

ХАБИЛИТАЦИОННА АВТОРСКА СПРАВКА ЗА ПРИНОСНИЯ ХАРАКТЕР НА ПУБЛИКАЦИИТЕ

на главен асистент д-р Катерина Захариева

представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „доцент“ по професионално направление 4.2. Химически науки (Химия на твърдото тяло, наноразмерни материали и минерали) за нуждите на направление „Структурна кристалография и материалознание“ при ИМК-БАН, обявен в „Държавен вестник“ брой 106/15.12.2020 г.

(след придобиването на образователната и научна степен „доктор“ и конкурс за заемане на академичната длъжност главен асистент)

Общият брой научни трудове на кандидата е 69. Кандидатът участва в конкурса с 54 публикации (от които 2 обзорни публикации). Научните публикации в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и Scopus) са 32 броя, от тях 29 са в списания с импакт фактор (3 в Q1, 5 в Q2, 3 в Q3 и 18 в Q4) и 3 са в списания с SJR. Общият брой на забелязаните цитати е 95 (без автоцитирания на всички автори). Цитиранията в научни издания реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Scopus и Web of Science) са 84 (без автоцитирания на всички автори). Хирш-индекс (H) на кандидата въз основа на публикациите включени в базата данни с научна информация - Web of Science е 5 (Web of Science).

Авторската справка на кандидата за участие в конкурса е разделена на две части:

I. Хабилитационна авторска справка за приносния характер на публикациите, които са включени в Хабилитационния труд (показател В, точка 4 в Таблица 2)

II. Авторска справка за приносния характер на публикациите извън хабилитационния труд (показател Г, точка 7 в Таблица 2)

I. Хабилитационна авторска справка за приносния характер на публикациите, които са включени в Хабилитационния труд (показател В, точка 4 в Таблица 2)

В настоящата Хабилитационна авторска справка са включени трудове с номера 18 (В.4.1), 19 (В.4.5), 20 (В.4.10), 22 (В.4.4), 30 (В.4.2), 33 (В.4.6), 37 (В.4.9), 38 (В.4.11), 45 (В.4.8), 47 (В.4.7), 49 (В.4.3), които са представени съгласно номерацията им в Списък на научните публикации за участие в конкурса и Справка за изпълнение на минималните критерии за заемане на академичната длъжност „доцент“.

Хабилитационният труд тематично обединява представените научни публикации в научната област: Синтез и изследване на оксидни наноразмерни материали (смесени оксиди, оксиди, композитни материали на основата на оксиди).

Научните приноси от изследванията проведени от кандидата са свързани с установяването, комбинирането и прилагането на подходи при синтеза на различни оксидни наноразмерни материали. Установяването на оптималните условия за синтеза на оксидни наноразмерни материали с нови и подобрени характеристики и свойства. Изясняване на връзките между метода на получаване, структурата, състава и фотокаталитичната ефективност на синтезираните оксидни наноразмерни материали.

Оксидните наноразмерни материали синтезирани от кандидата и представени в хабилитационния труд са изследвани посредством различни методи (Рентгенофазов анализ, Инфрочервена спектроскопия, Термичен анализ, Мьосбауерова спектроскопия, определяне на текстурните характеристики, ТПР) от колеги в ИК – БАН, Университета на Саламанка, ИП-БАН, ИЕЕС-БАН, ИМК-БАН. Фотокаталитичните тестове са проведени от колеги във Факултет по химия и фармация, СУ “Св. Климент Охридски” и ИК-БАН.

Научните приноси от изследванията на кандидата са описани според публикациите представени в Хабилитационния труд.

