

РЕЗЮМЕТА НА АНГЛИЙСКИ И БЪЛГАРСКИ ЕЗИК 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)

1. **K. Zaharieva**, G. Vissokov, J. Grabis, S. Rakovsky, “Plasma-chemical synthesis of nanosized powders – nitrides, carbides, oxides, carbon nanotubes and fullerenes”, *Plasma Science and Technology*, 14 (11) (2012) 980-995, ISSN 1009-0630, (IF₂₀₁₂ = 0.514), DOI: 10.1088/1009-0630/14/11/06

Abstract. In this article the plasma-chemical synthesis of nanosized powders (nitrides, carbides, oxides, carbon nanotubes and fullerenes) is reviewed. Nanosized powders - nitrides, carbides, oxides, carbon nanotubes and fullerenes have been successfully produced using different techniques, technological apparatuses and conditions for their plasma-chemical synthesis.

“Плазмохимичен синтез на наноразмерни прахове - нитриди, карбиди, оксиди, въглеродни нанотръби и фулерени”

Резюме. В тази статия е направен обзор на плазмохимичния синтез на наноразмерни прахове (нитриди, карбиди, оксиди, въглеродни нанотръби и фулерени). Наноразмерни прахове - нитриди, карбиди, оксиди, въглеродни нанотръби и фулерени са получени успешно чрез различни техники, технологични апарати и условия за техния плазмохимичен синтез.

2. Z. Cherkezova-Zheleva, **K. Zaharieva**, V. Petkova, B. Kunev, I. Mitov “Preparation of ferrite materials by mechanochemical activation”, *Tribological Journal BULTRIB*, Publ. House Technical University – Sofia, II (02) (2012) 49-55, ISSN: 1313-9878.

Abstract. The method of mechanochemical activation is a possibility to prepare new materials or their precursors with enhanced properties and highly disperse structure. This method allows to produce previously designed compositions under simpler preparation conditions in comparison to standard synthesis methods. In order to obtain highly disperse ferrite materials with nano-metric size and high dispersion, the first step of our investigation was to study preparation of their precursors. In the course of this study the choice of appropriate preparation conditions using mechanochemical activation method, was studied. The second step was to find the optimal conditions of thermal treatment of these precursors when nano-sized ferrite material will be prepared. The phase composition and dispersity of synthesized samples were studied by number of physicochemical methods - XRD, Moessbauer spectroscopy and thermal analysis.

“Синтез на феритни материали чрез механохимична активация”

Резюме. Методът на механохимична активация е възможност за получаване на нови материали или техните прекурсори с подобрени свойства и силно дисперсна структура. Този метод позволява получаването на предварително проектирани състави при по-прости условия на синтез в сравнение със стандартните методи за синтез. За да се получат високодисперсни феритни материали с нанометричен размер и висока дисперсия, първата стъпка от нашето изследване беше да се изследва получаването на техните прекурсори. В хода на това изследване беше изследван изборът на подходящи условия за получаване чрез метода на механохимична активация. Втората стъпка беше да се намерят оптималните условия за термична обработка на тези прекурсори, когато ще се получи наноразмерен феритен материал. Фазовият състав и дисперсността на синтезираните проби бяха изследвани чрез редица физикохимични методи - рентгенова дифракция, мьосбауерова спектроскопия и термичен анализ.

3. Z. Cherkezova-Zheleva, **K. Zaharieva**, V. Petkova, B. Kunev, I. Mitov, “Preparation and investigation of nanodimensional nickel ferrite”, *Bulgarian Chemical Communications*, 44, (2012) 24-29, ISSN: 0324-1130, (IF₂₀₁₂ = 0.320).

