

**17. Резюмета на рецензираните публикации на
български и английски език
(с участие на гл. ас. д-р Веселина Рангелова)**

1.

Sand-rose shaped β -Ni(OH)₂ microspheres: A high efficient additive in the thermal decomposition of ammonium perchlorate, 2023

Vesselina Rangelova, Maya Spassova, George Tzvetkov, Tony Spassov, Peter Tzvetkov

Приета за печат в **Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 2023.**

Scopus Q3

ABSTRACT: Sand-rose shaped β -Ni(OH)₂ submicron particles were successfully synthesized by a simple wet-chemistry process. The influence of the as-prepared material on the thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP) was explored by thermogravimetry and differential scanning calorimetry analyses. The in-situ formation of active NiO species in the AP/ β -Ni(OH)₂ system is beneficial for electron transfer in the decomposition steps of AP, leading to the acceleration of its thermal decomposition. In particular, the addition of 5 wt% β -Ni(OH)₂ to AP lowers the decomposition temperature of the latter by 68.5°C and, moreover, the apparent heat of decomposition is increased almost twofold compared to that of pure AP.

Резюме: Субмикронни частици β -Ni(OH)₂ с форма на пясъчна роза са успешно синтезирани чрез лесен синтетичен подход. Влиянието на така получения материал върху термичното разлагане на амониев перхлорат (АП) е изследвано чрез термогравиметрия и диференциална сканираща калориметрия. Образуването in-situ на активни NiO центрове в системата

АП/ β -Ni(OH)₂ е от значение за преноса на електрони в етапите на разлагане на АП, което води до ускоряване на термичното му разлагане. Добавянето на 5 тегловни % β -Ni(OH)₂ към АП понижава температурата му на разлагане с 68.5 °C и освен това съответната топлина на разлагане се увеличава почти два пъти в сравнение с тази на чистия АП.

2.

Facile preparation of humins-loaded graphitic carbon nitride with improved catalytic activity on the thermal decomposition of ammonium perchlorate, 2023

Tzvetkov, G., Spassov, T., **Rangelova, V.**

Comptes Rendus de L'Academie Bulgare des Sciences, (2023), 76 (6), pp. 890-896. **Scopus Q3.**

[https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-](https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85166261081&doi=10.7546%2fCRABS.2023.06.08&partnerID=40&md5=0eda69bfa2fc26348c71a948e3cfedf)

[85166261081&doi=10.7546%2fCRABS.2023.06.08&partnerID=40&md5=0eda69bfa2fc26348c71a948e3cfedf](https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85166261081&doi=10.7546%2fCRABS.2023.06.08&partnerID=40&md5=0eda69bfa2fc26348c71a948e3cfedf)

DOI: 10.7546/CRABS.2023.06.08

ABSTRACT: Novel g-CN^h humins (denoted as CNH) composite was synthesized through a simple two-step method. The results indicated that humins nanoparticles with sizes < 200 nm were successfully loaded on the surface of g-CN^h (CN). The catalytic effect of the as-prepared composite on the thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP) was investigated by means of thermogravimetric and differential thermal analyses (TG-DTA). Compared with pure CN, CNH was proved to catalyze the thermal decomposition of AP more effectively. Specifically, the high temperature decomposition step of AP was decreased by 80.0 °C, with an increase of the total heat release to 1320 J g⁻¹. Besides, the possible catalytic mechanism of AP decomposition was discussed. © 2023 Academic Publishing House.

Резюме: Чрез лесен двустепенен метод е синтезиран нов композит от g-CN[^] хумини (означен като CNH). Резултатите показват, че хуминови наночастици с размери < 200 nm, са успешно натоварени върху повърхността на g-Ca[^] (CN). Каталитичният ефект върху термичното разлагане на амониев перхлорат в така подготвения композит е изследван чрез диференциален термичен анализ и термогравиметрия. Доказано е, че в сравнение с чистия CN, композитът катализира по-ефективно термичното разлагане на амониев перхлорат. По-конкретно, температурата на високотемпературното разлагане на амониевия перхлорат се понижава с 80.0 °C, с повишаване на общото количество отделена топлина до 1320 Jg⁻¹. Коментирани са и възможни механизми за каталитичното разлагане на амониев перхлорат.

3.

