

ХАБИЛИТАЦИОННА СПРАВКА ЗА НАУЧНИТЕ ПРИНОСИ

НА

ДОЦ. Д-Р БОЙКО ЦИНЦАРСКИ

Публикационната дейност на доц. д-р Бойко Цинцарски включва над 100 научни труда, от които 9 са от докторската дисертация, 30 от конкурса за доцент (2013), и над 50 публикации след 2013 г., многобройни участия в конференции и повече от 1000 цитата, h-индекс 17 (Scopus).

98 публикации са индексирани в световните бази данни Scopus и Web of Science.

<https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6603046031>

Основните резултати, публикувани в научните трудове, с които кандидатът участва в конкурса за „професор“, както и съответните научни приноси, са представени по-долу в няколко групи, според тематиката на изследваните проблеми. Цитирането на собствените трудове в квадратни скоби е в съответствие със списъка на научните трудове на кандидата във формат [№].

Научните и приложни приноси на представените трудове са обобщени в следните направления:

I. Разработване на методи за получаване на нови въглеродни материали на базата на различни органични суровини. Получаване на въглеродни материали посредством термохимична обработка, пиролиз, карбонизация, активация. Детайлно охарактеризиране на прекурсорите и крайните въглеродни продукти.

II. Изследване на влиянието на различни фактори върху процесите на синтез на въглеродни материали.

III. Приложение на нанопорести въглеродни материали като катализатори, адсорбенти за пречистване на води и въздух, композити за получаване и съхранение на водород и др. Екологични проблеми.

УВОД

Благодарение на високо порестата си структура и големия си адсорционен капацитет, въглеродните материали се използват широко като адсорбенти в технологиите, свързани с отстраняването на замърсители от води и газове в химическата, фармацевтичната, хранителната индустрия и т.н. Въглеродните адсорбенти често се синтезират от прекурсори, базирани на скъпи и изчерпващи се изкопаеми горива, но те могат лесно да се получат и от различни евтини и алтернативни прекурсори - въглища, селскостопански странични продукти и други материали от биомаса, полимерни материали и т.н. [B1-B5].

НАУЧНИ ПРИНОСИ

I. Разработване на методи за получаване на нови въглеродни материали на базата на различни органични суровини. Получаване на въглеродни материали посредством термохимична обработка, пиролиз, карбонизация, активация. Детайлно охарактеризиране на прекурсорите и крайните въглеродни продукти.

Основна задача за постигане на тази цел е изучаването на процесите, протичащи при термохимична обработка на смеси от органични съединения и намиране на възможност за тяхното насочване към формиране на въглероден материал с развита пореста структура и висока специфична повърхност.

Съществуват два основни метода за получаване на нанопорести активни въглени: термична обработка на суровината (селскостопански отпадъци, различни видове дървесина, лигнитни въглища, полимерни отпадъци и др.) и последваща физична активация на получения карбонизат. Процесът на активация се провежда при висока температура в присъствие на активиращ агент, най-често водна пара. Той селективно елиминира най-реактивните въглеродни атоми от структурата и формира порестата структура. Другият използван метод включва хидропиролиз на суровината при висока температура. Обикновено така получените нанопорести адсорбенти съдържат различни количества минерални примеси в зависимост от суровината. Свойствата на получените образци се определят от текстурата на суровината и избраните условия на нейната обработка (крайна температура, скорост на покачване на температурата, активиращ агент).

Разработена е нова технология за конверсия на отпадни водорасли от производството на биодизел до газ, течни продукти и порест въглерод. Прекурсорът, получен от водорасли, се изследва чрез диференциално термично анализ и други методи. Материалът от водорасли се подлага на пиролиз при 550 °C и съставът на отделящите

се газ и течни продукти се изследва - определя се преобладаващо съдържание на полярни съединения в течните продукти. Полученият твърд продукт се подлага на високотемпературен хидропиролиз (физическа активирание с водна пара) при различни температури и с различна продължителност **[B1]**.

Методът е разработен от нас в лаб. Химия на твърдите горива, Институт по органична химия с Център по фитохимия, Българска академия на науките, и се използва успешно за получаване, на базата на различни прекурсори (отпадъчна биомаса, полимери, въглища, и др.), на въглеродни материали с висока специфична повърхност и микро-/мезо-пореста текстура.

Трябва да се отбележи, че повечето изследователи използват физическа активация с CO_2 или химическа активация с различни агенти (K_2CO_3 , KOH , NaOH , ZnCl_2 , H_3PO_4 , и др.) **[X1-X5]**. Химическата активация води до получаване на материали с много високо специфична повърхност, но практическото приложение на метода е проблемно и скъпо, тъй като крайният продукт трябва да се промива продължително с големи количества вода, за да се отстранят остатъците от активиращите агенти. Обикновено физическа активация с CO_2 е свързана с получаване на продукт с голямо количество близки по размер пори **[X2]**, докато въглеродните материали, получени в резултат на активацията с водна пара, се характеризират с наличие на микро-, мезо и макро-пори, като разпределението на порите по размери е в широк диапазон **[B1-B5]**. Според мен и двата метода за физическа активация са подходящи за получаване на високоефективни въглеродни адсорбенти, катализатори и др. Изборът на метод за синтез зависи от това, какво приложение търсим на получените въглеродни материали: когато искаме да получим продукт с близки по размер пори, е добре да се използва активация с CO_2 ; от друга страна, активацията с водна пара (високотемпературен хидропиролиз) е подходящ метод, ако целим получаване на въглеродни адсорбенти с различни по размер пори, които да бъдат използвани например за адсорбция (от води и въздух) на атоми, молекули, йони с различни размери, бактерии, вируси и др.

Резултатите от азотна физисорбция на получените от нас материали показват умерено висока специфична повърхност, с наличие на значително количество на микро-и мезопори. Установено е присъствие на повърхностни кислород-съдържащи функционални групи със слабо кисел и основен характер **[B1]**.

Изследвана е възможността за използване на природни асфалтити (въглищно-подобни изкопаеми материали с високо пепелно съдържание от Турция) за получаване на

въглеродни адсорбенти. За синтеза бяха използвани различни комбинации от физическа и химическа активация, както и процедури за деминерализация са минерални киселини на крайни продукти. Въглеродни адсорбенти с развита пореста структура и с алкален характер на повърхността, са получени за първи път чрез високотемпературен хидропиролиз на природни асфалтити. Получените въглеродни адсорбенти показват добри адсорбционни свойства, въпреки високото съдържание на пепел и сяра [B2].

