

**АВТОРСКА СПРАВКА
ЗА ПРИНОСНИЯ ХАРАКТЕР НА ПУБЛИКАЦИИТЕ ИЗВЪН
ХАБИЛИТАЦИОННИЯ ТРУД**

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)

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)

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

В настоящата Авторска справка извън хабилитационния труд са включени трудове с номера 1 (Г.7.21), 3 (Г.7.15), 6 (Г.7.9), 17 (Г.7.16), 21 (Г.7.17), 31 (Г.7.14), 32 (Г.7.11), 35 (Г.7.10), 39 (Г.7.18), 40 (Г.7.19), 41 (Г.7.7), 42 (Г.7.12), 43 (Г.7.13), 44 (Г.7.20), 46 (Г.7.6), 48 (Г.7.8), 50 (Г.7.2), 51 (Г.7.5), 52 (Г.7.1), 53 (Г.7.3), 54 (Г.7.4), 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“.

В представената Авторска справка извън хабилитационния труд, научните изследвания отразени в научните трудове за участие в конкурса за заемане на академичната длъжност „доцент“ са групирани в четири основни направления:

1. Фотокаталитични изследвания на $\text{NiO}_{0.8}\text{ZnO}_{0.2}/\text{ZnO}$, калциев титанат, дотиран с фосфор TiO_2 , абиотичен, биогенен материал, лепидокрокит и хибридни нанокomпозити (полибензимидазол- ZnO , полидифенилацетилен- ZnO в полистиренова матрица и ZnO /полистирен

2. Механохимична активация на цинков оксид без и дотиран с Ag, Ni или Co, калциев титанат и материали от магнетитов тип

3. Изследвания свързани с фазовия състав и/или структурата на фотокатализатори и други материали

4. Синтез на феритни каталитични наноматериали, наноразмерни железни оксидохидрокси и композитни фотокатализатори на основата на никелов оксид и цинков оксид

Научни приноси в направление по т. 1. Фотокаталитични изследвания на $\text{NiO}_{0.8}\text{ZnO}_{0.2}/\text{ZnO}$, калциев титанат, дотиран с фосфор TiO_2 , абиотичен, биогенен материал, лепидокрокит и хибридни нанокомпозити (полибензимидазол- ZnO , полидифенилацетилен- ZnO в полистиренова матрица и ZnO /полистирен (публикации 42, 43, 46, 50-54)

Фотокатализатора е метод за отстраняване на вредни органични замърсители (багрила и др.) във вода и въздух под действие на ултравиолетова или видима светлина. Хетерогенният фотокатализ, използващ оксидни наноматериали е съвременен метод за почистване на води. Много актуален въпрос е също така изследването на фотокаталитичните свойства на хибридни нанокомпозити на основата на полимер и неорганични оксиди за пречистване на замърсени води с моделни багрила.

Изследвана е фотокаталитичната способност на $\text{NiO}_{0.8}\text{ZnO}_{0.2}/\text{ZnO}$ материали получени чрез утаяване (използвайки различни прекурсори – нитрати или хлориди), последвано от термична обработка при две различни температури (450 °C или 650 °C) в реакцията на фотокаталитично разграждане на Малахитово Зелено багрило във воден разтвор (5 ppm) под действието на УВ светлина. Установено е влиянието на използваните прекурсори нитрати или хлориди и температурата на наляване върху фотокаталитичната способност на изследваните образци $\text{NiO}_{0.8}\text{ZnO}_{0.2}/\text{ZnO}$. В присъствието на материалите синтезирани от нитратни прекурсори и накалиени при 450 °C и 650 °C е установена по-висока степен на фотокаталитично разграждане (99% и 94%) спрямо тези получени от хлориди и обработени при 450 °C и 650 °C (89 и 86%). Увеличаването на температурата на наляване (650 °C) води до намаляване на фотокаталитичната активност на изследваните образци. Изследванията показват, че материалите получени чрез използване на нитратни прекурсори са обещаващи фотокатализатори за отстраняване на Малахитово Зелено багрило като моделен замърсител във воден разтвор под действието на УВ светлина (публикации 42,43). Приносите на кандидата в работи 42 и 43 са в извършване на синтеза на $\text{NiO}_{0.8}\text{ZnO}_{0.2}/\text{ZnO}$ материали посредством утаяване и термична обработка. Интерпретация на резултатите от инфрачервената спектроскопия. Извършване на фотокаталитичните експерименти при които са изследвани фотокаталитичните свойства на $\text{NiO}_{0.8}\text{ZnO}_{0.2}/\text{ZnO}$ материалите. Изчисляване на скоростните константи на реакциите, адсорбционните капацитети и степента на разграждане на Малахитово

