

АВТОРСКА СПРАВКА
ИЗВЪН ХАБИЛИТАЦИОННИЯ ТРУД

по **показател Г7** - авторска справка от научни публикации в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и Scopus)

за научните приноси на
гл. ас. д-р Иван Богоев Иванов

представени за участие в конкурс за заемане на академична длъжност „доцент“ в професионално направление 4.2. „Химически науки“ и научна специалност „Химична кинетика и катализ“ (ДВ бр. 55/ 27. 06. 2023)

От общият брой **37** публикации на кандидата, **36** са реферирани и индексирани в световноизвестни списания с импакт фактор и във бази данни с научна информация (Web of Science и/или Scopus), оценени съгласно ScimagoJournalRank.

В конкурса кандидатът участва с **17** публикации, от тях **17** са в списания с импакт фактор (**7** от тях са в **Q1**, от които **1** е в **Q1**, оглавяваща ранглистата; **5** в **Q2** и **5** в **Q4**). В 1 от публикациите кандидатът е посочен като първи автор.

В хабилитационната авторска справка по показател **В4** се представят **5** публикации (**4** от тях са в **Q1**, от които **1** е в **Q1**, оглавяваща ранглистата и **1** в **Q4**, където кандидатът е посочен като първи автор).

В авторската справка извън хабилитационния труд по показател **Г7** са представени **12** публикации (**3** от тях са в **Q1**, **5** в **Q2** и **4** в **Q4**).

Общият брой на забелязаните цитати е **1006**, от които 794 за последните 15 години (Scopus без автоцитати на всички автори).

Забелязаните цитати от базата данни на ISI (Scopus и Web of Science) върху публикациите, участващи в конкурса е **242**.

Индексът по Хирш (H) на кандидата въз основа на всички публикации, включени в базата данни на ISI е **19** (Scopus) и **18** (Web of Science).

Каталитични системи за нови енергийни източници

1. Въведение.

Представените от кандидата научни публикации са свързани предимно с **разработването и изследването на наноразмерни цериево-оксидни катализатори за нискотемпературна конверсия на СО с водна пара с цел получаването на чист водород като гориво на бъдещето.**

Необходимостта от намаляване емисиите на парникови газове във връзка с глобалното затопляне и опазване на околната среда и същевременно търсенето на нови високоефективни екологични източници на енергия намират своето решение във водорода, особено с приложението му в горивни клетки. Чистият водород се характеризира с най-високо енергийно съдържание за единица маса и с нулеви замърсяващи околната среда емисии, тъй като при неговото изгаряне се получава само вода.

Конверсията на въглероден оксид с водна пара (КВОВП) е един от най-икономичните пътища за намаляване на СО отравящ платиновия електрод на полимер-мембранните горивни клетки при получаване на чист водород от синтез-газ: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ($\Delta H = -41.1$ кДж/мол). В промишлени условия КВОВП се провежда в две последователни степени при различни температури и с различни катализатори: високотемпературна (320 – 450 °С) върху желязохромоксиден катализатор $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, намаляваща остатъчното съдържание на СО до 2–5% и нискотемпературна (180–250 °С,) – върху мед-съдържащ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$, намаляваща остатъчното съдържание на СО до около 1%.

При получаването на чист водород за полимер-мембранни горивни клетки, където платиновия електрод поставя изискването за пълно очистване на богатата на водород смес от СО (под 100 ppm), като следваща степен се прилага най-подходящия за целта процес на селективното окисление на СО в присъствие на водород (СелОкс) - PROX.

За реакцията конверсия на въглероден оксид с водна пара – КВОВП са разработени и се прилагат катализатори на основата на различни преходни метали, метални оксиди и смесени метални и метало-оксидни системи. Тъй като при тези каталитични системи експлоатационните изисквания са твърде високи както към тяхната активност, така и към тяхната стабилност, това насочва и предопределя търсенето на най-подходящи методи за тяхното получаване. Например синтезът на високоактивни и стабилни злато-съдържащи катализатори за конверсията на въглероден оксид с водна пара се определя главно от два фактора – от една страна използвания метод да осигури висока дисперсност и равномерно разпределение на златните частици върху повърхността на носителя и от друга страна да бъде избран подходящ носител, при който нанесената фаза метал достатъчно силно да взаимодейства с подложката.