Синтезирани са наноразмерни материали от магнезиев алуминат ($MgAl_2O_4$) посредством два метода: механохимична обработка във високоенергийна планетарна топкова мелница (при време на смилане 5.30 часа, скорост на смилане 390 rpm, тегловно съотношение материал:топчета 1:17) на смес от магнезиев и алуминиев нитрат прахове (в подходящи стехиометрични количества 1:2) последвано от термично третиране при 650 °C и 850 °C (първи метод) и смесване на изходните материали в ахатов хаван за 6 часа, стапяне на сместа от нитратни прекурсори при 240 °C последвано от термично третиране при 650 °C, 750 °C и 850 °C (втори метод). Изследван е ефекта на условията на получаване върху физикохимичните свойства на синтезираните материали. Установено е влиянието на метода на синтез върху структурата и морфологията на магнезиевия алуминат. По първия метод е получен магнезиев алуминат при температури - 650 °C и 850 °C, а по втория метод при 750 °C и 850 °C. При това изследване е синтезиран магнезиев алуминат при по-ниска температура на наляване 650 °C за 2 часа на механохимично обработения прах в сравнение с литературни данни, където е получен при по-високи температури. Това се дължи на по-високата реактивност и контактна повърхност на изходните материали. Синтезираните материали от магнезиев алуминат по двата метода притежават среден размер на кристалитите 7.6–15.0 nm. Агрегати от наночастици с неправилна и сферична форма са установени посредством сканираща електронна микроскопия. Частици с неправилна форма доминират в материала получен по втория метод. Установена е агломерация на частиците с увеличаване на температурата на термична обработка. Получените материали от магнезиев алуминат се характеризират с мезопореста структура. Чрез втория метод при 750 °C е получена $MgAl_2O_4$ шпинелна фаза с най-

висока специфична повърхност $98 \text{ m}^2/\text{g}$ и най-малък среден размер на кристалитите 7.6 nm . Този синтезиран материал е подходящ като носител за катализатори участващи в каталитични процеси за опазване на околната среда (публикация 49). Приносите на кандидата в тази работа са в извършването на синтеза на наноразмерните материали от магнезиев алуминат посредством двата метода, интерпретиране на резултатите от рентгенофазовия анализ, инфрачервена спектроскопия, сканираща електронна микроскопия и текстурните характеристики. Пресмятане на средния размер на кристалитите (D), параметър на елементарната клетка (a) и степен на дефектност (ϵ) на MgAl_2O_4 фаза. А също така и написване на статията.

Синтезирани са наноразмерни медни феритни материали $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$) чрез различни методи за синтез – съутаяване (използвани са $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и/или $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и утаител NaOH) и механохимична активация и/или термична обработка. Механохимичната активация е проведена при скорост на смилане 200 rpm , тегловно съотношение проба:топки=1:20, време на смилане – 1 час. Средният размер на кристалитите на медните ферити е между 7.8 и 14.7 nm и е установено суперпарамагнитно поведение. Установено е, че с намаляване на концентрацията на медни йони в магнетитовия тип структура нараства специфичната повърхност на термично обработените феритни материали: $\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$ ($194 \text{ m}^2/\text{g}$) $>$ $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ ($183 \text{ m}^2/\text{g}$) $>$ CuFe_2O_4 ($78 \text{ m}^2/\text{g}$). Фотокаталитичната способност на синтезираните медни феритни материали зависи от различната степен на внедряване на медните йони в магнетитовия тип структура. Образецът ($\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$) получен чрез съутаяване показва най-висока фотокаталитична активност към отстраняване на багрилото Малахитово Зелено от водни разтвори под действието на УВ светлина в сравнение с другите синтезирани медни феритни материали. Този образец ($\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$) демонстрира по-висока скоростна константа на фотокаталитичната реакция в сравнение с тествания при същите условия Degussa P25. Повишената фотокаталитична активност на $\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$ се дължи на високата дисперсност и наличието на медна феритна фаза. Установено е влиянието на метода на получаване върху адсорбираното количество Малахитово Зелено багрило. Механохимичното активиране и термичната обработка при температура $400 \text{ }^\circ\text{C}$ за 4 часа водят до увеличаване на адсорбираното количество Малахитово Зелено. Получените медни феритни материали показват суперпарамагнитно поведение. Образците притежават добри фотокаталитични свойства и са подходящи каталитични материали за отчистване на води от Малахитово Зелено багрило (публикация 18). Основните приноси на кандидата в публикацията са в провеждането на синтеза на наноразмерните медни феритни материали $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$) посредством – съутаяване и механохимична активация и/или термична обработка. Участие в интерпретирането на резултатите от рентгенофазовия анализ, инфрачервена спектроскопия, термичен анализ и температурно-програмирана редукция. Пресмятане на средния размер на кристалитите (D), параметър на елементарната клетка (a) и степен на дефектност (ϵ) на шпинелната феритна фаза. Участие в интерпретирането на фотокаталитичните резултати. А също така и в написването на статията.

