ПРЕВОД НА РЕЗЮМЕТАТА НА БЪЛГАРСКИ
на публикациите за участие в конкурса по показатели В и Г

НА ДОЦ. Д-Р ДИМИТРИНКА АЛЕКСИЕВА НИКОЛОВА
ПО ПРОЦЕДУРА ЗА ЗАЕМАНЕ НА АКАДЕМИЧНАТА ДЛЪЖНОСТ „ПРОФЕСОР“
(ДВ, БР. 82 от 07.10.2025)

1. **T. Batakliev, V. Georgiev, P. Karakashkova, M. Gabrovska, D. Nikolova, M. Anachkov, S. Rakovsky. “Gas phase ozone decomposition over co-precipitated Ni-based catalysts”. *Bulg. Chem. Commun*., 49, Sp. Issue L (2017) 24-29. IF=0.242, Q4, 12т.**

Ефектът на съдържанието на никел в катализатора беше изследван по отношение на каталитичната активност, стабилността и механичната якост на смесените метални оксиди, получени чрез термична обработка на съосадени Ni–Cu–Al образци, използвани като прекурсори на катализатора в реакцията на разлагане на озон. Беше изследвано също влиянието на среброто, добавено като промотор, върху каталитичната активност. Каталитичната активност на металнооксидните катализатори беше оценена чрез проследяване на входните и изходните концентрации на озон и изчисляване на степента на превръщане на озона в молекулен кислород. Установено беше, че при стайна температура всички катализатори проявяват стабилна и практически постоянна степен на превръщане във времето на работа. Установено беше, че всички изследвани катализаторни образци показват активност в разлагането на озон, като максималната степен на превръщане (над 90%) се наблюдава при катализатора, импрегниран с 3% Ag_2O.

2. **M.V. Gabrovska, E.A. Mladenova, D.E. Vladikova, S.K. Rakovsky, Z.B. Stoynov. “Ni incorporation in pSOFC anode ceramic matrix: Part I. Wet chemical reduction in an aqueous medium”. *Bulg. Chem. Commun*. Vol. 49, Sp. Issue C (2017) 171-178. IF=0.242, Q4, 12т.**

Итриево-допиран бариев церат $BaCe_{0.85}Y_{0.15}O_{2.925}$ (BCY15) с перовскитна структура от тип ABO_3 беше използван като анодна керамична матрица за получаване на Ni-базиран BCY15 керметен анод за протон-проводяща твърдооксидна горивна клетка (pSOFC). Беше изследвана възможността за въвеждане на метален никел в BCY15 чрез мократа редукция във водна среда с използване на хидразин. За охарактеризиране на синтезирания BCY15/Ni прах бяха използвани методите прахова рентгенова дифракция, N_2-физисорбция и сканираща електронна микроскопия. Електрохимичните свойства на Ni-базирания BCY15 аноден кермет бяха определени чрез импедансна спектроскопия след високотемпературно синтероване, последвано от редукция в атмосфера на водород. Установено беше, че BCY15/Ni анодният кермет демонстрира електрохимични характеристики, сходни с тези на търговските NiO-базирани анодни кермети по отношение на електронната проводимост на никеловата мрежа. Това прави BCY15/Ni анодния кермет подходящ за приложение в BCY-базирани pSOFC. Може да се заключи, че метода на мокра редукция с използване на хидразин във водна среда представлява обещаващ подход за въвеждане на метален никел в анодната керамична матрица BCY15. Този метод осигурява по-благоприятни условия за въвеждане на никел в анодната керамична матрица в сравнение с класическия твърдотелен керамичен подход.

3. **M.V. Gabrovska, D.A. Nikolova, J.B. Krstić, D.R. Loncarević, P.T. Tzvetkov, M.G. Shopska, V.D. Radonjić, M.V. Stanković, D.M. Jovanović, L.T. Spasov, D.B. Simeonov. "Improved catalyst performance of Ni/SiO_2 in vegetable oil hydrogenation: impact of Mg dopant". *Bulg. Chem. Commun.*, 50, Sp. Issue H (2018) 161-168. IF=0.242, Q4, 12т.**

Mg-дотираните съутаени Ni/SIG прекурсори бяха изследвани като катализатори за хидрогениране на слънчогледово масло, като бяха използвани два типа търговски силикагела (SIG) като носители с различни текстурни характеристики: микропорест тип (SIG-A) и мезопорест тип (SIG-C). Установено беше, че текстурните параметри на силикагелите и добавката от магнезий позволяват получаването на катализатори с различна хидрогенираща активност и различен мастнокиселинен състав на продуктите. Резултатите показват най-висока хидрогенираща активност на катализатора MgNi/SIG-C, което се дължи на по-голямото количество и по-добрата достъпност на металните никелови частици на повърхността на катализатора, образувани в процеса на редукция. Доминиращата активност на катализатора MgNi/SIG-C се обяснява с подходящата мезопорьозност, която контролира дифузионните процеси. Установено беше, че Mg-дотираният Ni/SIG-C притежава потенциал за приложение като ефективен катализатор за хидрогениране на ядливи растителни масла, поради високата хидрогенираща активност, високата степен на насищане на линоловата киселина (C18:2 cis), умереното съдържание на транс-C18:1 мастни киселини и образуването на стеаринова киселина (C18:0) в частично хидрогенираното слънчогледово масло.