Effect of low Al content on the electrode performance of LaNi_{5-x}Al_x hydrogen storage alloys, 2023

Todorova, S., Abrashev, B., **Rangelova, V.**, Vassileva, E., Spasov, T.

Journal of Chemical Technology and Metallurgy (2023), 58 (1), pp. 200-207.

Scopus Q3. Cited 1 time.

[https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-](https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85144956827&partnerID=40&md5=6cfd60933cac016669424888e290ad60)

[85144956827&partnerID=40&md5=6cfd60933cac016669424888e290ad60](https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85144956827&partnerID=40&md5=6cfd60933cac016669424888e290ad60)

ABSTRACT: The influence of low Al concentrations on the hydrogen capacity and cycling life of electrochemically hydrided LaNi_{5-x}Al_x ($x < 0.1$) is studied. Two alloys with well-defined composition (determined by EDX and ICP) are characterized microstructurally (XRD, SEM, TEM) and their electrochemical hydriding/dehydriding behavior are studied in a three-electrode electrochemical cell. It is found that small compositional differences do not result in noticeable changes in the LaNi₅ crystal lattice parameters. The opposite, however, is

observed in the alloys' discharge capacity and cycling life. Particularly hydrogen capacity appeared to be very sensitive to small differences in the Al content. Higher capacity is detected for the alloys with lower Al concentration, which is in line with the already known influence of Al in $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ at higher Al concentrations ($x > 0.1$). During hydrogen charge/discharge cycling the higher capacity alloy decreases its capacity from 275 mAh g^{-1} , reaching 170 mAh g^{-1} after 50 cycles. The measured hydrogen diffusion coefficients $1.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ and $0.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ reveal higher value for the alloy with lower Al content. © 2023, Journal of Chemical Technology and Metallurgy. All Rights Reserved.

Резюме: Изследва се влиянието на ниски концентрации на Al върху водородния капацитет и устойчивост при циклично електрохимично хидриране на $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x < 0.1$) сплави. Две сплави с точно определен състав (определен чрез EDX и ICP) са охарактеризирани и микроструктурно (XRD, SEM, TEM). Изучено тяхното електрохимично хидриране/дехидриране в триелектродна електрохимична клетка. Установено е, че малки разлики в състава не водят до забележими промени в параметрите на кристалната решетка на LaNi_5 . От друга страна, електрохимични характеристики като разряден капацитет и устойчивост при циклиране се оказват много чувствителен към малки разлики в съдържанието на Al. По-висок капацитет се наблюдава при сплавите с по-ниска концентрация на Al, което е в съответствие с вече известното влияние на Al в $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ при по-високи концентрации на Al ($x > 0.1$). По време на електрохимично циклично зареждане/разреждане с водород, сплавта с по-висок капацитет намалява своя капацитет от 275 mAh g^{-1} , достигайки до 170 mAh g^{-1} след 50 цикъла. Измерените коефициенти на дифузия на водорода $1.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ и $0.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ показват по-висока стойност за сплавта с по-ниско съдържание на Al.

4.

Glass forming ability of Zr-based Zr–Cu–Ni–Al–(Ag) alloys, 2023

Lyubenova, L., Rangelova, V., Spassova, M., Spassov, T.

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (2023), 148 (10), pp. 3975-3980.

Scopus Q1.

[https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-](https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85149242429&doi=10.1007%2fs10973-023-12044-0&partnerID=40&md5=22c8fd2602011901dc25cfe2f8a39447)

[85149242429&doi=10.1007%2fs10973-023-12044-](https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85149242429&doi=10.1007%2fs10973-023-12044-0&partnerID=40&md5=22c8fd2602011901dc25cfe2f8a39447)

[0&partnerID=40&md5=22c8fd2602011901dc25cfe2f8a39447](https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85149242429&doi=10.1007%2fs10973-023-12044-0&partnerID=40&md5=22c8fd2602011901dc25cfe2f8a39447)

DOI: 10.1007/s10973-023-12044-0

ABSTRACT: A series of Zr-based glasses has been obtained by rapid melt quenching and their thermal characteristics (T_g , T_x , T_l) were determined by DSC/DTA. Some of the most recognized glass forming ability (GFA) criteria were applied to predict the glass forming ability of the alloys and to study its dependence on the alloy composition. As a result, the best glass forming compositions among the studied alloys could be selected. It was found that as a general trend an increase of the Zr content results in T_x and ΔT_x ($= T_x - T_g$) decrease. The determined liquidus temperatures of chosen compositions with substantially different ΔT_x were found to vary relatively little. Therefore, it was concluded that the variation in the GFA of the studied alloys is mainly due to difficulties in the crystallization process, rather than to different stability of the melts. © 2023, The Author(s).

