

Превод на резюметата на публикациите

на ас. д-р Петър Цветков
представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „доцент”,
по професионално направление 4.2 „Химически науки” и научна специалност
01.05.18 „Химия на твърдото тяло”
обявен в ДВ бр. 36 от 03.05.2019 г.

Група показатели В

Показател 4:

Tzvetkov, P., Ivanova, D., Kovacheva, D., Nikolov, V.

Synthesis and powder XRD characterization of $Al_{2-x}In_x(WO_4)_3$ solid solutions

(2009) Journal of Alloys and Compounds, 470 (1-2), pp. 492-496.

The synthesis of polycrystalline materials as well as the conditions for single crystals growth of solid solution compounds with general formula $Al_{2-x}In_x(WO_4)_3$ have been investigated and optimized. The solid solutions structure and the changes in the lattice parameters corresponding to the indium concentration in the materials have been established. The single crystals growth has shown that the indium effective distribution coefficients depend on the initial indium concentration and they strongly differ from unity.

Изследвано беше получаването на поликристален материал и условията за израстване на монокристали от съединения в системата твърди разтвори $Al_{2-x}In_x(WO_4)_3$. Определени бяха кристалната структура и промените в параметрите на елементарната клетка в зависимост от концентрацията на индий в образца. Процедурата по израстване на монокристали показва, че ефективният коефициент на разпределение на индий е много различен от единица и зависи от неговата начална концентрация.

Ivanov, V.A., Marychev, M.O., Andreev, P.V., Koseva, I., Tzvetkov, P., Nikolov, V.
Novel solvents for the single crystal growth of germanate phases by the flux method
(2015) Journal of Crystal Growth, 426, pp. 25-32.

A series of alkali-borate ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$) and a series of alkali-molybdate ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.5\text{MoO}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$ and $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3$) solvents were studied with a view to find out the suitable conditions for growing single crystals from germanate phases by the flux method. The ternary systems solvent -- CaO - GeO_2 were investigated and crystallization temperature and crystallized phase were determined. As a main result the concentration and temperature regions of crystallization of calcium germanates ($\text{Ca}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, CaGeO_3) and of some alkali germanates (Li_2GeO_3 , $\text{Li}_2\text{CaGeO}_4$, $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}$) were experimentally determined for a first time. The conditions found for Ca_2GeO_4 growth are significantly more favorable than those known so far. Additionally during this study, two novel unknown phases were obtained. X-ray diffractograms of the novel phases are presented. The obtained conditions are a basis for successful single crystal growth by the flux method for all mentioned germanate compounds.

Серия от алкални борати ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$) и серия от алкални молибдати ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.5\text{MoO}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$ and $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3$) бяха изследвани като разтворители за израстване на монокристали от германатни фази по flux метода. В тройните системи разтворител - CaO - GeO_2 бяха определени температурите на кристализация и получените фази. В резултат за първи път бяха установени концентрационните области и температурите на кристализация за калциевите германати ($\text{Ca}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, CaGeO_3) и някои алкални германати (Li_2GeO_3 , $\text{Li}_2\text{CaGeO}_4$, $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}$). Намерените условия за израстване на монокристали от Ca_2GeO_4 са значително по-подходящи от известните до момента. По време на изследванията бяха установени две нови неизвестни фази. Представени са дифрактограми на неизвестните фази. Определените условия са основа за успешно израстване на монокристали от всички описани германатни съединения по flux метода.

Koseva, I., Nikolov, V., Petrova, N., Tzvetkov, P., Marychev, M.

Thermal behavior of germanates with olivine structure

(2016) *Thermochimica Acta*, 646, pp. 1-7.

A series of germanates with olivine structure: Me_2GeO_4 (Me = Mg, Ca); $\text{Li}_2\text{MeGeO}_4$ (Me = Mg, Zn); LiMeGeO_4 (Me = Sc, In, Y), and the compound Li_4GeO_4 were obtained by solid state synthesis. Their thermal behavior was studied from the viewpoint of the possibilities of growing single crystals as matrices doped with Cr^{4+} for lasers. By means of X-ray and DTA/TG analysis data are obtained about the melting temperatures, type of melting (with or without decomposition), the substances during melting with decomposition, as well as the temperatures of the polymorphic transitions for some of the germanates. Most of the data reported in this work are novel. It is found that owing to the rather high melting temperatures and the decomposition or polymorphic transitions during the melting, the germanates with olivine structure do not allow single crystal growth from their own melts, but the flux method from appropriate high temperature solutions should be applied

Серия германати с оливинов тип структура Me_2GeO_4 (Me = Mg, Ca), $\text{Li}_2\text{MeGeO}_4$ (Me = Mg, Zn), LiMeGeO_4 (Me = Sc, In, Y) и съединението Li_4GeO_4 бяха получени чрез твърдофазен синтез. Тяхното термично поведение беше изучено с DTA/TG анализ от гледна точка на възможността за израстване на монокристали от тях, служещи като матрица за дотиране с Cr^{4+} за приложение в лазерните технологии. В комбинация с прахова рентгенова дифракция бяха определени температурата на топене, начина по който се топят тези съединения (с разлагане или без разлагане), фазите които се получават при топене с декомпозиция, както и температурите на възможни полиморфни преходи за някои от германатите. Повечето от получените данни се публикуват за първи път. Установено беше, че в резултат на техните доста високи температури на топене и декомпозиция и/или полиморфни преходи за германатите с оливинов тип структура, те не позволяват израстване на монокристали от собствени стопилки. Единствена възможност остава израстване на кристали от високотемпературни разтвори с използване на flux метода.

Ivanov, V.A., Simanovskiy, D.V., Marychev, M.O., Andreev, P.V., Koseva, I., Tzvetkov, P., Nikolov, V.

Ca₂GeO₄:Cr⁴⁺ transparent nano-glass ceramics

(2017) Journal of Non-Crystalline Solids, 456, pp. 76-82.