4. **M.V. Gabrovska, D. Crişan, D.A. Nikolova, I.Z. Shtereva, L.P. Bilyarska, M. Crişan, R.M. Edreva-Kardjieva. "Structure and activity of M-Al layered double hydroxides in CO_2 methanation reaction as function of the divalent metal". *Bulg. Chem. Commun.*, 50, Sp. Issue H (2018) 24-33. IF=0.242, Q4, 12т.**

Беше изследван ефектът на двувалентния метал (Ni или Co) върху структурата, фазовия състав, термичната стабилност и редуцируемостта на съутаени алуминий-съдържащи слоести двойни хидроксиди (LDH), използвани като катализаторни прекурсори за отстраняване на CO_2 чрез реакцията на метаниране. Каталитичната активност беше оценена също при вариране на температурата на редукция и на реакцията, както и на обемната скорост. Установено беше, че двувалентният метал в Al-съдържащите LDH оказва влияние върху степента на кристализация на образуваните слоести съединения, тяхната специфична повърхност и температурата на разлагане на LDH, съпроводена с фазова трансформация към получените смесени метални оксиди. Беше установено, че Co^{2+} йоните, стабилизирани в шпинелната структура $CoAl_2O_4$, затрудняват редукцията им до метално състояние, което води до недостиг на активна метална Co^0 фаза на повърхността. Това явление определя ниската активност на катализатора Co/Al_2O_3, особено при ниски температури на редукция. За разлика от това, взаимодействието между Ni^{2+} и Al^{3+} йоните води до образуване на лесно редуцируеми Ni^{2+}–O видове, което благоприятства по-висока активност на катализатора Ni/Al_2O_3 след редукция при същите температури. Шпинелни фази се формират при различни температури в зависимост от вида на двувалентния метал и определят активността на катализаторите при финно пречистване от CO_2 на обогатени на водород потоци чрез реакцията на метаниране.

5. **M.V. Gabrovska, D.A. Nikolova, E.A. Mladenova, D.E. Vladikova, S.K. Rakovsky, Z.B. Stoynov. "Ni incorporation in pSOFC anode ceramic matrix: Part II. Wet chemical reduction in an anhydrous medium".*Bulg. Chem. Commun*., Vol. 50, Sp. Issue A (2018) 119-126. IF=0.242, Q4, 12т.**

Добре познатият протон-проводящ електролит итриево-допиран бариев церат $BaCe_{0.85}Y_{0.15}O_{2.925}$ (BCY15) беше използван като анодна керамична матрица за синтез на Ni-базиран керметен анод за приложение в протон-проводящи твърдооксидни горивни клетки (pSOFC). Беше представен икономически и енергийно ефективен метод на мократа редукция, при който никелов хлорид хексахидрат се използва като прекурсор, етиленгликол – като безводна среда, хидразин хидрат – като редуциращ агент, а алкалният разтвор – като регулатор на pH. Охарактеризирането на Ni-кермета беше извършена чрез прахова рентгенова дифракция, N_2-физисорбция и сканираща електронна микроскопия. Електрохимичните свойства на анодния кермет бяха определени чрез импедансна спектроскопия след високотемпературно синтероване, последвано от редукция в атмосфера на водород. Установено беше, че получаването на BCY15/Ni кермет в среда от етиленгликол води до: (i) запазване на структурата на протон-проводящата керамична матрица в анодния композит; (ii) увеличаване на специфичната повърхност в резултат на формирането на метална Ni фаза, което е предпоставка за наличие на множество активни центрове за електрохимично окисление на горивото; (iii) получаване на хомогенни, наноразмерни, равномерно разпределени и неагломерирани частици метален никел. Керметът, разработен по метода с участие на етиленгликол, притежава потенциал за приложение като перспективен анод в BCY-базирани pSOFC устройства поради запазването на структурата на анодната керамична матрица и демонстрираните добри електрохимични характеристики.

6. **T. Batakliev, V. Georgiev, M. Gabrovska, D. Nikolova, S. Rakovsky. "Ozone decomposition on the surface of a novel Mn-Al catalyst in gas phase". *Bulg. Chem. Commun*., 52(2) (2020) 300-304. SJR=0.14, Q4, 12т.**

Озонът се използва широко в редица промишлени и екологични процеси, като производство на полупроводници, дезодориране, дезинфекция и пречистване на води. Той представлява силно токсичен газ, опасен за човешкото здраве при концентрации над 0,1 mg/m³. Ефективен метод за пречистване на отпадъчни газове, съдържащи озон, е каталитичният процес на хетерогенното му разлагане. Каталитичната активност на образци от манганов оксид, нанесени върху алуминиев оксид и получени чрез импрегниране до насищане, беше определена с помощта на специализирана експериментална установка. Входните и изходните концентрации на озон бяха проследявани с UV-абсорбционен озонов анализатор тип BMT 964. Катализаторите бяха активирани чрез калциниране, а техните структурни характеристики бяха изследвани чрез физични методи като BET анализ и трансмисионна електронна микроскопия (TEM). Каталитичните свойства на образците бяха оценени чрез превръщането на висока концентрация сух озон (~10 000 ppm) в молекулен кислород. Установено беше, че всички изследвани Mn–Al катализатори проявяват активност в реакцията на разлагане на озона, като за образеца с 15 т.% манганов оксид върху алуминиев оксид беше регистрирана степен на превръщане над 60 %. Катализаторът 15 т.% MnO_x/Al_2O_3 демонстрира умерена каталитична активност дори при условия на влажен газов поток, оценена чрез γ-коефициента на разлагане на озона. Предложен беше механизъм на каталитичното разлагане на озона върху Mn–Al катализатор.