Резюме: Серия от метални стъкла на основата на Zr са получени чрез бързо охлаждане от стопилката и някои от термични им характеристики (T_g , T_x , T_l) са определени чрез DSC/DTA. Някои от най-разпространените критерии за стъклообразуваща способност (GFA) са приложени, за да се предскаже стъклообразуващата способност на сплавите и да се изследва зависимостта ѝ от състава на сплавта. В резултат на това могат да бъдат определени най-

добрите стъклообразуващи състави сред изследваните сплави. Установено е, че като обща тенденция увеличаването на съдържанието на Zr води до намаляване на T_x и $\Delta T_x (= T_x - T_g)$. Получените данни за температурите на топене на определени състави със значително различаващи се ΔT_x се различават сравнително малко. Достигнахме до заключението, че разликите в стъклообразуващата способност на изследваните сплави се дължат главно на трудности в процеса на кристализация, а не на различната стабилност на стопилките.

5.

Mesoporous cauliflower-like CuO/Cu(OH)₂ hierarchical structures as an excellent catalyst for ammonium perchlorate thermal decomposition, 2021

Tzvetkov, G., Spassov, T., Tsvetkov, M., Rangelova, V.

Materials Letters (2021), 291, art. no. 129534, . Cited 4 times. Scopus Q2.

<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0->

85101342318&doi=10.1016%2fj.matlet.2021.129534&partnerID=40&md5=92c02688c8b28ca10e9a921492378ebc

DOI: 10.1016/j.matlet.2021.129534

ABSTRACT: Nanostructured CuO-based materials are promising catalysts in the thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP). Here, a facile ammonia-evaporation-induced fabrication of novel mesoporous nanoparticles-aggregated cauliflower-like CuO/Cu(OH)₂ structures is reported. The influence of the as-prepared material on AP decomposition was analyzed by TG and DSC and the results revealed its excellent catalytic performance. Adding 3 wt% CuO/Cu(OH)₂ to AP decreases the decomposition temperature by 96 °C, reduces the activation energy from $86 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ to $65.2 \pm 0.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ and increases the total heat release by 38.6%. Such catalytic activity approaches or exceeds those of the best

performing CuO-based catalysts, making CuO/Cu(OH)₂ a strong candidate for use in catalyzed thermal decomposition of AP. © 2021 Elsevier B.V.

Резюме: Наноструктурирани материали на базата на CuO са обещаващи катализатори в процеса на термичното разлагане на амониев перхлорат. В статията се съобщава за лесен начин за получаване на нови мезопорести структури изградени от агрегирани наночастици с карфиолоподобна морфология от CuO/Cu(OH)₂, използвайки амонячно-индуцирано изпарение. Влиянието на новоподготвения материал върху разлагането на амониев перхлорат е изследвано с термогравиметрия и диференциална сканираща калориметрия. Резултатите показват отлична каталитична ефективност. Добавянето на 3 теглови процента CuO/Cu(OH)₂ към амониев перхлорат намалява температурата на разлагане с 96 °С, намалява активиращата енергия от $86 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ до $65.2 \pm 0.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ и увеличава общото количество освободена топлина с 38.6 %. Такава каталитична активност се доближава или надвишава тази на най-добрите катализатори на основата на CuO, което прави CuO/Cu(OH)₂ добър кандидат за катализатор в процеса на термично разлагане на амониев перхлорат.

6.

Hydrogen gas phase and electrochemical hydriding of LaNi_{5-x}M_x (M = Sn, Co, Al) alloys, 2021

Todorova, S., Abrashev, B., **Rangelova, V.**, Mihaylov, L., Vassileva, E., Petrov, K., Spassov, T.