Получени са наноразмерни смесени кобалт-медни феритни материали с различен стехиометричен състав: $\text{Co}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ чрез съутаяване (използвани са $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и/или $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и утаител NaOH) последвано от механохимична обработка. Механохимичната обработка е проведена в атмосфера на аргон; скорост на смилане 400 грт, тегловно съотношение проба:топки=1:46, време – 210 минути. Образецът $\text{Co}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ е получен посредством още един подход - съутаяване последвано от микровълнова обработка (при 120°C за 2 часа). Установено е, че микровълново обработеният феритен материал ($\text{Co}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$) притежава по-висока специфична повърхност ($S_{\text{ВЕТ}}=204 \text{ m}^2/\text{g}$) в сравнение с тази на материала ($\text{Co}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$) получен чрез механохимична обработка ($S_{\text{ВЕТ}}=37 \text{ m}^2/\text{g}$). Разбрано е, че фотокаталитичната способност на получените кобалт-медни ферити зависи от степента на внедряване на металните йони в магнетитовия тип структура и от използваните методи за получаване. Намалването на съдържанието на кобалт във феритните материали води до увеличаване на тяхната фотокаталитична активност. Установено е, че микровълновата обработка води до получаването на образец ($\text{Co}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$) с по-висока фотокаталитична способност по отношение на разграждането на Реактивно Черно 5 багрило (степен на разграждане 98% след 120 минути УВ облъчване) в сравнение с механохимично обработения феритен материал ($\text{Co}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$) (73%). Резултатите показват, че получените смесени кобалт-медни феритни образци са подходящи каталитични материали за пречистване на замърсени води съдържащи азо багрилото Реактивно Черно 5 (публикация 30). Приносите на кандидата в тази работа са в синтеза на наноразмерните смесени кобалт-медни феритни материали чрез съутаяване и механохимична или микровълнова обработка. Интерпретиране на резултатите от инфрачервената спектроскопия и фотокаталитичните тестове. А също така и в написването на статията.

Синтезиран е еднофазен никелов ферит $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ посредством два метода – съутаяване (използвайки $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и утаител NaOH) и термична обработка (в среда на аргон, 300°C за 3 часа) или съутаяване и механохимична обработка (проведена в атмосфера на азот; скорост на смилане 500 грт и тегловно съотношение проба:топки=1:30, време – 3 часа). Разбрано е, че механохимичното третиране води до получаването на никелов феритен материал с по добри характеристики като по-голяма специфична повърхност, по-висока дисперсност и по-добра фотокаталитична активност към разграждането на Малахитово Зелено багрило във водни разтвори под действието на УВ светлина, в сравнение с феритния образец получен чрез термична обработка (публикация 19). Основните приноси на кандидата в това изследване са в извършване на синтеза на серия от никелсъдържащи феритни материали $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0.25, 0.5, 1$) посредством метод на съутаяване. Установяването на оптималните условия за получаването на еднофазен никелов ферит. Провеждането на синтез на еднофазен никелов ферит $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ чрез двата метода – съутаяване и термична обработка или съутаяване и механохимична обработка. Интерпретиране на резултатите от рентгенофазовия анализ. Участие в дискусиата и интерпретирането на фотокаталитичните резултати.