От отпадъчна биомаса и въглища с нисък ранг са синтезирани активни въглени с различни текстурни и химически повърхностни характеристики (специфична повърхност 600-900 m²/g), и освен това те се използват като носители за кобалтови катализатори. Получените активни въглени и модифицирани проби се характеризират комплексно с различни физикохимични методи, като: нискотемпературна физисорбция на азот, XRD, EPR, XPS, UV-Vis и TPR с водород. Използван е и методът на Бьом за качествено и количествено определяне на кислородсъдържащи групи на въглеродната повърхност преди и след отлагане на кобалт. Каталитичните свойства на кобалтовите катализатори, получени чрез импрегниране от наситен воден разтвор на кобалтов (III) нитрат, са тествани в процеса на разлагане на метанол до водород [B3].

Проведен е EPR (електронен параматнитен резонанс) анализ за определяне на количеството несдвоени електрони и наличието на хетероатоми в изследваните въглеродни материали. Тези несдвоени електрони се стабилизират по време на процеса на карбонизация, поради разцепването на връзки в края на ароматните графенови слоеве, като по този начин се образуват крайни въглеродни атоми, които могат да свързват хетероатоми - O, N и т.н. Тези въглеродни атоми са силно реактивоспособни центрове, които определят повърхностната реактивност, повърхностни реакции и каталитични реакции на въглерода. По принцип EPR спектърът на въглеродните материали представлява характерен синглет с различна ширина и интензитет. Изследваните въглеродни материали се характеризират с различен брой парамагнитни центрове (ПМЦ) и стойности на g-фактора. ПМЦ и хетероатоми не се откриват при синтетичен активен въглен от странични продукти от въглища, което потвърждава предположението, че топлинната обработка до 1473 K премахва напълно хетероатомите, което води до образуване на въглеродни атоми с напълно хибридизирани свързващи орбитали. Най-високите количества ПМЦ и хетероатоми се установяват в активен въглен от маслинени костилки. Кобалтовите катализатори, базирани на въглероди от маслинени костилки и странични продукти от въглища, се отличават със значително количество ПМЦ и кислородни функционалности. Този факт

показва важната роля на тези характеристики за каталитичната активност на пробите. Наличието на повърхностни кислород-съдържащи групи върху активен въглен изглежда улеснява образуването на силно диспергирана и частично редуцирана (до метален Co) активна фаза, която разлага метанола при относително ниски температури [B3].

XPS (рентгенова фото-електронна спектроскопия) е полезна техника за изследване на състава на елементите на повърхността и степента им на окисление. В нашия случай това дава ценна информация за наличието на кобалт в различно координационно състояние върху въглеродната повърхност [B3].

Sample	C 1s	O 1s	Co 2p _{1/2}		Si 2p	Na 1s	Cl 2p
			Co ²⁺	Co ³⁺			
Co/SACS	89	9	1.5	0.5			
Co/PSAC	90	8	1.1	0.9	-	-	-
Co/SBA-15	20	51	~0.3	~0.1	29	-	-
Co/SACN	87	8	2	0	3	-	-
Co/OSAC	77	13	3	~0.2	-	5	2

За почти всички изследвани катализатори с активен въглен повърхностната концентрация на Co (2–3 at.%) е близка до общата концентрация, което показва почти равномерно разпределение на кобалтовата фаза в пробата [B3].

II. Изследване на влиянието на различни фактори върху процесите на синтез на въглеродни материали

Карбонизацията на суровината с последваща активация, при която се формират значителен брой пори с наноразмер, позволява получаването на висококачествен активен въглен с развита пореста структура и голяма повърхност, течни и газови продукти с определен състав [В1-В3]. Тази обработка обаче е изключително енергоемка, което значително повишава цената на крайния продукт.

Карбонизацията на суровината в присъствие на водна пара значително намалява разхода на енергия, позволява получаването на висококачествен активен въглен, увеличава добива и подобрява състава на течните и газови продукти чрез хидриране на радикалите, отделящи се при високите температури на обработка на изходния материал. Недостатъци на метода са по-трудното регулиране на процеса, вкарване в течния продукт на кондензационна вода, която е с високо съдържание на феноли и други органични вещества.

Изследванията показаха необходимостта от намиране на оптималните условия на обработка за всеки изходен материал. Причина за това са различията в химичния състав и текстурата на изходните материали, които определят и разликата в характера на химичните превръщания и промени в структурата им в резултат на термохимичната обработка. Резултатите позволиха да се намерят зависимости между химичния състав и текстурата на суровината и свойствата на крайния продукт. Това позволява да се направи подходящ избор на изходен материал в зависимост от изискванията към крайния продукт.

III. Приложение на нанопорести въглеродни материали като катализатори, адсорбенти за пречистване на води и въздух, композити за получаване и съхранение на водород и др.

1. Отстраняване на CO₂

Увеличението на световните емисии на CO₂, произтичащо главно от изгарянето на изкопаеми горива, е сред основните причини за глобалното затопляне [X6]. В момента в света 60% от необходимата енергия се получава от изкопаеми горива горива, включително въглища, нефт и газ. Те дават около 40% от общото количество CO₂ емисии. Ето защо от съществено значение е разработването на нови ефективни технологии за улавяне и съхранение на CO₂. В днешно време има много възможности за намаляване на емисиите на CO₂, като абсорбция, адсорбция, криогенно разделяне и т.н. Адсорбцията е много обещаваща технология, широко използвана за обработка на газ поради добрата си ефективност, и ако е съчетано с ефективен процес на регенерация, отсъстват странични продукти. Успешно се използват различни сорбенти на CO₂, като активните въглени обикновено са по-евтини и по-ефективни от други материали, напр. зеолити, оксиди, метал-органични мрежи (MOF) и др. Големият потенциал на въглеродните материали за улавяне на CO₂ се основава на тяхната структура, характеризираща се с висока специфична повърхност, регулируема порьозност и химически повърхностни свойства. По-специално, наличието на основни кислород функционалности (като хроменови, кетоннови и пироненови) увеличава афинитета между въглеродната повърхност спрямо киселинната CO₂ молекула. Основният характер на повърхността може да бъде увеличен чрез въвеждане на кислород и азот-съдържащи групи на въглеродна повърхност чрез различни процеси на активиране като обработка при висока температура с вода, амоняк и др. [X6].

