ХАБИЛИТАЦИОНЕН ТРУД

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

ПОКАЗАТЕЛ В-4

Научни публикации в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и/или Scopus)

Кандидатът участва в конкурса с 21 публикации в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Q1, Q2, Q3, Q4), 1 глава от книга, 2 патента и 1 заявка за патент.

Тема на Хабилитационната справка:

„ПРОЕКТИРАНЕ, ИЗСЛЕДВАНЕ И ОПТИМИЗИРАНЕ НА КАТАЛИЗАТОРИ И ЕЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРИ ЗА ПРОЦЕСИ НА ПРОИЗВОДСТВО НА ЧИСТ ВОДОРОД И ЗЕЛЕНА ЕНЕРГИЯ“

В публикациите включени в хабилитационния труд (9 на брой съответно Q1-5 бр., Q2-1 бр., Q3-1 бр., Q4-2 бр.), кандидатът е посочен като първи автор в 4 публикации, а в 6 от тях като автор за кореспонденция. В хабилитационния труд също са представени 1 патент и 1 заявка за патент от показател Г.

Водородът се утвърждава като ключов елемент и незаменим енергиен носител в прехода към нисковъглеродни и устойчиви енергийни системи. Той може да се получава като „син“ водород от изкопаеми горива с трансформиране на въглеродните емисии или като „зелен“ водород чрез електрохимично разлагане на вода с електрокатализатори.

Класическият индустриален химически процес, конверсия на CO с водна пара (КВОВП) на изкопаеми горива, осигурява ефективно превръщане на CO в CO_2 и производство на чист („син“) водород от газове с високо съдържание на водород. В съвременните условия предизвикателството за заместване на изкопаемите горива се фокусира върху производството на високо чист водород от синтезен газ, получен чрез обработка на възобновяеми суровини като биомаса и биоразградимата фракция на отпадъци.

Водородът служи не само като обикновено гориво, но се утвърждава и като универсален енергиен носител за горивни елементи, произвеждащи сигурна, рентабилна и не замърсяваща енергия, без емисии на парникови газове. Превръщането му в енергия чрез електрохимично окисление с кислород от въздуха осигурява възобновяема, зелена електрическа енергия. От друга страна, зеленият водород, произведен чрез електролиза на вода с електричество от възобновяеми източници, представлява устойчив и практически без емисионен метод за генериране на гориво за енергийни системи и индустриални процеси.

Комплексното обединение на тези подходи, базирани на водород и възобновяеми ресурси като въздух и вода, заедно с оптимизация на техните технологии, е ключът към изграждането на сигурна, ефективна и декарбонизирана енергийна инфраструктура.

Проектирането, изследването и оптимизацията на катализатори за КВОВП, както и на електрокатализаторни системи за водородни горивни клетки и електролизьори, продължават да бъдат предизвикателство за развитието на ефективни, устойчиви и икономически изгодни технологии за климатично независими и беземисионни автономни енергийни системи, способни да осигуряват енергия в отдалечени райони с ограничени ресурси.

Деветте научни публикации, един патент и една заявка за патент, включени в хабилитационния труд, са тематично свързани и обединени в **две основни изследователски направления**:

1. **Разработване и изследване на рений-съдържащи катализатори за производство на чист водород чрез процеса на конверсия CO в CO_2 с водна пара:**
   - Конверсия CO с водна пара в конвенционална газова смес;
   - Конверсия CO с водна пара в газова смес със сяросъдържащи компоненти.
2. **Разработване и изследване на неблагородни електрокатализатори за производство на зелена енергия чрез водородни горивни клетки и зелен водород:**
   - Твърдооксидни горивни клетки;
   - Алкални горивни клетки;
   - Електролиза.

Изследванията са фокусирани върху оптимизацията на активността и стабилността на катализаторите за ефективно производство на водород и неговото трансформиране в зелена енергия. Част от включените в справката публикации са резултат от изпълнението на изследователски и приложни научни проекти:

2023 г. Водещ изследовател в проект № BG05M2OP001-1.002-0014 „Център за компетентност ХИТМОБИЛ – Технологии и системи за генериране, съхранение и потребление на чиста енергия", финансиран от Оперативна програма „Наука и образование за интелигентен растеж" 2014-2020, съфинансирана от ЕС от Европейския фонд за регионално развитие.

2018-2022 г. Участник от екипа по проект Д01-214/2018 финансиран от Министерството на образованието и науката на Република България по Национална изследователска програма „Нисковъглеродна енергия за транспорта и бита" (ЕПЛЮС).

2012-2023. Участник от екипа по проект от финансиран фирма GenCell Ltd, Петах Тиква, Израел „Разработване на аноден катализатор от неблагородни метали за алкални горивни клетки за продуктите на GenCell ".

ПЪРВО НАПРАВЛЕНИЕ.