Abstract. Nickel ferrites with different Ni content – $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$ are technologically important materials for microwave, electronic and magnetic storage devices. These materials are members of solid solution series of spinel-type materials ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--NiFe}_2\text{O}_4$) having specific magnetic properties and different degree of electron delocalization. They demonstrate good gas sensing properties and catalytic activity in various catalytic processes, such as complete oxidation of waste gases, oxidative dehydrogenation of hydrocarbons, decomposition of alcohols etc. Up today, much attention has been paid to the preparation of such nanocrystalline materials, because of difficulty of their synthesis procedures and special techniques used. However the problem is still topical. The nickel contained ferrite materials $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x=0.25, 0.5, 1$) were prepared by co-precipitation method using $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as precursors in our previous investigations. But small quantities of intermediate phase – FeOOH was obtained in synthesized material. So the aim of the study is to find cheap and easy way for preparation of nano-sized magnetite type materials. In order to prepare single phase spinel material thermogravimetric, differential thermogravimetric and differential thermal analysis (TG, DTG and DTA), as well as different chemical and structural studies such as X-ray diffraction (XRD), Moessbauer spectroscopy, were done. As a result of investigation the appropriate preparation conditions are obtained. The synthesis procedure includes combination of co-precipitation combined with low temperature thermal treatment of materials.

“Синтез и изследване на наноразмерен никелов ферит”

Резюме. Никеловите ферити с различно съдържание на никел – $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$ са технологично важни материали за микровълнови, електронни и магнитни запомнящи устройства. Тези материали са представители на серия от твърди разтвори на шпинелов тип материали ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--NiFe}_2\text{O}_4$), имащи специфични магнитни свойства и различна степен на електронна делокализация. Те показват добри газ-детекторни свойства и висока каталитична активност в различни процеси като пълно окисление на отпадъчни газове и летливи органични съединения, окислително дехидрогениране на въглеводороди, разлагане на алкохоли и др. Понастоящем голямо внимание се отделя на получаването на

такива нанокристални материали. Проблемът все още е актуален поради редица трудности при техния синтез и използването на специални техники. Никел-съдържащи феритни материали $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x=0.25, 0.5, 1$) са получени по метода на съутаяване с използване на $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ като прекурсори в наши предишни изследвания. Но в синтезираните материали са регистрирани малки количества междинна фаза – FeOOH . Цел на изследването е да се намери евтин и лесен начин за получаването на наноразмерни материали от магнетитов тип. С цел да се получат еднофазни шпинелни материали са проведени термогравиметричен, диференциален термогравиметричен и диференциален термичен анализ, както и различни химични и структурни изследвания като рентгенова дифракция и мьосбауерова спектроскопия. В резултат на изследването са намерени подходящите условия на получаване. Синтезът включва процес на съутаяване, комбинирано с нискотемпературна термична обработка на материалите.

4. Z. Cherkezova-Zheleva, **K. Zaharieva**, J. Krstić, M. Tsvetkov, I. Mitov, M. Milanova, “Investigation of physicochemical and photocatalytic properties of magnetite-type nanosize materials”, Physical Chemistry 2012, Proceedings of 11th International Conference on fundamental and Applied Aspects of Physical chemistry, (Editors: S. Anić and Ž. Čupić), Volume 1, C-06-P, (2012) 169-171, Published by: Society of Physical Chemists of Serbia, Printed by: “Jovan” Printing and Publishing Company, ISBN 978-86-82475-27-9.

Abstract. The study presents investigation of physicochemical properties of series of materials - members of solid solutions of magnetite and partially substituted magnetite materials. Samples are prepared by different procedures such as coprecipitation or combination of co-precipitation and low temperature treatment or mechanochemical activation. Textural characteristics, dispersity, crystallite size and microstrains, magnetic behavior, as well as initial photocatalytic activity tests are registered. The results show the influence of chemical composition and preparation methods on the dispersity, physicochemical and catalytic properties of studied ferrite samples.

“Изследване на физикохимични и фотокаталитични свойства на наноразмерни материали от магнетитов тип”

Резюме. Изследването представя изследване на физикохимичните свойства на редица материали - членове на твърди разтвори на магнетит и частично заместени материали от магнетит. Пробите се приготвят по различни процедури като съутаяване или комбинация от съутаяване и третиране при ниска температура или механохимично активиране. Регистрирани са текстурните характеристики, дисперсност, размер на кристалити и микронапрежения, магнитно поведение, както и първоначални тестове за фотокаталитична активност. Резултатите показват влиянието на химичния състав и методите на получаване върху дисперсността, физикохимичните и каталитичните свойства на изследваните феритни проби.

