

**ПРЕВОД НА РЕЗЮМЕТАТА НА БЪЛГАРСКИ НА ПУБЛИКАЦИИТЕ ЗА УЧАСТИЕ В КОНКУРСА НА
доц. д-р Силвия Тодорова**

1. S. Todorova, A. Naydenov, H. Kolev, K. Tenchev, G. Ivanov, G. Kadinov "Effect of Co and Ce on silica supported manganese catalysts in the reactions of complete oxidation of n-hexane and ethyl acetate" J. Mater. Sci., 46 (2011) 7152-7159 (IF2011=2.015), Q1, 25 т.

Еднокомпонентни и двукомпонентни катализатори, получени чрез импрегниране на силициев диоксид с воден разтвор на Mn, Co и Ce нитрати са тествани в реакциите на пълно окисление на n-хексан и етилацетат. Катализаторите са охарактеризират с прахова рентгенова дифракция, ТПР, РФС, ИЧС. Каталитичната активност се увеличава значително при комбинацията между манган и кобалт, което е обяснено с високата подвижност на решетъчния кислород, едновременното присъствие на Mn^{4+} - Mn^{3+} двойка, намаляване на здравината на Co-O връзката и преобладаването на Co във втора степен на окисление върху повърхността на катализатора. Намаляването на каталитичната активност на образеца Mn-Ce е дължи на преобладаването на Ce на повърхността и по-ниска подвижност на решетъчния кислород.

2. M.-L. Saladino, E. Krалеva, S. Todorova, A. Spinella, G. Nasillo, E. Caponettia, "Synthesis and characterization of mesoporous Mn-MCM-41 materials" J. All. Comp. 509 (2011) 8798– 8803 (IF2011=2.289) Q1, 25 т.

MCM-41 е синтезиран при две различни pH, като е използван цетил-триметиламониев бромид (СТАВ) като структурно определящ агент. Получените проби се калцинират при 600 ° C за 4 h. Mn-MCM-41 проби с различни моларни съотношения Mn / Si са приготвени по метода на остатъчната влажност, последвано от калциниране при 550 ° C за 5 h. В края на процес на импрегниране цветът на образците се променя от бяло на кафяво, като интензивност зависи от количество на мангана. Характеризирането на материалите е направено чрез рентгенова дифракция, N₂ адсорбция, ²⁹Si NMR и рентгенова фотоелектронна спектроскопия. Ефектите изследваното количество на мангана и структурната характеристика на подложката MCM-41. Каталитичната активност на така приготвените системи е изследвана при пълно окисление на n-хексан.

3. S. Todorova, A. Naydenov, H. Kolev, J. P. Holgado, G. Ivanov; G. Kadinov, A. Caballero "Mechanism of complete n-hexane oxidation on silica supported cobalt and manganese catalysts" Appl. Catal. A: General, 413-414 (2012) 43-51(IF2012=3.903) Q1, 25 т.

Моно- и двукомпонентни кобалтови и манганови образци са получени чрез импрегниране на силициев диоксид с водни разтвори на $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и / или $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Получени са двукомпонентни проби чрез съвместен разтвор на Co- и Mn нитрати (CoMn-MS) или чрез отлагане на кобалт върху калциниран Mn-образец (Co + Mn). Катализаторите са охарактеризирани чрез рентгенова дифракция (XRD), сканираща електронна микроскопия (SEM), температурно програмирана редукция (TPR), инфрачервена (FTIR) спектроскопия, Xray фотоелектронна спектроскопия (XPS), елементарен анализ и тествани в реакция на пълен n-хексан окисляване. Беше наблюдавано, че кристалният кобалтов окис частично покрива слабо кристалния манган оксид в Co + Mn катализатори, докато фино дисперсният оксиди (MnO_2 и Mn_2O_3 , Co_3O_4)

присъстват върху повърхността на пробата получена от съвместен разтвор(CoMn-MS). Четири модела Langmuir – Hinshelwood и два модела на Марс-ван Кревелен бяха фитвани с експериментални данни от каталитичните тестове. Според моделите и резултатите от инструменталните методи, механизма на реакцията в присъствие на еднокомпонентен манган и двукомпонентните Co-Mn катализатори, е Марс-ван Кревелен (окисяването на повърхността на катализатора е скорост определящ етап), докато механизмът на Langmuir – Hinshelwood е най-вероятно за пробата Co. Значително увеличение на активността на пробата, получена от смесен разтвор е установен. Това се обяснява с ниска кристалност, едновременно присъствие на Mn^{4+} - Mn^{3+} и обогатяване на повърхността на кислородни видове.