Зелено багрило във воден разтвор. Интерпретация на фотокаталитичните резултати. А също така и в написването на двете статии.

В реакцията на разграждане на багрилото Метиленово Синьо във воден разтвор (5 ppm) под действие на УВ светлина е изследвана и сравнена фотокаталитичната способност на лепидокрокит, абиотичен и биогенен материали (съдържащи лепидокрокит). Биогенният материал демонстрира по-висока фотокаталитична активност при разграждането на Метиленово Синьо багрило в сравнение с абиотичния материал. Обратното бе установено при разграждане на Малахитово Зелено, като регистрирания ефект е много по-голям (83% с абиотичния материал, 70% с биогенния материал). Лепидокрокитът показва по-висока степен на разграждане на Малахитово Зелено (89%) в сравнение с тази на Метиленово Синьо за период от 120 минути УВ облъчване (публикация 46). Приносите на кандидата в тази публикация са в синтеза на лепидокрокит. Провеждане на фотокаталитичните тестове при които е изследвана фотокаталитичната способност на лепидокрокит, абиотичен и биогенен материали. Изчисляване на скоростните константи на реакциите, адсорбционните капацитети и степента на разграждане на Малахитово Зелено и Метиленово Синьо багрила във водни разтвори. Интерпретация на фотокаталитичните резултати. А също така и участие в написването на статията.

Фотокаталитичната активност на друг вид хибридни нанокompозити от m-PBI/ZnO – прахове е изследвана за фоторазграждане под действието на ултравиолетова светлина на моделни органични багрила – Малахитово Зелено, Метиленово Синьо и Метил Оранж, като замърсители във водна среда (5 ppm). Фотокаталитичните тестове за разграждането на Малахитово Зелено, Метиленово Синьо и Метил Оранж багрила при използването на m-PBI/2.5 тегл.% ZnO прахове установиха разграждане - 97, 80 и 81% след 120 минути облъчване, а при m-PBI/5 тегл.% ZnO прахове - 50, 73 и 12%. Пресметнатите константи от псевдо-първи порядък (k) относно m-PBI/2.5 тегл.% ZnO прахове за изследваните багрила: Малахитово Зелено, Метиленово Синьо и Метил Оранж са: 31.1×10^{-3} , 13.2×10^{-3} , $13.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, m-PBI/5 тегл.% ZnO прахове (5.3×10^{-3} , 9.9×10^{-3} , $0.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Изследваните хибридни фотокатализатори - PBI/ZnO притежават висока фотокаталитична активност към разграждането на трите изследвани багрила. Тестваните нанокompозити PBI/ZnO показват много добри фотокаталитични свойства, поради синергичния ефект между присъщите свойства на фотоактивния полупроводников ZnO и PBI (полибензимидазол) (публикация 50). Основните приноси на кандидата в това изследване са свързани с извършването на фотокаталитичните експерименти, при които е тествана фотокаталитичната способност на m-PBI/ZnO – прахове. Изчисляване на адсорбционните капацитети, скоростните константи на реакциите и степента на разграждане на Малахитово Зелено, Метиленово Синьо и Метил Оранж във водни разтвори. Интерпретация на резултатите от инфрачервената спектроскопия, термогравиметричен анализ и фотокаталитичните тестове. А също така и участие в написването на статията.