В това направление са разгледани катализаторни системи за конверсия на CO с водна пара при реформинг синтезен газ (*публикации № 14, 15*) и в сулфиден (кисел) газ (*публикации № 7, 8*).

Производството на водород в промишлени мащаби чрез процеса на конверсия CO в CO_2 с водна пара се провежда в два етапа при различни температури и с участието на два типа катализатори: *Високотемпературна конверсия* в температурен интервал 350–450 °C с Fe_2O_3-Cr_2O_3 катализатор целящо намаляване съдържанието на CO от 13–15% на 3–5%; *Нискотемпературна конверсия* в температурен интервал 180–250 °C с CuO-ZnO-Al_2O_3 катализатор до остатъчно съдържание на CO под 0.5%.

Промишлените, конвенционални катализатори се считат за неподходящи за приложение в нискотемпературна енергийна система, поради някои недостатъци, като специфичните изисквания към условията им на работа (необходимост от активационни процедури преди употреба, пирофорност, чувствителност към отрови и склонност към окисление и кондензация), както и налагащото се междинно охлаждане при преминаване от високо-температурния етап към ниско-температурния етап, което усложнява конструктивното реализиране. Поради тази усложненост, усилията са насочени към разработването на високо активни катализаторни композиции, които да реализират процеса в един етап и така да бъде подходящ за практическо приложение за водородни горивни клетки. Дизайнът на катализатора продължава да бъде предизвикателство, свързано с неговата решаваща роля за достигане на равновесна конверсия на CO до CO_2 при ниски температури.

В наши дни рений, като преходен метал, привлича внимание като активен компонент при проектирането на високоефективни катализатори за процеса на конверсия на CO. Освен това, по-ниската цена на рения спрямо металите от платинова група го прави привлекателен за изследвания и за разработване на нови катализаторни състави.

Катализаторни системи за конверсия на CO с водна пара в конвенционална газова смес

В изследвания от 2023 година в ***публикация 14***, насочени към разработване на нискотемпературен катализатор за едно-степенна КВОВП при 200–250 °C, е подбрана оксо-рениева композиция с кобалт (3 т.% CoO) при повърхностна плътност на рения от 2 атома Re/nm^2 Al_2O_3 и алкална добавка калий (5 т.% K_2O). Избраната повърхностна плътност осигурява оптимални условия за разпределение на Re_2O_7 структурите в монослой върху носителя γ-Al_2O_3, което гарантира оптимално използване на активните центрове. Изучените катализаторни състави са CoRe и K-CoRe. Паралелно е приложен подход на замяна на половината от съдържанието на рений с молибден, който е по-достъпен и така е проектирана оксидна (K)CoReMo система (7.65% Re_2O_7–7.65% MoO_3). За приготвяне на катализаторните материали, чрез етапно нанасяне на компонентите върху γ-Al_2O_3, е излизван метод на импрегниране разработен от нашата научна група и наречен ‘*exact soaking*’. Тази процедура включва размесване (накисване) на носителя с точно определено количество воден разтвор на реагентите с последващо сушене при всеки етап на смесване до пълно усвояване на изходния разтвор. При изследванията в реакционна смес с ниско съдържание на CO (5% CO/Ar) и промишлена обемна скорост 4000 h^{-1} се установи, че CoRe катализаторът демонстрира висока активност и стабилност по време на КВОВП реакцията, което показва подходящо съотношение на кислород-съдържащите структури на Re и Co. В допълнение, катализаторът CoRe запазва високата си активност дори и увеличаване на два пъти експлоатационно натоварване до обемна скорост 8000 h^{-1}. Очевидно е, че рений играе ролята на електронен промотор в окислително-редукционния процес на конверсия на CO, като формира активните центрове на катализатора, подпомага активирането на реакционните молекули, стабилизира реакционните междинни продукти (формиати), влияе върху дисоциацията на водата в OH видове и увеличава на скоростта на образуване на H_2. В допълнение, присъствието на кобалт улеснява механизма на реакцията чрез редокс-структурите Co^{2+}/Co^{3+}, като CO предпочита Co^{3+} местата, а присъствието на H_2O води до конкурентна адсорбция между молекулите на H_2O и CO, влияеща върху повърхностната реактивност. Анализът показа, че оптималният баланс между Re^{4+} и Re^{7+}, както и между Co^{2+} и Co^{3+} редокс-структури, играе решаваща роля за катализаторите CoRe и K-CoRe. От една страна, H_2-ТПР анализът показа, че рения улеснява редукцията на CoO до метален