4. H. Kolev, S. Todorova, A. Naydenov, R. Ene, G. Ivanov, V. Parvulescu, G. Kadinov "Catalytic Activity of Mesoporous SBA-15 modified with Pt and Ti in a Deep Methane, nhexane and CO Oxidation" Athens: ATINER'S Conference Paper Series, 2013, No: ENV2013-0413, pp. 8-17

Композитните материали Ti-SBA-15, съдържащи 5 и 10% Ti, са получени чрез директен синтез (проби обозначени с Pt Ti_x) или чрез импрегниране на SBA-15 с разтвор на титанов изопоропксид (проби, обозначени с i-Ti_x, x е Ti концентрация). След калциниране, мезопорестите Ti-SBA-15 материали се импрегнират с воден разтвор на Pt прекурсор. Синтезираните проби се характеризират с SEM, XRD, XPS и тестват в реакция на CO окисление, изгаряне на n-хексан и метан. Резултатите XPS показват наличието на Pt⁺ и Pt⁰ върху повърхността на PtTi_x проба и силно взаимодействие между Pt⁰ и Ti в i-Ti_x пробата. След отлагането на Pt върху тази проби, на повърхността се образува фино диспергиран Pt метал и Pt₂O. Модифицирането на чист силикатен SBA-15 с титан чрез импрегниране води до образуването на фино диспергиран TiO₂. Следващото модифициране с платина води до образуване само на Pt⁰ с размер на частиците 40 nm. Катализаторите, в които Pt е под формата на големи метални частици, а TiO₂ е фино диспергиран върху носителя, проявяват най-висока каталитична активност във всички изследвани реакции. Наличието на вода води до повишаване на каталитичната активност в окислението на CO и това е по-силно изразено за импрегнираните проби.

5. Z. Cherkezova-Zheleva, D. Paneva, S. Todorova, H. Kolev, M. Shopska, I. Yordanova, I. Mitov, "Impact of active phase chemical composition and dispersity on catalytic behavior in PROX reaction"; Hyperfine Interact., 226 (2014) 529-543, SJR (2011)= 0.208, Q3, 15 т.

Желязо и желязо-платинени катализатори, нанесени върху активен въглен, са успешно синтезирани чрез метод на мокрото импрегнационен и нискотемпературна обработка в инертна атмосфера. Съдържанието на Fe и Pt е съответно 10 тегл.% и 0.5 тегл.%. Синтезирани са четири каталитични проби: Проба А - импрегниран активен въглен с Fe нитрат; Проба В - активен въглен, импрегниран с Pt сол; Образец С – активиран въглен, импрегниран следователно с Fe и Pt соли; Проба D - импрегниран активен въглен едновременно с Fe и Pt соли. Подготвените материали се характеризират с Mössbauer спектроскопия, рентгенова дифракция, инфрачервена и рентгенова фотоелектронна спектроскопия. Спектрите показват, че носителят от активен въглен и процедурата за приготвяне, водят до формирането на изолирани метални Pt йони и ултрадисперсни частици от Fe и Pt оксиди. Вероятно наличието на различни функционални групи на повърхността на активния въглен води до получаване на много висока дисперсност на активните компоненти. Каталитичните тестове бяха проведени в PROX реакция. По-ниска активност на биметални Pt-Fe проби се обяснява с увеличаването на повърхностни кислород видове в резултат на преобладаване на железен оксид върху носителя,

водещо до увеличаване на селективността към окислението на H_2 . Частично агломерирание на фазата от железен оксид беше регистрирана след каталитични тестове.

6. S. Todorova, P. Stefanov, A. Naydenov, H. Kolev, „Catalytic oxidation of methane over Pd-MeOx (Me = Mn, Co, Ni, Ce) catalysts – influence of metal oxides“; Rev. Roum. Chim., 59 (3-4) (2014) 251-257 (IF2014 = 0.393), Q3, 15 т.

Изследвана е активността на модифицираните с метални оксиди (MeOx; Me = Ni, Co, Ce, Mn) Pd/Al₂O₃ катализатори. Катализаторите се получават чрез последователно импрегниране на Al₂O₃ с водни разтвори на Me(NO₃)₂·6H₂O и Pd(NO₃)₂·2H₂O. Всички проби се характеризират с XRD, TPR и XPS. Резултатите от каталитични изпитания в реакция на изгарянето на метан във въздуха показват, че каталитичното действие на паладий, нанесен върху алуминиев оксид, може да бъде значително подоброено чрез добавяне на Co, Ni и смесени Co-Ce, Co-Mn оксиди. Ефектът се дължи на стабилизирането на PdO върху каталитичната подложка. Близкият контакт между Pd и Me-оксиди, води до увеличаване на концентрацията на повърхностните кислородни видове, преминаващи към Pd, което от своя страна води до стабилизиране на PdO на повърхността. Друг фактор, който увеличава каталитичната активност в случая на проба, съдържаща церий, е капацитетът за съхранение на кислород на CeO₂. Церия може да действа като кислороден “резервоар” и това е свързано с динамичното равновесие между Ce³⁺ и Ce⁴⁺. Наблюдаваната ниска активност на Pd/Mn/Al₂O₃ в сравнение с тази на Pd/Al₂O₃, може да се обясни с намаляването на броя на активните центрове след модификация с манган поради възможността за частична декорация на Pd от манганов оксид. Освен това се наблюдава значително деактивиране на пробите съдържащи манган след стареене.

7. S. Todorova, I. Yordanova, A. Naydenov, H. Kolev, Z. Cherkezova-Zhelev, K. Tenchev, B. Kunev, „Cobalt-manganese supported oxides as catalysts for complete n-hexane and methane oxidation: relationship between structure and catalytic activity“; Rev. Roum. Chim., 59 (2014) 259-265 (IF2014 = 0.393), Q3, 15 т.