7. **D. Nikolova*, R. Edreva-Kardjieva, M. Gabrovska. "Catalytic performance stability of Mo, W and Re-based sour water–gas shift catalysts". *React. Kinet., Mech. Catal.*, 130(2) (2020) 797-812. IF=1.428, Q3, 15т.**

В предишни наши изследвания бе показано, че катализаторите на основата на Mo, W и Re, промотирани с Ni, Co и K, се считат за обещаващи трикомпонентни катализатори за киселинната реакция на конверсия на CO с водна пара (Water–gas shift - WGS). За да се оцени стабилността на образуваните активни сулфидни и оксисулфидни видове в сулфидираните катализатори на основата на Mo, W и Re при еднаква повърхностна плътност на основния компонент (2 атома метал/nm² γ-Al_2O_3 носител) под въздействието на окислителни агенти като водна пара (H_2O) и CO_2, реакцията конверсия на CO с водна пара беше проведена при липса на сяра в газовата смес. С цел бърза проверка, подходът, използван в изследването, беше провеждане на WGS реакцията при висока температура (400 °C) в H_2S-свободен синтезиен газ, като се варира обемната скорост на газа (GHSV). Това изследване предостави информация за поведението на киселинните Mo-, W- и Re-катализатори по време на аварийна експлоатация. Установено беше, че активните сулфидни и оксисулфидни видове са по-стабилни при отсъствие на сяра във входящия газов поток в трикомпонентните катализатори KCoMo и KCoRe. Тези катализатори проявяват най-ниска зависимост на активността и стабилността на WGS реакцията от съдържанието на сяра, което показва приложимостта на тези две системи като оптимални катализатори за реакция на киселинна конверсия на CO с водна пара.

8. **D. Nikolova*, R. Edreva-Kardjieva, H. Kolev, M. Gabrovska. "Promoted Re/Al_2O_3 systems as sour water-gas shift catalysts". *Catal. Today*, 357 (2020) 590-601. IF=4.888, Q1, 25т.**

Серии катализатори Re_2O_7/γ-Al_2O_3, промотирани с Ni, Co и K, бяха изследвани в киселинната реакция на конверсия на CO с водна пара (Water–gas shift - WGS). Образците бяха подготвени чрез последователно импрегниране по метода на достатъчната влажност. Каталитичните измервания бяха проведени в стационарен реактор при атмосферно налягане в диапазона 180–400 °C, при обемна скорост на газа (GHSV) 4000 h^{-1} и съотношение пара/газ 0.3. Образците бяха охарактеризирани чрез N_2-физисорбция, рентгенова дифракция, UV–Vis дифузноотражатерна спектроскопия и рентгенова фотоелектронна спектроскопия. Установено беше, че отношението между сулфидните и кислородсъдържащите рениеви структури, $Re^{4+}/(Re^{7+}(+Re^{6+}))$, дава важна информация за окислително-редукционна връзка между оксидните състояния Re^{4+} и Re^{7+} в зависимост от вида на добавките (K, Ni и Co) и комбинациите между тях. Три фактора, именно, равномерното нанасяне на K–Co–Re видовете върху повърхността на носителя, балансът между сулфидните и оксидните структури на рения, както и синергизмът между компонентите, се оказаха ключови за постигане на най-висока активност на катализатора KCoRe. Тази система беше определена като обещаващ катализатор за реакцията конверсия на CO с водна пара при сяро-съдържаща газова смес в температурния диапазон 250–400 °C.

9. **J. De Waele, V.V. Galvita*, M. Gabrovska, D. Nikolova,** S. **Damyanova, J.W. Thybaut. "Ethanol dehydrogenation over Cu catalysts promoted with Ni: Stability control". *Appl. Catal. A: Gen.*, 591 (2020) 117401. IF=4.63, Q1, 25т.**

NiCu сплавени катализатори за дегидрогениране на етанол бяха изследвани. Седем катализатора с формула X тегл.% Ni – Y тегл.% Cu/Mg(Al)(Ni)(Cu)O_x (X = 0,5 или 1; Y =

0, 5, 10 или 20) бяха сравнявани с референтен катализатор 10 тегл.% Cu/Mg(Al)(Cu)O_x. Установено беше, че промотирането с Ni увеличава честотата на завъртане (turn-over frequency, TOF) на Cu-базирания катализатор. Наблюдавани бяха два режима на деактивация: бърза деактивация в първите часове на работа, по време на която селективността към ацеталдехид се повишава, последвана от по-бавна деактивация. Температурно-програмираното окисление и сканиращата електронна трансмисионната електронна микроскопия показаха, че образуването на въглерод на повърхността и синтерованието вероятно са причините за първия и втория режим на деактивация. При най-добре представилия се катализатор, 1 тегл.% Ni–10 тегл.% Cu/Mg(Al)(Ni)(Cu)O_x, не беше наблюдаван бърз режим на деактивация и се образуваше най-малко количество въглерод. Активността на всички NiCu катализатори се увеличаваше при подаване на 30 тегл.% H_2O/етанол. Общо взето, 1 тегл.% Ni – 10 тегл.% Cu/Mg(Al)(Ni)(Cu)O_x се оказа най-ефективният катализатор с TOF от 0,09 s^{-1} и селективност към ацеталдехид от 99 %.

10. **M. Gabrovska*, I. Ivanov, D. Nikolova, D. Kovacheva,** T. **Tabakova. "Hydrogen production via water-gas shift reaction over gold supported on Ni-based layered double hydroxides".** ***Int. J. Hydrogen Energy*****, 46(1) (2021) 458-473. IF=5.816, Q1, 25т.**

Съутаени NiAl и NiMgAl слоести двойни хидроксиди (LDH) бяха получени при моларно съотношение M^{2+}/Al^{3+} 2,5/1 и последващо промотирани със злато, с цел да бъдат изследвани като катализатори и като носители на златните частици за производство на водород чрез реакцията на конверсия на CO с водна пара (Water–gas shift). За изследване на влиянието на Mg и Au върху структурата и каталитичното поведение на системите бяха приложени прахова рентгенова дифракция и N_2-физисорбция преди и след тестовете в WGS реакцията. Частичната замяна на Ni с Mg доведе до умерена активност на катализаторите NiMgAl и Au/NiMgAl в сравнение с NiAl аналогите поради: (i) по-малкото количество Ni, което не можеше да осигури достатъчен брой каталитично активни центрове; (ii) по-висока термична стабилност, водеща до образуване на активните Ni видове при по-високи температури; (iii) частично възстановяване на слоестата структура с помощта на малки златни частици, Mg и също на реакционната среда. Бе изяснена благоприятната роля на златото за активността на катализатора Au/NiAl в конверсия на CO с водна пара.