Известно е, че цериевия диоксид е много подходящ носител за метал-съдържащите ниско-температурни катализатори за КВОВП поради уникалната му способност да съчетава улеснен окси-редукционен преход ($\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow 4\text{Ce}^{3+}$) с висок окислителен капацитет. Освен това той стабилизира нанесената активна метална фаза във високодисперсно състояние.

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО КАТАЛИЗ

Тези са част от предпоставките за дългогодишните изследвания върху нанодисперсни златонанесени катализатори в нашата лаборатория, в които изследванията на кандидата основно са върху цериевооксиден носител и те са обобщени в настоящия хабилитационен труд.

Приложението на златонанесените цериевооксидни катализатори в КВОВП е много перспективно поради тяхната висока активност в нискотемпературната НТ степен на конверсията за получаване на чист водород. Предимствата им спрямо конвенционалния НТ КВОВП катализатор $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ са стабилността им в окислителна атмосфера, това, че не са пиррофорни и нямат нужда от предварителна активация.

Изследванията върху злато съдържащите образци са представени в първата група публикации извън хабилитационната авторска справка.

Втората група от публикации от представената извън хабилитационния труд авторска справка е насочена към изследването на мед-манганови катализатори в реакцията на КВОВП.

2. Публикации:

1. Andreeva, D., Kantcheva, M., **Ivanov, I.**, Ilieva, L., Sobczak, J.W., Lisowski, W.. Gold supported on ceria doped by Me^{3+} (Me = Al and Sm) for water gas shift reaction: Influence of dopant and preparation method. Catalysis Today, 158, 1-2, Elsevier B.V., 2010, ISSN:0920-5861, DOI:10.1016/j.cattod.2010.05.030, 69-77. SJR:1.213, **ISI IF:3.893 Q4 (Scopus)**, Цитати: 13, Линк:[Scopus – Document details – Gold supported on ceria doped by \$\text{Me}^{3+}\$ \(Me = Al and Sm\) for water gas shift reaction: Influence of dopant and preparation method](#)

В първата от публикациите извън хабилитационната справка са представени резултатите от изследванията ни върху влиянието на метода на получаване и природата на допантите върху златонанесени цериево оксидни катализатори дотирани с преходни метали и тяхната каталитичната активност в селективното окисление на СО в присъствие на водород (СелОкс) – PROX.

При това изследване бяха синтезирани наноразмерни златонанесени катализатори върху цериев диоксид, дотиран с различни метални оксиди (MeO_x , Me= Fe, Mn, Sn) чрез два различни метода: съутаяване (CP) и механохимично активиране (MA). Образците бяха охарактеризирани с помощта на рентгенова дифракция - XRD, високоразделителна трансмисионна електронна микроскопия – HRTEM и температурно-програмирана редукция - TPR.

Установено беше, че при синтез чрез съутаяване се получава по-дълбоко вмъкване на добавката в структурата на цериевия диоксид, докато при механо-химичното активиране започва формирането на отделни оксидни фази в добавката (данни от XRD и HRTEM).

Анализирайки резултатите от ТПР - TPR беше предложено най-вероятното окислително състояние на йоните на допанта.

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО КАТАЛИЗ

Каталитичният тест показва, че златните катализатори върху МА-активирания носител цериев диоксид, модифициран с FeO_x и MnO_x, могат да бъдат избрани като най-обещаващите за СелОкс сред изследваните катализатори.

Получените разлики в каталитичното поведение не могат да бъдат свързани с ефекта на златото, тъй като при използването на двата режима на получаване, високата дисперсност на златните частици беше доказана от HRTEM. Причината може да се търси в структурата на носителя и свойствата, определени от природата на добавката и от метода на получаване. Когато се прилага метод на съутаяване, се получава по-дълбоко вмъкване на добавката в структурата на цериевия оксид, докато механо-химичното активиране води до образуването на отделни оксидни фази от добавката (данни от XRD и HRTEM).