Получени са моно компонентни Co и Mn и двукомпонентни Co-Mn приготвени чрез утаяване на съответните соли, върху SiO₂. Те са охарактеризирани и тествани в реакциите на пълно окисление на n-хексани и метан. Установено е, че добавянето на Mn увеличава каталитична активност на кобалт и в двете реакции и този ефект е резултат от образуването на фино раздробени и лесно редуцируеми оксиди. В моно компонентният кобалтов образец се наблюдава образуване на силикат и това е причина за неговата ниска активност.

8. I. Yordanova, Z. Cherkezova-Zheleva, D. Paneva S. Todorova, M. Shopska, H. Kolev, Ž. Čupić, I. Mitov, „Physico-chemical characterization of nanosized LaFeO₃ perovskite“, Nanoscience and Nanotechnology, issue 14, (Eds. E. Balabanova, E. Mileva), (2014) 151-154

Перовскитните оксиди имат обща формула ABO₃ (A катион с по-голям размер от B). Това изследване е фокусирано върху физико-химичната характеристика и приложението на перовскитните материали като хетерогенната катализа. Редокс свойствата на B катиона, наличието на слабо свързан кислород на повърхността и наличието на решетъчни дефекти отговарят за тяхната каталитична активност. Възможността за синтезиране на многокомпонентни перовскити чрез частично заместване на катиони в позиции A или B води до получаване на съединения с необичайни окислителни свойства. В тази статия е описан синтезът на LaFeO₃ перовскит и изследването му с Mössbauer, XRD, IR и XPS спектроскопии.

9. P. Stefanov, S. Todorova, A. Naydenov, B. Tzaneva, H. Kolev, G. Atanasova, D. Stoyanova, Y. Karakirova, K. Alexieva, „On the development of active and stable Pd-Co/ γ -Al₂O₃ catalyst for complete oxidation of methane“;
Chem. Eng. 266 (2015) 329-338, (IF2015 = 4.058) Q1, 25 т.

Изследването е фокусирано върху разработването на високо активен и стабилен катализатор за изгаряне на метан чрез модифициране на Pd/Al₂O₃ с кобалт. Варирана е последователността на добавянето на кобалта. Той е прибавян или преди паладия или кобалта и паладия са нанесени от съвместен разтвор върху носителя. Катализаторите са охарактеризирани чрез рентгенова дифракция (XRD), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), електронна парамагнитна резонанс (EPR), трансмисионна електронна микроскопия (TEM) и измервания на кинетиката на реакцията. Ролята на фазата от кобалтов оксид е да стабилизиране паладия в окислено състояние и да служи като резервоар на кислородните частици. Механизмът на реакцията в присъствие на Pd – Co катализатори най-вероятно през Марс–ван Кревелен, като водните молекули се конкурират с метановите молекули за адсорбционни места върху PdO. Бяха проведени допълнителни експерименти върху монолитни катализатори, на основата на носители аноден алуминиева и Fe – Cr – Al-сплави, като съставът на активната фаза е същият като този на катализатора с най-висока активност.

10. S. Zh. Todorova, Z. P. Cherkezova-Zheleva, I. D. Yordanova, A. Ganguly, H. G. Kolev, S. Mondal, M. G. Shopska, K. K. Tenchev, N. I. Velinov, A. K. Ganguli, G. B. Kadinov “Nanosized iron oxides with controlled size modified with Pd for purification processes” Bulg. Chem. Commun., 47 (2015) 424-430 (IF2015= 0.349) Q4 , 12 т

Получен е наноразмерен Fe₃O₄ от водни разтвори на железни соли посредством утаяване. Така приготвеният оксид е накален и модифициран с паладий. Получените образци са характеризирани чрез методите на рентгеновата дифракция, рентгеновата фотоелектронна спектроскопия, трансмисионната електронна микроскопия, температурно-програмираната редукция и дифузно-отражателната инфрачервена спектроскопия. Каталитичното поведение на получените материали е изследвано в реакцията на окисление на CO. Установено е силно взаимодействие между паладия и наноразмерния оксид, което води до формирането на финодисперсен PdO на повърхността на образеца. Pd/Fe₂O₃ показва висока каталитична активност в изследваната реакция. Това се обяснява със способността на железния оксид, намиращ се в непосредствена близост до паладия, да доставя активен кислород, който в последствие да реагира с адсорбираните върху Pd молекули CO. Предполага се, че окислението на CO при температури до 100 °C в присъствие на катализатор Pd/Fe₂O₃ протича по механизма на Лангмюир-Хиншелвуд включващ линейно и мостово свързани с паладия молекули CO.

11. S.Todorova, A. Ganguly, A. Naydenov, H. Kolev, I. Yordanova, M. Shopska, S. Monda, G. Kadinov, S. Saha, A. K.Ganguli “Nanosized cobalt oxides modified with palladium for oxidation of methane and carbon monoxide” Bulg. Chem. Commun. 47, Special issue C (2015) 42– 48 Q4, 12 т.