The purpose of this study was to find out glass compositions permitting to obtain glass ceramics of the Cr⁴⁺:- Ca₂GeO₄ nanophase with a proper condition of syntheses and satisfying the requirements for transparent glass ceramic. Three series of glass compositions were investigated, containing CaO, GeO₂ and the glass formers: CaO-GeO₂-B₂O₃, CaO-GeO₂-Na₂B₄O₇ and CaO-GeO₂-LiBO₂. The comparison between the three systems clearly shows that CaO-GeO₂-LiBO₂ offers significantly better conditions for obtaining glass ceramics containing Ca₂GeO₄ nanophase, as regards the temperature of melting and homogenization of the glasses (1100–1150 °C) and the possibility of obtaining Ca₂GeO₄, as a phase into the glass. It was established that because of the big difference between the speed of nuclei and the speed of particle growth, particles at about 50 nm at high degree of crystallization can be received. Transmission and photoluminescence spectra are measured and show that the active ion is Cr⁴⁺. A broad band of emission in the range of 1000–1600 nm was established.

Целта на изследването е да се намери стъкло с подходящ състав за получаване на прозрачна стъклокерамика от дотиран наноразмерен Cr⁴⁺:- Ca₂GeO₄. Бяха изследвани три серии стъкла от състави съдържащи CaO, GeO₂ и стъклообразуватели CaO-GeO₂-B₂O₃, CaO-GeO₂-Na₂B₄O₇ и CaO-GeO₂-LiBO₂. Направеното сравнение между трите системи показва, че стопилките със състав CaO-GeO₂-LiBO₂ предлагат най-добри условия от гледна точка на температура на топене и хомогенизация (1100–1150 °C) за получаване на стъклокерамики съдържащи наноразмерен Ca₂GeO₄. Беше установено, че заради голямата разлика между скоростта на зародишообразуване и скоростта на нарастване, могат да бъдат получени стъклокерамики с размер на частиците 50 nm и висока степен на кристалност. Измерените спектри на трансмисия и фотолуминисценция доказват, че активния йон в матрицата е Cr⁴⁺, като е установен широк спектър на емисия в диапазона 1000–1600 nm.

Koseva, I., Nikolov, V., Yordanova, A., Tzvetkov, P., Petrova, N.

Thermal behavior of some germanates with non-olivine structure

(2017) Bulgarian Chemical Communications, 49 (Special edition B). pp. 188-192

Single phase germanates LiAlGeO_4 , LiGaGeO_4 and Zn_2GeO_4 with hexagonal structure (space group, S.G. R3), $\text{Li}_2\text{CaGeO}_4$ with tetragonal structure (S.G. I-42m), $\text{Ca}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ with monoclinic structure (S.G. C-1) and $5\text{LiAlGeO}_4 \cdot 4\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ with cubic structure were obtained by solid state synthesis. The thermal behavior of these germanates was studied with a view to finding out the most appropriate method and conditions for growing single crystals from them, which, after doping with Cr^{4+} , can be used as matrices for lasers with a broad emission spectrum in the range from 1.0 to 1.6 μm . By means of powder X-ray diffraction and DTA/TG analysis, the melting temperatures, the type of melting (with or without decomposition), the type of the phases crystallizing after decomposition, as well as the presence (or lack) of polymorphic transitions in the vicinity of the melting temperature, were studied. Most of the data on the thermal behavior of these germanates are reported here for the first time. It is found that four of the synthesized germanates (LiAlGeO_4 , Zn_2GeO_4 , $\text{Ca}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, and $5\text{LiAlGeO}_4 \cdot 4\text{Zn}_2\text{GeO}_4$) are melting congruently (without decomposition) and do not display phase transitions. Unlike the germanates with olivine structure, which are examined in more details for the same purpose, single crystals from non-olivine germanates could be directly grown from their own solutions (by the methods of Czochralski, Bridgman-Stockbarger or Kyropoulos) instead of using the flux method, which is characterized by a considerably lower rate of growing and a limited crystal size.

Чрез твърдофазен синтез бяха получени монофазни германати от съединенията с хексагонална структура LiAlGeO_4 , LiGaGeO_4 и Zn_2GeO_4 (S.G. R3), от съединението с тетрагонална структура $\text{Li}_2\text{CaGeO}_4$ (S.G. I-42m), от съединението с моноклинна структура $\text{Ca}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ (S.G. C-1) и от съединението с кубична структура $5\text{LiAlGeO}_4 \cdot 4\text{Zn}_2\text{GeO}_4$. Беше изследвано термичното поведение на тези германати от гледна точка да се намерят най-подходящия метод и условия за израстване от тях на монокристали, които след дотиране с Cr^{4+} , могат да бъдат използвани като лазерни матрици за лазери с широк спектър на излъчване в областта от 1.0 до 1.6 μm . Температурите на топене, вида на стапяне (с разлагане или без разлагане), вида на кристализиращите фази след разлагане, както и

наличието или липсата на полиморфно превръщане близо до температурата на топене бяха изследвани чрез рентгенов анализ и диференциален термичен анализ. Голяма част от данните за термичното поведение на тези германати се публикуват за първи път. Установено е, че четири от синтезираните германати (LiAlGeO_4 , Zn_2GeO_4 , $\text{Ca}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ и $5\text{LiAlGeO}_4 \cdot 4\text{Zn}_2\text{GeO}_4$) се топят конгруентно (без разлагане) и не показват наличие на фазов преход. За разлика от германатите с оливинов тип структура, които бяха изследвани по-детайлно за същите цели, монокристали от неоливиновите германати могат да бъдат израствани директно от тяхната собствена стопилка (по метода на Чохралски, Бриджман-Стокбергер или Киропулос) вместо да се използва флакс метода, който се характеризира със значително по-малка скорост на израстване и ограничение за размера на израствания кристал.

Група показатели Г

Показател 7:

[S. Zaneva, P. Tzvetkov, Ts. Stanimirova, G. Kirov](#)

[Comparative study of the layered double hydroxide minerals stability](#)

[\(2006\) Comptes rendus de l'Acad'emie bulgare des Sciences, 59 \(4\), 393-398](#)

A comparative study of the interaction between Ca-Al-Cl, Mg-Al-CO₃ and Ni-Al-CO₃ layered double hydroxides (LDHs) and solutions of Ca²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ chlorides at 20 and 90 °C has been accomplished. Possibilities of partial or complete substitution of bivalent cations and a direct comparison of the stability of the investigated LDHs have been described. The observed substitution selectivity corresponded to previously published by Bocclair & Braterman stability of HT-like compounds, and to pH of precipitation of the corresponding bivalent hydroxides following the order Ca < Mg < Ni < Zn. It was determined that the substitutions of bivalent cations take place by dissolving of the initial LDHs and subsequent crystallization of LDHs with new composition. Ca-Al-Cl LDH turned out to be very suitable as an initial material for obtaining of Mg-Al-CO₃, Ni-Al-CO₃, or Zn-Al-CO₃ LDHs with high crystallinity. Some practical and geochemical aspects of the observed phenomena are also discussed.