Анализирайки резултатите, получени от механо-химичното активиране беше установено, че не само златото върху цериевия диоксид (модифициран с Fe и Mn), но и златото върху отделните FeO_x и MnO_x фази също може да допринесе за високата активност и селективност в СелОкс.

Обратно на това, наличието на Co₃O₄ фаза може да бъде причината за ниската каталитична активност и селективност, регистрирани при Co-съдържащия златен катализатор получен чрез механо-химично активиране. Наблюдаваната ниска селективност може да се дължи както на окислението на H₂ (придружено от редукция на Co₃O₄ до неактивния CoO), така и на образуването на метан (с участието на Co, редуциран до метално състояние). (Публикация 1)

2. Пиева, L., Pantaleo, G., **Ivanov, I.**, Maximova, A., Zanella, R., Kaszkur, Z., Venezia, A.M., Andreeva, D.. Preferential oxidation of CO in H₂ rich stream (PROX) over gold catalysts supported on doped ceria: Effect of preparation method and nature of dopant. Catalysis Today, 158, 1-2, Elsevier B.V., 2010, ISSN:0920-5861, DOI:10.1016/j.cattod.2010.06.017, 44-55. SJR:1.213, ISI IF:3.893 **Q4 (Web of Science)**, Цитати: 30, Линк: [Scopus - Document details - Preferential oxidation of CO in H₂ rich stream \(PROX\) over gold catalysts supported on doped ceria: Effect of preparation method and nature of dopant](#)

Във втората публикация представихме работата ни върху селективно окисляване на CO в богат на H₂ поток (СелОкс), спрямо златни катализатори, нанесени върху дотиран цериев диоксид: Ефект на метода на получаване и естеството на добавката.

Беше изследвана реакцията на СелОкс върху наноразмерни златни катализатори, нанесени върху цериев диоксид, дотиран с FeO_x, MnO_x и CoO_x. Модифицираните цериеви носители бяха синтезирани чрез съутаяване (CP) и чрез механо-химично активиране (MA). Катализаторите бяха охарактеризирани с: XRD, HRTEM и TPR. Установено е, че при синтез чрез съутаяване се получава по-дълбоко вмъкване на добавката в структурата на цериевия диоксид, докато при механо-химичното активиране започва формирането на отделни оксидни фази в добавката (данни от XRD и HRTEM). Анализирайки резултатите от TPR беше предложено най-вероятното окислително състояние на йоните на допанта. Каталитичният тест показва, че златните катализатори върху МА-активирания носител цериев диоксид, модифициран с FeO_x и MnO_x, могат да бъдат избрани като най-обещаващите за СелОкс сред изследваните катализатори.

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО КАТАЛИЗ

Получените разлики в каталитичното поведение не могат да бъдат свързани с ефекта на златото, тъй като при използването на двата режима на получаване, високата дисперсност на златните частици беше доказана от HRTEM. Причината може да се търси в структурата на носителя и свойствата, определени от природата на добавката и от метода на получаване. Анализирайки резултатите, получени от механо-химичното активиране беше установено, че не само златото върху цериевия диоксид (модифицирано с Fe и Mn), но и златото върху отделните FeOx и MnOx фази също може да допринесе за високата СелОкс активност и селективност. Обратно на това, наличието на Co₃O₄ фаза може да бъде причината за ниската каталитична активност и селективност, регистрирани при Co-съдържащ златен катализатор, приготвен чрез механо-химично активиране. (Публикация 2)

3. Пиева L., Pantaleo G., **Ivanov I.**, Zanella R., Sobczak J.W., Lisowski W., Venezia A.M., Andreeva A.. Preferential oxidation of CO in H₂ rich stream (PROX) over gold catalysts supported on doped ceria: Effect of water and CO₂. Catalysis Today, 175, 1, Elsevier B.V., 2011, ISSN:0920-5861, DOI:10.1016/j.cattod.2011.05.041, 411-419. SJR:1.213, ISI IF:3.893 **Q4 (Web of Science)**, Цитати: 31, Линк: [Scopus - Document details - Preferential oxidation of CO in H₂ rich stream \(PROX\) over gold catalysts supported on doped ceria: Effect of water and CO₂](#)

В третата ни публикация за получаване на чист водород чрез селективно окисление на СО в поток, богат на Н₂ (СелОкс) изследвахме златни катализатори, нанесени върху дотиран цериев оксид: Ефект на водата и СО₂.