Materials (2021), 14 (1), art. no. 14, pp. 1-13. **Cited 6 times. Scopus Q2.**

<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0->

85098795149&doi=10.3390%2fma14010014&partnerID=40&md5=dd20f2a3aa2bc04606bb0ed05a2eb10c

DOI: 10.3390/ma14010014

ABSTRACT: Hydriding/dehydriding properties of a series of LaNi_5 based alloys were compared by applying both hydrogen gas phase and electrochemical hydrogen charge/discharge methods. The highest hydrogen absorption capacity of 1.4 wt.% H_2 was found for $\text{LaNi}_{4.3}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$, although $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ also reveals comparable hydrogen capacity ($> 1.3\%$). A significant difference in the hydriding kinetics was observed for all studied alloys before and after activation. The activated alloys (5 cycles at 65°C , 40 atm. H_2) reach their maximum capacities after less than a minute, whereas the pure LaNi_5 alloy needs several minutes for complete hydriding. The electrochemical hydriding/dehydriding behavior of the alloys reveals superior performance of $\text{LaNi}_{4.3}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ and $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ compared to the other compositions studied, as the capacity of $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ decreases by only 10% for 60 charge/discharge cycles at a current density of 100 mA/g. Good agreement between the hydrogen sorption kinetics of the alloys obtained electrochemically and from hydrogen gas phase has also been observed. © 2021, MDPI AG. All rights reserved.

Резюме: Изследвани са свойствата на хидриране/дехидриране от газова фаза и електрохимично на серия от сплави на основата на LaNi_5 . Най-високият капацитет за абсорбция на водород от 1.4 тегл. % H_2 е установен за сплавта $\text{LaNi}_{4.3}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$, въпреки че $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ също показва сравним водороден капацитет ($>1.3\%$). Забелязва се значителна разлика в кинетика на хидриране на всички изследвани сплави преди и след активиране. Активираните сплави (5 цикъла при 65°C , 40 atm. H_2) достигат максималните си капацитети за по-малко от минута, докато чистата сплав LaNi_5 има нужда от няколко минути за пълно хидриране. $\text{LaNi}_{4.3}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ и $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ имат най-добри показатели при електрохимично хидриране/дехидриране от всички изследвани сплави. Разрядният капацитетът на $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ намалява само с 10% за 60 цикъла на зареждане/разреждане при плътност на тока от 100 mA/g. Също така е

наблюдавано добро съответствие между кинетиката на сорбция на водород на сплавите, изследвани електрохимично, и от газова фаза.

7.

Effect of hydrogen induced decrepitation on the hydrogen sorption properties of MmNi₅, 2020

Todorova, S., Rangelova, V., Mihaylov, L., Spassov, T.

International Journal of Electrochemical Science (2020), 15, pp. 4900-4907.

Cited 1 time. Scopus Q3.

[https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-](https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85086836165&doi=10.20964%2f2020.06.29&partnerID=40&md5=fed1cb05822687dccef5cf84da504375)

[85086836165&doi=10.20964%2f2020.06.29&partnerID=40&md5=fed1cb05822687dccef5cf84da504375](https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85086836165&doi=10.20964%2f2020.06.29&partnerID=40&md5=fed1cb05822687dccef5cf84da504375)

DOI: 10.20964/2020.06.29

ABSTRACT: MmNi₅ hydrogen storage alloy with an average particle size of 120 μm was subjected to hydriding treatment at 50 °C, under 40 atm pure hydrogen atmosphere. As a result, a large density of particle cracks was formed, which led to an increase in the particle surface area. The enlarged particles surface, in turn, led to substantially improved hydrogen sorption kinetics compared to the as-received (untreated) alloy. It was also found that hydrogen-induced decrepitation of the MmNi₅ powder results in enhancement of the hydrogen diffusivity mainly due to shortening of its diffusion distances. © 2020 The Authors.

Резюме: Сплав за съхранение на водород MmNi₅ със среден размер на частиците 120 μm е подложена на термична обработка при 50°C, под водородна атмосфера от 40 atm. В резултат на това се образува голяма плътност на пукнатини в частиците, което води до увеличаване на повърхността на частиците. Увеличената повърхност на частиците от своя страна води до съществено подобрена кинетика на сорбция на водород в

сравнение с необработената (изходна) сплав. Установено е също, че водородно-индуцираната декрепитация на прахообразната проба от $MmNi_5$ води до повишаване на дифузионната способност на водорода, предимно заради намаляване на дифузионните разстояния.

8.