кобалт, дължащо се на пренос на електронна плътност между Re и Co йони, което улеснява редукцията. Паралелно, въвеждането на калий провокира по-лесното редуциране на част от Re_2O_7 до ReO_2 заедно с Co_3O_4 до CoO. Установи се, че преобладаващо формиране на редуцирани Re^{4+} и Co^{2+} структури води до по-ниска активност на катализатора K-CoRe в сравнение с неговия CoRe аналог. Същото е наблюдавано и при по-сложните състави CoReMo и K-CoReMo поради съществуващата редокс двойка Mo^{4+}/Mo^{6+}. За разлика от K-CoRe системата, промотиращата роля на калия върху активността е проявена в K-CoReMo системата. Неговото действие не се ограничава само до постигане на по-висока степен на конверсия на CO в CO_2 спрямо CoReMo, т.е. по-голямо количество чист H_2, но също така влияе и върху структурните характеристики на катализатора и размера на формираните оксидни наноструктури. Наблюдавана е корелация между енергията на забранената зона (Eg) и каталитичната активност, което предполага влияние на електронната структура върху каталитичното поведение на различните оксо-рениеви композиции. Въвеждането, както на Mo, така и на K към CoRe системата, води до понижаване на стойността на Eg от 3.97 eV, като тя е най-ниска за четворната система K–CoReMo, 3.26 eV. В допълнение, добре известно е, че Eg се увеличава с намаляването на размера на частиците, което свидетелства за най-малък размер на нанесените оксидни частици при най-активния CoRe катализатор. Тези резултати ясно показват, че присъствието на трети и четвърти метален йон под формата на катиони като K^+ или оксо-аниони като MoO_x^- предизвиква съществени изменения в електронните свойства и размера на частиците на нанесените оксидни структури, което от своя страна оказва влияние върху каталитичните свойства на K-CoRe, CoReMo, K–CoReMo спрямо двойната система CoRe. Потвърдено е, че енергията на забранената зона зависи, както от размера, така и от състава на изследваните катализатори. Освен това, по-ниските стойността на Eg при добавяне на калий и молибден показва наличието на силно метал–носител електронно взаимодействие.

Дефинирани са две важни изисквания за повишаване на активността според специфичните характеристики на Re(Mo) катализаторите, промотирани с K и Co:

- Моделиране на катализаторния състав за постигане на оптимизиран баланс в активните редокс-структури Re^{4+}/Re^{7+}, Co^{2+}/Co^{3+} и Mo^{4+}/Mo^{6+}, както и свързаните с тях електронни свойства;
- Намиране на подходящи условия за активиране, като избор на редуциращ агент, оптимална продължителност и температура, се счита за необходимо за по-нататъшното развитие и повишаване на каталитичната активност.

Демонстрираният потенциал на CoRe конфигурацията да постигне почти равновесна конверсия от 94% CO при реакционна температура 260 °C и обемна скорост 4000 h^{-1} мотивира по-нататъшни научни изследвания.

В друго наше разработване на катализатори за ефективно и икономично производство на водород при нискотемпературен режим в ***публикация 15***, е насочено към нови катализаторни формулировки при които рения е приложен като потенциален заместител на скъпо струващото злато. Ni-Al слоести двойни хидроксиди (LDHs) с молно отношение Ni^{2+}/Al^{3+}=2.5 са използвани като носители. Анализът на ролята на рения е извършен в количество от 3 т.% Re (Re/Ni-Al), аналогично на съдържанието на злато в Au/Ni-Al. Нанасянето на рений върху Ni-Al LDH е извършено чрез добре известния и широко прилаган метод на импрегниране с достатъчна влажност „*incipient wet impregnation*“. Допълнително, предвид уникалните свойства на церия като основен компонент на КВОВП катализаторите, е оценено и влиянието съвместното присъствие на CeO_2 върху структурните характеристики и каталитичното поведението на Re/CeNiAl катализатора. Установено е, че Re/CeNiAl проявява слабо повишена активност спрямо

катализаторната система без церий, Re/NiAl. Рентгеновата фотоелкторнна спектроскопия (XPS) потвърди повишено отношение на редокс-структурите Re^{4+}–O/Re^{7+}–O повлияно от въвеждането на церий в NiAl LDH. Въпреки че Au-съдържащият CeO_2-модифициран Ni-Al катализатор превъзхожда КВОВП активността на Re-съдържащият CeO_2-модифициран Ni-Al аналог, демонстрираната устойчивост на деактивация при различни реакционни условия оставят поле за бъдещи изследвания, насочени към подобряване на катализаторното поведение чрез настройка на отношението в редокс-двойката Re^{4+}/Re^{7+}, както и оптимизиране на катализаторния състав.

Тези изследвания отново подчертават значимостта на намирането на оптимален баланс между редокс двойката ReO_2/Re_2O_7, с цел получаване на оксо-композиции на основата на преходни метали, които да функционират като ефективни заместители на благородните метали. Това е необходимо за постигане на катализаторна активност, осигуряваща равновесни степени на превръщане на CO до CO_2 при ниски реакционни температури и при реакционни смеси с високо съдържание на CO (над 15% CO). По този начин се гарантира ефективно пречистване на водород-съдържащите газови потоци и допълнително обогатяване с произведения водород в хода на КВОВП реакцията.