Получени са цинкови и манганови феритни материали - $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $x=0.5, 1$ и $Mn_xFe_{3-x}O_4$, $x=0.25, 0.5, 1$ чрез комбинирането на съутаяване (използвани са $ZnCl_2$ или $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ и/или $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и утаител $NaOH$) последвано от механохимична обработка (проведена в атмосфера на аргон, хелий или въздух; скорост на смилане 500 rpm и тегловно съотношение проба: топки=1:30, време – 1 или 2 часа). Установено е, че механохимичната обработка води до присъствието на феритна фаза и премахването на междинната фаза акагенит. Наличието на малки количества желязо се дължи на механохимичното третиране. Получен е образеца $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $x=0.25$ посредством съутаяване. Получените наноразмерни манганови и цинкови феритни материали имат съответно среден размер на кристалитите 7–13 nm и 6–13 nm. Установено е суперпарамагнитно поведение на синтезираните феритни материали (публикации 15, 22). Приносите на кандидата в публикации 15 и 22 са свързани със синтеза на цинкови и манганови феритни материали ($Zn_xFe_{3-x}O_4$, $x=0.5, 1$ и $Mn_xFe_{3-x}O_4$, $x=0.25, 0.5, 1$) посредством комбинирането на съутаяване последвано от механохимична обработка. Също така синтез на цинков ферит $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $x=0.25$ чрез съутаяване. Интерпретиране на резултатите от рентгенофазовия анализ и инфрачервена спектроскопия. Пресмятане на средния размер на кристалитите (D), параметър на елементарната клетка (a) и степен на дефектност (ϵ) на шпинелната феритна фаза. А също така и в написването на двете статии (15 и 22).

Публикации с номера 8, 9, 11-13, 15, 16, 26, 34, които са представени съгласно номерацията им в Списък на научните публикации са тематично свързани с представения Хабилитационен труд. Изследвани са детайлно промените инициирани във феритните материали по време на механохимичната обработка при различни времена на активиране (публикации 8, 11, 26). За тази цел е проведена механохимична обработка на серия магнезиеви феритни материали $Mg_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.25, 0.5, 1$) синтезирани чрез съутаяване. Сътуаените образци са обработени при различно време на активация - 1, 3, 4, 6 часа в аргонова атмосфера (за $Mg_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.25, 0.5$) и въздушна среда (за $MgFe_2O_4$), скорост на смилане 500 rpm и тегловно съотношение на проба:топчета – 1:30. Получени са наноразмерни магнезиеви феритни материали с висока дисперсност и среден размер на кристалитите на феритната фаза 12 nm. Установено е наличието на фазови промени по време на обработката. Междинната хидроталцитна фаза в сътуаените образци $Mg_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.5, 1$) не се наблюдава след 1 час смилане. С увеличаване на съдържанието на магнезий в магнетитовата структура съществуващата допълнителна фаза железен оксихидроксид не се наблюдава в образците при по-дълго време на смилане - 1, 3 и 6 часа. Образуването на малко количество метална фаза от желязо също е регистрирано по време на механохимичната обработка (публикации 8, 26). Приносите на кандидата в работи 8 и 26 са в извършването на синтеза на серия магнезиеви феритни материали $Mg_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.25, 0.5, 1$) чрез съутаяване и провеждането на механохимичната обработка на сътуаените образци. Интерпретиране на резултатите от рентгенофазовия анализ (публикации 8, 26) и инфрачервена спектроскопия (публикация 8). Пресмятане на средния размер на

кристалитите (D), параметър на елементарната клетка (a) и степен на дефектност (ϵ) на шпинелната феритна фаза. Както и в написването на двете статии.

При механохимичната обработка на сътуаен образец $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ е установено премахване на междинните фази – хидроталцитна след 1 час на смилане, а на железния оксихидроксид след 5 часа. При механохимичната обработка са получени наноразмерни кобалтови феритни материали с висока дисперсност и със среден размер на кристалитите 10-12 nm. Установено е намаляване размера на частиците с увеличаване времето на смилане на изследваните материали (публикации 11). Приносите на кандидата в това изследване са в провеждането на механохимичната обработка на сътуаен образец $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$. Интерпретиране на резултатите от рентгенофазовия анализ и инфрачервена спектроскопия. Пресмятане на средния размер на кристалитите (D), параметър на елементарната клетка (a) и степен на дефектност (ϵ) на шпинелната феритна фаза. Интерпретиране и дискутиране на фотокаталитичните резултати. А също така и в написването на статията.