Извършено е сравнително изследване на взаимодействието между слоеви двойни хидроксида на Ca-Al-Cl, Mg-Al-CO₃ и Ni-Al-CO₃ (LDHs) и разтвори на Ca²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺ и Zn²⁺ хлориди при температура 20 и 90 °C. Описани са възможностите за частично или пълно заместване на двувалентните катиони и пряко сравнение на стабилността на изследваните LDHs. Наблюдаваната селективност на заместването съответства на предишната публикувана от Bocclair & Braterman стабилност на HT-подобни съединения и до рН на утаяване на съответните двувалентни хидроксида, следващи реда Ca <Mg <Ni <Zn. Установено е, че заместванията на двувалентни катиони се осъществяват чрез разтваряне на първоначалните LDHs и последваща кристализация на LDHs с нов състав. Оказа се, че Ca-Al-Cl LDH е много подходящ като изходен материал за получаването на LDHs на Mg-Al-CO₃, Ni-Al-CO₃ или Zn-Al-CO₃ с висока кристалност. Обсъждат се и някои практически и геохимични аспекти на наблюдаваните явления.

Nikolova, D., Edreva-Kardjieva, R., Gouliev, G., Grozeva, T., Tzvetkov, P.

The state of (K)(Ni)Mo/γ-Al₂O₃ catalysts after water-gas shift reaction in the presence of sulfur in the feed: XPS and EPR study

(2006) Applied Catalysis A: General, 297 (2), pp. 135-144.

The one-, bi- and tri-component (K)(Ni)(Mo)/γ-Al₂O₃ systems are studied after water-gas shift reaction tests in the presence of sulfur in the feed. The samples are characterized after the calcination procedure (oxidic state) and after the catalytic activity test (tested state) by SSA, XRD, XPS and EPR measurements. The Mo⁴⁺, Mo⁵⁺ and Mo⁶⁺ oxidation states are registered on the surface of the tested samples. The different sulfur species such as: sulfide sulfur, oxysulfides, polysulfides, paramagnetic sulfur and sulfate sulfur are present on the sample surface in the reaction redox environment (CO, H₂O, H₂S, H₂ and CO₂ agents). The XPS and EPR characterization of the tested state points to the idea that both the molybdenum reducibility (i.e. the Mo⁴⁺/(Mo⁵⁺ + Mo⁶⁺) and Mo⁴⁺/Mo⁵⁺ ratios) and the sulfur lability (sulfide/sulfate ratio) represent informative indices in regard to the catalytic properties of the Mo-containing systems in the WGS reaction in case of sulfur presence in the feed mixture.

Реакцията на конверсия на CO с водна пара беше изследвана за едно, две и трикомпонентни системи (K)(Ni)(Mo)/ γ -Al₂O₃ в присъствие на сяра в подаваната реакционна смес. Използваните за изследване образци бяха характеризирани след наляване (оксидно състояние) и след каталитичен тест (тествано състояние) с използване на SSA, XRD, XPS и EPR измервания. Оксидните състояния Mo⁴⁺, Mo⁵⁺ и Mo⁶⁺ бяха регистрирани на повърхността на пробите. Различните видове сяра, като: сулфидна сяра, оксисулфиди, полисулфиди, парамагнитна сяра и сулфатна сяра се намират на повърхността на пробата в реакционната редокс среда (CO, H₂O, H₂S, H₂ и CO₂ агенти). От направеното характеризирание с XPS и EPR спектроскопия на тестваните образци може да се направи извода, че както редуцируемостта на молибдена (т.е. съотношенията Mo⁴⁺ / (Mo⁵⁺ + Mo⁶⁺), така и съотношението Mo⁴⁺ / Mo⁵⁺) и нестабилността на сярата (съотношението сулфид / сулфат) представляват информативни показатели по отношение на каталитичните свойства на Mo-съдържащите системи в реакция на конверсия на CO с водна пара в присъствие на сяра в подаваната реакционна смес.

Gabrovska, M., Edreva-Kardjieva, R., Tenchev, K., Tzvetkov, P., Spojakina, A., Petrov, L.

Effect of Co-content on the structure and activity of Co-Al hydrotalcite-like materials as catalyst precursors for CO oxidation

(2011) Applied Catalysis A: General, 399 (1-2), pp. 242-251.

The present investigation was undertaken in an endeavor to study the effect of the cobalt content on the structure and activity of Co–Al hydrotalcite-like materials as catalyst precursors for CO oxidation by varying the Co²⁺/Al³⁺ atomic ratio, thermal treatment of the samples and the reaction temperature. The samples (Co²⁺/Al³⁺ = 0.5, 1.5, 3.0) have been synthesized by the coprecipitation method. The unsupported Co₃O₄ has been prepared according to the same procedure as the reference compound in order to reveal the role of Al³⁺ ions presence.

The physicochemical characterization of the uncalcined, hydrothermally treated, calcined and tested samples has been accomplished appropriately by ICP-AES, N₂ adsorption, Powder X-ray diffraction technique and Diffuse Reflectance Spectroscopy and H₂-TPR measurements.

The samples were examined by a number of heating–cooling cycles during the activity tests as a procedure to screen the most active catalyst precursor. It was established that the hydrotalcite-like

structure of all uncalcined samples had been completely destroyed during the CO oxidation reaction. A concomitant phase transformation into poorly crystallized spinel-type $\text{Co}^{2+}(\text{Co}^{3+}, \text{Al}^{3+})_2\text{O}_4$ mixed oxide occurred. This spinel-like mixed oxide phase is better organized in all samples after their calcination at 500 °C. The TPR examinations reveal concomitant presence of high-temperature reduced non-stoichiometric CoAl_2O_4 .