Нано размерен Co₃O₄ е получен посредством утаяване на кобалтов ацетат с амониев хидроксид и следваща хидротермална обработка. Така приготвеният оксид е накален и модифициран с паладий. Катализаторните образци са охарактеризирани с рентгенова дифракция, рентгенова фотоелектронна спектроскопия, трансмисионна електронна микроскопия, температурно програмирана редукция и дифузионно отражателна инфрачервена спектроскопия. Каталитичните

свойства на синтезираните материали са изследвани в реакциите на пълно окисление на метан и въглероден оксид. Установено е образуване на финодисперсен PdO на повърхността на кобалтовия оксид. Въз основа на изследвания с инфрачервена спектроскопия е предположено, че реакцията на окисление на CO при температури до 150°C протича по механизъм на Ленгмюир-Хиншелууд, включващ линейно свързани с паладия молекули на въглеродния оксид. При по-висока температура паладиевата повърхност е покрита главно от дисоциативно адсорбиран кислород и реакцията продължава чрез механизма на Или-Ридил: хемисорбирани кислородни атоми реагират с газообразен въглероден оксид. Не е изключен и механизмът на Марс ван Кревелен, поради факта, че се регистрира въглероден диоксид след пропускане на смес от CO+N₂ (без кислород), което показва, че най-вероятно въглеродният оксид взаимодейства с решетъчен кислород от PdO и/или Co₃O₄.

12. M. Shopska, S. Todorova, I. Yordanova, S. Mondal, G. Kadinov, "Comparative analysis of the catalytic behaviour in CO oxidation of iron containing materials obtained by abiotic and biotic methods and after thermal treatment" Bulg. Chem. Commun. 47, Special issue C (2015) 73– 78 Q4, т. 12

Изследването е свързано с получаване чрез биологичен или небиологичен метод на материали съдържащи железен оксид и сравняване на техните свойства за да се намери пресечна точка определяща възможност за заместване на абиотичните материали. Биологичният синтез включва култивиране на бактерия от рода *Leptothrix* в среда на Адлер. Използвана е термична обработка на образец от биомаса за наподобяване на условията на синтез на биогенния железен оксид на тези на получаване на небиогенен хематит. Каталитичната активност на образците е измерена в реакцията на окисление на CO по два начина – чрез „in situ“ дифузно-отражателна инфрачервена спектроскопия в кювета за изследване при висока температура и в стъклен реактор от проточен тип. И при двата метода на изследване биомасата показва ниска конверсия на CO при температури до 200°C, но се регистрира повишение при 250°C. Нарастването на активността е съпроводено от промяна във фазовия състав. Началната каталитична активност е резултат от преобладаващ принос на лепидокрокита, докато по-високата активност при 250°C се дължи на образуването на магхемит. Експериментите проведени в проточен реактор показваха, че при температура под 240°C абиотичният хематит е малко по-активен от термично обработения образец от биомаса. Двата вида материали показваха една и съща конверсия на CO при по-високи температури. Съставът на отработените образци не се различава. Въпреки, че изследваните образци са синтезирани по различен начин, водещ до различни начални фази от железни оксиди, каталитичните им свойства са много близки. Термично обработени биогенни образци, получени чрез култивиране на бактериите в среда на Адлер, биха могли да заместят като катализатор за изследваната реакция железен оксид получен чрез химичен синтез.

13. I. Yordanova, S. Todorova, H. Kolev, K. Tenchev "Cobalt-manganese supported oxides as catalysts for complete n-hexane oxidation and CO removal in hydrogen rich gases" Nanoscience & Nanotechnology, 15, No 2 (eds. E. Balabanova, E. Mileva), 2015, 14-18,

Еднокомпонентни Co и Mn и двукомпонентни Co-Mn образци са получени посредством нанасяне върху SiO₂ чрез утаяване с амоняк. Катализаторите се характеризират с рентгенова дифракция (XRD), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), температурно програмирана редукция (TPR) и тествани в реакция на изгаряне на n-хексан и преференциално окисление на CO в богати на H₂ газове. Повишената каталитична активност на двукомпонентните CoMn проби при реакцията на пълно окислението на n-хексан се обяснява с повишената концентрация на достъпните активни места в резултат на много ниската кристалност на кобалта, мангана и смесения Co-Mn оксид и

едновременното присъствие на Mn^{4+} - Mn^{3+} двойки. Най-високата активност в PROX реакцията е установена за еднокомпонентна кобалтова проба.

14. S. Todorova, I. Yordanova, H. Kolev, M. Shopska, S. Mondal, Z. Cherkezova-Zheleva, A.K. Ganguli and A. Ganguly, „Nano-sized iron oxides with controlled size modified with Pt for CO oxidation“, Nanoscience & Nanotechnology, 15, No 2 eds. E. Balabanova, E. Mileva, Sofia, 2015, 10-13.

Синтезиран е наноразмерен Fe_3O_4 , който в последствие е модифициран с платина. Катализаторите се характеризират с рентгенова дифракция (XRD), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), трансмисионна електронна микроскопия (TEM), температурно програмирана редукция (TPR) и инфрачервена спектроскопия (DRIRS). Каталитичните свойства на Fe_2O_3 и Pt/Fe_2O_3 в реакцията на окисление на CO бяха изследвани след две различни предварителни обработки: редукционна и окислителна. Установено е силно взаимодействие между Pt и железния оксид, което води до образуването на фино дисперсна Pt на повърхността. Значително увеличаване на каталитичната активност беше установено след модификация с Fe_2O_3 с Pt. Тази характеристика се обяснява със способността на железния оксид, разположен в непосредствена близост до Pt, да осигури активни кислородни видове, които впоследствие могат да реагират с молекулите на CO, адсорбирани на съседни места. Намалването на активността на Pt модифицирания железен оксид след редукционната предварителна обработка може да се припише на частична декорация на Pt с железен оксид и блокиране на някои активни места на Pt.