Полидифенилацетилен-ZnO нанокompозити без и в полистиренова матрична форма са изследвани при разграждането на Малахитово Зелено багрило като моделен замърсител във воден разтвор (5 ppm) под действие на УВ осветяване. Установено е, че

полидифенилацетилен-ZnO-полистирен нанокомпозит демонстрира по-висока фотокаталитична способност относно разграждането на Малахитово Зелено (88%) от тази на полидифенилацетилен-ZnO (64%), което може да се обясни с възможен синергичен ефект на р-р взаимодействие между полимерните партньори. Предимствата на полидифенилацетилен-ZnO-полистирен нанокомпозитите са: по-високата фотокаталитична активност в сравнение с референтния прах ZnO и запазване на фотокаталитичната активност през целия период на облъчване (150 минути). След три успешни фотокаталитични теста изследваните нанокомпозити - полидифенилацетилен-ZnO-полистирен и полидифенилацетилен-ZnO запазват сравнително добре своята фотокаталитична активност. Полидифенилацетилен-ZnO-полистирен нанокомпозитът е обещаващ кандидат като ефективен фотокатализатор за разграждане на багрилата в разтвори на отпадъчни води под УВ светлина (публикация 52). Основните приноси на кандидата в тази работа са в провеждането на фотокаталитичните тестове, при които са изследвани фотокаталитичните свойства на полидифенилацетилен-ZnO нанокомпозити без и в полистиренова матрична форма. Изчисляване на скоростните константи на реакциите и степента на разграждане на Малахитово Зелено във водни разтвори. Интерпретация на резултатите от фотокаталитичните експерименти, инфрачервена спектроскопия и термогравиметричен анализ. А също така и участие в написването на статията.

Фотокаталитичните свойства на ZnO/полистирен (PS) нанокомпозит са изследвани в реакцията на фотокаталитично разграждане на багрилото Малахитово Зелено във воден разтвор (5mg/L) като моделен замърсител при УВ облъчване. Фотокаталитичните резултати показват, че при използване на ZnO/PS като фотокатализатор се постига по-висока степен на разграждане на Малахитово Зелено багрило (79%, 120 минути УВ облъчване) в сравнение с 75%, когато се използва чист ZnO. ZnO демонстрира по-ниска фотокаталитична активност за разграждане на Малахитово Зелено в сравнение с ZnO/PS нанокомпозит и след 120 минути облъчване пада бързо, което вероятно се дължи на необратимата адсорбция на багрилото. След 180 минути УВ облъчване, Малахитово Зелено багрилото се разгражда 90% в присъствието на ZnO/PS нанокомпозит. Пресметнатите константи от псевдо-първи порядък (k) относно ZnO/PS нанокомпозит и ZnO за тестваното багрило Малахитово Зелено са: $15.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ и $11.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Проведените три последователни фотокаталитични експеримента показват, че ZnO/PS нанокомпозита поддържа относително добре своята фотокаталитична активност и може да бъде лесно отделен от системата. Подобрената фотокаталитична способност на ZnO/PS нанокомпозита се дължи на комбинацията от фоточувствителния ZnO, хомогенна полистиренова матрица и доброто разпределение на малките частици на оксида включени в полимера (публикация 53). Приносите на кандидата в това изследване са в извършване на фотокаталитичните експерименти, при които са тествани като фотокатализатори ZnO/PS и ZnO. Изчисляване на скоростните константи на реакциите и степента на разграждане на Малахитово Зелено във водни разтвори. Интерпретация на резултатите от инфрачервената и UV-VIS спектроскопия и фотокаталитичните експерименти. А също така и в написването на статията.