Бяха изследвани златни катализатори върху механо-химично подготвени смесени цериеви носители, дотирани с FeOx и MnOx, в реакцията на селективно окисление на СО в богат на Н₂ поток (СелОкс), в присъствието на 20% СО₂ и 10% Н₂О. Средният размер и разпределението на размера на златните частици бяха оценени от HRTEM. От данните за свързващите енергии, изчислени с помощта на рентгенова фотоелектронна спектроскопия (РФС) бяха разграничени Au XPS състоянията при различни свързващи енергии, показани при различно заредени Au наночастици. Каталитичната активност и селективността при окисляването на СО в сух поток от Н₂ е висока, но активността на СелОкс е значително потисната от добавянето на високи концентрации на вода и СО₂. Двуетапното наляване на катализатори, първо при 400 °С и след това при 550 °С, не показва по-добро представяне в СелОкс реакцията, проведена при реалистични експериментални условия. Въпреки това, след двуетапната процедура на наляване, бяха получени наноразмерни златни частици с висока термична стабилност върху церия, дотиран с MnOx.. (Публикация 3)

4. Reina, T.R., Ivanova, S., Idakiev, V., Delgado, J.J., **Ivanov, I.**, Tabakova, T., Centeno, M.A., Odriozola, J.A.. Impact of Ce-Fe synergism on the catalytic behaviour of Au/CeO₂-FeOx/Al₂O₃ for pure H₂ production. Catalysis Science and Technology, 3, 3, 2013, ISSN:20444753, DOI:10.1039/c2cy20537h, 779-787. ISI IF:4.76 **Q1, не оглавява ранглистата (Web of Science)**, Цитати: 15, Линк: [Scopus - Document details - Impact](#)

[of Ce-Fe synergism on the catalytic behaviour of Au/CeO₂-FeO_x/Al₂O₃ for pure H₂ production](#)

В четвъртата публикация продължаваме изследванията си върху влиянието на Ce-Fe синергизма върху каталитичното поведение на Au/CeO₂-FeO_x/Al₂O₃ за производство на чист H₂.

В това изследване се съобщава за разработването на серия от златни катализатори, основно базирани на γ -алуминиев оксид с малка повърхностна фракция от Ce-Fe смесени оксиди. Беше изследвано каталитичното поведение в реакцията на КВОВП. С метода XRD беше регистрирано образуването на твърд разтвор между Ce-Fe, което потвърждава взаимодействието между Ce-Fe и се свързва с каталитичната активност на образеца. Най-добрият катализатор достигна конверсии на CO много близки до равновесната граница. Тестът за дългосрочна стабилност беше изпълнен като загубата на активността вероятно се дължи на междинните продукти на реакцията. Установено е, че след окислителната обработка се достига до почти пълно възстановяване на първоначалната конверсия, което подсказва, че проблемът със стабилността може да бъде преодолян чрез подходяща промяна в параметрите на реакцията, което може да подпомогне разработването на високо-ефективен катализатор за бъдещи приложения в производството и пречистването на H₂. (Публикация 7)

5. Reina, T.R., Ivanova, S., Delgado, J.J., **Ivanov, I.**, Idakiev, V., Tabakova, T., Centeno, M.A., Odriozola, J.A.. Viability of Au/CeO₂-ZnO/Al₂O₃ catalysts for pure hydrogen production by the water-gas shift reaction. ChemCatChem, 6, 5, WILEY-VCH Verlag, 2014, ISSN:1867-3899, DOI:10.1002/cctc.201300992, 1401-1409. ISI IF:4.556 **Q1**, не оглавява ранглистата (Web of Science), Цитати: 26, Линк: [Scopus - Document details - Viability of Au/CeO₂-ZnO/Al₂O₃ catalysts for pure hydrogen production by the water-gas shift reaction](#)

В петата ни публикация разширяваме обхвата на изследванията върху стабилността на Au/CeO₂-ZnO/Al₂O₃ катализатори за производство на чист водород чрез реакцията на КВОВП.