Активен въглен за адсорбция на CO₂ от димни газове беше синтезиран в лаб. ХТГ на основата на промишлен страничен продукт (въглищен катран) и фурфурол. Произведеният активен въглен притежава добре развита пореста текстура и алкален характер, което се доказва от наличието на различни функционални групи, съдържащи кислород върху въглеродната повърхност. Тестовете за адсорбция (Университет на Неапол, Италия) са проведени в лабораторна колона с фиксиран слой, при различни температури и концентрации на CO₂, за да се изследват както кинетичните, така и термодинамичните аспекти. Освен това, са проведени проучвания за регенерация, за да се провери възможността за повторно използване на активен въглен, като се определя

капацитетът му за адсорбция на CO_2 в рамките на последователни цикли на адсорбция-десорбция и се оценяват оптималните работни условия за възстановяване на CO_2 чрез десорбция. Установено е, че синтезираният активен въглен има висок адсорбционен капацитет спрямо CO_2 , което е свързано с неговата повърхност и състав, както и с вида на използваните суровини. Скоростта на адсорбция се увеличава с нарастване на концентрацията на CO_2 и температурата, но при много високи температури значително намалява адсорбционния капацитет. Експерименталните резултати потвърдиха, че адсорбцията на CO_2 е обратим процес и че температура на десорбция е основният параметър на контрол. Беше демонстрирано, че регенерираният въглероден материал може да се използва в последователни цикли на адсорбция-десорбция без значителна загуба на капацитета му за адсорбция на CO_2 . Накрая са определени най-подходящите работни параметри за възстановяване на CO_2 [X7].

Тези изследвания бяха продължени. Беше проведена адсорбция на CO_2 в лабораторен реактор с фиксиран слой от симулирани димни газове, при четири температури (30, 45, 60 и 80°C) и различни концентрации на CO_2 (3–30 %). Три различни активни въглени, получени от селскостопански суровини, а именно костилки от праскови, костилки от маслини и костилки от кайсии, бяха успешно синтезирани чрез комбинация от пиролиз и активиране чрез водна пара. Текстурните характеристики на получените въглеродни материали бе определена посредством азотна физисорбция при -196°C, и данните показват, че нанопорестите въглени, получени от кайсиеви костилки, има най-голям обем на микропорите (като преобладават ултрамикропорите), докато въгленът от маслинен костилки, има най-много на мезо и макропори. Резултатите показват, че нанопорестият въглен от кайсиеви костилки има най-висока адсорбционна способност спрямо CO_2 при 30 °C, като адсорбционният моделът на Фройндлих осигурява много добра интерпретация на данните [Г4, Г10].

Експерименталните резултати показват, че процесът на адсорбция на CO_2 при въглена от маслинен костилки се характеризира с малко по-бързо насищане, вероятно поради наличието на мезо- и макропори. [Г10]. Изследванията, свързани с регенерацията на активния въглен от кайсиеви костилки показаха, че адсорбцията на CO_2 е обратим процес, а времето за регенерация се контролира от температура и в по-малка степен от дебита на десорбиращия агент [Г10].

2. Изследвания свързани с въглерод-съдържащи материали за съхранение на водород

Във връзка с изчерпването на изкопаемите горива през последните години бяха разработени и проучени различни алтернативни източници на енергия. Водородът като носител на енергия е подходящ в бъдещите нисковъглеродни енергийни системи. Той може да бъде получен от разнообразни източници и използван в широк кръг приложения – за производство на енергия, като гориво за нисковъглеродни автомобили, в химическата индустрия и за нисковъглеродно отопление. Водородът вече се използва широко в химическата промишленост, така че индустрията е запозната с неговото производство, съхраняване и разпространение в голям мащаб. Поради всички тези причини мнозина експерти определят водорода като ключ към най-евтината нисковъглеродна енергийна система. Водородът може да помогне за декарбонизиране на енергийната система, а оттам и на околната среда и в този смисъл в световен мащаб се дискутира преход от „въглеводородна” към „водородна” икономика.

Водородът се смята за гориво на бъдещето, но все още има огромни проблеми при съхранението на този избухлив и запалим газ. Усилията на изследователите в световен мащаб са насочени към намиране на подходящи методи и материали за съхранение на водород. Един от методите за съхранение на водород в твърдо състояние е под формата на метални хидриди. Предимства на съхранението на водород под формата на метални хидриди са безопасността и използването на по-малки по обем резервоари. Магнезиевите материали остават перспективни за съхранение на водород, въпреки бавната кинетика и повишена енталпия, което води до необходимостта от високи температури на десорбция. Трябва да се отбележи, че сред материалите, способни да абсорбират обратимо водород, магнезият притежава изключително висок капацитет за съхранение на водород и ниска цена. Полагат се много усилия за получаване на материали на базата на магнезий, които да притежават достатъчно висок абсорбционен капацитет, и същевременно да са с подобрени кинетики на хидриране/дехидриране, и така да осигурят по-меки условия на сорбционните процеси в сравнение с чистия магнезий. Предимствата на евтини леки елементи като магнезия и други метали, добре разпространени в земната кора, са използвани за решаване на термодинамичните и кинетичните проблеми при сорбция на водород.

От друга страна поради това, че метанолът може да се получи по-добре утвърдени технологии от различни източници, включително и отпадна биомаса, днес той се разглежда като обещаващо течно гориво, което при необходимост може да освободи водород. Основният проблем при използването на метанола като източник на водород е свързан с получаването на евтини, работещи при ниски температури, активни и селективни катализатори за разлагането му.

Целта на нашите изследвания бе получаването на иновативни материали за съхранение на водород. Евтини метал-въглеродни композити бяха получени от различни въглеродни материали (нанопорест въглен, въглеродна пяна, графен и др. на базата на отпадни продукти от индустрията и транспорта – полимери, масла, отпадъци от дървообработващата, консервената индустрия и др.). Основната цел на е съхранението на водород под формата на метанол или на основата на материали, съдържащи магнезий и други метали, получени чрез смилане в топкова мелница, и с добавяне на различни въглеродни материали, синтезирани чрез оползотворяване на отпадни полимерни и други продукти.