Influence of milling conditions on the behavior of AB₅-type materials as metal hydride electrodes, 2019

Todorova, S., Rangelova, V., Koleva, V., Spassov, T.

Journal of Nanomaterials (2019), art. no. 6258484, . Cited 1 time. Scopus Q2.

[https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-](https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85065868381&doi=10.1155%2f2019%2f6258484&partnerID=40&md5=fdcafb2a291e864e4823e0b6de2af490)

[85065868381&doi=10.1155%2f2019%2f6258484&partnerID=40&md5=fdcafb2a291e864e4823e0b6de2af490](https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85065868381&doi=10.1155%2f2019%2f6258484&partnerID=40&md5=fdcafb2a291e864e4823e0b6de2af490)

DOI: 10.1155/2019/6258484

ABSTRACT: A series of AB₅-type alloys with different particle and grain size were characterized electrochemically as materials for negative electrodes in Ni-MH batteries. Besides, the effect of alloy composition on the discharge capacity and cycle life was studied. Ball milling under hydrogen atmosphere was applied to reduce significantly the grain size of the alloys and to avoid the initial activation at the electrochemical charge/discharge cycling. The alloy morphology and microstructure after different mechanical treatments were characterized by XRD and SEM. The best effect in respect of discharge capacity and cycle life was achieved for the materials milled for 5 h under hydrogen atmosphere. © 2019 Stanislava Todorova et al.

Резюме: Серия от сплави от типа AB₅ с различен размер на частиците и кристалитите са охарактеризирани електрохимично като материали за отрицателни електроди в Ni-MH батерии. Изучено е влиянието на състава

на сплавта върху разрядния капацитет и устойчивост при електрохимично циклиране. Използвано е топково смилане под водород за значително намаляване на размера на частиците на сплавите и съответно за преодоляване на началната активация при електрохимично циклично зареждане/разреждане. Морфологията и микроструктурата на сплавта след различни механични обработки са охарактеризирани чрез рентгенова дифракция и сканираща електронна микроскопия. Най-добър ефект по отношение на електрохимичните характеристики е постигнат за сплавите смилани в продължение на 5 часа под водородна атмосфера.

9.

Influence of milling time on the hydriding properties of amorphous MgNi alloys, 2016

Stoyadinova, H., Zlatanova, Z., Spassova, M., **Rangelova, V.**, Spassov, T.

Comptes Rendus de L'Academie Bulgare des Sciences (2016), 69 (9), pp. 1137-1144. **Scopus Q3.**

[https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-](https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84992029157&partnerID=40&md5=16b251335233d38ae6eaaa362b8b08be)

[84992029157&partnerID=40&md5=16b251335233d38ae6eaaa362b8b08be](https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84992029157&partnerID=40&md5=16b251335233d38ae6eaaa362b8b08be)

ABSTRACT: Amorphous Mg₅₀Ni₅₀ alloys were produced by ball milling at two different milling times. The durations of milling were chosen to assure amorphous nature of both synthesized alloys, and at the same time to result in a difference in their amorphous structure (e.g. short range order). Thus, the effect of small difference in the amorphous structure on the hydrogen storage properties of Mg₅₀Ni₅₀ could be studied electrochemically as well as from a hydrogen gas phase by a Sievert's type apparatus. The observed differences in the alloys hydrogen sorption capacity and kinetics could only be attributed to a difference in their amorphous structure. Indeed, although both amorphous, the alloy milled

for slightly longer time reveals about 20% higher hydrogen discharge capacity. © 2016, Academic Publishing House. All rights reserved.

Резюме: Аморфни сплави $Mg_{50}Ni_{50}$ са синтезирани механохимично при две различни времена на смилане. Времетраенето на процеса е избрано така, че да се постигне аморфизация и при двете синтезирани сплави и едновременно с това да има разлика в тяхната аморфна структура (т.е. в близкия порядък). По този начин, ефектът върху свойствата за съхранение на водород дължащи се на малката разлика в аморфната структура на $Mg_{50}Ni_{50}$ може да бъде изучен както електрохимично, така и от водородна газова фаза с помощта на апарат от Сивертов тип. Наблюдаваните разлики в капацитета и кинетиката на сорбция на водород в сплавите могат да бъдат приписани единствено на разликата в тяхната аморфна структура. Въпреки че и двете системи са аморфни, сплавта, която е мляна малко по-дълго време, показва около 20% по-висок разряден капацитет.