Производството на достатъчно чист H₂, за приложение в горивните клетки изисква да се разработят много ефективни катализатори за КВОВП реакцията. В това изследване, серия от златни катализатори са нанесени върху CeO₂-Al₂O₃, промотирани с ZnO и са представени като интересни системи за пречистване на H₂ потоци чрез КВОВП. Добавянето на ZnO забележително промотира активността на Au/CeO₂/Al₂O₃ катализатора. Това увеличение на активността се свързва главно с повишения капацитет за съхранение на кислород, показан за Zn-съдържащите твърди вещества. Установена е не само висока активност, но и добра стабилност и устойчивост на ситуации на стартиране/изключване, което прави тези катализатори обещаваща алтернатива за приложения за почистване на CO. (Публикация 8)

6. Пиева, L., Petrova, P., **Ivanov, I.**, Munteanu, G., Boutonnet, M., Sobczak, J.W., Lisowski, W., Kaszkur, Z., Markov, P., Venezia, A.M., Tabakova, T.. Nanosized gold catalysts on Pr-modified ceria for pure hydrogen production via WGS reaction.

Materials Chemistry and Physics, 157, Elsevier, 2015, ISSN:0254-0584, DOI:org/10.1016/j.matchemphys.2015.03.028, 138-146. ISI IF:2.259 **Q2 (Web of Science)** , Цитати: 3, Линк: [Scopus - Document details - Nanosized gold catalysts on Pr-modified ceria for pure hydrogen production via WGS reaction](#)

В шестата ни публикация изследваме наноразмерни златни катализатори върху Pr-модифициран цериев диоксид за производство на чист водород чрез реакцията на КВОВП.

Изследвана е КВОВП активността на златни катализатори върху цериев диоксид, дотиран с Pr (5 и 10 at% Pr). Носителите са синтезирани чрез метода на импрегниране (ИМ) и микроемулсия (МЕ). Златото (3 тегл.%) беше въведено чрез метода на отлагане-утаяване. Пробите бяха охарактеризирани с методите: XRD, ТЕМ, XPS и TPR. Резултатите показаха, че каталитичната активност в КВОВП на свежи катализатори не се различава значително. След повторното окисление след първия каталитичен цикъл, активността на златния катализатор върху ИМ носител с 5 at% Pr се повишава, докато при златния катализатор върху МЕ носител, съдържащ 10 at% Pr, се регистрира значително понижение на активността му. В последния случай присъствието на много малки златни частици е отговорно за първоначалната КВОВП активност, но агломерирането им след каталитичната реакция е причина за регистрираното понижение на активността. В първия случай по-високата активност по време на втория каталитичен цикъл може да се обясни с: (i) редокс поведението на катализатора, което показва, че само в този случай най-мобилният кислород може да бъде напълно възстановен; (ii) морфологията на носителя, разкриваща по-добра кристализация на носителя след КВОВП каталитичния тест, в сравнение с наличието на частично аморфен цериев диоксид в свежия златен катализатор. (Публикация 9)

7. Velinov, N., Petrova, T., **Ivanov, I.**, Tabakova, T., Idakiev, V., Mitov, I. Influence of gold presence and thermal treatment on recrystallization of copper-manganese ferrite catalysts. Hyperfine Interactions, 238, 72, 2017, ISSN:0304-3843, 1-9. SJR:0.368, ISI IF:0.209 **Q4 (Scopus)** , Цитати: 0, Линк: [Scopus - Document details - Influence of gold presence and thermal treatment on recrystallization of copper-manganese ferrite catalysts](#)

В седмата ни публикация установяваме влиянието на присъствието на злато и термичната обработка върху рекристализацията на медно-манганови феритни катализатори след работата им в реакцията на КВОВП.