Материалите на базата на магнезий са обещаващи като средства за съхранение на водород поради високия им теоретичен капацитет за абсорбция на водород, достъпност и ниска цена. Диференциален термичен анализ при високо налягане (ФХФ, СУ) беше приложен за изследване на поведението на хидриране и дехидриране на композити, съдържащи 95 % Mg и 5% C, синтезирани (ИОНХ-БАН и ИОХЦФ-БАН) чрез смилане в аргонова атмосфера в планетарна топкова мелница. Бяха използвани два различни вида въглеродни добавки (активен въглен, получен от кайсиеви костилки и от бобени) и магнезий с различни размери на частиците. Композитите, съдържащи по-фин магнезий, показват влошаване на абсорбционния капацитет при цикличното хидратиране/дехидриране. Активният въглен от кайсиеви костилки има по-изразен положителен ефект върху водородните сорбционни характеристики на магнезия (както с по-фини, така и с по-едри частици), в сравнение с въглерода, получен от бобени шушулки, вероятно поради по-добрата му защита на Mg повърхност от окисление и агломерация на частици по време на цикъл на хидриране/дехидриране. [Г9]

Изследвани са характеристиките на абсорбция-десорбция по време на продължително циклиране на водород върху композит 95 мас.% Mg- 5 мас.% активен въглен (синтезиран от полиолефинов восък, отпадък продукт от производството на полиетилен при ниско налягане), получен след смилане с топкова мелница под Ag атмосфера. [Г1]

Дори при първите няколко цикъла на хидриране на 95 % Mg- 5 % C се достига около 7 мас.% адсорбционен капацитет спрямо за водород (Максималният теоретичен адсорбционен капацитет на магнезия е 8%) и след 80 цикъла на хидриране-дехидриране капацитетът за абсорбция на водород остава висок. Наличието на активен въглен получен от полимери влияе положително върху свойствата на абсорбция/десорбция на водород магнезий, което води до повишена скорост на реакцията на хидратиране и висок капацитет на абсорбция при продължително циклиране [Г1].

Бе изследвана сорбцията на водород върху композитите 80 % MgH₂-15 % Ni-5 % активен въглен (синтезиран от полиолефинов восък, отпадъчен продукт от производството на полиетилен при ниско налягане) и 90 %MgH₂ - 5 %Ni - 5 % POW, приготвен чрез смилане в топкова мелница под аргонова атмосфера. Структурата, фазовият и повърхностен състав на пробите преди и след хидрогенирането се определят чрез XRD и TEM. Максимален капацитет на абсорбция стойност на композитите при температура 573 K и след 60 min. на хидрогениране са 5-3 тегл. % H₂ за материала с по-високо съдържание на Ni и 5.5 тегл. % H₂ за другата проба. Наличието и на двете добавките - никел и активен въглен - има положително въздействие върху кинетиката на хидрогениране и максималния капацитет. Резултатите от TEM и SAED (електронна дифракция на избрана област) показва наличието на графит, Mg и моноклинен Mg₂NiH₄ [Г8].

3. Използване на активен въглен от различни суровини като носител при получаване на катализатор за разлагане на метанол и получаване на водород като алтернативно гориво.

Каталитичните свойства на кобалтовите катализатори, получени чрез импрегниране от наситен воден разтвор на кобалтов (III) нитрат, са тествани в процеса на разлагане на метанол до водород [B3].

Температурната зависимост на разлагането на метанол ($\text{CH}_3\text{OH} = \text{CO} + 2\text{H}_2$) върху различни кобалтови катализатори показва, че CO е основен въглерод-съдържащ продукт (което е индикация за висок добив на водород), докато CH_4 и CO_2 са установени като странични продукти. Каталитичната активност на кобалтовите катализатори е 80-100%, а най-високата селективност към CO е около 90% за кобалтовия катализатор на базата на активен въглен от маслинени костилки [B3].

Беше разработена интелигентна интегрирана схема за пълно оползотворяване на биомасата за производство на чиста енергия. Предложеният подход включва производство на катализатори на базата на активен въглен за разлагане на метанол като източник на водород, където както активният въглен, така и метанолът могат да бъдат произведени от биомаса. За да се изясни влиянието на различните характеристики на активен въглен върху образуването на каталитично активната фаза, въглероди с различна текстура и повърхностна функционалност са целенасочено получени чрез промени в температурата на активиране по време на приготвянето на въглен и неговата постсинтетична обработка с азотна киселина. Железни, цинкови и феритни катализатори на базата на въглероден носител са синтезирани чрез импрегниране. Нискотемпературна физиосорбция на азот, XRD, HRTEM, UV-Vis, FTIR, Moessbauer спектроскопия, TPR с водород и метод на Boehm се използват за характеризиране на пробите. Установено е, че състоянието и каталитичната активност на нанесените метални оксидни частици могат лесно да се контролират чрез процедурата за приготвяне на активен въглен и този ефект силно зависи от природата на нанесения метален оксид. При железните катализатори повишаването на температурата на активиране по време на синтеза на въглеродния носител води до образуването на фино диспергирани магнетитни частици, лесно достъпни за реагентите и силно реактивоспособни в процеса на разлагане на метанол магнетитни частици. Дисперсността и достъпността на частиците цинков оксид при цинковите катализатори се дължат на образуването на допълнително количество повърхностни киселинни групи

по време на предварителната обработка на въглерод с азотна киселина. Комбинацията от по-ниска температура на активация с предварителна обработка с азотна киселина улеснява образуването на високоактивни феритни наночастици в бинарните катализатори. [Г3]

Прасковени костилки и странични продукти от преобработка на въглища се използват като активирани въглеродни прекурсори. Специфичният ефект на въглеродния носител подложка върху образуването на активна $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x=0; 0.2; 0.8; 1$) феритна фаза се изследват чрез физиосорбция на азот, XRD, HRTEM, FTIR, Moessbauer спектроскопия, TPR с водород и метод на Boehm. KIT-6 модификации на силициев диоксид се използват като референтни проби. Установено е наличието на активна фаза, която представлява сложна смес от Ni и/или Zn заместен магнетит, NiFe сплави, метален Fe и ZnO. Съставът и дисперсността се контролират чрез изменение на съотношението Ni/Zn и чрез текстурните характеристики на въглероден носител. Композитът C- $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, получени от прасковени костилки и странични продукти от обработката на въглища, притежават значителен потенциал за устойчиво развитие опазване на околната среда като евтини и ефективни катализатори за производство на водород. [Г2]