11. **M. Gabrovska*,** I. **Ivanov, D. Nikolova, J. Krstić, A.M. Venezia, D. Crişan, M. Crişan, K. Tenchev, V. Idakiev, T. Tabakova*."Improved water-gas shift performance of Au/NiAl LDHs nanostructured catalysts via CeO_2 addition".** ***Nanomaterials,*** **11(2) (2021) 366. IF=5.076, Q1, 25т.**

Нанесено злато върху съутаени наноразмерни NiAl слоести двойни хидроксиди (LDH) бяха изследвани като ефективни катализатори за средно температурната реакция на конверсия на CO с водна пара (Water–gas shift - WGS), промишлен процес, традиционно използван за намаляване на съдържанието на CO в синтезния газ и производство на чист водород. Целта на настоящото изследване беше да се подобри поведението на катализатора Au/NiAl чрез модифициране с CeO_2. Беше разработен иновативен подход за директно отлагане на церия (1, 3 или 5 т.%) върху NiAl-LDH чрез утаяване на Ce^{3+} йони с 1M NaOH. Предложеният метод позволява получаването на CeO_2 фаза и същевременно запазва слоестата структура на NiAl, като се избягва калцинирането. Синтезът на образци, съдържащи Au, беше извършен чрез метод на утаяване–отлагане. Подготвените и изследвани в WGS реакцията образци бяха охарактеризирани чрез

прахова рентгенова дифракция, N_2-физисорбция и рентгенова фотоелектронна спектроскопия с цел уточняване на влиянието на Au и количеството на CeO_2 върху структурата, фазовия състав, текстурните и електронните свойства, и активността на катализаторите. Редукционното поведение на изследваните образци беше оценено чрез термично-програмирана редукция. Активността на катализаторите Au/NiAl в WGS реакцията беше значително повлияна от добавянето на CeO_2. Благоприятната роля на церията бе демонстрирана чрез сравнение на степента на превръщане на CO при 220 °C при модифицираните с 3 т.% CeO_2 Au/NiAl образци и тези без церий (съответно 98,8% и 83,4%). Може да се заключи, че настройка на свойствата на Au/NiAl LDH чрез добавяне на CeO_2 предлага катализатори с потенциал за практическо приложение благодарение на иновативния синтез и подобрената активност в CO с водна пара.

12. **D. Nikolova*,** M. **Gabrovska, G. Raikova, E. Mladenova, D. Vladikova, K.L. Kostov, Y. Karakirova**. **"New Insights on the Nickel State Deposited by Hydrazine Wet-Chemical Synthesis Route in the Ni/BCY15 Proton-Conducting SOFC Anode".** ***Nanomaterials*****, 11(12) (2021) 3224. IF=5.076, Q1, 25т.**

Итрий-дотиран бариев церат (BCY15) беше използван като анодна керамична матрица за синтез на анод от кермет на никелова основа с приложение в протонно-проводими твърдооксидни горивни клетки (pSOFC). Мокър химичен синтез чрез резукция с хидразин беше разработен като алтернативен ниско разходен и енергийно ефективен метод, който спомага за „in situ" въвеждането на метални никелови частици в матрицата BCY15. Фокусът на това проучване е подробна сравнително охарктеризиране на състоянието на никела в Ni/BCY15 керметите, получени в два вида среда, водна и безводна етиленгликолова среда, извършена чрез комбинация от XRD, N_2 физисорбция, SEM, EPR, XPS и електрохимична импедансна спектроскопия. Получените резултати за ефекта на работната среда показват, че етиленгликолът осигурява активна получаването на активен Ni-кермети с добре диспергирани наноразмерни метални Ni частици и осигурява силно взаимодействие между металния Ni и церият от матрицата BCY15. Металната Ni фаза в анода на pSOFC е по-стабилна по време на реоксидацията в сравнение с Ni кермета, приготвен чрез класическата промишлена процедура на механично смесване. Тези фактори допринасят за подобряване на електрохимичните характеристики на анода в pSOFC, повишенатяа стабилност и по-ниската степен на деградация по време на работа.

13. **M. Gabrovska, D. Nikolova*, H. Kolev, D. Karashanova, P. Tzvetkov, B. Burdin, E. Mladenova, D. Vladikova, T. Tabakova*."Environmentally Benign pSOFC for Emissions-Free Energy: Assessment of Nickel Network Resistance in Anodic Ni/BCY15 Nanocatalyst".** ***Nanomaterials*****, 13(11) (2023) 1781. IF=5.719, Q1, 25т.**

Итриево-допиран бариев церат (BCY15) беше използван като керамична матрица за получаване на аноден кермет Ni/BCY15 за приложение в протон-проводящи твърдооксидни горивни клетки (pSOFC). Керметите Ni/BCY15 бяха синтезирани в два различни типа среда, а именно деонизирана вода (W) и безводен етиленгликол (EG), чрез мокър химичен синтез с хидразин. Беше извършен задълбочен анализ на анодния никелов катализатор с цел изясняване на влиянието на подготовката на анодните таблетки чрез високотемпературна обработка върху устойчивостта на металния Ni в анодните катализатори Ni/BCY15-W и Ni/BCY15-EG. С цел изследване беше осъществено умишлено реокисление при високотемпературна обработка (1100 °C за 1

час) в атмосферни условия на въздух. Проведена беше детайлно охарактеризиране на реокислените анодни катализатори Ni/BCY15-W-1100 и Ni/BCY15-EG-1100 чрез методи за повърхностен и обемен анализ. Измерванията с XPS, HRTEM, TPR и импедансна спектроскопия експериментално потвърдиха наличието на остатъчен метален Ni в анодния катализатор, получен в среда от етиленгликол. Тези резултати са доказателство за високата устойчивост към окисление на изградената метална Ni мрежа в анодния Ni/BCY15-EG. Повишената устойчивост на металната Ni фаза допринесе за формирането на нова микроструктура на анодния кермет Ni/BCY15-EG-1100, която е по-стабилна спрямо промените, водещи до деградация по време на експлоатация.