Настоящата работа има за цел да оцени влиянието на условията на синтез и добавянето на злато върху структурните и функционалните характеристики на медно-манганови ферити. Обект на изследването е шпинелен ферит със състав $\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, термично обработен при различни условия. Изследва се феритен образец (получен при 300°C), с цел изучаване влиянието на отлагането на златото върху структурата на феритите и каталитичните свойства в КВОВП реакцията. Структурните характеристики на пробите бяха определени чрез Мьосбауерова спектроскопия и рентгенова дифракция. Мьосбауеровите спектри на третирани при различни температури феритни образци се състоят от секстетни и дублетни компоненти. Сравнителната оценка на кристалитния размер на феритната фаза беше завършена с

изчисляване стойността на свръхфините полета. Беше установена добре изразена тенденция на нарастване на феритните кристали с повишаване на температурата на термичната обработка. Беше регистрирано и увеличаване на размера на феритните кристали в образеца, в присъствие на злато. Анализът на каталитичната активност в КВОВП реакцията показва неочакван резултат, т.е. активността на феритния образец, модифициран със злато беше по-ниска от тази на образеца без злато. Вероятно това се дължи на комплексни фактори, включително рекристализация на феритната фаза, поради: допълнителната термична обработка при по-висока температура, добавянето на злато, промените в структурните характеристики и фазовия състав по време на каталитичния тест. (Публикация 10)

8. Velinov, N., Petrova, T., Genova, I., **Ivanov, I.**, Tsoncheva, T., Idakiev, V., Kunev, B., Mitov, I. Synthesis and Mössbauer spectroscopic investigation of copper-manganese ferrite catalysts for water-gas shift reaction and methanol decomposition. Materials Research Bulletin, 95, 2017, ISSN:0025-5408, 556-562. ISI IF:2.873 **Q2 (Web of Science)** , Цитати: 7, Линк: [Scopus - Document details - Synthesis and Mössbauer spectroscopic investigation of copper-manganese ferrite catalysts for water-gas shift reaction and methanol decomposition](#)

В осмата публикация разширяваме обхвата на изследванията върху синтеза и изследването с Мьосбауерова спектроскопия на медно-манганови феритни катализатори за КВОВП и разлагане на метанол.

Бяха изследвани медно-манганови ферити с номинални състави $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$, където $x = 0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$ and 1 се синтезират по метода на зол-гел самовъзпламеняване. Наблюдавано е образуване на ферити с кубична шпинелна структура и размер на кристалитите 11–26 nm. Установено е намаляване на желязото, разположено в тетраедрични позиции с увеличаване на съдържанието на Mn във феритната структура. Пригответените феритни материали са тествани като катализатори при реакцията на КВОВП и при реакцията на разлагане на метанол (MD). Пробите са подредени според КВОВП активността в следния ред: $Cu_{0.8}Mn_{0.2}Fe_2O_4 > Cu_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4 > Cu Fe_2O_4 > Cu_{0.2}Mn_{0.8} Fe_2O_4 > MnFe_2O_4$. Всички смесени медно-манганови ферити проявяват по-висока каталитична активност при разлагане на метанол, в сравнение с единичните $Cu Fe_2O_4$ и $Mn Fe_2O_4$. Регистрирана е значителна фазова трансформация с ферити под влиянието на реакционната среда, която активира образуването на действащата каталитична фаза. Образуването на магнетит или Mn-заместен магнетит се регистрира по време на КВОВП, докато железните карбиди и богатите на Mn оксиди са доминиращите фази по време на MD реакцията. (Публикация 11)

9. Tabakova, T., **Ivanov, I.**, Karakirova, Y., Karashanova, D., Venezia, A. M., Petrova, P., Avdeev, G., Kolentsova, E., Ivanov, K.. Promotional effect of gold on the WGS activity of alumina-supported copper-manganese mixed oxides. Catalysts, 8, 11, MDPI, 2018, ISSN:2073-4344, DOI:10.3390/catal8110563, 563. ISI IF:3.465 **Q2 (Web of Science)** , Цитати: 7, Линк: [Scopus - Document details - Promotional effect of gold on the WGS activity of alumina-supported copper-manganese mixed oxides](#)

В деветата ни публикация изследваме промотиращия ефект на златото върху активността в реакцията на КВОВП при медно-манганови смесени оксиди, нанесени върху диалуминиев триоксид.