Катализаторни системи за конверсия на CO с водна пара в газова смес със сяросъдържащи компоненти

Разработването на катализатори, устойчиви на съдържание на сяра, за конверсия на CO с водна пара до получаване на H_2, дори при наличие на серни съединения, които обикновено деактивират стандартните катализатори за КВОВП, представлява ключов фактор в осигуряване на гъвкавостта и надеждността на катализаторите. Това е особено важно при процеси със сяросъдържащи суровини, като газификация на въглища или частично окисление на тежки горива, включително нефтени пясъци, нефтени шисти, въглища, кокс или биомаса. В допълнение, използването на сяроустойчиви катализатори води до по-висока ефективност и по-ниски общи разходи в сравнение с конвенционалните системи, където пълното отстраняване на серните съединения е труден процес свързан със значителни разходи. Тези обстоятелства мотивираха насочването на изследванията към рениеви композиции за разработване на специализирани, нискотемпературни КВОВП катализатори, осигуряващи висока активност и стабилност при наличие на серни примеси, включително нечист, сулфиден газ (H_2S), известен още като „кисел газ“ (sour gas).

В изследванията **в *публикация 8***, насочени към разработване на нискотемпературен катализатор за едно-степенна КВОВП, е подбрана оксо-рениева композиция със основен компонент 15.3 т.% Re_2O_7, съответстващо на теоретично монослойно покритие на носителя γ-Al_2O_3 от 2 атома Re/nm². Анализирани са би- и три-метални състави получени от въвеждането на промотори като кобалт (3 т.% CoO) и никел (3 т.% NiO), и алкална добавка калий (5 т.% K_2O): NiRe, CoRe, KRe, KNiRe, KCoRe. След *in situ* активиране на оксидните катализатори чрез едновременна редукция и сулфидиране с газова смес от 6 об.% H_2S /H_2, при температура 400 °C за 2 часа, каталитичните измервания са проведени в H_2S-съдължаща реакционна смес (7.9/2/90.2 об.% CO/H_2S/Ar) и промишлена обемна скорост 4000 h^{-1}. Резултатите от каталитичните тестове показват, че активността на три-металния KCoRe катализатор е най-висока в температурния диапазон 250–300 °C, където достига конверсията на CO над 90 %. Този факт подчертава ефективността на катализатора при нискотемпературна КВОВП в сулфиден синтез-газ. Установи се, че отношението на окислителните състояния на рениевите сулфидни и кислородсъдържащи видове, а именно Re^{4+}/(Re^{7+}+Re^{6+}), предоставя важна фактор за редокс-взаимодействията между Re^{4+} и Re^{7+}

в зависимост от вида на добавките (K, Ni и Co) и комбинациите помежду им. Най-високата активност на триметалния катализатор KCoRe в сравнение с останалите изследвани системи се определя от **три ключови фактора**: **Първо**, равномерното натоварване на K–Co–Re компонентите върху повърхността на носителя осигурява максимален достъп на реагентите до активните центрове; **Второ**, баланс между сулфидните ReS_2 и оксидните ReO_xS_y форми на рения (отношението $Re^{4+}/(Re^{7+}+Re^{6+})$); **Трето**, най-силен синергизъм в каталитичното действие между компонентите при ниски температури на реакцията, където термодинамичното равновесие е благоприятно. Освен това XPS анализът показа обогатяване на Co–S видовете на повърхността на KCoRe катализатора, както и повишена обща дисперсност на всички негови компоненти. Установеното отношение Re^{4+}/Re^{7+} от 1.9 показва, че едновременното присъствие на калий, кобалт и рений осигурява почти оптимално съотношение (близко до 2) между сулфидните и оксидните форми на рения – параметър, който е ключов за постигане на висока каталитична активност и стабилност на системата. Въз основа на тези резултати триметалната система KCoRe е определена като обещаващ катализатор за КВОВП в „кисел“ синтез-газ и показва потенциал за нискотемпературно, едностепенно реализиране на процеса.