Изследвано е фотокаталитичното поведение на механохимично активиран наноразмерен калциев титанат (CaTiO_3) обработен при различни интервали от време – 15, 30 и 45 минути. Установено е повишаване на фотокаталитичната активност при разграждане на Малахитово Зелено багрило във воден разтвор (20 ppm) под действието на УВ светлина с увеличаване на времето на смилане. Най-висока степен на разграждане на Малахитово Зелено се наблюдава при тествания материал механохимично обработен за 45 минути (97% след 1 h облъчване). Повишената фотокаталитична активност на изследваните прахове от калциев титанат би могла да се дължи на по-голям брой дефекти, безпорядък в решетката, по-ниска степен на кристализация и по-малък размер на частиците (публикация 51). Приносите на кандидата в тази работа са в механохимичната активация на CaTiO_3 , провеждането на фотокаталитичните експерименти и регистриране на UV-VIS абсорбционните спектри. Участие в интерпретацията на резултатите относно влиянието на механохимичната обработка върху фотокаталитичната способност на CaTiO_3 . Написване на частта от работата отнасяща се за извършването на механохимичната обработка.

Фотокаталитичната активност на дотирани с фосфор TiO_2 нанопрахове с различно съдържание на допант фосфор - 1.25; 5, 7.5 и 10 mol% P (означени PTN1, PTN2, PTN3 и PTN4) е изследвана в реакцията на фотокаталитично разграждане на Реактивно Черно 5 азо багрило във воден разтвор (10mg/L) под действие на УВ облъчване. Резултатите показват, че степента на разграждане на Реактивно Черно 5 след 120 минути УВ облъчване в присъствието на дотирани с фосфор TiO_2 се увеличава, когато съдържанието на допанта P в TiO_2 прахове намалява.: 47% (PTN4) <56% (PTN3) <63% (PTN2) <82% (PTN1). Комбинацията от оптимални стойности на концентрацията на допанта и размера на частиците осигурява инхибиране на процеса на електрон - дупка рекомбинация, като по този начин максимизира фотокаталитичната способност на праховете (публикация 54). Приносите на кандидата в тази работа са в провеждането на фотокаталитичните експерименти, при които е изследвана фотокаталитичната способност на дотирани с фосфор TiO_2 наноматериали. Изчисляване на степента на разграждане на Реактивно Черно 5 багрило във воден разтвор. Интерпретация на резултатите от фотокаталитичните експерименти. А също така и в написването на статията.

Материалите - калциев титанат, дотирани с фосфор TiO_2 , абиотичен, биогенен материал, полибензимидазол-ZnO, полидифенилацетилен-ZnO в полистиренова матрица и ZnO/полистирен са предоставени от колеги от ИОНХ-БАН; Биологически факултет, СУ „Св. Климент Охридски“; ИП-БАН за провеждането на фотокаталитичните изследвания, анализиране и дискутиране на получените фотокаталитични резултати.

Научни приноси в направление по т. 2. Механохимична активация на цинков оксид без и дотиран с Ag, Ni или Co, калциев титанат и материали от магнетитов тип (публикации 17, 32, 35, 51)

Механохимичната активация е метод, който се характеризира с подобряване свойствата на материалите, получаване на наноразмерни материали с нови свойства, които не са типични за масивните образци.

Изследвана е механохимичната активация на ZnO във високоенергийна планетарна топкова мелница. Изследванията са проведени при вариране на различни параметри като интервали от време (5, 15, 20, 30, 40, 60 минути), скорост на смилане (200 rpm, 400 rpm), съотношение проба:топчета, среда на смилане (въздух, C₂H₅OH или CH₃OH). Установено е влиянието на параметрите на процеса на смилане върху фотокаталитичната активност на ZnO относно разграждането на ацетаминофен и хлорамфеникол. Механохимичната обработка в среда на етанол повишава фотокаталитичната способност на ZnO в сравнение със смилането във въздушна среда. Оптималното време на смилане е 30 минути (публикация 35). Приносите на кандидата в това изследване са свързани с провеждането на механохимичната активация на ZnO и написване на частта от работата отнасяща се за извършването на механохимичната обработка.