5. Z. Cherkezova-Zheleva, **K. Zaharieva**, B. Kunev, M. Shopska, I. Mitov, “Synthesis and characterization of ferrite nanosized materials”, *Nanoscience & Nanotechnology*, 12, E. Balabanova, I. Dragieva (Eds.), Sofia, (2012) 123-126, ISSN:1313-8995.

Abstract. Series of powder nickel ferrite samples with chemical compositions: NiFe_2O_4 , $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$ were produced by co-precipitation synthesis. The phase composition and physicochemical properties of the obtained nickel ferrite materials were studied by a number of methods - X-ray diffraction analysis,

Moessbauer spectroscopy and IR spectroscopy. The obtained results show that co-precipitation method, using chloride compounds as starting materials in alkaline medium, leads to preparation of highly dispersed nanosized spinel ferrites NiFe_2O_4 , $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$. Some amount of intermediate iron oxyhydroxide phase was registered also in the samples.

“Синтез и охарактеризиране на наноразмерни феритни материали”

Резюме. Серия прахови проби никелови ферити с химически състави: NiFe_2O_4 , $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$ бяха получени чрез съутаяване. Фазовият състав и физикохимичните свойства на получените никелови ферити са изследвани с редица методи - рентгенов дифракционен анализ, мьосбауерова спектроскопия и ИЧ спектроскопия. Получените резултати показват, че методът на съутаяване, използвайки хлориди като изходни материали в алкална среда, води до получаване на високодисперсни наноразмерни шпинелни ферити NiFe_2O_4 , $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$. Известно количество междинна фаза на железен оксидхидроксид беше регистрирано още в пробите.

6. S. Dimova, K. Zaharieva, Ch. Jossifov, Z. Cherkezova-Zheleva, I. Mitov, “Metathesis of phenylalkynes and aldehyde by nanodimensional ferrite catalyst”, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 48 (1) (2013) 28-34, ISSN 1314-7471 (print), ISSN 1314-7978 (on line), (SJR₂₀₁₃ = 0.17).

Abstract. We performed polymerization by alkyne-carbonyl metathesis with varying of the monomer – 1-phenylacetylene or 1-phenyl-1-propyne and comonomer - isobutyraldehyde at 80°C, at different reaction time 4 and 24 hours in nitrogen media, respectively. In the metathesis experiments nanosized nickel containing ferrite catalysts $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x=0.25, 0.5, 1$) with different amount of Ni ions, synthesized by chemical co-precipitation method in our earlier studies were used. The present study finds that, depending on the starting monomer- 1-phenylacetylene or 1-phenyl-1-propyne, the obtained products are two types of substituted polyacetylenes - with a carbonyl end group and with an olefin end group. Various physicochemical analyses - FTIR, Moessbauer, and $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy provided us with information about the chemical structure and properties of the prepared products by metathesis and the catalytic behavior of the used nanometer nickel containing ferrite materials.

“Метатеза на фенилалкини и алдехид с наноразмерен феритен катализатор”

Резюме. Ние извършихме полимеризация чрез алкин-карбонилна метатеза с вариране на мономер – 1-фенилацетилен или 1-фенил-1-пропин и съмономер – изобутиралдехид при 80 °С, при различно време на реакцията 4 и 24 часа в азотна среда. В експериментите бяха използвани наноразмерни никел-съдържащи феритни катализатори $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x=0.25, 0.5, 1$) с различно съдържание на Ni йони, синтезирани чрез химичен метод на съутаяване в наши по-ранни изследвания. Настоящото изследване установи, че в зависимост от изходния мономер – 1-фенилацетилен или 1-фенил-1-пропин, получените продукти са два вида заместени полиацетилени с крайна карбонилна и с крайна олефинова група. Различни физикохимични анализи – инфрачервена спектроскопия с фурие трансформация, мьосбауерова и $^1\text{H-NMR}$ спектроскопия осигуряват информация относно химическата структура, свойствата на получените продукти чрез метатеза и каталитичното поведение на използваните наноразмерни никел-съдържащи феритни материали.

7. З. Черкезова-Желева, Н. Велинов, Д. Панева, Б. Кунев, **К. Захариева**, К. Колева, И. Йорданова, Е. Манова, И. Митов, “Разработване на нови смесено оксидни каталитични материали за опазване на околната среда”, *Списание на Българската академия на науките*, 4 (2013) 13-21, ISSN: 0007-3989.