10. Adsorption properties and characterization of metal-organic frameworks (MOFs) synthesized by two different methods, 2015

Simona Mihaylova, St. Todorova; V. Rangelova; T. Spassov

Nanoscience & Nanotechnology (2015), 15, No 2 eds. E. Balabanova, E. Mileva, Sofia, 2015

Abstract: M-MOF materials (M = Zn(II), Ni(II) and Co(II)) were obtained using terephthalic acid as a ligand and applying two different synthetic procedures – at room temperature and solvothermally. The morphology and microstructure of the products were characterized by means of X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy. Thermal behavior and stability were studied by means of thermogravimetry. Hydrogen adsorption at 77 K and 1-10 bar as well as carbon

dioxide adsorption at room temperature and 1-5 bar were measured by Sievert-type of volumetric apparatus (PCT) on both, Ni-MOF and Zn-MOF materials.

Резюме: Получени са M-MOF материали (M = Zn(II), Ni(II) и Co(II)), от терефталова киселина като лиганд и по две различни метода на синтез - при стайна температура и солвотермично. Морфологията и микроструктурата на продуктите са охарактеризирани чрез рентгенова дифракция и сканираща електронна микроскопия. Термичното поведение и стабилността са изследвани с помощта на термогравиметрия. Адсорбцията на водород при 77 °C и 1-10 бара, както и адсорбцията на въглероден диоксид при стайна температура и 1-5 бара са измерени с апарат от Сиверт тип за два от синтезираните материали - Ni-MOF и Zn-MOF.

11.

M-4,4'-(perfluoropropane-2,2-diyl)diphthalic acid coordination compounds (M=Cu, Co, Ce) for hydrogen storage, 2009

Vesselina Rangelova, Maia Spassova, Tony Spassov

Годишник на Софийски университет „Св. Кл. Охридски“ Факултет по химия и фармация, 2009, Том 101, стр.:119-126

Abstract. Metal-organic microporous compounds, MOFs, were synthesized using 4,4'-(perfluoropropane-2,2-diyl)diphthalic acid as a ligand and different metals (Cu, Co and Ce) by a hydrothermal method. The morphology and microstructure of the crystalline materials obtained were characterized by electron microscopy (SEM) and x-ray powder diffraction (XRD). The thermal stability and hydrogen sorption properties of the complexes were studied by differential thermal analysis (DTA/TG) and a Sievert-type apparatus, respectively. The thermal stability of the Ce-complex was found to be higher compared to the other two materials. All coordination compounds studied showed relatively high

hydrogen adsorption capacities of about 0.20 – 0.40 wt. % at room temperature and hydrogen pressure of 8 atm.

Резюме: Метал-органични микропорести съединения, MOFs, са синтезирани чрез използване на 4,4'-(перфлуоропропан-2,2-диил)дифталова киселина като лиганд и различни метали (Cu, Co и Ce) по хидротермален метод. Морфологията и микроструктурата на получените кристални материали са охарактеризирани чрез електронна микроскопия (SEM) и прахова рентгенова дифракция. Термичната стабилност и свойствата на водородната сорбция на комплексите са изследвани съответно чрез диференциален термичен анализ (ДТА/ТГ) и апарат от Сивертов тип. Установено е, че термичната стабилност на цериевия комплекс е по-висока в сравнение с другите два материала. Всички изследвани координационни съединения показват сравнително висок капацитет за адсорбция на водород от около 0.20 - 0.40 тегловни % при стайна температура и налягане на водород от 8 атм.

12.

Synthesis and hydrogen adsorption in Cu-based coordination framework materials, 2008

Spassov, T., **Rangelova, V.**, Chanev, H., Stoyanov, S., Petrov, O.