КВОВП е добре известен промишлен процес, използван за производството на водород. През последните няколко десетилетия той отново привлече вниманието, поради необходимостта от високо пречистен водород за системи за горивните клетки. Целта на настоящото изследване беше да се разработи рентабилна и каталитично ефективна формула, която да комбинира предимствата в свойствата на оксиди на преходни метали и златни наночастици. Смесени медно-манганови оксиди, нанесени върху алуминиев оксид бяха получени чрез мокро импрегниране. Използван е методът на отлагане-утаяване за синтез на златни катализатори. Ефектът на моларното съотношение Cu:Mn и ролята на добавката на Au беше оценена чрез КВОВП. Образците бяха охарактеризирани чрез КВОВП, с помощта на физикохимични методи (прахова рентгенова дифракция, трансмисионна електронна микроскопия с висока разделителна способност, електронен парамагнитен резонанс, рентгенова фотоелектронна спектроскопия и температурно-програмирана редукция), за да се обясни връзката между структурата, редуцируемостта и каталитичното поведение в КВОВП. Каталитичните тестове показаха, че добавянето на златото има промотиращ ефект. Най-добрата активност на злато промотиращия образец с по-високо съдържание на Cu, т.е. моларно съотношение Cu:Mn от 2:1 може да бъде обяснено с промотиращата роля на Au върху разлагането на шпинела и образуването на силно диспергирани медни частици по време на реакцията, като по този начин се осигурява присъствието на две силно диспергирани активни метални фази. Двуалуминиевият оксид с голяма повърхност, който беше модифициран с повърхностна фракция от смесени оксиди на Cu-Mn, благоприятства стабилизирането на фино диспергирани златни частици. Тези нови каталитични системи са многообещаващи за практически приложения, поради тяхната икономическа рентабилност, тъй като съставът включва главно алуминиев оксид (80%). (Публикация 12)

10. Munteanu, G., Petrova, P., **Ivanov, I.**, Liotta, L.F., Kaszkur, Z., Tabakova, T., Ilieva, L. Temperature-programmed reduction of lightly yttrium-doped Au/CeO₂ catalysts: Correlation between oxygen mobility and WGS activity. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 131, Springer, 2018, ISSN:1388-6150 (Print) 1588-2926 (Online), DOI:10.1007/s10973-017-6475-1, 145-154. ISI IF:1.953 **Q2 (Web of Science)** , Цитати: 11, Линк: [Scopus - Document details - Temperature-programmed reduction of lightly yttrium-doped Au/CeO₂ catalysts: Correlation between oxygen mobility and WGS activity](#)

В десетата ни публикация чрез метода на температурно-програмирана редукция изследваме дотирани с малко количество итрий Au/CeO₂ катализатори и корелация между мобилността на кислорода и активността на КВОВП.

Изследвана е редуцируемостта на Au катализатори върху CeO₂ носители, дотирани с 1 и 2,5 тегл. % Y₂O₃ чрез два вида метода на приготвяне (импрегниране и съутаяване), с помощта на температурно-програмирана редукция и е сравнена с тази на чист Au/CeO₂ катализатор. Кинетичните параметри на редукцията се определят чрез

симулиране на всеки редукционен процес. Капацитетът на тези катализатори да задържат кислород беше оценен чрез температурно-програмирана десорбция. Каталитичните активности в КВОВП бяха определени чрез измерване на конверсията на СО между 413 и 623 К. Каталитичните активности на всички тези катализатори бяха обяснени от гледна точка на подвижността на кислородните йони в CeO_2 решетката. (Публикация 13)