15. M. Shopska, D. Paneva, G. Kadinov, S. Todorova, M. Fabián, I. Yordanova, Z. Cherkezova-Zheleva, I. Mitov „Composition and catalytic behavior in CO oxidation of biogenic iron-containing materials“ *React. Kinet. Mechans Catal.*: 118 (1) (2016) 179-198 Q3, 15 т.

Съставът на биомасите, получени чрез култивиране на бактерии *Leptothrix* в хранителната среда на Adler, Fedorov и Lieske, е изследван чрез инфрачервена и Möuverssbauer спектроскопия. Каталитичната активност на биогенните материали в реакцията на окисление на CO е тествана с помощта на *in situ* инфрачервена спектроскопия. Преди предварителна обработка, материали съдържат α - $FeOOH$, γ - $FeOOH$ и γ - Fe_2O_3 при различни съотношения, като един компонент е преобладаващ. Значителна каталитична активност на всички проби е регистрирана при 250 ° C. Каталитичният ефект зависи от прехода $FeOOH \rightarrow Fe_2O_3$. Отработените проби съдържат смеси от α - $FeOOH$ и γ - $FeOOH$, както и от α - Fe_2O_3 и γ - Fe_2O_3 . Каталитичната активност до 200 ° C се определя от оксихидроксидите, докато при 250 ° C е резултат от образуването на α - Fe_2O_3 и γ - Fe_2O_3 по време на процеса. Оксихидроксидите показват ниска каталитична активност в изследваната реакция, махемитът проявява умерена каталитична активност, докато хематитовата активност е съизмерима с тази на оксихидроксидите.

16. I. Yordanova, S. Todorova, H. Kolev, Z. Cherkezova-Zheleva „Co-Mn mixed oxide catalysts for purification of waste gases from n-hexane“ *Bulg. Chem. Commun*, 49 (2017) Special Issue G 99 –104 Q4, 12 т.

Чрез методът на съутаяване са получени едно- и двукомпонентни Co-Mn оксиди. Те са изследвани с различни физикохимични методи (XRD, TPR and XPS) и изпитани в реакцията на пълно окисление на n-хексан. Най-високата каталитична активност проявява катализатор с молно съотношение Co/Mn=1. Едновременното присъствие на двойките Co^{2+} - Co^{3+} и Mn^{3+} - Mn^{4+} с преобладаващи

концентрации на Co^{3+} и Mn^{4+} йони, високата специфична повърхност, както и ниската степен на кристалност допринасят за най-висока каталитична активност на образец CoMn1 .

17. B. Tzaneva, A. Naydenov, S. Todorova, V. Videkov, V. Milusheva, P. Stefanov „ Cobalt electrodeposition in nanoporous anodic aluminium oxide for application as catalyst for methane combustion“ Electrochimica Acta 191 (2016) 192-199 Q1, 25 т.

Настоящата работа е фокусирана върху електроотлагането на кобалт върху аноден алуминиев оксид и прилагане на получения нанокомпозиционен слой като монолитен катализатор за пълно окисление на метан. За изследване на кобалтовите наножици, растящи в порите на нанопористия алуминиев оксид са използвани циклична волтаметрия и галваностатичен метод. Сканираща електронна микроскопия (SEM) и енергийно дисперсионна спектроскопия (EDS)- за да се определи морфологията и съдържанието на композитния материал. Установено е, че отлагането на кобалт от неутрален борен електролит е придружен от освобождаване на малко количество водород, което намалява с нарастването на нано жиците. Формирането на кобалтови клъстери върху алуминиевия носител се считат за най-много подходяща структура за получаване на монолитни катализатори. Композитната структура с външна слой от Co - и Pd -оксиди показва по-висока каталитична активност в изгаряне на метан, отколкото катализатор, получен чрез конвенционален метод на импрегниране.

18. M. Filipa, S. Todorova, M. Shopska, M. Ciobanu, F.Papa, S.a Somacescu, C. Munteanu, V.Parvulescuа “Effects of Ti loading on activity and redox behavior of metals in PtCeTi/KIT-6 catalysts for CH_4 and CO oxidation” Catal. Today 306 (2018) 138–144) Q1, 25 m.

Ti -KIT-6 материали с различно съдържание на TiO_2 (5%, 10%, 30%) са синтезирани и модифицирани с Ce и Pt . Материалите са охарактеризирани с N_2 -адсорбция / десорбция, XRD, SEM, EDX, TEM, XPS и TPR и тествани в реакции на окисление на CH_4 и CO . Мезопорестата структура на KIT-6 носителя се запазва след модификация. Средният размер на порите намалява. Изследвани са влиянието на TiO_2 , CeO_2 и Pt върху каталитичните свойства. XPS данните показват увеличаване на електронната плътност на Pt при взаимодействие с TiO_2 . Най-високата степен на конверсия на CH_4 се наблюдава при PtTi -KIT-6 образците в температурния диапазон $250\text{--}400^\circ\text{C}$, като най-високата е активността на образца PT5K6 в двете реакции. Наблюдава се слабо намаляване на активността при най-висока концентрация на Pt^0 при образци с 30% TiO_2 . Това може да се дължи на високата степен на дисперсност на Pt и на по-ниската повърхност на катализатора. Всички образци, съдържащи титан и цери са активни в окислителните реакции на CH_4 и CO и селективността към CO_2 варира с температура.