Scripta Materialia (2008), 58 (2), pp. 118-121. **Cited 7 times. Scopus Q1.**

[https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-](https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-35548961303&doi=10.1016%2fj.scriptamat.2007.09.024&partnerID=40&md5=30f75603cd97a0980c751b70088a1c3b)

[35548961303&doi=10.1016%2fj.scriptamat.2007.09.024&partnerID=40&md5=30f75603cd97a0980c751b70088a1c3b](https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-35548961303&doi=10.1016%2fj.scriptamat.2007.09.024&partnerID=40&md5=30f75603cd97a0980c751b70088a1c3b)

DOI: 10.1016/j.scriptamat.2007.09.024

ABSTRACT: Cu-4,4'-(perfluoropropane-2,2-diyl)diphthalic acid coordination compounds were synthesized using Cu(OH)₂ and CuSO₄, and their thermal and

hydrogen sorption properties were characterized. The formation of the organometallic compound using $\text{Cu}(\text{OH})_2$ was found to proceed at a noticeably higher rate, and this complex was more stable. Both Cu complexes showed relatively high hydrogen adsorption capacities of about 0.35-0.45 wt.% at room temperature and hydrogen pressure of 10-11 atm. © 2007 Acta Materialia Inc.

Резюме: Координационни съединения на Cu-4,4'-(перфлуоропропан-2,2-диил)дифталова киселина са синтезирани, използвайки $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и CuSO_4 . Изследвани са техните термични и водородсорбционни свойства. Установено е при използване на $\text{Cu}(\text{OH})_2$ формирането на органометалното съединение протича със забележимо по-висока скорост и този комплекс е по-стабилен. И двата Cu комплекси показват сравнително високи водород абсорбционни капацитети от около 0.35 - 0.45 мас. % при стайна температура и налягане 10 - 11 атм.

13.

Hydriding/dehydriding properties of nanocrystalline $\text{Mg}_{87}\text{Ni}_3\text{Al}_3\text{M}_7$ (M = Ti, Mn, Ce, La) alloys prepared by ball milling, 2005

Spassov, T., **Rangelova, V.**, Solsona, P., Baró, M.D., Zander, D., Köster, U.
Journal of Alloys and Compounds (2005), 398 (1-2), pp. 139-144. **Cited 31 times.**
Scopus Q1.

<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-27444437269&doi=10.1016%2Fj.jallcom.2005.02.035&partnerID=40&md5=00716b19071eb44139947f9237bb69cd>
DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.02.035

ABSTRACT: Nanocrystalline $\text{Mg}_{87}\text{Ni}_3\text{Al}_3\text{M}_7$ (M = Ti, Mn, Mm; Mm = Ce, La-rich mischmetal) hydrides were synthesized by reactive mechanical milling (RMM) in hydrogen atmosphere. Different degrees of the alloys hydrogenation

were achieved varying the time of milling at a hydrogen pressure of 5 atm. The influence of the alloying elements (Ti, Mn, Mm) on the amount of the hydrides formed during RMM as well as on the temperature and enthalpy of hydrogen desorption was determined. The amount of hydride formed during RMM was found to be almost the same in the three alloys (~35 wt.%); for the Ti containing alloy it was slightly higher. The Ti containing alloy reveals the lowest temperature of hydrogen desorption (~210 °C) and the hydride in the alloy with Mn decomposes at the highest temperature (~240 °C) among the three alloys studied. The enthalpy of H-desorption is highest for the sample alloyed with Mm (Ce, La), 70-72 kJ/mol; the Ti and Mn containing magnesium alloys have similar enthalpies of hydride decomposition, 56-60 kJ/mol. The alloys studied reveal higher equilibrium pressures of hydrogen absorption compared to nanocrystalline magnesium, indicating some thermodynamic destabilization of the hydride as a result of the alloying. Hydrogen absorption kinetics were studied at isothermal conditions at different temperatures and an influence of the alloying element was observed. The hydrogen absorption in the Ti containing alloy is substantially faster than in the alloys with Mn and Mm. © 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Резюме: Нанокристални хидриди на сплав $Mg_{87}Ni_3Al_3M_7$ ($M = Ti, Mn, Mm$; $Mm = Ce, La$ -богат мишметал) са синтезирани чрез реактивно механично смилане под водород. Постигнати са различни степени на насищане с водород на сплавите, като е варирано времето на смилане под налягане от 5 atm водород. Изследвано е влиянието на легиращите елементи (Ti, Mn, Mm) върху количеството на образуваните хидриди по време на смилане, както и върху температурата и енталпията на десорбция на водород. Количеството образуван хидрид по време на смилане е почти еднакво при трите сплави (~35 мас.%); за сплавта, съдържаща Ti, то е малко по-високо. Сплавта, съдържаща Ti, показва най-ниската температура на десорбция на водород