В ***публикация 7*** е направено анализ на стабилността на формираните активни сулфидни и оксисулфидни структури чрез сравнение на катализатори на база Mo, W и Re при една същата повърхностна плътност на основния компонент, а именно 2 атома метал/nm^2 върху носителя γ-Al_2O_3 (9.7 т.% MoO_3, 17.0 т.% WO_3, 15.3 т.% Re_2O_7), под въздействието на окисляващите компоненти в реакционната смес като водна пара и CO_2. Основната цел е да се анализира каталитичното поведение на триметалните каталитични системи (KCoRe, KNiRe, KNiMo, KCoMo, KNiW, KCoW) в сравнение със съответните би- и едно-метални състави. Идеята е да се симулира деактивацията на катализатора, причинена от липсата на сяра в газовата смес, с цел да се разбере поведението на „киселите“ молибденови, волфрамови и рениеви КВОВП катализатори при потенциални аварийни ситуации по време на експлоатация. С XPS изследване на катализаторната повърхност след протичане на КВОВП реакцията при наличие на 2% H_2S се потвърдиха **две основни структурни форми**: (i) сулфидни, MoS_2, WS_2 и ReS_2; и (ii) **смесени оксо-сулфидни** като MoO_xS_γ, WO_xS_γ и ReO_xS_γ (O^{2-}, S^{2-} и S_2^{2-} йони). Последните се формират чрез обмен между кислород и сяра в редокс средата на КВОВП, съдържаща CO, H_2O (пара), H_2S, H_2 и CO_2, което подчертава динамичния характер на повърхностните активни центрове. В нашите изследвания е доказано, че въвеждането на алкален компонент от калий благоприятства редуцируемостта, като намалява най-високото окислително състояние и прави сяросъдържащите структури в триметалните катализатори по-устойчиви на окисление, особено при катализаторите на базата на Mo и Re. Бързата оценка на стабилността на активните сулфидни и оксисулфидни видове бе осъществена чрез приложения от нас подход – тестове за устойчивост на катализаторите при висока реакционна температура от 400 °C във H_2S-свободен синтез-газ. Избраната температура позволява използването на кинетичните предимства за постигане на висока скорост на реакцията, което гарантира достатъчна каталитична активност. Като допълнение, при стрес-теста беше приложено увеличено експлоатационно натоварване от стойности на обемната скорост $2000\ h^{-1}$ до екстремни условия, четири-пъти увеличено експлоатационно натоварване до обемна скорост $8000\ h^{-1}$. Обобщено, силата на метал–сяра връзката и съответната зависимост на активността на „киселите“ триметални Mo, W и Re катализатори са силно повлияни от въвеждането на Co и Ni в състава, както и от наличието на калий, който представлява ключов фактор за каталитичната активност, предизвиквайки синергизъм между добавките Ni и Co и основните компоненти и осигурявайки стабилно съотношение между сулфидните и оксисулфидните структури.

Резултатите от стрес-теста показват, че степента на конверсия на катализатора KCoRe се запазва най-висока и постоянна (45% превръщане на CO) при обемна скорост 8000 h^{-1} и остава висока до края на теста при връщане към обемна скорост 2000 h^{-1} (70% превръщане на CO). Може да се твърди, че това се дължи на стабилността на активните форми при окислителното действие на водната пара и CO_2 в отсъствие на H_2S в реакционната смес. Това обстоятелство потвърждава устойчивостта на KCoRe системата при потенциални аварийни условия на деактивация.

Разработеният триметален KCoRe катализаторен състав осигурява висока активност и стабилност при наличие на серни примеси в технологичната инфраструктура, което го определя като сяроустойчив катализатор за ефективно пречистване на водород-съдържащи газови потоци от CO и за получаване на допълнителни количества водород.

ВТОРО НАПРАВЛЕНИЕ.

Това направление обхваща разработване на иновативни електрокатализаторни системи за твърдооксидни горивни клетки (*публикации № 2, 5, 12, 13*), алкални горивни клетки (*№ 24 патент US 12,230,809 B2/18.02.2025; № 25 заявка патент EP 4046217 A1/24.08.2022*), в съответствие с нарастващия интерес към горивните клетки като екологично чиста, беземисионна технология за производство на енергия без съдържание на въглерод и би-функционални електрокатализатори за получаване на зелен водород (*публикация № 20*).

Катализаторни системи за твърдооксидни горивни клетки

Изследванията проведени в ***публикации 2, 5, 12* и *13*** са посветени на развитието никелов катализатор нанесен върху керамична матрица, итриево-дотиран бариев церат, $BaCe_{0.85}Y_{0.15}O_{2.925}$ (BCY15). Катализаторната композиция Ni/BCY15 цермет е разработена за анод в **протонно-проводими твърдооксидни горивни клетки** (pSOFC), като участва в електрохимичната реакция на окисляване на водорода. Приложен е нов подход за синтез, химичен метод на нискотемпературна мокра (80–95°C) редукция с хидразин ($N_2H_4 \cdot H_2O$). Целта е да се преодолеят недостатъци на традиционната процедура за механично смесване на прахообразни оксиди NiO и BCY15 с последващо синтероване при високи температури (1100–1400 °C) за твърдофазната реакция, при която протича в частична катионна замяна $Ni^{2+} \rightarrow Ce^{4+}$ от структурата на BCY, и високотемпературна редукция с H_2 (700–800 °C). Изследвани са прилагането два типа среди за синтез на Ni/BCY15 цермети (32 т.%. метален Ni) чрез мократа редукция: водна и безводна среда на етиленгликол (***публикации 2, 5, 12***). Използването на хидразин за синтез на различни метални катализатори е известно, но този подход е приложен за първи път в областта на твърдооксидните горивни клетки с протонна проводимост за получаване на Ni/BCY15 аноден катализатор. Освен това, условията на синтез, като последователност на добавяне на разтворите, вид и концентрации на алкалния разтвор (смес от NaOH и Na_2CO_3), стойност на pH=12–13, са разработени от нашата научна група и не представляват просто прилагане на данни от литературата. Количество хидразин (N_2H_4:Ni^0 = 6:1) е избрано с цел осъществяване на частична редукция на Ce^{4+} йоните в структурата на BCY15 до Ce^{3+}, като този процес се предполага да протича в тънък повърхностен слой на керамичната матрица, по аналогия с добре познатата редукция на церий (CeO_2) с хидразин. Прилагането етиленгликол (EG) не само като безводна среда, но и като допълнителен редуктор, осигури не само запазване структурата на матрицата BCY15, но и по-добре диспергиран метален никел, с размери от 9.1 нм в сравнение със синтеза Ni/BCY15 аноден катализатор във водна среда, 11.5 нм. Освен до образуване на наноразмерни Ni^0 частици, допълнителният редуциращ агент доведе също така и до по-висока специфична