В работа (9) чрез метод на сътаяване е получен наноразмерен кобалтов феритен материал $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $x=0.25$ със среден размер на кристалитите – 7.8 nm. Посредством комбинирането на сътаяване и механохимична обработка е осъществено получаването на еднофазен кобалтов феритен наноразмерен материал - $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. Установено е, че механохимичната обработка води до подобряване на фотокаталитичните свойства на наноразмерните кобалтови феритни материали. Механохимично активираните наноразмерни кобалтови феритни материали показват по-висока фотокаталитична активност към разграждането на Реактивно Черно 5 багрило във воден разтвор (20 ppm) в сравнение със сътуаените феритни образци. Това би могло да се дължи на появата на дефекти при материалите вследствие на механохимичната обработка (публикация 16). Приносите на кандидата в публикации 9 и 16 са в извършването на синтеза на кобалтовите феритни прахове чрез сътаяване или чрез комбиниране на сътаяване и механохимична обработка. Установяването на подходящите условия за получаването на еднофазен кобалтов феритен наноразмерен материал. Интерпретиране на резултатите от рентгенофазовия анализ (публикации 9, 16) и инфрачервена спектроскопия (публикация 9). Пресмятане на средния размер на кристалитите (D), параметър на елементарната клетка (a) и степен на дефектност (ϵ) на шпинелната феритна фаза. Интерпретиране и дискутиране на фотокаталитичните резултати в публикация 16. А също така и в написването на двете публикации.

Синтезирани са серии от наноразмерни заместени магнетитов тип материали нанесени върху активен въглен от костилки на праскова (получен от колеги от лаборатория по химия на твърди горива, ИОХЦФ, БАН) ($\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$, $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$, $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$ и $\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4/\text{AC}$, $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$) чрез метод на сътаяване последвано от термична обработка при 400 °C в азотна среда за време 3 часа (публикации 33, 34). Установено е влиянието на химичния състав, стехиометрия, размер на частиците и дисперсността върху каталитичната активност на получените образци. Разбрано е, че при използването на $\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4/\text{AC}$, $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$ и $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$ материали, степента на разграждане на Малахитово

Зелено багрило е 86÷92%, което показва, че те са обещаващи фотокатализатори за премахване на това багрило от водни разтвори (публикации 34). Основните приноси на кандидата в работа 33 са свързани с извършването на синтеза на серия от наноразмерни заместени магнетитов тип материали нанесени върху активен въглен от костилки на праскова ($\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$, $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$ и $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$) посредством метод на съутаяване последвано от термична обработка и интерпретиране на резултатите от рентгенофазовия анализ. Приносите на кандидата в публикация 34 са свързани с провеждането на синтеза на серия от наноразмерни заместени магнетитов тип материали нанесени върху активен въглен от костилки на праскова ($\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4/\text{AC}$, $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$ и $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$) чрез метод на съутаяване последвано от термична обработка. Интерпретиране на резултатите от рентгенофазовия анализ и фотокаталитичните тестове. А също така и в написването на статията.

Наноразмерен цинков оксид (ZnO) е получен чрез утаяване последвано от термично третиране при 150°C и механохимична обработка. Варирани са параметрите на механохимичната обработка – скорост на смилане (300, 600 rpm), тегловно съотношение материал:топчета (1:6; 1:13) време на смилане (15, 30 минути, 4 часа), реактор на смилане (ахатов или от неръждаема стомана). Установено е от направените изчисления въз основа на данните от рентгенофазовия анализ, че механохимичната обработка води до намаляване на средния размер на кристалитите (9.9 nm) в сравнение с изходния цинков оксид (14.6 nm). Синтезираните наноматериали от ZnO са фотокаталитично изследвани относно разграждането на Реактивно Черно 5 багрило като моделен замърсител във водни разтвори (20 ppm) под действието на УВ светлина. Наноразмерен ZnO каталитичен материал с най-висока фотокаталитична активност ($k=35.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) в сравнение с останалите изследвани образци е получен при оптимално време на смилане 15 минути (публикация 20). Приносите на кандидата в това изследване са в синтеза на наноразмерен цинков оксид чрез утаяване последвано от термично третиране и механохимична обработка. Интерпретиране на резултатите от рентгенофазовия анализ и инфрачервена спектроскопия. Пресмятане на средния размер на кристалитите (D), параметър на елементарната клетка (a) и степен на дефектност (ϵ) на ZnO фаза. Участие в интерпретирането на фотокаталитичните резултати. Както и в написването на статията.