“Development of new mixed oxide catalytic materials for environmental protection”

Abstract. This review article is dedicated to study of new catalytic materials for environmental protection in last years in the group “Structure of catalysis and sorbents”, Institute of Catalysis, BAS. The investigation objects are bulk and supported single and mixed oxide materials of transition metals. Optimization of chemical composition and preparation are the main purposes of our work. Synthesis procedures include precipitation, impregnation, as well as thermal, mechanochemical and plasma treatment. The impact of physicochemical properties (chemical and phase composition, magnetic and crystal structure) on the catalytic behavior and stability of materials is investigated.

Резюме. Тази обзорна статия е посветена на изследване на нови каталитични материали за опазване на околната среда през последните години в групата „Структура на катализатори и сорбенти“, Институт по катализ, БАН. Изследваните обекти са самостоятелни и смесени оксидни материали на преходните метали. Оптимизирането на химичния състав и получаването са основните цели на нашата работа. Процедурите за синтез включват утаяване, импрегниране, както и термична, механохимична и плазмена обработка. Изследвано е влиянието на физикохимичните свойства (химичен и фазов състав, магнитна и кристална структура) върху каталитичното поведение и стабилност на материалите.

8. **К. Zaharieva**, Z. Cherkezova-Zheleva, B. Kunev, M. Shopska, I. Mitov, “Synthesis route and structural properties of nanoferrites”, *Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies*, 7 (1) (2013) 329-336, ISSN 1313-2539.

Abstract. The nanodimensional magnesium ferrite materials $Mg_{0.25}Fe_{2.75}O_4$, $Mg_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ and $MgFe_2O_4$ with different stoichiometry were prepared by co-precipitation procedure using $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ and $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ and NaOH as precipitant. The physicochemical methods - X-ray diffraction analysis, Moessbauer spectroscopy and FTIR spectroscopy were performed to investigate the structural properties of obtained nanosize magnesium ferrite type samples. The registered experimental data were determined the presence of spinel ferrites and additional precursor phases as iron oxihydroxides and double layered hydroxides in ferrite materials $Mg_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.5;1$). In the case of magnesium ferrite sample $Mg_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.25$) the existence of non-stoichiometric spinel ferrite and intermediate phase - iron oxihydroxides were observed only.

“Синтез и структурни свойства на наноферити”

Резюме. Наноразмерните магнезиеви феритни материали $Mg_{0.25}Fe_{2.75}O_4$, $Mg_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ и $MgFe_2O_4$ с различна стехиометрия бяха получени чрез процедура на съутаяване, използвайки $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ и $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и NaOH като утаител. Физикохимичните методи - рентгенов дифракционен анализ, мьосбауерова спектроскопия и инфрачервена спектроскопия с фури

трансформация бяха проведени за изследване на структурните свойства на получените наноразмерни магнезиеви феритни проби. Регистрираните експериментални данни са установили наличието на шпинелни ферити и допълнителни прекурсорни фази като железни оксихидрокси и двойни слоеви хидрокси в феритните материали $Mg_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.5;1$). В случая на магнезиевата феритна проба $Mg_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.25$) беше наблюдавано само наличието на нестехиометричен шпинел ферит и междинна фаза - железни оксихидрокси.

9. Z. Cherkezova-Zheleva, **K. Zaharieva**, B. Kunev, M. Shopska, I. Mitov, "Nanosize cobalt ferrites – preparation and physicochemical characterization", *Nanoscience and Nanotechnology - Nanostructured materials application and innovation transfer*, 13 (Eds. E. Balabanova, E. Mileva) (2013) 82-85, ISSN:1313-8995.

Abstract. The nanosize cobalt ferrite materials $Co_{0.25}Fe_{2.75}O_4$, $Co_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, $Co_{0.75}Fe_{2.25}O_4$ and $CoFe_2O_4$ with different content of cobalt were synthesized by direct co-precipitation method. In the experiments $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ and $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ were used as initial compounds. The different techniques – Moessbauer spectroscopy, X-ray diffraction analysis, FTIR and DRIFT spectroscopy were applied to examine the magnetic behavior and phase composition of the prepared nanostructure cobalt ferrite products. The carried out investigations established the existence of additional precursor phases such as iron oxihydroxides and double layered hydroxides in the ferrite samples $Co_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.5; 0.75; 1$). The prepared nanodimensional $Co_{0.25}Fe_{2.75}O_4$ is a monophasic spinel ferrite material.