14. **D. Nikolova*, I. Ivanov, J. Vakros, M. Gabrovska, J. Krstić, P. Tzvetkov**, **E. Petrova, G. Zarkova, T. Petrova, T. Tabakova*. "Catalytic Ability of K- and Co-Promoted Oxo-Re and Oxo-ReMo Nanosized Compositions for Water–Gas Shift Reaction".** ***Catalysts*****, 13(11) (2023) 1443. IF=3.9, Q2, 20т.**

Реакцията на конверсия на CO с водна пара (Water–gas shift - WGS), ($CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$), играе важна роля във водородната икономика, тъй като представлява ефективен начин за намаляване на въглеродните емисии с цел постигане на нетни нулеви емисии на CO_2. Основната цел на настоящото изследване е разработването на наноразмерни оксо-рениеви катализаторни формулации, промотирани с калий и кобалт, за WGS процеса. Рений, като относително нескъп каталитичен компонент, е добър избор в сравнение с металите от платиновата група. Беше избрана повърхностна плътност от 2 Re атома/nm² върху носител γ-Al_2O_3, както и съдържание на кобалт (3 тегл.% CoO) и калий (5 тегл.% K_2O), за да се съответства на състава на разработения от нас преди няколко години активен, кисел WGS катализатор KCoRe. Проведена беше и първоначална оценка на ефекта от заместването на половината от рения с молибден, който е по-достъпен като цена. Целта на това изследване е да се проучи каталитичната активност на формулировките CoRe, K-CoRe, CoReMo и K-CoReMo в реакцията WGS и да се изясни ефектът от използването на реакционна смес CO/Ar при предварителна обработка на активиране–редуция за формиране на активни каталитични структури. Оксо-K-Co-Re(Mo) структури, образувани в синтезираните образци, както и тяхната редуцируемост, бяха анализирани чрез няколко физикохимични метода, като N_2 физисорбция, PXRD, UV–vis DRS и H_2-TPR. В обобщение, избраните рений-съдържащи формулировки, промотирани с калий и кобалт, показват потенциал като катализатори за класическата WGS реакция. За оптимизиране на високата активност на K-CoRe катализатора в WGS реакцията, съчетана със структурна стабилност и дълготрайност, беше необходимо да се подбере подходяща процедура за активиране–редукция, включваща избора на редуциращ газ (CO или H_2), температура и продължителност на обработката.

15. **T. Tabakova*, M. Gabrovska, D. Nikolova, I. Ivanov, A.M. Venezia, K. Tenchev**. **"Exploring the role of promoters (Au, Cu and Re) in the performance of Ni-Al layered double hydroxides for water-gas shift reaction".** ***Int. J. Hydrogen Energy,*** **48(32) (2023) 11998-12014. IF=8.1, Q1, 25т.**

Реакцията на конверсия на CO с водна пара (Water–gas shift - WGS) е добре познат индустриален процес, насочен към производството на водород. Проектирането на високоефективни и икономически изгодни WGS катализатори е ключът към производството на чист водород за приложение в системи за горивни клетки. Промотиращата роля на Au, Cu или Re върху WGS активността на NieAl формулации,

получени от хидроталцитен прекурсор, беше анализирана въз основа на задълбочено охарактеризиране чрез BET, XRD, UV–vis, XPS и TPR измервания на синтезираните и тестваните образци. Освен това модифицирането с церий беше изследвано. Резултатите показаха, че поведението на катализатора е силно зависимо от вида на промотора. Най-добра активност демонстрира катализаторът на никел–алуминий, промотиран с злато и модифициран с церий. Тази система показа изключителна каталитична активност с 99,7% конверсия на CO при 220 °C, което корелира добре с значително подобрената редуцируемост на носителя. Въпреки че, Au-съдържащият Ni-Al катализатор, модифициран с CeO_2, превъзхожда активността на аналогичните промотирани с Cu и Re катализатори, стабилността на обрезеца, съдържаща Re, и повишената активност на Cu-базирания образец след тестове при различни реакционни условия демонстрираха обещаващи резултати. Те оставят възможност за бъдещи изследвания, насочени към подобряване на катализаторната активност чрез настройка на Re^{4+}/Re^{7+} редокс структурите или оптимизация на състава на катализатора.

16. **V. La Parola, G. Pantaleo*, L.F. Liotta, A.M. Venezia*, M. Gabrovska, D. Nikolova, T. Tabakova*.“Gold and Ceria Modified NiAl Hydrotalcite Materials as Catalyst Precursors for Dry Reforming of Methane”. *Catalysts,* 13(3) (2023) 606. IF=3.9, Q2, 20т.**