It was found out that the Co–Al mixed oxide, derived from the sample with the highest cobalt loading ($\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 3.0$) preserves a complete and prolonged CO oxidation ability even after cooling down to ambient temperature. On the contrary, the samples with ratios $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 0.5$ and 1.5 as well as the Co_3O_4 oxide deactivate more rapidly during the cycles. A hypothetical scheme is proposed for activation/deactivation of the catalysts. It is related to the oxygen ion-radicals $\text{O}_2^{\cdot-}$ stabilization by Al^{3+} cation association with the $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ redox couple via anionic vacancy.

Настоящото изследване е извършено с цел проучване на влиянието на съдържанието на кобалт върху структурата и активността на Co-Al хидроталкит-подобни материали като катализаторни прекурсори за окисление на CO чрез промяна на атомното съотношение $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+}$, термична обработка на пробите и температурата на реакцията. Пробите ($\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 0.5, 1.5, 3.0$) са синтезирани по метода на съутаяване. Ненанесеният Co_3O_4 е приготвен съгласно същата процедура като референтното съединение, за да се изясни ролята на присъстващите Al^{3+} йони.

Физикохимичната характеристика на некалцинираните, хидротермално обработени, калцинирани и тествани проби е осъществена чрез ICP-AES анализ, N_2 адсорбция, прахова рентгенова дифракция, дифузна спектроскопия на отражение и H_2 -TPR измервания.

По време на тестовете за активност пробите бяха изследвани чрез определен брой цикли на загряване и охлаждане като процедура за определяне на най-активния прекурсор за катализатор. Установено беше, че хидроталкитовият тип структурата наблюдавана при всички ненагрявани проби се разрушава напълно по време на реакцията на окисляване на CO. Налице е съпътстваща фазова трансформация в слабо кристален смесен оксид $\text{Co}^{2+}(\text{Co}^{3+}, \text{Al}^{3+})_2\text{O}_4$ с шпинелен тип структура. При всички проби след нагряване на 500 °C се наблюдава по-добре организиран смесен оксид с шпинелен тип структура.

Изследванията с термично програмирана редукция (TPR) показаха едновременно присъствие на високотемпературна редуцирана фаза от нестехиометричен CoAl_2O_4 .

Установено е, че смесеният оксид на Co-Al, получен от пробата с най-голямо съдържание на кобалт ($\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 3.0$) запазва пълна и удължена способност за окисляване на CO дори след охлаждане до температура на околната среда. Обратно, пробите с съотношения $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 0.5$ и 1.5 , както и Co_3O_4 оксид се деактивират по-бързо по време на циклите. Предложена е хипотетична схема за активиране/деактивиране на катализаторите. Тя е свързана с кислородните йон-радикали $\text{O}_2^{\cdot-}$ стабилизирани от Al^{3+} катиони асоциирани с реокс двойката $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ чрез анионна ваканция.

Gabrovska, M., Krstić, J., Tzvetkov, P., Tenchev, K., Shopska, M., Vukelić, N., Jovanović, D.

Effect of the support and the reduction temperature on the formation of metallic nickel phase in Ni/Silica gel precursors of vegetable oil hydrogenation catalysts
(2011) Russian Journal of Physical Chemistry A, 85 (13), pp. 2392-2398.

Ni/SiO₂ materials with identical composition (SiO₂/Ni = 1.0) have been synthesized by precipitation of Ni(NO₃)₂·6H₂O solution with Na₂CO₃ solution on the silica gel, obtained at three different pH values. The present investigation was undertaken in an endeavor to study the effects of the silica gel support type and the reduction temperature on the formation and dispersion of the metallic nickel phase in the reduced Ni/SiO₂ precursors of the vegetable oil hydrogenation catalyst. The physicochemical characterization of the unreduced and reduced precursors has been accomplished appropriately by powder X-ray diffraction, infrared spectroscopy, temperature programmed reduction and H₂ chemisorption techniques. It can be stated that the texture peculiarities of the silica gels used as supports influence on the crystalline state and distribution of the deposited Ni-containing phases during the preparation of the precursors, on the reduction temperature of the investigated solids as well as on the bulk size and surface dispersion of the arising metallic nickel particles. It was shown that two types of Ni²⁺ species are formed during the synthesis procedure, namely basic nickel carbonate-like and Ni-phyllsilicate with different extent of presence, location and strength of interaction. The different location of these species is supposed to result in various strength of Ni–O and Ni–O–Si

interaction, thus determining the overall reducibility of the precursors. It was specified that the Ni²⁺ species are strongly bonded to the surface of the silica gel obtained at neutral pH value and weakly bonded to the surface of those prepared in acidic and alkaline conditions. It was established that the precursor, derived from the silica gel obtained at alkaline conditions, demonstrates both significant reduction of the Ni²⁺ ions at 430 °C and finely dispersed metallic nickel particles on its surface. High dispersion of the metallic nickel might be the crucial reason for achieving of high activity in the vegetable oil hydrogenation.

Идентични материали със състав Ni/SiO₂ и отношение (SiO₂/Ni = 1.0) са синтезирани при три различни стойности на pH чрез съутаяване от разтвор на Ni(NO₃)₂·6H₂O и Na₂CO₃ върху носител от силикагел. Настоящото изследване беше проведено с цел да се проучи влиянието на носителя и температурата на редуция върху образуването и дисперсността на метална никелова фаза в редуцираните прекурсори на Ni/SiO₂ катализатори за хидрогениране на растително масло. Физико-химичната характеристика на нередуцираните и редуцирани прекурсори е направена чрез прахова рентгенова дифракция, инфрачервена спектроскопия, температурно програмирана редуция и хемосорбция на водород. От направените изследвания беше установено, че текстурните особености на използвания като носител силикагел оказва влияние върху кристалното състояние и разпределението на съутаяните Ni съдържащи фази по време на получаване на прекурсорите, температурата на редуция, както и върху размера и разпределението по повърхностна образуваните метални никелови частици. Доказано беше, че по време на процеса на синтез се образуват два вида Ni²⁺ съдържащи фази, а именно основен никелов карбонат и Ni-филосиликат в различно отношение, разпределение и сила на взаимодействие. Предполага се, че различното разпределение на тези фази води до различна сила на взаимодействие Ni – O и Ni – O – Si, като по този начин се определя общата редуцируемост на прекурсорите. беше уточнено, че Ni²⁺ е силно свързан към повърхността на силикагела, получен при неутрална стойност на pH и слабо свързан към повърхността на тези образци, получени в киселинни и алкални условия. Установено е, че прекурсорът получен от силикагел при алкални условия, демонстрира както значително намаляване на Ni²⁺ йони при 430 °C, така и финно дисперсни метални никелови частици по повърхността си. Високата дисперсност на металния никел може да бъде основната

причина за постигане на висока активност в каталитичното хидриране на растителни масла.