“Наноразмерни кобалтови ферити – получаване и физикохимично охарактеризиране”

Резюме. Наноразмерните кобалтови феритни материали $Co_{0.25}Fe_{2.75}O_4$, $Co_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, $Co_{0.75}Fe_{2.25}O_4$ и $CoFe_2O_4$ с различно съдържание на кобалт бяха синтезирани чрез директен метод на съутаяване. В експериментите $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ бяха използвани като изходни съединения. Различните техники - мьосбауерова спектроскопия, рентгенов дифракционен анализ, инфрачервена спектроскопия с фурие трансформация и DRIFT спектроскопия бяха приложени за изследване на магнитното поведение и фазовия състав на получените наноструктурни кобалтови ферити. Проведените изследвания установиха наличието на допълнителни прекурсорни фази като железни оксихидрокси и двойни слоеви хидрокси в феритните проби $Co_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.5; 0.75; 1$). Полученият наноразмерен $Co_{0.25}Fe_{2.75}O_4$ е монофазен шпинел феритен материал.

10. Z. Cherkezova-Zheleva, **K. Zaharieva**, B. Kunev, I. Mitov, J. Krstić, "Impact of mechanochemistry in ferrite catalyst preparation", *Tribological Journal BULTRIB*, III (2013) 203-207, ISSN 1313-9878.

Abstract. Spinel ferrite $Ni_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ was successfully prepared by mechanochemical synthesis or thermal treatment. As precursor for synthesis of single phase nanosized ferrite materials was used co-precipitated nickel ferrite sample with additional intermediate phase of iron oxihydroxides ($FeOOH$). Moessbauer and X-ray diffraction measurements are made to establish magnetic structure and phase composition of synthesized spinel phase nickel ferrites. The investigations show that mechanochemically activated nanodimensional ferrite material has better textural characteristics than thermally treated sample. This is of great importance of their catalytic behavior.

“Въздействие на механохимията при получаване на феритни катализатори”

Резюме. Шпинелен ферит $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ беше успешно получен чрез механохимичен синтез или термична обработка. Като прекурсор за синтеза на еднофазните наноразмерни феритни материали беше използвана утаена проба от никелов ферит с допълнителна междинна фаза - железен оксихидроксид (FeOOH). Мьосбауерови и рентгенодифракционни изследвания са направени за установяване на магнитната структура и фазовия състав на синтезираните шпинелни фази никелови ферити. Изследванията показват, че механохимично активираният наноразмерен феритен материал има по-добри текстурни характеристики в сравнение с термично обработената проба. Това е от голямо значение за тяхното каталитично поведение.

11. **K. Zaharieva, Z. Cherkezova-Zheleva, B. Kunev, S. Dimova, M. Tsvetkov, I. Mitov, M. Milanova,** “Phase changes in nanodimensional cobalt ferrite-type material activated by mechanochemical treatment”, *Tribological Journal BULTRIB*, 4 (2014) 89-94, ISSN: 1313-9878.

Abstract. The mechanochemical treatment at different activation times -1, 3, 5 and 7 hours was performed to initiate the phase changes in cobalt ferrite-type material obtained by co-precipitation. The results show that the higher milling times lead to presence of nanosized spinel ferrite with smaller particle size and cobalt iron phase. The intermediate oxihydroxide disappeared at milling time 5 hours. The co-precipitated cobalt ferrite-type photocatalyst tested for degradation of the Malachite green oxalate under UV light possess rate constant $4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ and 78% sorption of the dye after the dark period.

“Фазови промени в наноразмерен кобалтов феритен материал активиран чрез механохимична обработка”

Резюме. Механохимичната обработка при различни времена на активиране -1, 3, 5 и 7 часа беше проведена за инициране на фазовите промени в кобалтовия феритен материал получен чрез съутаяване. Резултатите показват, че по-дългите времена на смилане водят до наличие на наноразмерен шпинел ферит с по-малък размер на частиците и кобалтово желязна фаза. Междинният оксихидроксид изчезва при време на смилане 5 часа. Съутаеният кобалтов феритен фотокатализатор, тестван за разграждане на Малахитово Зелено оксалат под действието на УВ светлина притежава скоростна константна $4 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ и 78% сорбция на багрилото след тъмния период.