19. M. Shopska, G. Kadinov, D. Paneva, I. Yordanova, D. Kovacheva, A. Naydenov, S. Todorova, Z. Cherkezova-Zheleva, I. Mitov „Biogenic iron-containing materials synthesised in modified Lieske medium:composition, porous structure, and catalytic activity in *n*-hexane oxidation“ Bulg. Chem. Commun. 50 Special issue H (2018) 40–48 Q4, 12 m.

Бактерии от род *Leptothrix* са култивирани в среда на Лиске модифицирана с неорганичен материал. Използвани са два вида модификатори: 0.3% Pd /мезопорест Al-Si-O влакнест катализатор и едностранно анодно окислено алуминиево фолио. Получените биомаси (означени съответно ЛискеВ и ЛискеА) са изследвани чрез методите инфрачервена и Мьосбаурова спектроскопия,

Рентгенова дифракция, адсорбция на азот и ката-литични изпитания. Охарактеризирането на свежи образци показва, че ЛискеА съдържа γ -FeOOH, α -FeOOH и Fe₃O₄, докато ЛискеВ се състои от γ -FeOOH, α -FeOOH и γ -Fe₂O₃ в различни съотношения. Чрез елементен анализ бе доказано, че малко количество от модифициращия материал е включено в ЛискеВ и образецът съдържа 0.003% Pd. Регистрирани превръщания на изходните (биогенни и абиотични) желязооксидни/хидрок-сидни фази след участието на материалите в каталитичните изпитания потвърдиха, че образец ЛискеВ съдържа по-голямо количество γ -Fe₂O₃, получен от биогенен прекурсор, както и малко количество γ -FeOOH. Беше установено, че материалът ЛискеВ е по-активен в реакцията на окисление на *n*-хексан. Освен това, в присъствие на този образец непълното окисление до CO протича в по-малка степен. Въпреки, че паладият присъства в много малко количество в образец ЛискеВ, той най-вероятно подпомага каталитичния процес, тъй като е активен катализатор за окислението на CO. При употребата на образец ЛискеВ окислението на CO се стимулира от два компонента, които са активни в изследвания процес. Активност в окислението на CO е присъща и на биогенния γ -Fe₂O₃, а по-високото му съдържание в образеца е втората причина за по-ниската степен на непълно окисление на C₆H₁₄. Трета особеност на образец ЛискеВ, която определя неговата относително по-добра активност, е присъствието на малко по-широки пори, което позволява подобрен масопренос на реагентите в катализаторните частици.

20. T. Petrova, N. Velinov, D. Filkova, I. Ivanova, I. Ivanov, I.Yordanova, S. Todorova, V. Idakiev, N. Petrov, I.Mitov

'Synthesis and characterization of supported spinel ferrite catalysts'

J. Chem. Technol. Metall. 53 (6) (2018) 1186-119, SJR, 10 m.

Активирани въглени от костилки на праскови са получени и тествани като носители на нанодисперсни мед, манган и цинкови ферити. Феритна активна фаза се отлага чрез импрегниране, като се използват разтвори, съдържащи съответни нитратни соли. За охарактеризиране на така получените образци са използвани Рентгенова дифракция, Mössbauer спектроскопия, азотна физиорбция и каталитични изпитания в реакции на WGS и CO-PROX. XRD и Mössbauer резултатите показват, че в получените материали присъства феритна фаза със шпинелова структура. Присъствието на супер парамагнитни феритни частици с размер под 10 nm се потвърждава от мөсбауеровите спектри. Повърхността на активният въглен е 945 m² / ги слабо намалява след нанасяне на активната шпинелна фаза. Редът на активност в WGS реакцията е: CuFe₂O₄ / ACP > MnFe₂O₄ / ACP = ZnFe₂O₄ / ACP. Този резултат може да се обясни с добре известните свойства на катализатори на основата на мед, които се характеризират с много високи активност при ниски температури. Активността в PROX реакцията е много ниска за всички изследвани образци. Медният ферит показва по-висока каталитична активност от тази на мангановият и цинковите ферити в PROX реакцията.

21. S. Todorova, A. Naydenov, H. Kolev, G. Ivanov, A.,Ganguly, S. Mondal, S. Saha, A.K. A.Ganguli,

"Reaction kinetics and mechanism of complete methane oxidation on Pd/Mn₂O₃ catalyst "

React. Kinet. Mech. Catal, 123 (2) (2018) 585-605 Q3, 15 m.

Нанасянето на Pd върху монофазен Mn₂O₃ (получен от чист Mn₃O₄ след калциниране) доведе до получаването на много висока активен катализатор. В присъствието на 20000 ppm водна пара и обемна скорост 250000 h⁻¹ е достигната 50% конверсия при 430°C. Тази висока активност е резултат от стабилизирането PdO клъстери (които се смятат за активни центрове за окисление на метан) в резултат на силното им взаимодействие с Mn₂O₃. Поради големият си капацитет за съхранение на кислород, Mn₂O₃ играе ролята на резервоар на кислород, който се подава към паладия,

поддържайки го в окислено състояние. Кинетичните модели, показаха, че най-вероятният механизмите на окисление на метан в присъствие на чистият оксид е Елей – Ридел. Добавянето на паладий към Mn_2O_3 променя механизма на реакцията на Марс - ван Кревелен.