Бяха получени $Ni_{0.5}M_{0.5}Fe_2O_4$ смесени ферити ($M = Zn$ или Cu) върху нанопорести въглеродни материали. Въглеродните носители се получават от различни отпадъци, като костилки от праскови от консервната промишленост и странични продукти от пиролизата на нискокачествени въглища. Рентгенова дифракция (XRD), физиосорбция на азот, трансмисионна електронна микроскопия с висока разделителна способност (HRTEM), Мьосбауер спектроскопия и температурно програмирана редукция (TPR), се използват за детайлна характеристика на получените материали (мезопорест силициев диоксид с триизмерна структура тип KIT-6 се използва като референтна проба). Установено е, че нанесената върху въглеродните носители фаза е сложна смес от фино диспергиран ферит, заместен магнетит, метал (Cu , Fe , $FeNi$ сплав) и ZnO частици. Тяхната дисперсност и състав зависят от текстурните характеристиките на въглеродния носител. Наличието на мезопорьозност във въглеродната матрица предизвиква образуването на по-фино диспергирани и лесно редуцируеми шпинелни частици, което осигурява по-висока първоначална каталитична активност, но бързо дезактивиране на катализаторите. Образуването на мезопорьозност в активния въглен се улеснява от наличието на целулоза и хемицелулоза в биомасата или добавянето на фурфурол към

прекурсорната смес. Композитите C-Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ демонстрират по-висок потенциал като катализатори за производство на водород чрез разлагане на метанол [Г7].

Образуването на NiZn и NiCu феритни фази при използване на активен въглен като носител зависи не само от особеностите на неговата текстура, но и от редукионната му активност. Активната фаза образувана върху въглеродните носители е сложна смес от нестехиометрични Ni-, Cu- и Zn- заместени магнетити, метали (NiFe сплави, Fe, Cu) и ZnO. Съставът на активната фаза може да се променя значително в зависимост от реакционните условия. [Г2, Г7].

Бе установено, че образуването на по-финодисперсни шпинелни частици се благоприятства от различни фактори, например присъствието на мезопори при въглеродния носител. От друга страна, при NiZn композити дисперсността нараства с увеличаване на съотношението Ni/Zn в образците. [Г2, Г7].

Странични отпадни продукти от пиролиза на нискокачествени въглищата, селскостопански и полимерни отпадъци дават възможност за получаване на евтин, високо активен и селективен в процеса на разлагане на метанол катализатор. Тези катализатори на базата на активни въглени от отпадни суровини притежават по-висока каталитична активност в процеса на разлагане на метанол, в сравнение със силикатните им аналози. Наблюдава се синергичен ефект в резултат на наличието на метални и ZnO частици, което определя високата каталитична активност на NiZn въглеродните композити в процеса на разлагането на метанол [Г2, Г7].

4. Приложение на въглеродните материали като композити

Въглеродни композити за констукционни материали

Бяха получени въглеродни композити с подобрени термомеханични и трибологични свойства и относително ниска плътност в сравнение с получените досега. [Г6]. Беше изследван ефектът на размера на въглеродните частици, използвани като пълнител на епоксидна матрица, върху морфологията на получения чрез карбонизация композит. Свързващото вещество е епоксидна смола от диглицидилов етер на бисфенол А с фенолформалдехидна смола (новолак). Структури на въглеродния пълнител и получените въглерод-полимерни композити са изследвани чрез микроскопски и спектроскопски методи. Въглеродни материали с различни размери на порите - под 200 μm , 200–315 μm и над 315 μm , бяха използвани за получаване на нови композитни материали, като се запазват въглеродната пореста структура и специфичните ѝ свойства. Наблюдава се много добра дисперсия на въглеродните частици в епоксидна матрица и отлична адхезия в междинните зони. [Г6]. Получените въглеродни композити имат потенциално приложение в медицината, военната, авиационната промишленост и др.

Получаване и характеризирание на въглеродни композити за използването им като електроди

Нови церий-желязо оксидни мезопорести материали с Fe:Ce в атомно съотношение 5:5 и 9:1 бяха синтезирани чрез хидротермален метод, използващ СТАВ като шаблон и впоследствие модифициран с NiO (атомно съотношение Ni:Fe = 1:2) чрез импрегниране. За да се увеличат електрокапацитивните свойства пробите бяха модифицирани чрез редукция във водород, и се получиха високо диспергирани Ni-Fe сплави в цериева матрица. Металната фаза е допълнително модифицирана с железни карбиди и метални сплави, капсулирани в въглеродни нановлакна. За тази цел е използвана реакция, вече широко изследвана за получаване на водород, това е разлагането на метанол. Модифицираните фази на двете моларни съотношения на Fe-Ni-Ce катализаторите бяха тествани в реакция на отделяне на кислород (OER) в алкална среда (1 M KOH), показваща прогресивно увеличаване на активността и намаляване на свръхпотенциала при плътност на тока 10 mA/cm². Морфологичните, текстурните и физикохимичните свойства на пробите са характеризирани подробно с XRD, N₂-физисорбция, TG-TPO, TEM, EDX, FTIR, XPS, Raman и Moessbauer спектроскопия. [Г5]

5. Адсорбционни изследвания от водни разтвори

Индустриалното замърсяване на водите има негативно въздействие върху екосистемите и здравето на човека. Отпадните води от химическата, фармацевтичната, каучуковата, хартиената промишленост и др. често съдържат различни органични съединения - фенол и неговите производни, пестициди, алифатни и ароматни въглеводороди, багрила, повърхностно-активни вещества и др. Наличието на тежки метали (Pb, Hg, As, Cd, Ni, Cr и др.) в индустриалните води е също значим екологичен проблем. Съществуват различни методи за пречистване на вода от тежки метали, органични и неорганични замърсители, които се прилагат успешно: адсорбция, екстракция, осмоза, йонообмен и утаяване. В резултат на направените проучвания на много изследователи е установено, че най-ефективните и икономически изгодни методи за отстраняване на замърсители от водите са адсорбционните методи с използване на различни адсорбенти.

Бе изследван адсорбцията на различни замърсители от водни разтвори, главно метални йони и органични вещества [B4, B5, Г11, Г12]. Основно са изучени факторите, които влияят върху адсорбцията на металните йони и органичните замърсители върху повърхността на въглена. Това са предимно порьозната структура на адсорбента, която определя достъпността на адсорбата до повърхността на порите и химичния характер на неговата повърхност, който се определя от количеството на повърхностните функционални групи и техния химичен характер. Най-важно значение имат радиуса и йонния потенциал на йоните. Установени са възможности за значително повишаване на адсорбционния капацитет на активните въглени чрез подходяща химична модификация на тяхната повърхност, съобразена с химичните свойства на адсорбата.