12. **K. Zaharieva, K. Milenova, Z. Cherkezova-Zheleva, B. Kunev, S. Dimova, I. Mitov,** “Physicochemical and photocatalytic investigations of mechanochemically treated $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ composites”, *Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies*, 8 (2014) 250-258, ISSN 1314-7269 (Online).

Abstract. The nanodimensional $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ composites in different weight ratios 1:1; 1:2 and 2:1 were prepared by mechanochemical activation. As starting materials were used ZnO synthesized by precipitation and commercial TiO_2 . The phase composition and structure of obtained mechanochemically activated nanosized $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ samples were confirmed by X-ray diffraction analysis and Fourier transform infrared spectroscopy. The produced materials were examined as catalysts for degradation of Reactive Black 5 dye under UV light. The results show the relation between photocatalytic activity of prepared samples $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ and stoichiometric ratio of TiO_2 and ZnO in the mixture. The rate constants of dye degradation increase as follows

TiO₂-ZnO (1:2) ($2.16 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) < TiO₂-ZnO (2:1) ($2.45 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) < TiO₂-ZnO (1:1) ($2.60 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$).

“Физикохимични и фотокаталитични изследвания на механохимично обработени TiO₂-ZnO композити”

Резюме. Наноразмерни TiO₂-ZnO композити в различни тегловни съотношения 1:1; 1:2 и 2:1 бяха получени чрез механохимично активиране. Като изходни материали бяха използвани ZnO, синтезиран чрез утаяване и търговски TiO₂. Фазовият състав и структурата на получените механохимично активирани наноразмерни проби TiO₂-ZnO бяха потвърдени чрез рентгенов дифракционен анализ и инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация. Получените материали бяха изследвани като катализатори за разграждане на багрилото Реактивно черно 5 под действието на УВ светлина. Резултатите показват връзката между фотокаталитичната активност на получените проби TiO₂-ZnO и стехиометричното съотношение на TiO₂ и ZnO в сместа. Скоростните константи на разграждане на багрилото се увеличават, както следва TiO₂-ZnO (1:2) ($2.16 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) < TiO₂-ZnO (2:1) ($2.45 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) < TiO₂-ZnO (1:1) ($2.60 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$).

13. К. Milenova, **К. Zaharieva**, Z. Cherkezova-Zheleva, B. Kunev, A. Eliyas, V. Blaskov, I. Stambolova, I. Mitov, “Photodiscoloration of Reactive Black 5 dye using mechanochemically activated TiO₂-CeO₂ photocatalysts”, *Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies*, 8 (2014) 241-249, ISSN 1314-7269 (Online).

Abstract. The mechanochemical activation was used as a preparation method for obtaining nanosized mixed oxide TiO₂-CeO₂ photocatalysts. The commercial TiO₂ and CeO₂ oxides (Alfa Aesar GmbH & Co KG) were mixed at mass ratio: 1:1; 1:2 and 2:1 and then treated mechanochemically. The prepared nanostructured TiO₂-CeO₂ materials were physicochemically characterized with techniques such as X-ray diffraction analysis and Fourier transform infrared spectroscopy. The photodiscoloration tests of Reactive Black 5 dye solutions under UV light irradiation established that equal contents of TiO₂ and CeO₂ in mechanochemically activated TiO₂-CeO₂ mixtures lead to best photocatalytic activity of prepared catalyst samples (highest rate constant): TiO₂-CeO₂ (2:1) ($2.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) < TiO₂-CeO₂ (1:2) ($2.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) < TiO₂-CeO₂ (1:1) ($2.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$).