Установено е влиянието на механохимичната активация проведена в мелница върху фотокаталитичната активност на ZnO дотиран с 1.5 тегл.% Ag, Ni или Co за разграждане на Малахитово Зелено багрило във воден разтвор под действието на УВ светлина. Механохимичната обработка на ZnO дотиран с Ag или Co води до повишаване на фотокаталитичната способност на образците особено в случая на ZnO дотиран с Ag, което се дължи на по-високата степен на кристалност и малкия размер на кристалитите (22 nm). Установено е намаляване на средния размер на кристалитите на изследваните материали след механохимичната активация (публикация 32). Приносите на кандидата в тази работа са свързани с провеждането на механохимичната активация на ZnO и написване на частта от работата отнасяща се за извършването на механохимичната обработка. Участие в интерпретацията на резултатите относно влиянието на механохимичната активация върху фотокаталитичната способност на ZnO дотиран с Ag, Ni или Co.

Публикации 27-29, които са представени съгласно номерацията им в Списък на научните публикации са тематично свързани с изследователското направление относно механохимичната активация на материали. Прилагането на механохимичната активация (проведена в мелница при скорост на смилане 400 rpm и тегловно съотношение материал:топчета=1:21) на 0.5 тегл.% Ag/ZnO води до значително повишаване на фотокаталитичната му активност в реакцията на разграждане на Реактивно Черно 5 багрило (93%.) в сравнение с необработената проба (25%) (публикация 29). Механохимично обработения прах (скорост на смилане 380 rpm и тегловно съотношение материал:топчета=1:35) от ZnO импрегниран с 0.1M разтвор на HCl демонстрира най-висока фотокаталитична способност относно разграждането на Реактивно Черно 5 багрило (степен на разграждане 98%) в сравнение с другите

изследвани проби от ZnO импрегнирани с 0.1M разтвори на H₃PO₄, HCl, H₂SO₄ или HNO₃ (публикация 27). Приносите на кандидата в публикации 27 и 29 са в извършването на механохимична активация на изследваните материали и участие в написването на двете публикации.

Изследванията в публикация 28 показваха, че механохимична активация (проведена в мелница при скорост на смилане 400 rpm и тегловно съотношение материал:топчета=1:9) при материали на основата на алуминиев оксид доведе до подобряване на фотокаталитичната им активност. Механохимично активирания материал тестван като фотокатализатор увеличава степента на разграждане на Реактивно Черно 5 багрило до 40% в сравнение с необработената проба (29%). Приносите на кандидата в тази работа са в провеждането на механохимичната активация на материалите на основата на алуминиев оксид и интерпретация на резултатите от рентгенофазовия анализ. Написване на частта от работата отнасяща се за извършването на механохимичната активация и резултатите от рентгенофазовия анализ. Участие в интерпретацията на фотокаталитичните резултати.

Приносите към изследванията в публикация 51 насочени към механохимичната активация на CaTiO₃ и неговата фотокаталитична активност са отбелязани и в направление по т. 1. на Авторската справка за приносния характер на публикациите извън хабилизационния труд.

Материалите - ZnO, Ag/ZnO, Ni/ZnO, Co/ZnO, материали на основата на алуминиев оксид и калциев титанат са предоставени от колеги от Факултет по химия и фармация, СУ „Св. Климент Охридски“; ИК-БАН; ИОНХ-БАН за провеждането на механохимичната активация и установяване на влиянието на механохимична активация върху фотокаталитичните свойства на механохимично обработените материали.

Установено е, че механохимично обработените Ni заместени материали от магнетитов тип $Ni_{0.5}^{2+}Fe_{0.5}^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ демонстрират подобрени магнитни свойства в сравнение с термично третирания материал. При механохимично третирания образец е наблюдавано намаляване на средния размер на кристалитите (8 nm) сравнен с този на термично обработения материал (11 nm) (публикация 17). Приносите на кандидата в тази работа са в извършването на синтеза на Ni заместените материали от магнетитов тип $Ni_{0.5}^{2+}Fe_{0.5}^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ и участие в интерпретацията на резултатите от рентгенофазовия анализ.