Структуриран хидроталкитен материал NiAl-HT с атомно съотношение Ni/Al 2,5 беше приготвен чрез съвместно утаяване на нитрати на Ni и Al и след това модифициран с добавяне на 1 тегл.% Ce и/или 3 тегл.% Au. Получените материали, след калциниране при 600 °C, бяха охарактеризирани чрез XRD, XPS и TPR. Каталитичната им активност беше тествана чрез сухо риформинг на метан (DRM) и чрез температурно-програмирана повърхностна реакция на метан (TPSR-CH_4). Проведе се термогравиметричен анализ (TGA) на изразходваните катализатори за определяне на количеството натрупан въглерод по време на реакцията. Бяха изследвани ефектите от добавянето на церий като промотор на носителя и злато като промотор на никела, както и последователното добавяне на церий и злато върху структурните свойства и каталитичната ефективност. При тежките условия на висока обемна скорост (600 000 mL g^{-1} h^{-1}) всички катализатори показаха значителна активност, с конверсии на CH_4 между 67% и 74% при 700 °C. По-специално, комбинацията от церий и злато повиши конверсията на CH_4 до 74%. И двете добавки, индивидуално и едновременно, подобриха дисперсността на никела в сравнение с немодифицирания NiAl и подпомогнаха редуцируемостта на никела. По време на DRM върху всички катализатори образува графитен въглерод, което допринасе за тяхната деактивация. По-ниската температура за газификация на въглерода при промотираните катализатори потвърди положителния ефект на Ce и Au в улесняване на образуването на по-лесно отстраним въглерод. Положителният ефект беше потвърден чрез по-добрата стабилност на Ce/NiAl в сравнение с другите катализатори. При пробите, съдържащи злато, този ефект беше неутрализиран поради дифузия на Au към повърхността на катализатора по време на DRM, което маскираше активните места на никела. TPSR-CH_4 тестовете подчертаха различната способност на катализаторите за активиране на CH_4. Освен това, сравнението на характеристиките на отложения въглерод (количество и температура на отстраняване) за отработените катализатори след DRM и TPSR показа превъзходна активация на CO_2 от Au/Ce/NiAl, свързана с взаимодействието между златото и церия, което повишава мобилността на кислорода в катализаторната решетка.

17. **M. Gabrovska, D. Nikolova***, **V. Radonjic, D. Karashanova, A. Baeva, Ts. Parvanova-Mancheva**, **P. Tzvetkov,** E. Petrova, G. Zarkova, **J. Krstic*.“Structure Engineering of Ni/SiO_2 Vegetable Oil Hydrogenation Catalyst via CeO_2”. *Int. J. Mol. Sci.*, 25(14) (2024) 7585. IF=4.9, Q1, 25т.**

Вдъхновени от нашето откритие, че металните Ni частици могат да се разпределят равномерно върху редуцирана CeO_2 повърхност и да се стабилизират на Ce^{3+} места, ние предположихме възможно подобрение на активност и селективност на катализатора MgNi/SiO_2 за хидрогениране на растителни масла чрез увеличаване на достъпността на металния Ni на повърхността чрез модификация с церия. Предложеният подход включва добавяне на CeO_2 като модификатор на носителя SiO_2 и като каталитичен компонент. Оценката на структурата, редуцируемостта, повърхностните и електронни състояния на CeO_2-допирания MgNi/SiO_2 катализатор беше извършена чрез прахова рентгенова дифракция (PXRD), сканираща електронна микроскопия с енергийно-дисперсионна спектроскопия (SEM-EDS), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) в комбинация с високорезолюционна трансмисионна електронна микроскопия (HRTEM), температурно-програмирана редукция с водород (H_2-TPR) и H_2-хемисорбционни техники. До момента не са публикувани изследвания, свързани с този подход за проектиране на Ni/SiO_2 катализатори за частично хидрогениране на растителни масла. Влиянието на добавената церия беше изяснено чрез сравнение на състава на мастни киселини, получени с катализаторите при йодна стойност 80. В обобщение, настройването на хидрогениращата активност на Ni-базираните катализатори може да се постигне чрез структурна реконструкция с 1 тегл.% CeO_2. Начинът на въвеждане промени селективността към мастни киселини C18:1-cis и C18:0 чрез използване на церия като модификатор на носителя, докато хидрогениращата активност беше подобрена при използване на церия като допант в катализатора.

18. **T. Tabakova*, D. Nikolova**, **I. Ivanov, E.M. Anghel, D. Karashanova, Y. Karakirova, A.M. Venezia, J. Vakros, M. Crişan,** K. Tenchev, M**.** Gabrovska. **“Study of ceria-doped Au/TiO_2 catalysts for boosting hydrogen production by water-gas shift reaction”. *Int. J. Hydrogen Energy,* 70 (2024) 389-403. IF=8.1, Q1, 25т.**

Растящото търсене на водород и напредъкът в технологиите за горивни клетки доведоха до възобновен интерес към реакцията на CO с водна пара (Water–gas shift - WGS). Злато-нанесените катализатори привлякоха специално внимание през последните три десетилетия. Като се има предвид недвусмислената роля на естеството на носителя за активността на катализатора, целта на настоящата работа беше да се изследва ефектът от количеството церия (1, 3 и 5 тегл.%) и подхода на получавене, зол-гел (SG) или механохимично смесване (MM), върху WGS активността на катализатор Au/TiO_2. Бяха проведени задълбочени анализи чрез текстурни измервания, рентгенова флуоресцентна спектроскопия, прахова рентгенова дифракция, трансмисионна електронна микроскопия, UV–Vis дифузна рефлектанс, UV-Раман, рентгенова фотоелектронна спектроскопия, електронен парамагнитен резонанс и температурно-програмирана редукция, за да се обясни връзката между структурата, електронните свойства и WGS производителността. Катализаторите показаха значително по-добра активност в сравнение с катализатора Au/TiO_2 без Ce, достигайки конверсия на CO от 90–93% при 180 °C спрямо 75% при немодифицирания образец. Образуването на дефектни Ti_4O_7 и $Ce_{11}O_{20}$ фази настъпи по време на подготовката на пробите чрез SG. Освен това при носители, приготвени чрез MM, беше открита отделна цериева фаза, която подпомага предпочитаното отлагане на златото. Всички тези структури допринесоха за подобрената

WGS активност на злато-нанесените катализатори. Повишената активност беше свързана с взаимодействията Ce–Ti и модификацията на структурните и електронни свойства, които благоприятстват дисоциацията на водата. Предоставени са нови прозрения относно връзката структура–функция на катализаторите Au/Ce–TiO_2 за реакцията на CO с водна пара.