Синтезиран е нанопорест въглерод на базата на фенолформалдехидна смола и полиетилен. Изследвана се адсорбцията на фенолни производни от водни разтвори върху получения въглероден материал. Адсорбционният капацитет на въглерода е свързан със специфичната повърхност и състава на синтезирания материал, както и с природата на адсорбента. Полученият адсорбент се характеризира с висока повърхност и порьозност, и демонстрира висока адсорбционна способност към ароматни съединения. Всички изследвани фенолни съединения показват висок афинитет към въглерода, потвърждавайки, че механизмът на задържане се осъществява чрез неспецифични взаимодействия между електронната плътност на въглеродния атом и молекулите на ароматните замърсители [Г11].

Беше получен нов тип хибриден материал, подходящ за отстраняване на метални катиони (в случая никелови) от отпадъчни води, като се използва комбинирането на два метода на пречистване - механично пречистване и адсорбция. Първият компонент на хибридният материал е полимерна мембрана, която се приготвя с помощта на съполимеризация на акрилонитрил с винилацетат, акрилова киселина (метакрилова киселина). Вторият компонент на хибридният материал е прахообразен активен въглен, от естествен или синтетичен произход, като се добавят 4 % или 8 %. По този начин ултрафилтрационните характеристики на полимерните мембрани се комбинират с адсорбционните свойства на въглена. Хибридни мембрани, приготвени чрез фазова инверсия, бяха напълно характеризирани чрез FTIR спектроскопия, TGA, SEM, BET и XRD. Установено е, че разработените хибридни органично-неорганични мембрани показват висока адсорбционен капацитет (51%) спрямо Ni^{2+} катиони във водни разтвори [Г12].

Изследвано е адсорбционното поведение спрямо фенол на различни модификации на активен въглен, приготвен от смеси от каменовъглен катран и фурфурол. Структурата и повърхностните свойства се характеризират с помощта на адсорбция на N_2 , IR спектроскопия и повърхностни кислородни групи. Установено е, че адсорбцията на фенол от активен въглен от смес от фурфурол и каменовъглен катран корелира с неговата специфична повърхност и обем на микропорите [B5].

Беше изследвана адсорбция на живачни йони върху активен въглен, получен от полимерен отпадъчен продукт. Структурата и повърхностните свойства на пробата са се характеризира с различни методи - адсорбция на N_2 , IR спектроскопия, определяне на повърхностни кислородни групи. Адсорбцията на живак (II) във воден разтвор от синтезиран активен въглен се изследва при различни условия - време на разбъркване, концентрация на метални йони, количество адсорбент, рН. Установено е, че експерименталните резултати съвпадат много добре с адсорбционните изотерми на Лангмюр и Фройндлих. Полученият активният въглен демонстрира висок адсорбционен капацитет спрямо живачни йони (196 mg/g). Резултатите показват че отстраняването на Hg^{2+} от водни разтвори се увеличава с повишаване на рН от 2 до 5, и леко намалява при рН > 6. [B4].

ПЕРСПЕКТИВИТЕ ЗА НАУЧНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ ПРЕЗ СЛЕДВАЩИТЕ 5 ГОДИНИ

- Синтез на нови ефективни въглеродни материали – С/С композити, въглеродна пяна, въглеродни нанотръбички, графен и др.
- Разширяване на материалната база за получаване на въглеродни адсорбенти и други въглеродни материали чрез оползотворяване на органични отпадъци - биомаса, полимери, и др.
- Разработване на нови методи за синтез на въглеродни адсорбенти с подходящ размер на порите, позволяващ достъпа на молекулите на замърсителя до цялата повърхност на адсорбента, което ще повиши неговия адсорбционен капацитет.
- Търсене на подходящи методи за модификация (например чрез нанасяне на метални йони и други агенти посредством йонен обмен, импрегниране, зол-гел метод и др.) на повърхността на въглеродните адсорбенти с цел промяна на химичния им характер, съобразно природата на замърсителя.
- Ще бъдат продължени изследванията в други области на приложение на въглеродните материали - съхранение на водород, електрод за батерии, адсорбент за различни бактерии и вируси.

Основни публикации на хабилитационния труд, в които кандидатът е първи автор или кореспондиращ автор (Публикации от група В):

1. Tsyntsarski, B., Toteva, VB, Nickolov, RN, Banchev, I, Stoycheva, I, Gonsalvesh, L, Petrova, B, Georgiev, G, Vasileva, M, T. Budinova, Petrov, N. Conversion of waste algae from biodiesel production to valuable gas, liquid and solid products. Journal of Material Cycles and Waste Management, 22, Springer, 2020, ISSN:1438-4957, DOI:10.1007/s10163-020-01010-9, 1176-1183. SJR (Scopus):0.66, JCR-IF (Web of Science):2.863 Q2 (Scopus) [Линк](#)
<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=145397&tip=sid&clean=0>
<https://jcr.clarivate.com/jcr-jp/journal-profile?journal=J%20MATER%20CYCLES%20WASTE&year=2021&fromPage=%2Fjcr%2Fhome>
2. Tsyntsarski, B., Marinov, S., Budinova, T., Ferhat Yardim, M., Petrov, N. Synthesis and characterization of activated carbon from natural asphaltites. Fuel Processing Technology, 116, Elsevier, 2013, ISSN:0378-3820, DOI:10.1016/j.fuproc.2013.07.020, 346-349. SJR (Scopus):1.61, JCR-IF (Web of Science):3.019 Q1 (Scopus) [Линк](#)
<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=16315&tip=sid&clean=0>
<https://jcr.clarivate.com/jcr-jp/journal-profile?journal=FUEL%20PROCESS%20TECHNOL&year=2021&fromPage=%2Fjcr%2Fsearch-results>
3. Tsyntsarski, B., Stoycheva, I., Tsoncheva, T., Genova, I., Dimitrov, M., Petrova, B., Paneva, D., Cherkezova-Zheleva, Z., Budinova, T., Kolev, H., Gomis-Berenguer, A., Conchi Ania, C.O., Mitov, I., Petrov, N. Activated carbons from waste biomass and low rank coals as catalyst supports for hydrogen production by methanol decomposition. Fuel Processing Technology, 137, Elsevier, 2015, ISSN:0378-3820, DOI:10.1016/j.fuproc.2015.04.016, 139-147. SJR (Scopus):1.501, JCR-IF (Web of Science):3.847 Q1 (Scopus) [Линк](#)
<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=16315&tip=sid&clean=0>
<https://jcr.clarivate.com/jcr-jp/journal-profile?journal=FUEL%20PROCESS%20TECHNOL&year=2021&fromPage=%2Fjcr%2Fsearch-results>