Gabrovska, M., Edreva-Kardjieva, R., Crişan, D., Tzvetkov, P., Shopska, M., Shtereva, I. Ni-Al layered double hydroxides as catalyst precursors for CO₂ removal by methanation (2012) *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 105 (1), pp. 79-99.

The effect of nickel content on the structure and activity of co-precipitated Ni–Al layered double hydroxides (LDHs) as catalyst precursors for CO₂ removal by methanation was studied by variation of the Ni²⁺/Al³⁺ molar ratio (Ni²⁺/Al³⁺ = 3.0, 1.5 and 0.5), and of the reduction and reaction temperatures as well as of the space velocities. Powder X-ray diffraction (PXRD), H₂ chemisorption, and temperature programmed reduction (TPR) techniques were applied for physicochemical characterization of the samples. It was specified that the nanoscaled dimensions of the as-synthesized samples also generate nano-metrical metallic nickel particles (PXRD). The existence of readily and hardly reducible Ni²⁺–O species in the studied samples (TPR), affects catalytic performance. The studied catalysts hydrogenate CO₂ effectively to residual concentrations of the latter in the range of 0 – 10 ppm at reaction temperatures from 400 to 220 °C and space velocities between 22,000 and 3000 h⁻¹. The variation of the CO₂ methanation activity with the changes of space velocities depends on the nickel content, and reduction and reaction temperatures. After reduction at 400 and 450 °C, a sample of Ni²⁺/Al³⁺ = 3.0 has demonstrated the highest conversion degree at all the reaction temperatures and space velocities, while a catalyst of Ni²⁺/Al³⁺ = 0.5 dominated in the methanation activity after reduction within 530 – 600 °C. The Ni²⁺/Al³⁺ = 1.5 catalyst data take intermediate position between Ni²⁺/Al³⁺ = 3.0 and Ni²⁺/Al³⁺ = 0.5 often closer to Ni²⁺/Al³⁺ = 3.0 ones. The studied Ni – Al LDH systems are found to be promising catalyst precursors for fine CO₂ removal from hydrogen rich gas streams through the methanation reaction, depending on the technological regime of catalyst activation.

Ефектът на съдържанието на никел върху структурата и активността на съвместно утаените Ni-Al слоеви двойни хидроксида (LDHs) като прекурсори за катализатори за отстраняване на CO₂ чрез метаниране беше проучен чрез промяна на моларното съотношение Ni²⁺/Al³⁺ (Ni²⁺/Al³⁺ = 3.0, 1.5 и 0,5). Изследвано беше също влиянието на така

получените прекурсори върху температурите и скоростта на редукция. За физикохимична характеристика на пробите бяха използвани прахова рентгенова дифракция (PXRD), H_2 хемосорбция и температурно програмирана редукция (TPR). Наличието на лесно и трудно редуцируеми $Ni^{2+} - O$ центрове в изследваните проби (TPR) влияе върху каталитичната ефективност. Изследваните катализатори хидрогенират CO_2 ефективно до остатъчни концентрации в границите от 0 – 10 ppm при реакционни температури от 400 до 220 °C и скорости на реакция между 22 000 и 3000 h^{-1} . Промяната на активността на метаниране на CO_2 с промяна в скоростта зависи от съдържанието на никел и температурите на редукция и каталитична реакция. След редукция при 400 и 450 °C, проба от $Ni^{2+}/Al^{3+} = 3.0$ демонстрира най-високата степен на конверсия при всички реакционни температури и скорости, докато катализатор с отношение на $Ni^{2+}/Al^{3+} = 0.5$ доминира като активност след редукцията в рамките на 530 – 600 °C. Данните за катализатора с отношение $Ni^{2+}/Al^{3+} = 1.5$ заемат междинно положение между $Ni^{2+}/Al^{3+} = 3.0$ и $Ni^{2+}/Al^{3+} = 0.5$ често по-близо до $Ni^{2+}/Al^{3+} = 3.0$. Установено е, че изследваните Ni-Al LDH системи са перспективни прекурсори за катализатори за фино почистване на CO_2 от газови потоци богати на водород чрез реакцията на метаниране в зависимост от технологичния режим на активиране на катализатора.

Gabrovska, M.V., Nikolova, D.A., Krstić, J.B., Loncarević, D.R., Tzvetkov, P.T., Shopska, M.G., Radonjić, V.D., Stanković, M.V., Jovanović, D.M., Spasov, L.T., Simeonov, D.B.

Improved catalyst performance of Ni/SiO₂ in vegetable oil hydrogenation: Impact of Mg dopant

(2018) Bulgarian Chemical Communications, 50, pp. 161-168.

Mg-doped co-precipitated Ni/SiO₂ precursors were studied as edible sunflower oil hydrogenation catalysts applying two types of commercial silica gels (SiO₂) as supports of different texture characteristics: a microporous type (SiO₂-A) and a mesoporous type (SiO₂-C). It was found that texture parameters of both the silica gels and magnesium addition allow obtaining of catalysts of various hydrogenation activities and fatty acid composition of the products. The results reveal the highest hydrogenation activity of MgNi/SiO₂-C catalyst because of higher amount and

accessibility of metal nickel particles on the catalyst surface generated through reduction procedure. A dominant activity of MgNi/SIG-C catalyst is ascribed to appropriate mesoporosity, which controls diffusion. It was established that Mg-doped Ni/SIG-C possessed a capacity for use as an efficient edible vegetable oil hydrogenation catalyst due to high hydrogenation activity, high saturation level of linoleic acid (C18:2*cis*), moderate amounts of C18:1*trans* fatty acids, and C18:0 stearin acid formation in the partially hydrogenated sunflower oil.