(~210 °C), а хидридът в сплавта с Mn се разлага при най-високата температура (~240 °C) от трите изследвани сплави. Енталпията на десорбция на водород е с най-висока стойност за пробата, легирана с Mn (Ce, La), 70-72 kJ/mol; Ti и Mn съдържащите магнезиеви сплави имат сходни енталпии на разлагане на хидрида, 56-60 kJ/mol. Изучаваните сплави показват по-високи равновесни налягания на абсорбция на водород в сравнение с нанокристален магнезий, което показва известно намаляване на термодинамичната стабилост на хидрида в резултат на легирането. Кинетиката на абсорбция на водород е изследвана при изотермични условия при различни температури. Абсорбцията на водород в сплавта, съдържаща Ti, е съществено по-бърза отколкото в сплавите с Mn и Mm.

14.

Hydriding properties of amorphous Ni-B alloy studied by DSC and thermogravimetry, 1999

Spassov, T., Rangelova, V.

Thermochimica Acta (1999), 326 (1-2), pp. 69-73. **Cited 1 time. Scopus Q2.**

[https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-](https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0040629761&doi=10.1016%2fs0040-6031%2898%2900583-8&partnerID=40&md5=4ab96c2fc3023dc5af748c873bd5c123)

[0040629761&doi=10.1016%2fs0040-6031%2898%2900583-](https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0040629761&doi=10.1016%2fs0040-6031%2898%2900583-8&partnerID=40&md5=4ab96c2fc3023dc5af748c873bd5c123)

[8&partnerID=40&md5=4ab96c2fc3023dc5af748c873bd5c123](https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0040629761&doi=10.1016%2fs0040-6031%2898%2900583-8&partnerID=40&md5=4ab96c2fc3023dc5af748c873bd5c123)

DOI: 10.1016/s0040-6031(98)00583-8

ABSTRACT: The hydrogenation behaviour of melt-spun Ni_{81.5}B_{18.5} amorphous alloy was studied by means of differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG) and compared with the hydriding properties of a Fe-B-Si glass. It was found that the amorphous Ni-B alloy absorbs larger amounts of hydrogen than the Fe-B-Si glass, as the initial kinetics of hydrogen absorption and desorption of both the alloys are comparable. Hydrogen absorption and desorption reactions in Ni-B were observed to proceed with similar rates at ca. 300 K. The

hydrogen desorption is revealed in DSC as an endothermic peak in the 350-450 K range, preceding the crystallization peak of the amorphous alloy. The enthalpy of hydrogen desorption ($\Delta H_{des}=22$ kJ/mol H_2) for Ni-B was found to be smaller than that for the Fe-B-Si glass, which finding is in contrast to the results on hydrogen diffusion in crystalline α Fe and Fe-based alloys and Ni and Ni-based alloys. The hydrogen desorption temperature and enthalpy for $Ni_{81.5}B_{18.5}$ were found to be independent of the amount of hydrogen absorbed.

Резюме: Изследвано е хидрирането на бързо охладена аморфна сплав $Ni_{81.5}B_{18.5}$ чрез диференциална сканираща калориметрия (DSC) и термогравиметрия (TG) и е сравнено с това на аморфна сплав на основата на Fe-B-Si. Установено е, че аморфната Ni-B сплав абсорбира по-големи количества водород в сравнение със стъклото на основата на Fe-B-Si, като първоначалната кинетика на абсорбция и десорбция на водород за двете сплави е сравнима. Реакциите на абсорбция и десорбция на водород в Ni-B протичат със сходна скорост при около 300 K. Десорбцията на водород се наблюдава калориметрично като ендотермичен пик в интервала 350 - 450 K, предшестващ пика на кристализацията. Установено е, че енталпията на десорбция на водород ($\Delta H_{des}=22$ kJ/mol H_2) за Ni-B е по-малка в сравнение с тази за стъклото на основата на Fe-B-Si, което е в противоречие с резултатите за дифузията на водород в кристални α Fe и сплави на базата на Fe, както и в Ni и сплави на базата на Ni. Температурата и енталпията на десорбция на водород за сплавта $Ni_{81.5}B_{18.5}$ на зависят от количеството абсорбиран водород.