“Фотообезцветяване на Реактивно черно 5 багрило използвайки механохимично активирани TiO₂-CeO₂ фотокатализатори”

Резюме. Механохимичното активиране беше използвано като метод за получаване на наноразмерни смесени оксидни TiO₂-CeO₂ фотокатализатори. Търговските оксиди TiO₂ и CeO₂ (Alfa Aesar GmbH & Co KG) бяха смесени в масово съотношение: 1:1; 1:2 и 2:1 и след това обработени механохимично. Получените наноструктурирани TiO₂-CeO₂ материали бяха физико-химично охарактеризирани с техники като рентгенов дифракционен анализ и инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация. Тестовете за фотообезцветяване на разтвори на Реактивно черно 5 багрило при облъчване с УВ светлина установиха, че равното съдържание на TiO₂ и CeO₂ в механохимично активираните TiO₂-CeO₂ смеси води до най-добра фотокаталитична активност на получените катализатори (най-висока скоростна константа): TiO₂-CeO₂ (2:1) ($2.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) < TiO₂-CeO₂ (1:2) ($2.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) < TiO₂-CeO₂ (1:1) ($2.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$).

14. S. Dimova, K. Zaharieva, V. Sinigersky, Z. Cherkezova-Zheleva, Ivan Mitov, "Synthesis and characterization of oligomeric conjugated structures via coupling reaction using magnesium ferrite type catalyst", *Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies*, 8 (2014) 233-240, ISSN 1314-7269 (Online).

Abstract. During the last few years the interest in synthesis and characteristics of well-defined oligomeric conjugated structures is constantly growing. In this study new catalysts - nanostructured magnesium ferrite type materials (MgFe_2O_4 , $\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, $\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$) - have been used for metathesis type coupling of alkynes and aldehyde. Substituted polyphenylacetylene from 1-phenylacetylene or 1-phenyl-1-propyne and isobutyraldehyde have been synthesized. Structure and molecular mass of the obtained substituted polyphenylacetylenes have been characterized by ^1H NMR, Fourier transformation infrared spectroscopy, Size exclusion chromatography (SEC). The results obtained show the presence of a conjugated double bond and a carbonyl group (confirmed by ^1H NMR and FTIR spectra) in the synthesized products. The substituted polyphenylacetylenes (PPA-1 and PPA-4) exhibit good electroconductivity. The catalytic behavior of magnesium ferrite type materials after the reaction was tested by Moessbauer spectroscopy. The prepared products could find a potential application in electronic devices.

“Синтез и охарактеризиране на олигомерни спрегнати структури чрез реакция на сдвояване използвайки магнезиев феритен тип катализатор”

Резюме. През последните няколко години интересът към синтеза и характеристиките на добре дефинираните олигомерни спрегнати структури непрекъснато нараства. В това изследване нови катализатори - наноструктурирани магнезиев феритен тип материали (MgFe_2O_4 , $\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, $\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$) са използвани за метатезна реакция между алкини и алдехид. Синтезирани са заместени полифенилацетилени от 1-фенилацетилен или 1-фенил-1-пропин и изобутиралдехид. Структурата и молекулната маса на получените заместени полифенилацетилени са охарактеризирани чрез ^1H ЯМР, инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация, гелпроникваща хроматография (SEC). Получените резултати показват наличието на спрегната двойна връзка и карбонилна група (потвърдено от ^1H ЯМР и ИЧ спектри) в синтезираните продукти. Заместените полифенилацетилени (PPA-1 и PPA-4) проявяват добра електропроводимост. Каталитичното поведение на магнезиев феритен тип материали след реакцията беше изследвано чрез Мьосбауерова спектроскопия. Получените продукти биха могли да намерят потенциално приложение в електронните устройства.

15. K. Zaharieva, Z. Cherkezova-Zheleva, B. Kunev, M. Shopska, V. Petkova, J. Krstić, I. Mitov, "Preparation and properties of nanosized $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ spinel materials", *Nanoscience and Nanotechnology*, 14 (Eds. E. Balabanova, E. Mileva), (2014) 39-42, ISSN:1313-8995.

Abstract. The zinc ferrite spinel materials with different composition $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$ were prepared by coprecipitation procedure using zinc and iron chlorides and sodium hydroxide as precipitant in appropriate amounts. The physicochemical characterization of the obtained ferrite samples was made by various techniques as X-ray diffraction analysis, thermal analysis and FTIR spectroscopy. The Moessbauer spectra at room and liquid nitrogen temperature were registered in order to investigate the magnetic nature of the synthesized nanodimensional zinc ferrite materials. The

presence of pure spinel ferrite phase is established in the case of a prepared nanostructured $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $x = 0.25$. The additional intermediate phase as akaganeite is observed in other produced samples. The present research study determines the exact synthesis conditions of preparation of nanosized ferrite materials with different Zn/Fe stoichiometry.