Изследвани са Ni-Mg/SIG катализатори за хидрогениране на слънчогледово масло за хранителни цели, получени чрез съутаяване на прекурсори върху носители от търговски силикагел с различни текстурни характеристики – SIG-A (микропорест тип) и SIG-C (мезопорест тип). Установено е, че двата фактора – текстурните параметри на силикагелите и добавката от магнезий – водят до получаване на катализатори с различна хидрогенираща активност и различен състав на мастните киселини в реакционните продукти. Получените резултати разкриват висока хидрогенираща активност на Ni-Mg/SIG-C катализатор като резултат от по-голямо количество и достъпност на метални никелови частици в катализатора, образувани с процедурата на редукция. По-високата активност на Ni-Mg/SIG-C катализатор може да се отдаде на неговата мезопорестост, благодарение на която се избягват дифузионните ограничения. Добавката от Mg подобрява качествата на прекурсора Ni-Mg/SIG-C за получаване на ефективен катализатор за хидрогениране на растителни масла за хранителни цели с висока активност, висока степен на насищане на линолова киселина (C18:2*cis*) и присъствие на умерени количества от олеинова (C18:1*trans*) и стеаринова (C18:0) киселини в частично хидрогенираното слънчогледово масло.

Ruskov, T., Spirov, I., Green II, H.W., Kovacheva, D., Tzvetkov, P., Georgieva, M., Dobrzhinetskaya, L.

Mössbauer milliprobe studies of small mineral samples with a silicon drift detector (2008) *Physics and Chemistry of Minerals*, 35 (9), pp. 485-491.

Analysis of ^{57}Fe transmission Mössbauer spectra collected on a system where the proportional counter has been replaced with a silicon drift detector (SDD) to test milliprobings of mineral

samples is described. In the region of the 14.4 keV Mössbauer line the detector has about 70% efficiency and is capable of delivering spectroscopic information with a high energy resolution and high counting rate. Satisfactory results are obtained from a phase analysis of mixtures of olivine and ilmenite in the proportion 97:3, 99:1 wt%, where in the latter case 2.4 μg of Fe^{3+} in the form of hematite was found in the ilmenite. New perovskite-type minerals ($\text{Pb}_{1.33}\text{Ba}_{0.67}\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Pb}_{1.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Fe}_2\text{O}_5$ and $\text{Pb}_{1.33}\text{Ba}_{0.33}\text{Sr}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_5$), synthesised by a combustion method, were studied by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy as well. The advantage of the system with SDD compared to a conventional Mössbauer spectrometer equipped with a proportional counter as a detector is demonstrated for the perovskite samples. The Mössbauer set-up with the silicon drift detector may be successfully used for a wide range of materials containing a negligible amount of iron.

Бяха събрани за анализ ^{57}Fe Mössbauer спектри за тестване на микроколичества от минерални проби. Данните бяха получени на трансмисия в система, при която пропорционалният детектор е заменен със силициев твърдотелен детектор (SDD) за тестване на микроколичества от минерални проби. Около линията на Mössbauer спектрометъра от 14.4 keV детекторът има 70% ефективност и е в състояние да предоставя спектроскопска информация с висока разделителна способност по енергия и висока скорост на броене. Задоволителни резултати са получени от фазов анализ на смеси от оливин и илменит в съотношение 97:3 и 99:1 тегл.%, където в последния случай в илменита са намерени 2,4 μg Fe^{3+} под формата на хематит. Нови перовскитови минерали ($\text{Pb}_{1.33}\text{Ba}_{0.67}\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Pb}_{1.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Fe}_2\text{O}_5$ и $\text{Pb}_{1.33}\text{Ba}_{0.33}\text{Sr}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_5$) синтезирани чрез метода на изгаряне от разтвор също бяха изследвани чрез прахова рентгенова дифракция и Mössbauer спектроскопия. Предимството на системата със SDD детектор в сравнение с конвенционален Mössbauer спектрометър оборудван с пропорционален детектор е демонстриран за пробите с перовскитов тип структура. Използването на твърдотелен силициев детектор за целите на Mössbauer спектроскопията може да бъде успешно използвано за широк спектър от материали, съдържащи незначително количество желязо.

Dimitrovska-Lazova, S., Kovacheva, D., Tzvetkov, P.

Structural characteristics of $\text{GdCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.33, 0.5, 0.67, 1$) perovskites

(2012) Bulgarian Chemical Communications, 44 (SPECIAL ISSUE), pp. 47-54.

In this paper the synthesis, crystal structure determination and calculation of structural parameters within the $\text{GdCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.33, 0.5, 0.67$ and 1) are presented. The compounds were synthesized by solution combustion method starting with the nitrates of the constituent metals and urea as a fuel. The perovskites within the series crystallize in *Pnma* space group with $Z = 4$. The lattice parameters and distances and angles were used to calculate several crystallographic parameters such as, cell distortion, orthorhombic distortion, bond and angle deformation, the tilting angles, bond valences, and global instability index. These were used to obtain a clearer picture of the influence of substitution of Co^{3+} with Cr^{3+} in these complex perovskites on the distortion and stability of the perovskite structure.

В статията са представени синтез, определяне на кристалната структура и пресметнати структурни параметри за серията $\text{GdCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.33, 0.5, 0.67$ и 1). Съединенията са получени по метода на изгаряне през разтвор (комбустивен синтез), като са използвани нитрати на съответните метали и урея за гориво. Серията получени перовскити кристализират в пространствена група *Pnma* и $Z = 4$. Определените параметри на елементарната клетка, разстояния и ъгли са използвани за пресмятане на някои кристалографски параметри, като дисторзия на елементарната клетка, орторомбична дисторзия, деформация на разстояния и ъгли, ъгли на накланяне, сума на валентните връзки и глобален индекс на нестабилност. Тези параметри са използвани да се изясни по-добре влиянието на заместването на Co^{3+} с Cr^{3+} върху степента на деформация и стабилност на перовскитовата структура.

Dimitrovska-Lazova, S., Kovacheva, D., Aleksovska, S., Marinšek, M., Tzvetkov, P.

Synthesis and structural details of perovskites within the series $\text{PrCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.33, 0.5, 0.67$ and 1)

(2012) Bulgarian Chemical Communications, 44 (SPECIAL ISSUE), pp. 37-46.