повърхност на Ni/BCY15-EG кермет (N_2 сорбция, SEM, XPS), което улеснява достъпа на H_2 молекулите до никеловите активни центрове по време на реакцията на окисление с образуване на вода и електрони (***публикация 12***). Електронната парамагнитна резонансна (EPR) спектроскопия и XPS доказват, че металният Ni е по-добре стабилизиран върху частично редуцираната повърхност на церия поради по-силно взаимодействие на металния Ni с Ce^{3+} центровете. Измерванията чрез електрохимична импедансна спектроскопия (EIS) показаха и подобрена електрохимична активност на Ni-кермет, синтезиран в етиленгликол, в сравнение с Ni-кермет, получен във водна среда. Оценката на неговата структурна стабилност и електрохимична устойчивост като анод за pSOFC е направена чрез подлагане на многократни последователни редукционно-окислителни цикли, съчетано с паралелен сравнителен анализ на електрохимичния импеданс спрямо Ni/BCY получен чрез класическия начин ва синтез – механично смляна смес (70 т.% NiO-30 т.% BCY15). Редокс-циклите са ускорен тест за натоварване, свързан с деградацията на Ni-кермета, с измерване на поляризационното съпротивление на електродите. Установи се, че формираната здрава връзка Ni^0-Ce^{3+} в среда на етиленгликол съвместно с по-добрата дисперсност на никела осигуряват: (i) значително по бавна степен на деградация; (ii) по-високата стабилност на микроструктурата по отношение на миграцията и растежа на никеловите частици вследствие на редокс-циклите, което да намали активната повърхност и да влоши електрохимичните свойства на анода.

Изследването в ***публикация 13*** е проведено целенасочено екстремно ре-окисление при висока температура (1100 ºC за 1 час) в окислителна среда (въздух) на анодни катализатори Ni/BCY15 синтезирани в етиленгликол- и във водна среди. Установи се, че принудителната ре-окислителна обработка при 1100 °C доведе до различия в цвета на пробите, очакван зелен Ni-цермет синтезиран във водна среда, но черен за Ni/BCY15- Ni-цермет синтезиран в среда на етиленгликол. Повторение на експеримента потвърди черният цвят и индикацията за наличие на остатъци от Ni^0. Цветовите различия се запазиха и след изготвянето на пресованите анодни таблетки. Изследванията бяха насочени към доказване на устойчивостта на наноразмерната метална Ni фаза по време на трансформацията ѝ в NiO при изготвянето на керметния анод, както и към получаване на допълнителна информация за ролята на остатъчния метален Ni във въздействието върху електрохимичното поведение на анодите. Детайлният физикохимичен анализ на структурата, повърхностното електронно състояние, микроструктурата и редуцируемостта на двата Ni-цермета, както и оценката електрохимичните свойства чрез импедансна спектроскопия (EIS), потвърди че:

- Наличие на метален Ni^0, както във вътрешността, така и на повърхността на катализатора Ni/BCY15, синтезиран в среда на етиленгликол (HRTEM, DRS, XPS);
- Остатъчният метален Ni^0 съдейства за формирането на активни центрове за дисоциативна адсорбция на водорода. Получените активни водородни атоми мигрират по повърхността и редуцират Ni^{2+} йоните, като по този начин подпомагат автокаталитичната редукция на NiO и ускоряват този процес (H_2-TPR);
- Стабилизиране на Ni^0 чрез формиране на връзки Ni^0–Ce^{3+}, което осигурява структурна устойчивост на катализатора при термична обработка до 1100 °C (XPS);
- Въпреки малкото количество, наличието на чист метален Ni намали около четири пъти съпротивлението на цермета, приготвен в среда на етиленгликол (EIS).