22. S. Todorova, H.G Kolev, M.G. Shopska, G.B Kadinov, J.P. Holgado, A Caballero.

“Silver-based catalysts for preferential CO oxidation in hydrogen-rich gases (PROX)” *Bulg.Chem. Comm. (2018) 50 17-23. Q4 12*

Получени са сребърни катализатори посредством импрегниране на различни носители (SiO_2 , CeO_2 и MnO_2) с воден разтвор на $AgNO_3$. Те са охарактеризирани с помощта на различни методи: рентгенова дифракция, рентгенова фотоелектронна спектроскопия, температурно програмирана редукция, температурно програмирана десорбция на кислород, сканираща електронна спектроскопия с висока резолюция, *in situ* дифузно-отражателна инфрачервена спектроскопия на адсорбиран CO. Образците са тествани в реакция на селективно окисление на CO в богати на водород смеси. Установено е, че проба с най-добра каталитична активност е предварително обработен в чист кислород образец Ag/SiO_2 . Предполагано е, че използването на окислителна предварителна обработка води до образуване на повърхностни и подповърхностни кислородни форми и преструктуриране на повърхността на сребърните частици, което значително увеличава активността на катализатора в изследваната реакция.

23. S. Todorova, A. Naydenov, H. Kolev, A. Larin, K. Tenchev

“Catalytic oxidation of methane over Co modified Pd/ Al_2O_3 catalysts – influence of the cobalt loading” *Int. J. Adv. Sci. Eng. Techn. 6 (3) 64-69*

Изследването е съсредоточено върху разработването на високоактивен и стабилен катализатор Pd/Al_2O_3 за изгаряне на метан чрез вариране на концентрацията на Co. Катализаторите се характеризират с рентгенова дифракция (XRD), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), трансмисионна електронна микроскопия (TEM) и температурно програмирано намаление (TPR). Каталитичните тестове показват, че най-активен е образеца е $Pd/0.25Co$. Резултатите от различна физикохимична характеристика показват присъствието на паладий под формата на Pd^0 и Pd^{2+} (като PdO) и кобалт като Co-Al шпинелова фаза на повърхността на катализатора. Предлага се че формирането на Co-Al фазата играе съществена роля за стабилизирането на паладия като PdO , което води до висока активност и стабилност в реакцията на изгаряне на метан.

24. S. Todorova, A. Naydenov, R. Velinova, H. Kolev, A.V. Larin, D. Stoyanova, M. Shopska, K. Tenchev, P.Stefanov,

„Pd–MeOx/ Al_2O_3 (Me = Co, La, Ce) catalysts for methane combustion” *React. Kinet. Mech. Catal. 126 (2019) 663–678, Q3, 15 m.*

Получени са и тествани в реакция на изгаряне на метан две серии от $Pd - MeOx / Al_2O_3$ (Me = Co, La, Ce) катализатори. Първата серия включва получените проби, получени чрез импрегниране на Al_2O_3 със съответните соли на La и Ce и допълнително модифициран с Co. За втората серия $LaCe Al_2O_3-SG$ и $La Al_2O_3$ са получени по зол-гел метод, като кобалтът не е включен като модифициращ елемент. Целта беше да се получат катализатори със сравнима активност с тази на Co-съдържащите образци, но без използването на кобалт, поради това, че Co е изключително токсичен. Катализаторите са охарактеризират с рентгенова дифракция, Рентгенова фотоелектронна спектроскопия, температурно програмирана редукция и Инфрачервена спектроскопия. Модифицирането на алуминиевия оксид с лантан и церий чрез импрегниране, преди нанасяне на

кобалта, намалява взаимодействието между PdO и носителя, водещо до лесно превръщане на PdO в по-малко активният Pd. Образците без кобалт, приготвени чрез зол-гел метод, проявяват активност и стабилност, сравними с тези на кобалт съдържащият Pd+Co/LaAl₂O₃ катализатор. Наблюдаваната високата активност се обяснява с образуването на стабилни частици PdO, независимо от това необходимото съдържание на Pd за постигане на същата активност като Co-съдържащите образци е забележително по-високо.

25. A. A. Rybakov, I.A. Bryukhanov, A.V. Larin, S. Todorova, G.M. Zhidomirov
“Different limits for convergent Pd-Pd lengths in Pd slabs grown over different oxides”
Struct Chem 30 (2019) 489-500, Q2, 20 m.

