Q2.**
7. Effect of hydrogen induced decrepitation on the hydrogen sorption properties of MmNi₅. Todorova, S., **Rangelova, V.**, Mihaylov, L., Spassov, T. International Journal of Electrochemical Science (2020), 15, pp. 4900-4907. **Cited 1 time. Scopus Q3.**
8. Influence of milling conditions on the behavior of AB₅-type materials as metal hydride electrodes. Todorova, S., **Rangelova, V.**, Koleva, V., Spassov, T. Journal of Nanomaterials (2019), art. no. 6258484, . **Cited 1 time. Scopus Q2.**
9. Influence of milling time on the hydriding properties of amorphous MgNi alloys. Stoyadinova, H., Zlatanova, Z., Spassova, M., **Rangelova, V.**, Spassov, T. Comptes Rendus de L'Academie Bulgare des Sciences (2016), 69 (9), pp. 1137-1144. **Scopus Q3.**
10. Adsorption properties and characterization of metal-organic frameworks (MOFs) synthesized by two different methods. Simona Mihaylova, St. Todorova; V. Rangelova; T. Spassov Nanoscience & Nanotechnology (2015), 15, No 2 eds. E. Balabanova, E. Mileva, Sofia, 2015
11. M-4,4'-(perfluoropropane-2,2-diyl)diphthalic acid coordination compounds (M=Cu, Co, Ce) for hydrogen storage, **Vesselina Rangelova**, Maia Spassova, Tony

Spassov, Годишник на Софийски университет „Св. Кл. Охридски“ Факултет по химия и фармация, 2009, Том 101, стр.:119-126

12. Synthesis and hydrogen adsorption in Cu-based coordination framework materials. Spassov, T., **Rangelova, V.**, Chaney, H., Stoyanov, S., Petrov, O. Scripta Materialia (2008), 58 (2), pp. 118-121. **Cited 7 times. Scopus Q1.**

13. Hydriding/dehydriding properties of nanocrystalline $Mg_{87}Ni_3Al_3M_7$ (M = Ti, Mn, Ce, La) alloys prepared by ball milling. Spassov, T., **Rangelova, V.**, Solsona, P., Baró, M.D., Zander, D., Köster, U. Journal of Alloys and Compounds (2005), 398 (1-2), pp. 139-144. **Cited 31 times. Scopus Q1.**

14. Hydriding properties of amorphous Ni-B alloy studied by DSC and thermogravimetry. Spassov, T., **Rangelova, V.** Thermochemica Acta (1999), 326 (1-2), pp. 69-73. **Cited 1 time. Scopus Q2.**