Тези резултати доказват стабилността на получения метален никел в среда на етиленгликол като ключов фактор за адсорбцията, дисоциацията и окисляването на водорода, както и за осигуряване на устойчива електронна проводимост на анода. Прилагането на мократа химическа редукция с хидразин в среда на етиленгликол

представлява енергийно ефективен синтезен подход за получаване на Ni/BCY15 катализатор с практическо приложение. Разработената методика ефективно може да замести комерсиалната процедура на механично смесване/синтероване/H_2-редукция, осигурявайки по-активен, по-стабилен и устойчив на деградация по време на работа Ni-церметен анод за твърдооксидни горивни клетки с протонна проводимост за производство на зелена енергия.

Катализаторни системи за алкални горивни клетки

За целите на развиващата се технология на израелската компания GenCell LTD (Петах Тиква, Израел), насочена към разработването на енергийни системи, осигуряващи надеждно, устойчиво и гъвкаво електрозахранване с висока мощност чрез локално производство на чиста енергия посредством водородни алкални горивни клетки, в рамките проект с възложител GenCell Ltd и ИК–БАН, успешно е постигната поставена работна задача за създаване, разработване и индустриално приложение на иновативен аноден катализатор с *PGM-free* състав (без метали от платинена група) с електрохимична производителност и операционна стабилност, аналогична на Pt/C и NiPd/C анодни катализатори. Катализаторният състав и методиката на синтез са защитени с ***патент US 12,230,809 B2*** от 18.02.2025 г. и с патентна заявка ***EP 4046217 A1*** от 24.08.2022 г. Разработката се базира на състав от преходни метали, NiMoReW/C, с устойчивост в операционни условията на течен електролит 6.6M KOH@70°C и реакцията на окисление на водорода. Постигната е продължителността на работа в модулна система 1800 часа (75 дена) при зададена максимална мощност от 375W и стабилен аноден потенциал независимо спирания и стартирания. Неблагородният модул има поведение, подобно на стандартния NiPd модул. Разработената и утвърдена производствена процедура за синтез е трансферирана към реално технологично производство и внедряване като анод в работна експлоатационна среда (генератор). Интелектуалната собственост принадлежи на компания GenCell LTD.

Катализаторни системи за електролиза

Публикация 20 отразява стартирали изследвания за проектиране на би-функционални електрокатализатори от *PGM-free* метали за реакции на отделяне на водород (HER) на катода и на отделяне на кислород (OER) върху анода с практически перспективи за разлагане на вода и производство на водород с висока ефективност. Подходът включва: **(i)** Използване на търговски достъпни катализаторни носители (проводими субстрати) с различни геометрични повърхности и микроструктури, като 3D-структурирана Ni-пяна (NF) и 2D-структурирани Fe-стоманени листове (FS); **(ii)** Прилагане на съвместно електроотлагане като сравнително прост метод за синтез с практическа приложимост и възможност за мащабиране; **(iii)** Сравнителен анализ на волтамограмите за определяне на кинетиката на реакциите HER и OER в 1M KOH на би-метални NiCo електроди с различно тегловно съотношение Ni/Co (70/30, 50/50, 30/70) и определяне на най-активното покритие; **(iv)** Оценка въвеждането на фосфор в състава на най-активните NiCo покрития върху двата проводими субстрата; **(v)** Анализ на ключови фактори като морфология, електронна структура и синергично взаимодействие на комбинираните елементи; **(vi)** Определяне стойността на свръхпотенциала (η) на най-активните на NiCo(P) електроди при ниска плътност на тока от 10 mA cm^{-2}, използвана като базова линия при избор на каталитичните състави в процесите HER/OER; **(vii)** Измерване на минималния свръхпотенциал най-добрите NiCo и NiCoP анодни катализатори при промишлено значимата плътност на тока от 100 mA cm^{-2}.
Резултатите показват, четирите най-активни електрокатализатори са $Ni_{30}Co_{70}$/NF, $Ni_{50}Co_{50}$/FS, $Ni_{30}Co_{70}P$/NF, и $Ni_{50}Co_{50}P$/FS. Обаче между тях, че конфигурацията

Ni50Co50P покритие, нанесено върху плоска Fe-стоманена лист, проявява най-висока би-функционална ефективност едновременно и за двете реакции, HER и OER:

- Бифункционална ефективност при плътност на тока 10 mA cm^{-2}, стойности на свръхпотенциала ηHER=23 mV и ηOER=400 mV. Забележително е, че демонстрираната изключителна HER активност на този *PGM-free* електрокатализатор е сравнима с тази на известните състави на базата на благородни метали Pt, *напр*. благородния катализатор Pt/C/NF, η10=23 mV;
- Ниска деградация на свръхпотенциала при търговски значима плътност на тока от 100 mA cm^{-2} както за анодния, така и за катодния ток, като стойностите на свръхпотенциала са ηHER=103 mV и ηOER=498 mV. Тези резултати показват висока стабилност и ефективност на NiCo(P) покритието като би-функционален електрод.