Проведена е механохимична активация (при скорост на смилане 390 rpm и тегловно съотношение материал:топчета=1:13) на дотиран с 5 тегловни % сребро Al_2O_3 и алуминиев оксид с цел установяване на влиянието на механохимичната активация върху фотокаталитичната способност на образците. Направен е извода, че механохимичното активиране подобрява значително фотокаталитичната ефективност на изследваните материали за разграждането на Малахитово Зелено и Реактивно Черно 5 багрила като моделни замърсители във водни разтвори под действието на УВ светлина. Механохимично активираният дотиран с 5 тегловни % сребро Al_2O_3 притежава най-висока фотокаталитична активност за окислителното разграждане на Реактивно Черно 5 и Малахитово Зелено (99% и 98%) в сравнение с материалите, които не са механохимично обработени (публикация 37). Приносите на кандидата в тази

работа са в извършването на дотиране на алуминиев оксид и провеждане на механохимична активация на дотирания със сребро Al_2O_3 и на алуминиев оксид. Интерпретиране на резултатите от инфрачервената спектроскопия. Пресмятане на средния размер на кристалитите (D) на Al_2O_3 фаза на образците преди и след механохимична активация. Участие в интерпретирането на фотокаталитичните резултати. А също така и в написването на статията.

Изследвано е влиянието на типа прекурсори и температури на термична обработка върху фотокаталитичната активност на композитни материали на основата на оксиди (публикации 45,47). Синтезиран е образец $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ чрез съутаяване (използвани са манганов и никелов ацетат и утаител NaOH) последвано от наляване при 450°C или 650°C . Образците $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ показват много по-висока фотокаталитична способност за разграждане на Малахитово Зелено отколкото на Метиленово Синьо във воден разтвор (5 ppm) под действието на УВ облъчване. Разбрано е, че $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ образецът получен при температура на наляване 450°C демонстрира най-висока фотокаталитична активност към разграждането на Малахитово Зелено (степен на разграждане 78%) (публикация 45). Също така са получени $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$, $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni}_6\text{MnO}_8/\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ образци посредством метод на съутаяване (използвани са никелов и манганов нитрати или хлориди и утаители NaHCO_3 или NaOH) и термична обработка при 450°C или 650°C . Установено е, че използването на нитратни прекурсори и по-високата температура на наляване (650°C) водят до получаването на $\text{Ni}_6\text{MnO}_8/\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ материал показващ най-висока фотокаталитична способност към разграждането на Малахитово Зелено багрило (степен на разграждане 97%) (публикация 47). Приносите на кандидата в публикация 45 са в провеждането на синтеза на $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ материали чрез съутаяване последвано от термична обработка при различни температури. Интерпретиране на резултатите от инфрачервена спектроскопия. Участие в дискусията и интерпретацията на фотокаталитичните резултати. А също така и в написването на статията. Приносите на кандидата в работа 47 са в извършването на синтеза на $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}_6\text{MnO}_8/\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ материали чрез съутаяване последвано от наляване. Интерпретиране на резултатите от инфрачервена спектроскопия. Участие в интерпретацията и дискусията на фотокаталитичните резултати. А също така и в написването на статията.

В работи (12,13,38) са получени различни нанокompозити - $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZnO}$, $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ и $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ чрез механохимично третиране. Получен е нанокompозитен прах от $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZnO}$ посредством механохимична обработка (при скорост на смилане 400 грм, тегловно съотношение материал:топчета 1:9) на смес от TiO_2 , CeO_2 и ZnO в масово съотношение 1:1:1. За сравнение при същите условия са обработени механохимично по отделно TiO_2 , CeO_2 и ZnO . Изчисленията на средния размер на кристалитите въз основа на данните от рентгенофазовия анализ показват, че за $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZnO}$ материала е в диапазона 10-15 nm, а при механохимично третираните TiO_2 , CeO_2 , ZnO е 18-19 nm. Най-висока фотокаталитична способност към разграждане на Метил Оранжев във воден разтвор под действието на УВ облъчване е демонстрирана от механохимично