11. Santos, J. L., Reina, T. R., **Ivanov, I.**, Penkova, A., Ivanova, S., Tabakova, T., Centeno, M. A., Idakiev, V., Odriozola, J. A.. Multicomponent Au/Cu-ZnO-Al₂O₃ catalysts: Robust materials for clean hydrogen production. Applied Catalysis A, General, 558, Elsevier, 2018, ISSN:0926-860X, DOI:10.1016/j.apcata.2018.04.002, 91-98. ISI IF:4.339 **Q1, не оглавява ранглистата (Web of Science)**, Цитати: 11, Линк: [Scopus - Document details - Multicomponent Au/Cu-ZnO-Al₂O₃ catalysts: Robust materials for clean hydrogen production](#)

В единадесетата ни публикация обект на изследването са ногокомпонентни Au/Cu-ZnO-Al₂O₃ катализатори: Устойчиви материали за получаване на чист водород.

Производството на чист водород чрез КВОВП е ключова стъпка в разработването на процесори за водородно гориво. Беше представен дизайн на нов вид високоефективни катализатори за нискотемпературна КВОВП реакция, базирани върху модифицирани със злато медно-цинкови смесени оксиди. Тяхната активност се контролира от състава на катализаторите и синергията на Au-Cu. Използването на хидроталкидни прекурсори доведе до получаването на оптимална микроструктура, която осигурява отлична дисперсия на Au и Cu и благоприятства тяхното силно взаимодействие. От гледна точка на приложението тези материали успяват да преодолеят основния недостатък на търговските КВОВП катализатори: устойчивост на стартиране/стоп операции, задължителна предпоставка за мобилните устройства, захранвани с H₂. (Публикация 14)

12. Tabakova, T., Ilieva, L., **Ivanov, I.**, Manzoli, M., Zanella, R., Petrova, P., Kaszkur, Z.. Structure-activity relationship in water-gas shift reaction over gold catalysts supported on Y-doped ceria. Journal of Rare Earths, 37, 4, Elsevier, 2019, ISSN:1002-0721, DOI:10.1016/j.jre.2018.07.008, 383-392. ISI IF:2.524 **Q2 (Scopus)**, Цитати: 18, Линк: [Scopus - Document details - Structure-activity relationship in water-gas shift reaction over gold catalysts supported on Y-doped ceria](#)

В дванадесетата ни публикация завършваме така представеното изследване с разкриване на връзката между структура и активност при златонанесени катализатори върху Y-дотиран цериев диоксид в реакцията на КВОВП.

Използването на чист водород като източник на енергия в горивните клетки възбуди интереса към разработването на активни и стабилни катализатори за реакцията на КВОВП. Златните катализатори се доказаха като много ефективни за КВОВП, при ниска температура. Целта на настоящото изследване беше да се изследва ефектът на: (i) различни методи на приготвяне (импрегниране и съутаяване) за получаване на модифициран цериев носител и (ii) количество Y₂O₃ (1,0 тегл.%, 2,5

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО КАТАЛИЗ

тегл.%, 5,0 тегл. % и 7,5 тегл.%) като допант върху активността на КВОВП на Au/CeO₂ катализатори. Разширеното охарактеризиране с помощта на: SBET, XRD, HRTEM/HAADF, FTIR, H₂-TPR и CO-TPR измервания, в комбинация с прецизна оценка на каталитичното поведение позволи да се изследват параметрите, управляващи активността на КВОВП. Катализаторите показаха много висока активност (>90% конверсия на CO) в температурния диапазон 180-220° C, с малко по-добро представяне на златните катализатори върху носители, приготвени чрез импрегниране. Намалената активност с увеличаване на концентрацията на Y₂O₃ е свързана с възпрепятстването на мобилността на кислорода, поради подреждането на повърхностните кислородни ваканции в близост до сегрегирания Y³⁺. Ефектът от предварителната обработка на катализатора и стабилността на най-добрите образци също бяха изследвани. (Публикация 15)

3. Като заключение може да се посочи, че представените научни приноси извън авторската справка по разработването и изследването на ефективни, икономически изгодни и стабилни каталитични системи за нови енергийни източници ще остане основен приоритет в работата на кандидата фокусирано върху получаването на чист водород като гориво на бъдещето.