19. **S. Marinović*, T. Mudrinić, M. Ajduković, N. Jović-Jovičić, D.** Nikolova, P. **Banković, T. Novaković. "Fenton-like oxidative degradation of Orange G dye and binary dye mixtures using Oxone® activated with cobalt-doped alumina catalysts".** ***Chem. Ind.*****, 78(4) (2024) 359-370. IF=0.81, Q3, 15т.**

Два текстурно и структурно различни Co-дотирани алуминиеви оксиди бяха получени чрез зол-гел метод, последван от калциниране при температури от 1000 °C и 1100 °C. Получените материали бяха тествани като катализатори за разграждане на анионния текстилен оцветител Orange G (OG) с използване на Oxone® като прекурсор на сулфатни радикали, основният реактивен кислороден вид. Бяха изследвани ефектите на температурата и началното pH върху ефективността на разграждането. Повишаването на температурата ускори скоростта на реакцията, като максимална ефективност на разграждането беше постигната при 60 °C. Бяха приложени различни кинетични модели, като псевдо-първи порядък се оказа най-подходящ. И двата катализатора показаха оптимална активност в диапазона на pH около неутралното. Съществуващите катиони (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ и Na^+) повишаваха скоростта на разграждане на OG, както и анионите Cl^- и $H_2PO_4^-$, докато NO_3^-, SO_4^{2-} и HCO_3^- инхибираха процеса. Катализаторите се оказаха ефективни и при разграждане на други изследвани оцветители: Methylene blue, Basic blue 41 и Remazol brilliant blue R. Също така, беше изследвано едновременното разграждане на OG в бинарни смеси от оцветители, показвайки, че синтезираните катализатори могат да се използват и за едновременно разграждане на оцветители. Въпреки това, различията в структурните и текстурните свойства на двата катализатора повлияха на тяхната каталитична активност.

20. **T. Parvanova-Mancheva, V. Chakarova, M. Gabrovska, S. Atanasova-Vladimirova, A. Baeva, R. Andreeva, F. Hodzhaoglu, D. Nikolova*."Evaluating the bifunctional properties towards HER and OER of NiCo electrodeposited coatings: Combined influence of support, Ni/Co ratio, and phosphorus doping".** ***Catal. Today,*** **460 (2025) 115495. IF=5.3, Q1, 25т.**

Бяха оценени HER и OER поведението на две серии NiCo електрокатализатори с теглови съотношения Ni/Co от 70/30, 50/50 и 30/70. Тези електрокатализатори бяха приготвени чрез електролитно отлагане, относително прост метод на синтез, подходящ за практическа реализация и мащабиране. За носители бяха избрани търговски достъпни проводими материали, включително 3D-структуриран Ni-пяна (NF) и 2D-структуриран Fe-стоманен лист (FS), подходящи за приложения като електроди. Изследването разглежда бифункционалното поведение на катализаторните електроди за реакциите отделяне на водород (HER) на катода и на отделяне на кислород (OER) върху анода, като се отчита комбинираното влияние на типа носител, съотношението Ni/Co и добавянето на фосфор. За разбиране на практическите аспекти на методологията и връзката структура–функция, физикохимичното охарактеризиране се фокусира върху състоянието на четирите високоефективни електрокатализатори: Ni30Co70/NF, Ni50Co50/FS, Ni30Co70P/NF и Ni50Co50P/FS. Използвани бяха техники като XRD, оптична микроскопия, FE-SEM-EDS, EDS линейно сканиране и XPS. Електрохимичните изследвания показаха, че Ni50Co50P/FS демонстрира превъзходна бифункционална

ефективност при плътности на тока 10 mA cm^{-2}, с ηHER = 23 mV и ηOER = 400 mV. Забележително е, че изключителната HER активност на Ni50Co50P/FS електрокатализатор е сравнима с тази на известни Pt-базирани катализатори. Освен това, конфигурацията Ni50Co50P/FS показа ниска деградация на свръхпотенциала при търговски релевантна плътност на тока от 100 mA cm^{-2} за анодни и катодни токове, с ηHER = 103 mV и ηOER = 498 mV. Уникалната триизмерна микроструктура на NiCoP покритието върху 2D Fe-стомана беше постигната чрез съвместно електроотлагане, използвано използва се като евтин и мащабируем метод за производство. Отличната производителност на електрода Ni50Co50P/FS се дължи на тази морфология, която осигурява изобилие от активни реакционни места и улеснява дифузията на реагентите през множеството празнини между частиците. Освен това, Ni50Co50P покритието показва по-висока повърхностна концентрация на Ni в сравнение с дълбоките си слоеве. Бъдещите изследвания ще се фокусират върху фината настройка на ефективността, стабилността и издръжливостта при високи плътности на тока (100 mA cm^{-2}), за да се осигури практическо приложение в мащабни алкални електролизьори.

21. **S. Marinovic*, T. Mudrinic, M. Ajdukovic, N. Jovic-Jovicic,** D. Nikolova, **P. Banković, T. Novaković. "Oxone® induced textile dyes degradation using cobalt-doped alumina catalyst".** ***Sci. Sinter.,*** **57(1) (2025) 31-42. IF=1.725, Q2, 20т.**

Кобалт-дотиран алуминиев катализатор, калциниран при 500 °C (CoA-500), беше изследван за разграждане на анионния текстилен оцветител Orange G в присъствието на Oxone®. Бяха променяни различни параметри на реакцията, за да се оцени тяхното влияние върху разграждането на Orange G. Увеличаването на дозата Oxone®, масата на катализатора и температурата подобри скоростта на разграждане на оцветителя. Най-добра каталитична активност беше постигната при начално pH на разтвора между 6 и 8. Беше тествано и едновременното разграждане на Orange G и катионния текстилен оцветител Basic blue 41. Разграждане на Basic blue 41 не се наблюдаваше, докато Orange G присъстваше в системата. CoA-500 се оказа ефективен катализатор за Oxone®-индуцирано каталитично разграждане на текстилни оцветители.