обработения ZnO (степен на разграждане 81 %) в сравнение с другите механохимично обработени материали. В присъствие на TiO₂-CeO₂-ZnO е установена степен на разграждане на Метил Оранж - 63 %. Най-висок адсорбционен капацитет след 30 минути тъмен период притежава нанокompatитния прах TiO₂-CeO₂-ZnO (0.263 mg/g) (публикация 38). Приносите на кандидата в тази работа са в получаването на нанокompatита TiO₂-CeO₂-ZnO посредством механохимична обработка. Провеждане на механохимично третиране на CeO₂, ZnO и TiO₂. Интерпретиране на резултатите от рентгенофазовия анализ. Пресмятане на средния размер на кристалитите (D), параметър на елементарната клетка (a) и степен на дефектност (ε). Участие в интерпретирането на фотокаталитичните резултати, както и в написването на статията.

Нанокompatити TiO₂-ZnO и TiO₂-CeO₂ са получени чрез механохимична обработка във високоенергийна планетарна топкова мелница (при време на смилане 1 час, скорост на смилане 300 rpm, тегловно съотношение материал:топчета 1:9) на смеси от TiO₂ и ZnO или TiO₂ и CeO₂ в различни масови съотношения 1:1; 1:2 и 2:1 (публикации 12,13). Изчисленият среден размер на кристалитите на TiO₂, ZnO и TiO₂, CeO₂ в TiO₂-ZnO и TiO₂-CeO₂ материали е съответно 9.3, 8.7 nm и 9.3, 8.7 nm. Установено е, че фотокаталитичните свойства на получените нанокompatити зависят от тегловните съотношения на TiO₂:ZnO и TiO₂:CeO₂ в образците. При масово съотношение 1:1 на TiO₂:ZnO и TiO₂:CeO₂ са получени каталитични материали с най-високи фотокаталитични активности (скоростните константи са $k=2.60 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ и $k=2.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) в окислителното разграждане на Реактивно Черно 5 багрилото във водни разтвори под действието на УВ светлина. Приносите на кандидата в публикации 12 и 13 са свързани с получаването на нанокompatитите TiO₂-ZnO и TiO₂-CeO₂ използвайки механохимична обработка. Извършване на синтеза на ZnO. Интерпретиране на резултатите от рентгенофазовия анализ и инфрачервена спектроскопия. Пресмятане на средния размер на кристалитите (D), параметър на елементарната клетка (a) и степен на дефектност (ε). Участие в интерпретирането на фотокаталитичните резултати, както и в написването на двете статии.

В заключение на всичко представено може да се обобщи, че намирането на точните подходи и оптималните условия за получаване са важни за синтеза на наноразмерните оксидни материали с желани свойства. Изследването и установяването на връзките между условията на синтез, физикохимичните и каталитичните свойства на наноразмерните оксидни материали дава възможност да се получат образци с нови и подобрени характеристики и (фото)каталитични свойства, което има важно значение по отношение на по-нататъшното участие на тези материали в каталитични процеси имащи важна роля за екологията и опазването на околната среда. Резултатите от изследванията показват, че получените оксидни наноразмерни образци са с много добри фотокаталитични свойства и са обещаващи каталитични материали.

Бъдещо научно развитие на кандидата:

- ✓ Продължаване на дейността по досегашната тематика касаеща получаването на оксидни наноразмерни материали (оксиди, смесени оксиди, композити), а също така и нейното разширяване.
- ✓ Разработване на алтернативни подходи при синтеза на оксидни наноматериали с екологична насоченост.
- ✓ Синтезиране на нови състави дотирани оксидни наноматериали
- ✓ Провеждане на експерименти относно фотокаталитичната способност на получените оксидни материали за отчистването на органични замърсители.
- ✓ Изследване на влиянието на различни допанти върху фотокаталитичната активност на оксидните наноматериали.