Results on synthesis, structural investigations and the morphology of complex perovskites of general formula $\text{PrCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ (with $x = 0, 0.33, 0.5, 0.67$ and 1) are presented. The synthesis of the perovskites within this series was performed by solution combustion method using two different fuels: urea and glycine. The annealed samples were identified using X-ray powder diffraction. The purity of the compounds obtained using glycine as a fuel was better and for further investigations perovskites obtained with this fuel were used. The crystal structure was refined by the Rietveld method, and the morphology of the particles was investigated using SEM. All compounds within the series crystallize in *Pnma* space group ($Z = 4$). The effect of the substitution of Co^{3+} ion with Cr^{3+} was investigated by analyzing different crystallochemical parameters (bond-lengths and tilt angles of the coordination octahedra, global instability index etc). A very interesting trend in changes of the structural distortion and global stability of the compounds in respect to x e.g. substitution of Co^{3+} with Cr^{3+} was found.

Представен е синтез, структурно изследване и морфология на комплексни перовскити с обща формула $\text{PrCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.33, 0.5, 0.67$ и 1). Получените перовскити са синтезирани по метода на изгаряне през разтвор (комбустивен синтез) с използване на два вида гориво: урея и глицин. Накалените образци са идентифицирани с прахова рентгенова дифракция. Получените съединения с глицин като гориво са с по-голяма чистота и за изследване бяха използвани образци синтезирани с това гориво. Кристалната структура беше уточнена по метода на Ритвелд, а морфологията на частиците характеризирана със SEM. Всички съединения от серията кристализират в пространствена група *Pnma* и $Z = 4$. Ефекта от заместване на Co^{3+} с Cr^{3+} е изследван с анализ на различни кристалохимични параметри (дължина на връзки и ъгли на накланяне на октаедрите, глобален индекс на нестабилност и др.). Беше установена интересна промяна в дисторзията на структурата и глобалният индекс на стабилност в зависимост от степента на заместване на Co^{3+} с Cr^{3+} .

Lazarova, Ts., Tzvetkov, P., Tumbalev, V., Atanassova-Vladimirova, S., Ivanov, G.,
Naydenov, A., Kovacheva, D.

Complete oxidation of methane on Pd-substituted perovskite $\text{LaCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$
(2015) Bulgarian Chemical Communications, 47 (SPECIAL ISSUE C), pp. 54-58.

B-site substituted perovskite compounds $\text{LaCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ and $\text{LaCu}_{0.45}\text{Pd}_{0.05}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ were synthesized by urea-assisted combustion method and considered for further application as catalysts for methane combustion. Palladium substitution for copper in terms of effect on catalyst structural and physicochemical properties has been investigated by using X-ray diffraction (XRD), low-temperature adsorption of nitrogen (BET), and scanning electron microscopy (SEM). Results showed that incorporation of palladium into perovskite crystal structure brings about a material of high thermal stability and improved catalytic properties compared with non-substituted $\text{LaCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$.

За получаване на Б-катионно заместени перовскитови състави $\text{LaCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ и $\text{LaCu}_{0.45}\text{Pd}_{0.05}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ беше използван метода на синтез чрез изгаряне от разтвор с използване на урея като гориво, с оглед възможното им приложение като катализатори за изгаряне на метан. Влиянието на заместването на Cu с Pd върху физикохимичните свойства на катализаторите беше изследвано с помощта на прахова рентгенова дифракция (XRD), нискотемпературна адсорбция на азот (BET) и сканираща електронна микроскопия (SEM). Резултатите за влиянието на паладия при заместването на Cu показват, че включването на Pd в кристалната структура води до получаване на материал с по-висока термична стабилност и с подобрени каталитични свойства в сравнение с $\text{LaCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$.

Dimitrovska-Lazova, S., Aleksovska, S., Tzvetkov, P., Mirčeski, V., Kovacheva, D.
Influence of Y-ion substitution on structural and electrochemical characteristics of $\text{YCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$
(2015) Bulgarian Chemical Communications, 47 (1), pp. 245-252

The influence of partial substitution of Y^{3+} with Ca^{2+} in $\text{YCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ perovskite on the crystallochemical and electrocatalytic properties is presented. The perovskites $\text{YCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ and $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ were synthesized by solution combustion method with citric acid as a fuel. The obtained perovskites were analyzed with powder XRD and cyclic voltammetry. The crystal structures of both compounds were determined by Rietveld refinement method. The XRD patterns showed that both perovskites are orthorhombic and crystallize in space group *Pnma*. In aim to obtain a clearer picture for the influence of substitution of Y^{3+} ion with Ca^{2+} ion on the

structural characteristics, the lattice parameters and distances and angles were used to calculate several crystallochemical parameters such as, cell distortion, orthorhombic distortion, bond and angle deformation, the tilting angles, bond valences, and global instability index. It was found that the distortion indices and tilting angles are lower for $Y_{0.8}Ca_{0.2}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ in comparison with $YCo_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ indicating more stable structure. Taking into consideration the possible application of these compounds as catalysts in direct methanol fuel cells, their catalytic properties towards oxidation of methanol in basic solutions were studied by cyclic voltammetry. The electrocatalytic activity towards oxidation of chloride ions and oxidation of H_2O_2 in phosphate buffer were also investigated.

Представено е влиянието на частично заместване на Y^{3+} от Ca^{2+} в структурата на $YCo_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ върху кристалохимичните и електрокаталитични свойства. Съединенията с химичен състав $YCo_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ и $Y_{0.8}Ca_{0.2}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ имат перовскитова структура и бяха получени по метода на изгаряне от разтвор с използване на лимонена киселина за гориво. Получените фази бяха характеризирани с прахова рентгенова дифракция (XRD) и циклична волтаметрия. Кристалната структура и на двете съединения беше уточнена по метода на Ритвелд. Праховите дифрактограми показват, че двете съединения кристализират в орторомбична пространствена група $Pnma$. С цел да се получи по-ясна представа за влиянието на заместването на Y^{3+} от Ca^{2+} йони върху структурните характеристики, параметрите на елементарната клетка и разстоянията и ъглите в структурата бяха използвани за изчисляване на няколко кристалохимични параметъра като деформация на клетката, орторомбично изкривяване, деформация на дължината на връзки и ъгли, наклон на октаедрите, сума от валентните връзки и глобален индекс на нестабилност. Беше установено, че пресметнатите индекси на деформация и ъгли на наклон между октаедрите са по-малки за $Y_{0.8}Ca_{0.2}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ в сравнение с $YCo_{0.5}Fe_{0.5}O_3$, което е показател за по-стабилна структура. Като се има предвид възможното прилагане на тези съединения като катализатори в директни горивни клетки, работещи с метанол, техните каталитични свойства по отношение на окисление на метанол в алкални разтвори бяха изучени с циклична волтаметрия. Беше изпитана също тяхната електрокаталитичната активност спрямо окисление на хлорни йони и H_2O_2 в разтвори на фосфатен буфер.