Научни приноси в направление по т. 3. Изследвания свързани с фазовия състав и/или структурата на фотокатализатори и други материали (публикации 39, 40, 44)

Определен и дискутиран е фазовия състав от данните от рентгенофазовия анализ на ZnO и дотиран с 1.5 тегл. % лантан ZnO термично третиран при 350°C, 450°C и 500 °C, а също така и на дотиран с 1.5 тегл. % Ag накален при 500 °C. Присъствието на ZnO фаза е потвърдено. Присъствието на фази на лантана и среброто не са регистрирани, което най-вероятно се дължи на ниското съдържание на La и Ag в дотираните с лантан или сребро ZnO проби. Установено е, че дотираните с 1.5 тегл. % лантан или сребро

ZnO термично третиран при 500 °C имат по-малък размер на кристалитите 50 nm и 54 nm в сравнение с недотирания ZnO (57 nm) (публикации 24, 39).

В изследване (40) е установено, че изследвания материал е вюрцитна фаза на ZnO със среден размер на кристалитите 17 nm. Структурата на полифенилацетилен (получен от колега в ИП-БАН) е детайлно изследвана и потвърдена посредством инфрачервена спектроскопия с Фурие преобразуване (публикация 44).

Публикации 23-25 и 36 са тематично свързани със съответното изследователско направление. В работа (23) от данните от рентгенофазовия анализ е установен фазовия състав на катализатор съдържащ меден оксид, тестван за разграждането на Малахитово Зелено и Реактивно Черно 5 багрила. Установено е наличие на $\text{CuO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и фаза $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ дължаща се на непълното термично разлагане на изходния материал ($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) използван за получаването на катализатора.

Фазовия състав на дотиран с 1 тегл. % лантан ZnO термично третиран при 400°C е определен и дискутиран. Пресмятанията относно средния размер на кристалитите на ZnO и дотиран с лантан ZnO показват че са в диапазона 10-14 nm (публикация 25).

Фазовият състав на предоставени $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ фотокатализатори, използвани за разграждане на Малахитово Зелено багрило под действието на УВ светлина е определен и дискутиран въз основа на данните от рентгенофазовия анализ (публикация 36).

Приносите на кандидата в работи 24, 25 и 39 са в интерпретацията на резултатите от рентгенофазовия анализ. Пресмятане на средния размер на кристалитите (D), параметър на елементарната клетка (a) и степен на дефектност (ϵ) в работи 24 и 25, както и участие в написването на трите статии. Приносите в публикации 23, 36 и 40 са свързани с интерпретацията на резултатите от рентгенофазовия анализ и написване на частта от работата отнасяща се за резултатите от рентгенофазовия анализ. Приносът на кандидата в работа 44 е свързан с интерпретацията на резултатите от инфрачервената спектроскопия и участие в написването на работата.

Научни приноси в направление по т. 4. Синтез на феритни каталитични наноматериали, наноразмерни железни оксихидрокси и композитни фотокатализатори на основата на никелов оксид и цинков оксид (публикации 3, 6, 21, 31, 41-43, 46, 48)

Получаването на представените материали беше мотивирано от факта да бъдат потърсени и установени връзките между метода на получаване, тяхната структура и каталитични свойства. А също така синтезираните материали от кандидата да притежават добри каталитични свойства.

Синтезирани са наноразмерни цинкови феритни катализатори $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x=0,25, 0,5, 1$) със среден размер на кристалитите 8 nm посредством различни методи - съутаяване или съутаяване и механохимична обработка (време на смилане 1 и 2 часа). Получените наноразмерни цинкови феритни катализатори от кандидата са предоставени за тестване на тяхната фотокаталитична активност на колега от Факултет по химия и фармация, СУ „Св. Климент Охридски“. Установено е влиянието на

степената на заместване на желязните йони с цинкови, метода на синтез и времето на смилане при механохимичната обработка на материалите върху фотокаталитичната им активност. Увеличаването на съдържанието на Zn^{2+} в магнетитовата структура на праха получен чрез съутаяване води до получаването на фотокатализатор с по-висока фотокаталитична способност в сравнение с останалите съутаяни феритни материали. При механохимично обработените цинкови феритни материали с увеличаване на времето на смилане и намаляване на съдържанието на Zn^{2+} в магнетитовата структура се наблюдава увеличаване на фотокаталитичната им активност към разграждането на Малахитово Зелено багрило под действието на УВ светлина (публикация 21). Приносите на кандидата в тази работа са в синтеза на наноразмерните цинкови феритни катализатори $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0,25, 0,5, 1$) чрез методи на съутаяване или съутаяване и механохимична обработка, интерпретация на фотокаталитичните резултати, както и в написването на статията.