22. **M. Stanković*, J. Krstić, M. Gabrovska, V. Radonjić, D. Nikolova, D. Lončarević, D. Jovanović. <u>Chapter 8:</u> "Supported Nickel-Based Catalysts for Partial Hydrogenation of Edible Oils", In Book: New Advances in Hydrogenation Processes - Fundamentals and Applications. M. Ravanchi (Ed.).** ***InTech,*** **2017, pp. 131–179. DOI: 10.5772/62820; ISBN: 978-953-51-2870-0, Print ISBN: 978-953-51-2869-4. 15т.**

Бяха синтезирани никел-базирани катализатори, нанесени върху диатомит, силикагел и перлит, с високо съдържание на никел, чрез метод на утояване-отлатане. За синтеза на прекурсорите на катализатора бяха използвани различни никелови соли. В прекурсорното състояние катализаторите бяха охарактеризирани чрез фисисорбция на азот, порозиметрия с живак, инфрачервена спектроскопия и рентгенова дифракция. Редуцируемостта на прекурсорите беше оценена чрез температурно-програмирана редукция с водород. Измерванията на хемисорбция на водород и рентгенова фотоелектронна спектроскопия бяха извършени с цел характеризиране на химичното състояние на прекурсорите. Изследването се фокусира върху влиянието на основни фактори върху състоянието, дисперсията и редуцируемостта на Ni^{2+}-фазата чрез комбинираното използване на споменатите експериментални техники. Изследвано беше влиянието на природата на носителя и използването на модификатори върху активността на никел-базираните катализатори при частичното хидрогениране на слънчогледово и соево масло. Данните от фисисорбция на азот и порозиметрия с живак показаха, че

условията на синтез и порестата структура на носителите оказват съществено влияние върху текстурните свойства на прекурсорите на катализаторите. Анализът на инфрачервените и рентгеновите дифракционни спектри показа наличието на химични видове и фази, които индикират различна степен на взаимодействие между носителя и активния метал. Температурно-програмираните редукционни изследвания разкриха, че характеристиките на редукцията зависят от вида на никеловия прекурсор и неговото взаимодействие с носителя. По-силното взаимодействие на отложената Ni^{2+} фаза с носителя затруднява редукцията на прекурсорите. Резултатите от хемисорбцията на водород показаха наличието на никелови кристалити с размери от 5 до 47 nm. Данните от рентгеновата фотоелектронна спектроскопия потвърдиха формирането на повърхностни видове с различна сила на взаимодействие и различни размери на никеловите кристалити. Резултатите от хидрогенирането показаха значителни различия, зависещи от носителя и модификатора, както и от структурните характеристики на редуцираните прекурсори на катализаторите. Резултатите подчертават значението на модификаторите за контролиране на активността и селективността на процеса на частично хидрогениране. Разработените кинетични модели за хидрогениране на соево и слънчогледово масло върху изследваните катализаторни системи се оказаха полезни за прогнозиране на скоростта на реакциите, селективността на продуктите и каталитичната активност.

23. **Nino Borchtchoukova, Vyacheslav Feldman, Gennadi Finkelshtain, Slavcho Rakovsky, Margarita Gabrovska, Dimitrinka Nikolova**, **Lyubima Bilyarska. "Nickel-Based Catalyst For Fuel Cell". Patent: US 10,522,844 B2/31.12.2019**. **25т.**

Изобретението се отнася до катализатор, който е подходящ за използване в анода на горивна клетка. Катализаторът съдържа (i) никелов метал и (ii) поне един метал, избран от преходните метали, и по желание може да съдържа също (iii) поне един метал, избран от алкалнозеемните метали. Металите (i), (ii) и, ако са налични, (iii) са нанесени върху (iv) фино разпределен електропроводим носител. Тегловното съотношение (i):((ii)+(iii)) е най-малко 3:1.

24. **Nino Borchtchoukova, Yair Haim Wijsboom, Gennadi Finkelshtain, Margarita Gabrovska, Dimitrinka Nikolova. "Nickel-Based Catalyst For Fuel Cell Anode". Patent: US 12,230,809 B2/18.02.2025. 25т.**

Катализатор, подходящ за използване в анода на горивна клетка. Катализаторът съдържа, в поне частично редуцирана форма, (i) никел и (ii) молибден и, по желание, (iii) рений и/или (iv) поне един преходен метал, различен от никел, молибден и рений, поддържан от (v) електропроводим въглен, модифициран с един или повече елементи, избрани от лантанидите, итрий, калай и титан. Тегловното съотношение (i) : ((ii) + (iii) + (iv)) е най-малко 2:1.

25. **Nino Borchtchoukova, Yair Wijsboom, Gennadi Finkelshtain, Slavcho Rakovsky, Margarita Gabrovska, Dimitrinka Nikolova. "Nickel-based catalyst for fuel cell anode". Patent application: EP4046217A1/24.08.2022**. **15т.**

Катализатор, подходящ за използване в анода на горивна клетка. Катализаторът съдържа, в поне частично редуцирана форма, (i) никел и (ii) молибден и, по желание, (iii) рений и/или (iv) поне един преходен метал, различен от никел, молибден и рений, поддържан от (v) електропроводим въглен, модифициран с един или повече елементи, избрани от лантанидите, итрий, калай и титан. Тегловното съотношение (i) : ((ii) + (iii) + (iv)) е най-малко 2:1.