4. Stoycheva, I., Tsyntsarski, B., Petrova, B., Budinova, T., Petrov, N. New carbon adsorbent from polymer waste for effective removal of mercury from water. *Desalination and Water Treatment*, 57, 33, Taylor & Francis, 2016, ISSN:1944-3994,

DOI:10.1080/19443994.2015.1073178, 15435-15444. SJR (Scopus):0.354, JCR-IF (Web of Science):1.631 Q2 (Web of Science) [Линк](#)

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=19700175585&tip=sid&clean=0>

<https://jcr.clarivate.com/jcr-jp/journal->

<profile?journal=DESALIN%20WATER%20TREAT&year=2021&fromPage=%2Fjcr%2Fsearch-results>

5. Tsyntsarski, B., Petrova, B., Budinova, T., Petrov, N., Teodosiev, D. Removal of phenol from contaminated water by activated carbon, produced from waste coal material. *Bulgarian Chemical Communications*, 46, 2, Bulgarian Academy of Sciences, 2014, ISSN:0324-1130, 353-361. SJR (Scopus):0.168, JCR-IF (Web of Science):0.201 Q4 (Web of Science) [Линк](#)

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=19700175454&tip=sid&clean=0>

<https://jcr.clarivate.com/jcr-jp/journal->

<profile?journal=BULG%20CHEM%20COMMUN&year=2017&fromPage=%2Fjcr%2Fsearch-results>

Други публикации на кандидата (Публикации от група Г)

1. Grigorova, E., Khristov, M., Stoycheva, I., Tsyntsarski, B. Effect of activated carbon from polyolefin wax on the hydrogen sorption properties of magnesium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 43, Elsevier, 2017, ISSN:0360-3199,

DOI:10.1016/j.ijhydene.2017.06.155, 26872-26876. SJR (Scopus):1.116, JCR-IF (Web of Science):4.229 Q1 (Web of Science) [Линк](#)

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=26991&tip=sid&clean=0>

<https://jcr.clarivate.com/jcr-jp/journal->

<profile?journal=INT%20J%20HYDROGEN%20ENERG&year=2021&fromPage=%2Fjcr%2Fsearch-results>

2. Tsoncheva, T., Tsyntsarski, B., Ivanova, R., Spassova, I., Kovacheva, D., Issa, G., Paneva, D., Karashanova, D., Dimitrov, M., Georgieva, B., Velinov, N., Mitov, I., Petrov, N. Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ modified activated carbons from industrial waste as catalysts for hydrogen production. *Microporous and Mesoporous Materials*, 285, Elsevier, 2019, ISSN:1387-1811,

DOI:10.1016/j.micromeso.2019.04.051, 96-104. SJR (Scopus):1.066, JCR-IF (Web of Science):4.182 Q1 (Scopus) [Линк](#)
<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=26989&tip=sid&clean=0>
<https://jcr.clarivate.com/jcr-jp/journal-profile?journal=MICROPOR%20MESOPOR%20MAT&year=2021&fromPage=%2Fjcr%2Fsearch-results>

3. Tsoncheva, T., Mileva, A., Tsyntsarski, B., Paneva, D., Spassova, I., Kovacheva, D., Velinov, N., Karashanova, D., Georgieva, B., Petrov, N. Activated carbon from Bulgarian peach stones as a support of catalysts for methanol decomposition. Biomass and Bioenergy, 109, Elsevier, 2018, ISSN:ISSN: 0961-9534, DOI:10.1016/j.biombioe.2017.12.022, 135-146. SJR (Scopus):1.072, JCR-IF (Web of Science):3.537 Q1, (Web of Science) [Линк](#)
<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=28810&tip=sid&clean=0>
<https://jcr.clarivate.com/jcr-jp/journal-profile?journal=BIOMASS%20BIOENERG&year=2021&fromPage=%2Fjcr%2Fsearch-results>

4. Balsamo, M., Tsyntsarski, B., Erto, A., Budinova, T., Petrova, B., Petrov, N., Lancia, A.. Dynamic studies on carbon dioxide capture using lignocellulosic based activated carbons. Adsorption, 21, 8, Springer, 2015, ISSN:0929-5607 (Print); 1572-8757 (Online), DOI:10.1007/s10450-015-9711-7, 633-643. SJR (Scopus):0.734, JCR-IF (Web of Science):1.87 Q1 (Scopus) [Линк](#)
<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=16302&tip=sid&clean=0>
<https://jcr.clarivate.com/jcr-jp/journal-profile?journal=ADSORPTION&year=2021&fromPage=%2Fjcr%2Fsearch-results>

5. Rosmini, C., Tsoncheva, T., Kovatcheva, D., Velinov, N., Kolev, H., Karashanova, D., Dimitrov, M., Tsyntsarski, B., Sebastian, D., Lazaro, M. j.. Mesoporous Ce–Fe–Ni nanocomposites encapsulated in carbon-nanofibers: Synthesis, characterization and catalytic behavior in oxygen evolution reaction. Carbon, 196, Elsevier, 2022, DOI:https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.04.036, 186-202. SJR (Scopus):1.99, JCR-IF (Web of Science):9.594 Q1 (Scopus) [Линк](#)
<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=25806&tip=sid&clean=0>
<https://jcr.clarivate.com/jcr-jp/journal-profile?journal=CARBON&year=2021&fromPage=%2Fjcr%2Fsearch-results>