Получени са серии от феритни каталитични наноматериали $Ni_xFe_{3-x}O_4$, $Mg_xFe_{3-x}O_4$ и $Co_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0,25, 0,5, 1$) със среден размер на кристалитите 6.5–10 nm чрез съутаяване, които бяха предоставени на колежка от ИП-БАН за тестване в алкин-карбониловата метатезна реакция като катализатори. Резултатите от тези сравнителни изследвания показват, че промяната на реакционните условия при алкин-карбониловата метатеза – състава на феритните катализатори, реакционно време, температура и началните мономерни води до получаването на полифенилацетилен с крайни карбонилни или олефинови групи (публикации 5, 6, 14, 48). Приносите на кандидата в публикации 5, 6, 14, 48 са в синтеза на феритните каталитични наноматериали, участие в интерпретацията на резултатите и в написването на публикациите.

Ферит/активен въглен композитни фотокатализатори - $M_xFe_{3-x}O_4$ /активен въглен, $M=Mn, Cu, Co, x=0,5$ са получени посредством съутаяване последвано от накаляване в инертна среда. При синтезната процедура на композита е използван активен въглен от костилки на праскова (получен от колеги от лаборатория по химия на твърди горива, ИОХЦФ, БАН). Синтезираните композитни материали са предоставени за тестване на тяхната фотокаталитична активност на колежка от ИК-БАН. Установен е ефекта на различните метални йони върху фотокаталитичната активност на композитите. Получените ферит/активен въглен композити могат успешно да се прилагат за пречистване на замърсени води, съдържащи Малахитово Зелено багрило като замърсител. Композитът $M_xFe_{3-x}O_4$ /активен въглен, $M=Co, x=0,5$ има най-висока фотокаталитична активност (публикация 31). Приносите на кандидата в тази работа са в синтеза на ферит/активен въглен композитите, интерпретация на резултатите от рентгенофазовия анализ, както и в написването на публикацията. Участие в интерпретирането на фотокаталитичните резултати.

Синтезиран е наноразмерен гьотит ($\alpha-FeOOH$) със среден размер на кристалитите 10 nm чрез комбиниране на процедура на утаяване и ултразвукова обработка. При това изследване е направено сравнение на фотокаталитичната способност на материали, които имат еднакъв или близък фазов състав, но са получени при различни условия. Полученият гьотит демонстрира по-висока фотокаталитична активност за отстраняване на Малахитово Зелено и Реактивно Черно 5 багрила от водни разтвори под действието

на УВ светлина в сравнение с биогенен материал (съдържащ гъотит и лепидокрокит) получен при култивиране на бактерията *Leptothrix* genus в Лиске среда и абиотичен (съдържащ гъотит) в стерилна Лиске среда (предоставени от колеги от Биологически факултет, СУ „Св. Климент Охридски“) (публикация 41). Приносите на кандидата в това изследване са в синтеза на наноразмерния гъотит, пресмятане на средния размер на кристалитите (D), параметър на елементарната клетка (a) и степен на дефектност (ϵ) на α -FeOОН, абиотичен и биогенен материали, участие в интерпретацията на фотокаталитичните резултати, както и в написването на статията.