Физикохимичният анализ установи, че една от причините е уникалната самостоятелно формирана 3D-подобна морфология на сплавта $Co_{3.6}Ni_{0.4}P_4$, която се състои от отделни частици, наподобяващи сфери с характерна морфология и размер над 1 μm, регистрирана чрез микроанализ с полева емисионна сканираща електронна микроскопия с дисперсионен рентгенов спектроскопски анализ (FE-SEM-EDS). Тази повърхностна структура ефективно увеличава броя на достъпните активни реакционни места. Освен това, многобройните празнини между тези частици осигуряват изобилие от пространство за влизане на реагентите и улесняват транспорта на H_2 и O_2 мехурчета, което допълнително допринася за подобрената каталитична активност на $Ni_{50}Co_{50}P$/FS катализатора в сравнение с уникална триизмерна (3D) взаимосвързана пореста структура на Ni-пяната. Освен това, XPS анализа допълни картината с информация за *структура-към-функция*, че покритието $Ni_{50}Co_{50}P$ показва по-висока повърхностна концентрация на никел (Ni^0 и Ni^{2+}) в сравнение с по-дълбоките си слоеве, както и притежава електронна структура, състояща се от основно от метални Ni и Co. Това NiCoP покритие се характеризира с по-малко изразен пасивационен слой. Анализът на напречната структура чрез линейно EDS сканиране показа, че чрез съвместно електроотлагане на компонентите са синтезирани тънки слоеве от CoNi и CoNiP.

Като цяло, приносът на тази ново стартирала изследователска работа включва прилагането на проста и мащабируема стратегия за съвместно електроотлагане за получаване на уникални 3D-NiCoP покрития с би-функционална активност при високи плътности на тока (100 mA cm^{-2}) за производство на зелен зелен водород, като подходът остава предмет на бъдеща оптимизация.

НАУЧНО-ПРОЕКТНИ ПРИНОСИ

Към научни приноси се отнася дизайнът и разработването на катализаторни композиции, които не са публикувани, тъй като представляват интелектуална собственост на компанията GenCell LTD, Израел. Тези изследвания са реализирани в рамките на възложен проект на ИК–БАН за периода 2021–2025 г. В рамките на проекта са разработени следните работни задачи:

- „**Разработване на нискотемпературен катоден катализатор за зелен амонячен продукт на фирмата GenCell**“.

Търсени са подходящи катализаторни конфигурации за катод в електрохимичния синтез на амоняк при стайна температура, в силно алкална среда (6.6 M KOH) и с разлагане на вода като източник на водород, които да проявяват висока активност и селективност за производство на NH_3. За проектирането на тези катализатори са приложени различни подходи за синтез, насочени към постигане на оптимална структура на катализатора;

- „**Разработване на нискотемпературен плазмен катализатор за окисление на азот за продукта зелен амоняк на фирмата GenCell**“.

Цел е създаване продуктивни катализатори за нетермично плазмено окисление на азот от въздуха до NO_x, с последващо формиране на NO_2^-/NO_3^- в електролитния разтвор. Освен повишена производителност, условие е постигането на висока селективност към NO_2^- чрез оптимизиране на конфигурацията на катализатора за съответен носител. Постигнато е селектиране на компонентите и носителя и избор на подходящ състав за по-нататъшно разработване, както и дефиниране на съответните геометрични фактори, включително вида на плазмата, скоростта на въздушния поток, количество и обем на катализатора, форма на катализаторните зърна, определяща външната повърхност и дефектните места, подходящо съотношение N_2/O_2, както и увеличаване на концентрацията на окислителя чрез въвеждане на допълнително O_2 или озон в системата.

- “**Разработване на аноден OER катализатор за зеления амонячен продукт на GenCell**“

Разработван е аноден катализатор, нанесен върху никелова мрежа, активен за електрохимичната реакция на отделяне на кислород при разлагане на вода с цел производство на зелен водород, способен да достига промишлено значима плътност на тока от 100 mA cm^{-2} при минимален свръхпотенциал под 300 mV. В рамките на извършения скрийнинг е дефиниран основен катализаторен състав и подход за неговия синтез, постигащ 100 mA cm^{-2} при свръхпотенциал по-нисък от 350 mV.

Получените резултати, представени в хабилитационния труд, формират основата за бъдещи изследвания и разработки в рамките на договора BG16RFPR002-1.014-0009 „**Център за компетентност HITMOBIL – Технологии и системи за производство, съхранение и потребление на чиста енергия**”, както и за реализирането на други нови проекти в областта на чистите енергийни технологии.

СПИСЪК НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ ВКЛЮЧЕНИ В ХАБИЛИТАЦИОННИЯ ТРУД

Номерацията е съгласно представения в **Раздел 8** „Списък на научните трудове за участие в конкурса“, като списъкът е систематизиран по година на публикуване.

2 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 I. Wet chemical reduction in an aqueous medium”. *Bulg. Chem. Commun*. Vol. 49, Sp. Issue C (**2017**) 171-178.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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*

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.*

***Кореспондиращ автор**