6. Szeluga, U., Olszowska, K., Pusz, S., Myalski, J., Godzierz, M., Kobylukh, A., Tsyntsarski, B. Effect of grain fractions of crushed carbon foam on morphology and thermomechanical and tribological properties of random epoxy-carbon composites. *Wear*, 466-467, Elsevier, 2021, ISSN:0043-1648, DOI:10.1016/j.wear.2020.203558, 203558. SJR (Scopus):1.21, JCR-IF (Web of Science):3.892 Q1(Scopus) [Линк](#)
<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=22156&tip=sid&clean=0>
<https://jcr.clarivate.com/jcr-jp/journal->
7. Tsoncheva, T., Spassova, I., Issa, G., Ivanova, R., Kovacheva, D., Paneva, D., Karashanova, D., Velinov, N., Tsyntsarski, B., Georgieva, B., Dimitrov, M., Petrov, N. Ni_{0.5}M_{0.5}Fe₂O₄ (M = Cu, Zn) Ferrites Hosted in Nanoporous Carbon from Waste Materials as Catalysts for Hydrogen Production. *Waste and Biomass Valorization*, 12, Springer, 2021, ISSN:1877-2641, DOI:<https://doi.org/10.1007/s12649-020-01094-2>, 1371-1384. SJR (Scopus):0.62, JCR-IF (Web of Science):3.703 Q2 (Scopus) [Линк](#)
<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=19600157918&tip=sid&clean=0>
<https://jcr.clarivate.com/jcr-jp/journal->
<profile?journal=WASTE%20BIOMASS%20VALORI&year=2021&fromPage=%2Fjcr%2Fsearch-results>
<profile?journal=WEAR&year=2021&fromPage=%2Fjcr%2Fsearch-results>
8. Grigorova, E., Nihtianova, D., Tsyntsarski, B., Stoycheva, I. Investigation of Hydrogen Storage Characteristics of MgH₂ Based Materials with Addition of Ni and Activated Carbon. *Inorganics*, 8, 2, MDPI, 2020, ISSN:2304-6740, DOI:10.3390/inorganics8020012, 1-9. SJR (Scopus):0.65, JCR-IF (Web of Science):1.927 Q2 (Scopus) [Линк](#)
<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100857210&tip=sid&clean=0>
<https://jcr.clarivate.com/jcr-jp/journal->
<profile?journal=INORGANICS&year=2021&fromPage=%2Fjcr%2Fsearch-results>
9. Grigorova, E., Spassova, M., Khristov, M., Tsyntsarski, B., Spassov, T. High-pressure DSC study on the hydriding and dehydriding of Mg/C nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 116, 1, Kluwer Academic Publishers, 2014, ISSN:1388-6150, DOI:0.1007/s10973-013-3574-5, 265-272. SJR (Scopus):0.643, JCR-IF (Web of Science):2.042 Q2 (Web of Science) [Линк](#)
<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=26983&tip=sid&clean=0>

<https://jcr.clarivate.com/jcr-jp/journal-profile?journal=J%20THERM%20ANAL%20CALORIM&year=2021&fromPage=%2Fjcr%2Fsearch-results>

10. Erto, A., Tsyntsarski, B., Balsamo, M., Budinova, T., Lancia, A., Petrova, B., Petrov, N. Synthesis of Activated Carbons by Thermal Treatments of Agricultural Wastes for CO₂ Capture from Flue Gas. *Combustion Science and Technology*, 188, 4-5, Taylor & Francis, 2016, ISSN:Print ISSN: 0010-2202. Online ISSN: 1563-521X, DOI:10.1080/00102202.2016.1138809, 581-593. SJR (Scopus):0.417, JCR-IF (Web of Science):1.241 Q2 (Web of Science) [Линк](#)

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=26881&tip=sid&clean=0>

<https://jcr.clarivate.com/jcr-jp/journal-profile?journal=COMBUST%20SCI%20TECHNOL&year=2021&fromPage=%2Fjcr%2Fsearch-results>

11. Stoycheva, I., Tsyntsarski, B., Petrova, B., Georgiev, G., Budinova, T., Petrov, N., Trzebicka, B., Pusz, S., Kumanek, B., Szeluga, U. Investigation of the Possibilities for Removal of Phenolic Toxic Compounds from Water by Nanoporous Carbon from Polymer By-Products. *Applied Sciences*, 12, 4, MDPI, 2022, DOI:<https://doi.org/10.3390/app12042243>, 1-10. SJR (Scopus):0.44, JCR-IF (Web of Science):2.679 Q2 (Scopus) [Линк](#)

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100829268&tip=sid&clean=0>

<https://jcr.clarivate.com/jcr-jp/journal-profile?journal=APPL%20SCI-BASEL&year=2021&fromPage=%2Fjcr%2Fsearch-results>

12. Sandu, T., Chiriac, A.L., Tsyntsarski, B., Stoycheva, I., Căprărescu, S., Damian, C.M., Iordache, T.V., Pătroi, D., Marinescu, V., Sârbu, A. Advanced Hybrid Membranes for Efficient Nickel Retention from Simulated Wastewater. *Polymer International*, 70, 6, John Wiley and Sons Ltd, 2021, ISSN:1097-0126, DOI:10.1002/pi.6183, 866-876. SJR (Scopus):0.56, JCR-IF (Web of Science):3.213 Q2 (Scopus) [Линк](#)

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=14456&tip=sid&clean=0>

<https://jcr.clarivate.com/jcr-jp/journal-profile?journal=POLYM%20INT&year=2021&fromPage=%2Fjcr%2Fsearch-results>

Други публикации (невключени в хабилитационния труд и допълнителните публикации)

- X1. Azargohar, R., Dalai, A.K., 2008. Steam and KOH activation of biochar: experimental and modeling studies. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008, 110, 413–421.
- X2. F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, M.T. Gonzales, The use of water vapor and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons, *Carbon* 33 (1995) 15–23.
- X3. M. Molina-Sabio, F. Caturla, F. Rodriguez-Reinoso, Influence of atmosphere used in the carbonization of phosphoric acid impregnated peach stones, *Carbon* 33 (1995) 1180–1182.
- X4. J. Laine, A. Calafat, Factors affecting the preparation of activated carbons from coconut shell catalyzed by potassium, *Carbon* 29 (1991) 949–953.
- X5. T. Budinova, E. Ekinici, F. Yardim, A. Grimm, E. Björnbohm, V. Minkova, M. Goranova, Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation, *Fuel Processing Technology*, Volume 87, Issue 10, October 2006, Pages 899-905
- X6. Wan Yun Hong, A techno-economic review on carbon capture, utilisation and storage systems for achieving a net-zero CO₂ emissions future (Review), *Carbon Capture Science & Technology*, vol. 3, (2022), art. No. 100044.
- X7. Balsamo, M., Budinova, T., Erto, A., Lancia, A., Petrova, B., Petrov, N., Tsyntsarski, B.. CO₂ adsorption onto synthetic activated carbon: Kinetic, thermodynamic and regeneration studies. *Separation and Purification Technology*, 116, Elsevier, 2013, ISSN:1383-5866, DOI:10.1016/j.seppur.2013.05.041, 214-221. SJR (Scopus):1.171, JCR-IF (Web of Science):3.494 Q1 (Scopus)