Обсъден е въпросът за възможното влияние на вида на оксидният носител върху структурата на нанесените метални слоеве за серия от TiO₂ (рутил), тетрагонална форма на ZrO₂ и някои форми на γ -Al₂O₃ оксиди. Всички те често се използват като носители в реакцията на пълно окисление на CH₄. Моделите Pd (100) или Pd (110) са конструирани върху дефектни и недефектни γ -Al₂O₃ (100), недефектни ZrO₂ (001) и TiO₂ (001) суперклетки в широк диапазон на пренос на заряд. Последното включва пренос на заряд от Pd слоеве към носителя и обратно, т.е., общият заряд на всички Pd атоми на единичните клетки варира от - 10.456 до 2.768 e (и двете граници на заряда съответстват на дефектни модели γ -Al₂O₃ оксиди с по-високи повърхностни концентрации на Al или O, съответно). Релаксация на бързо зареждане до почти нулеви стойности, започваща от втория слой Pd (следващия след свързване с Pd слоя) и това се наблюдава независимо от наличието на дефекти, които могат да заредят металните слоеве както положително, така и отрицателно. Геометрията на слоя, т.е. Pd-Pd дължина, на всички слоеве зависи от вида на оксида и типа на дефекта. След частично пасивиране на дефектите върху дефектна повърхност на γ -Al₂O₃ с O₂ или OH групи, Pd-Pd дължината се намалява до дължина, получена с недефектните γ -Al₂O₃ модел. Различните дължини на Pd-Pd връзките са получени в горната част на 4-слой Pd частици, отложени върху ZrO₂ и TiO₂ след релаксация по отношение на конвергентната стойност за Pd над γ -Al₂O₃ носителя. Той илюстрира важноста на типа поддръжка за отглеждане на метални нано частици, ако контактният домейн с носителя е достатъчно голям.

26. R. Velinova, S. Todorova, Boris Drenchev, G. Ivanov, M. Shipochka, P.Markov, D. Nihtianova, D. Kovacheva, A. V. Larine, A. Naydenov,
“Complex study of the activity, stability and sulphur resistance of Pd/La₂O₃- CeO₂-Al₂O₃ system as monolithic catalyst for abatement of methane”
Chem. Eng. J. 368 (2019) 865–876, Q1, 25 m.

Комплексно е охарактеризирана моделна система Pd/La₂O₃-CeO₂-Al₂O₃ за изгаряне на метан каталитичната активност, термичната стабилност, ефекта на H₂O и SO₂ върху получена. Характеризирането на катализатора е направено от N₂-методите за физсорбция, XRD, SEM / EDX, HRTEM, XPS, TPD, TPR и FTIR. Наблюдаваната висока активност е свързана със стабилизиране на силно диспергирани Pd⁴⁺ частици, силно взаимодействащи с носителя. Както се очакваше, La₂O₃ предотвратява синтероването на носителя, като освен това вероятно допринася за избягване на по-нататъшно агломериране на паладиевите частици чрез образуване на смесена фаза на La₂PdO₄. Предполага се, че най-вероятно причината за наблюдаваното намаление на активността в присъствието на водна пара на термично стареената проба е увеличаването на съотношението PdO/Pd- над оптимума. Наличието на H₂O и SO₂ в газа води до образуване на повърхност Al₂(SO₄)₃, което показва ограничена възможност за регенериране на катализатора. Реакционният механизъм в присъствие на Pd/La₂O₃-CeO₂-Al₂O₃ катализаторит, протичат най-вероятно чрез механизма на

Марс-ван Кревелен. За оценка възможността за практическо приложение на получените материали, беше изследвана проба от Pd/La₂O₃-CeO₂-Al₂O₃, нанесен на монолит от неръждаема стомана (Aluchrom VDM®).

27. S. Todorova, J. L. Blin, A. Naydenov, B. Lebeau, H Kolev, P. Gaudin, A. Dotzeva, R. Velinova, D. Filkova, I.Ivanova, L. Vidal, L. Michelin, L. Josien, K. Tenchev

“Co₃O₄-MnOx oxides supported on SBA-15 for CO and VOCs oxidation”

***Catal. Today* <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.018>, Q1, 25 m.**

Моно- и двукомпонентни образци от кобалт и манган, нанесени върху SBA-15 са получени по метода „два разтворителя. Получените материали се характеризират с SAXS (малък ъгъл на рентгеново разсейване), N₂ адсорбция-десорбция, рентгенова дифракция, TEM (трансмисионна електронна микроскопия), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), TPR (температурно програмируема редуция) и O₂-TPD. Каталитичните свойства са тествани в реакция на пълното окисление на пропан, n-хексан и въглеродокис. Структурата, морфологията на SBA-15, типът оксидни фази и размерът на оксидните частици остават непроменени след тестове в реакция на пълно окисление на n-хексан и това не зависи от съотношението Co/Mn. Физикохимичните изследвания след каталитичен тест показаха липса на агломерирание на активната фаза, което се отдава на структурата на мезопорестият носител, която предпазва окрупняването на оксидите частици.

Детайлното физико-химично охарактеризиране на образците след каталитични изпитания показаха промяна в повърхностната концентрация на Co³⁺, Co²⁺ Mn³⁺ и Mn⁴⁺. Най-активен катализатор сред двукомпонентните Co-Mn образци във всички изследвани реакции е катализаторът с молното съотношение Co:Mn = 1:0.5, което е вследствие от образуването на фино дисперсни и лесно редуцируеми оксиди и висока подвижност на повърхностния и решетъчен кислород. При този образец е установена най-висока подвижност решетъчният кислород и на адсорбираните повърхностни кислородни форми и O²⁻(ad).

Еднаквото процентно увеличение на концентрацията на Co²⁺ и Mn⁴⁺ на повърхността на катализатора Co:Mn=1:0.5 след каталитичен тест, може да се смята за доказателство за наличие на електронен трансфер съгласно уравнението Co³⁺-Mn³⁺ ↔ Co²⁺- Mn⁴⁺. Формирането на смесено оксидна фаза Mn_xCo_{3-x}O₄, доказана, посредством HRTEM благоприятства този електронен трансфер.