Синтезиран е лепидокрокит (γ -FeOОН) посредством модифицирана процедура на утаяване. Неговата фотокаталитична активност отново е сравнена с тази на материали с еднакъв фазов състав, но получени при други условия. Материалите използвани за сравнение са биогенния материал (съдържащ лепидокрокит) получен при култивиране на бактерии *Leptothrix* в изолационна среда за бактерии от групата *Sphaerotilus-Leptothrix* (ИССЛ) и абиотичен сравнителен материал (съдържащ лепидокрокит) получен в стерилна ИССЛ (предоставени от колеги от Биологически факултет, СУ „Св. Климент Охридски“). Полученият лепидокрокит показва по-висока степен на разграждане на багрилото Малахитово Зелено (89%) в сравнение с тази на Метиленово Синьо под действието на УВ светлина (публикация 46). Приносите на кандидата в тази работа са в синтеза на лепидокрокит. Извършване на фотокаталитичните експерименти, при които е изследвана фотокаталитичната способност на лепидокрокит, абиотичен и биогенен материали. Изчисляване на скоростните константи на реакциите, адсорбционните капацитети и степента на разграждане на Малахитово Зелено и Метиленово Синьо багрила във водни разтвори. Интерпретация на фотокаталитичните резултати. А също така и участие в написването на статията.

Публикации 2, 4, 5, 10 и 14 са тематично свързани с разглежданото научно направление. Синтезирани са наноразмерни феритни каталитични материали - Fe_3O_4 , $\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ посредством различни методи – съутаяване; комбинация от съутаяване и третиране при ниска температура или механохимична обработка. Средният размер на кристалитите на получените феритни каталитични наноматериали е под 15 nm. Получените наноразмерни каталитични материали са предоставени на колега от Факултет по химия и фармация, СУ „Св. Климент Охридски“, за тестване на тяхната фотокаталитична активност. Установено е влиянието на химичния състав и методите на получаване върху дисперсността, физикохимичните и каталитичните свойства на изследваните феритни проби. Най-висока фотокаталитична активност към разграждането на Малахитово Зелено багрило под действието на УВ облъчване демонстрира $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ ($k=7.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) в сравнение с останалите два каталитични наноматериала $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ ($k= 6.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) и $\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ ($k= 0.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) (публикации 2, 3, 4, 10). Приносите на кандидата в работи 2, 3, 4, 5, 10 и 14 са в синтеза на наноразмерните феритни каталитични материали, участие в интерпретацията на резултатите от рентгенофазовия анализ и в написването на публикациите.

Получени са композитни каталитични материали на основата на смес от никелов оксид и цинков оксид ($\text{NiO}_{0.8}\text{ZnO}_{0.2}$ -ZnO) посредством съутаяване от различни изходни

материали (никелов и цинков хлориди или нитрати и утайтел NaOH), последвано от термична обработка при две различни температури (450 °C или 650 °C). Всички получени образци проявяват висока каталитична активност при фотокаталитичното разграждане на Малахитово Зелено багрило във воден разтвор (публикации 42, 43). Приносите на кандидата в публикации 42 и 43 са в синтеза на $\text{NiO}_{0.8}\text{ZnO}_{0.2}/\text{ZnO}$ материали посредством утаяване и термична обработка. Провеждане на фотокаталитичните експерименти при които е изследвана фотокаталитичната активност на $\text{NiO}_{0.8}\text{ZnO}_{0.2}/\text{ZnO}$ материалите. Изчисляване на скоростните константи на реакциите, адсорбционните капацитети и степента на разграждане на Малахитово Зелено багрило във воден разтвор. Интерпретация на резултатите от инфрачервената спектроскопия и фотокаталитичните тестове. А също така и в написването на двете статии.

В обзорната статия 1 се дискутират данни от литературата относно плазмохимичния синтез на наноразмерни прахове (нитриди, карбиди, оксиди, въглеродни нанотръби и фулерени). Представени са различни условия за техния плазмохимичен синтез. Разгледани са възможностите на плазмохимичните методи включващи различни техники (индуктивно свързана плазма, електродъгова плазма, микровълнова плазма и др.). В обзорната публикация 7 са разгледани изследвания свързани с каталитичните материали за опазване на околната среда. Влиянието на фазовия и химичния състав, магнитната и кристалната структура върху каталитичното поведение и стабилността на материалите е дискутирано. Приносите на кандидата са в извършването на литературното проучване и написването на обзорната статия 1. Участие в дискусията относно смесено оксидните каталитични материали в обзорната публикация 7.