Dimitrovska-Lazova, S., Aleksovska, S., Tzvetkov, P.

Synthesis and crystal structure determination of $\text{YCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.33, 0.5, 0.67$ and 1) perovskites

(2015) Journal of Chemical Sciences, 127 (7), pp. 1173-1181.

The results on synthesis, crystal structure determination and calculation of crystallochemical parameters of $\text{YCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.33, 0.5, 0.67$ and 1) perovskites are presented in this work. The compounds within this series were synthesized by solution combustion method using two different fuels: urea and citric acid. It was found that iron-containing perovskites, obtained by citric acid as a fuel are of better quality and crystallinity. All the compounds crystallize in *Pnma* space group with $Z = 4$. According to the structure and the calculated crystallochemical parameters, the coordination number of Y^{3+} in these perovskites is 8. The unit cell parameter relationship is of O-type suggesting that the main reason for distortion of ideal perovskite structure is the octahedral tilting. The deformation of the octahedrons, as well as the tilting angles, are increasing with the increasing content of Fe^{3+} but the calculated global instability indices (GII) show that the stability of the perovskite structure is increasing with increasing of the Fe^{3+} content.

В тази работа са представени резултатите от синтеза, определянето на кристалната структура и изчисляването на кристалохимичните параметри на перовскити от серията $\text{YCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,33, 0,5, 0,67$ и 1). Съединенията от тази серия бяха получени чрез метода на изгаряне през разтвор (комбустивен синтез), като са използвани два вида гориво: урея и лимонена киселина. Установено е, че съдържащите желязо перовскити, получени с лимонена киселина като гориво, са с по-добро качество и кристалност. Всички съединения кристализират в пространствената група *Pnma* със $Z = 4$. Според структурата и изчислените кристалохимични параметри координационното число на Y^{3+} в тези перовскити е 8. Отношението между параметрите на клетката е от O-тип, което предполага, че основната причина за изкривяването на идеалната перовскитова структура е наклона на октаедрите. Деформацията на октаедрите, както и ъглите на накланяне, се увеличават с напастване съдържанието на Fe^{3+} , но изчислените глобални индекси на

нестабилност (GII) показват, че стабилността на перовскитовата структурата се увеличава с нарастване съдържанието на Fe^{3+} .

Petrova, B., Tsyntsarski, B., Budinova, T., Petrov, N., Ania, C.O., Parra, J.B., Mladenov, M., Tzvetkov, P.

Synthesis of nanoporous carbons from mixtures of coal tar pitch and furfural and their application as electrode materials

(2010) Fuel Processing Technology, 91 (11), pp. 1710-1716.

Synthetic nanoporous carbons are prepared by polymerization of mixtures containing coal tar pitch and furfural in different proportions, followed by carbonization of obtained solid product and steam activation of the carbonizate. The chemical composition of the initial mixture significantly affects the physicochemical properties (surface area, pore structure, electro resistance and amount of oxygen-containing groups on the surface) of the obtained materials. The incorporation of oxygen in the precursor mixture by means of furfural, has a strong influence in the synthetic step; increasing the furfural content facilitates the formation of a solid product characterized by a large oxygen content. Moreover, the solid product is more reactive towards activation as the furfural content increases, giving rise to nanoporous carbons with large surface areas and unique chemical features (high density of oxygen functionalities of basic nature). These nanoporous carbons have been investigated as electrodes in electrochemical applications.

Синтетичните нанопористи въглени са получени чрез полимеризация на смеси, съдържащи каменовъглен катран и фурфурал в различни пропорции, последвана от карбонизация на получения твърд продукт и парна активация на карбонизата. Химичният състав на първоначалната смес значително влияе на физикохимичните свойства (повърхност, структура на порите, електроустойчивост и количество кислородсъдържащи групи върху повърхността) на получените материали. Включването на кислород в сместа от предшественици чрез фурфурал има силно влияние по време на синтеза; увеличаването на съдържанието на фурфурал улеснява образуването на твърд продукт, характеризиращ се с голямо съдържание на кислород. Освен това, твърдият продукт е по-реактивен към активиране, тъй като съдържанието на фурфурал се увеличава, което води до нанопористи

въглеродни материали с големи повърхности и уникални химически характеристики (висока плътност на функционалния кислород с базичен характер). Тези нанопористи въглени са изследвани като електроди при електрохимични приложения.

Tsyntsarski, B., Petrova, B., Budinova, T., Petrov, N., Krzesinska, M., Pusz, S.,
Majewska, J., Tzvetkov, P.

Carbon foam derived from pitches modified with mineral acids by a low pressure foaming
process

(2010) Carbon, 48 (12), pp. 3523-3530.

Carbon foams with an anisotropic texture and high mechanical strength were produced using precursors obtained after thermo-oxidation treatment of commercial coal–tar pitch with H_2SO_4 and HNO_3 . The investigations of the relation between the properties of the precursor and the structure of obtained foam indicate, that the composition and softening point of the pitch precursor significantly affect the foaming process, foam structure and foam mechanical strength. The composition and properties of the modified pitches allow foam formation at relatively low pressure and fast heating rate during the foaming process without a stabilization treatment. The foaming process of pitch-based carbon foams, pre-treatment of the precursors, and the properties of resultant foams are discussed in this paper.

Въглеродните пени с анизотропна текстура и висока механична якост бяха получени с помощта на прекурсори след термо-окислителна обработка на каменовъглен катран с H_2SO_4 и HNO_3 . Изследванията на връзката между свойствата на прекурсора и структурата на получената пяна показват, че съставът и точката на омекване на каменовъгления катран значително влияе на процеса на пенообразуване, структурата на пяната и механичната якост на пяната. Съставът и свойствата на модифицираните смоли позволяват образуването на пяна при относително ниско налягане и бърза скорост на нагриване по време на процеса на пенообразуване без стабилизираща обработка. Процесът на пенообразуване на въглеродни пени на основата на катран, предварителна обработка на прекурсорите и свойствата на получените пени са разгледани в тази статия.