“Получаване и свойства на наноразмерни $Zn_xFe_{3-x}O_4$ шпинелни материали”

Резюме. Шпинелни цинкови феритни материали с различен състав $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $0 \leq x \leq 1$ бяха получени чрез съутаяване използвайки цинкови и железни хлориди и натриев хидроксид като утайтел в подходящи количества. Физикохимичното охарактеризиране на получените феритни проби е проведено чрез различни техники като рентгенов дифракционен анализ, термичен анализ и инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация. Регистрирани са мьосбауеровите спектри при стайна и температура на течен азот за да се изследва магнитната природа на синтезираните наноразмерни цинкови феритни материали. Наличието на чиста шпинелна феритна фаза се установява при получения наноструктуриран $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $x = 0.25$. Допълнителна междинна фаза - акаганеит се наблюдава в другите получени проби. Настоящото изследване определя точните условия на синтез на наноразмерни феритни материали с различна Zn/Fe стехиометрия.

16. **K. Zaharieva, K. Milenova, Z. Cherkezova-Zheleva, A. Eliyas, D. Jovanović, I. Mitov,** “Photocatalytic activities of nanodimensional cobalt-ferrite type of powders in the degradation of reactive black 5 dye”, in "PHYSICAL CHEMISTRY 2014", Proc. of the 12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Published by the Society of Physical Chemistry of Serbia, (Eds. Ž. Čupić and S. Anić), "Jovan" Printing and Published Comp., ISBN 978-86-82475-27-9 Volume 1, C-04-P, pp. 230-234 (2014).

Abstract. The photocatalytic activities of cobalt-ferrite type of powders, prepared by co-precipitation only or by combined co-precipitation and mechanochemical treatment, have been tested in the present research work. The oxidative photodegradation of model wastewater pollutant Reactive Black 5 dye under UV light irradiation, using nanosized cobalt-ferrite type of materials, has been investigated. The photocatalytic experiments established that the mechanochemically activated nano-dimensional cobalt-ferrite type of photocatalysts show higher photocatalytic activities than those of the coprecipitated ferrite type of samples. The degree of degradation of Reactive Black 5 dye varies within the range 61-99% for the studied nanostructured cobalt-ferrite type of photocatalysts.

“Фотокаталитична активност на наноразмерни кобалтови феритни прахове при разграждането на Реактивно черно 5 багрило”

Резюме. В настоящата изследователска работа са тествани фотокаталитичните активности на кобалтови феритни прахове получени чрез съутаяване или чрез комбиниране на съутаяване и механохимична обработка. Изследвано е окислителното фоторазграждане на моделен замърсител на отпадъчни води Реактивно черно 5 при облъчване с УВ светлина използвайки наноразмерни кобалтови феритни материали. Фотокаталитичните експерименти установиха, че механохимично активираните наноразмерни кобалтови феритни фотокатализатори показват по-висока фотокаталитична активност от тези на съутаените феритни проби. Степента на разграждане на багрилото Реактивно

черно 5 варира в диапазона 61-99% за изследваните наноструктурирани кобалтови феритни фотокатализатори.

17. Z. Cherkezova-Zheleva, **K. Zaharieva**, K. Buchkov, B. Blagoev, I. Mitov, “Effect of mechanochemical treatment on magnetic properties of nanodimensional magnetite-type materials”, *Acta Physica Polonica A*, 126 (4) (2014) 912-915, , ISSN: 05874246, (IF₂₀₁₄ = 0.530), DOI: 10.12693/APhysPolA.126.912

Abstract. The presented study compares magnetic properties of Ni-doped magnetites $\text{Ni}_{0.5}^{2+}\text{Fe}_{0.5}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ to magnetite (Fe_3O_4) sample. Physicochemical properties of materials were registered by means of X-ray powder diffraction, Mössbauer spectroscopy, saturation magnetization and physical properties measurement systems. It was obtained that used preparation procedures lead to synthesis of single phase spinel materials with close nanodimensional size about 8-12 nm. Mechanochemically synthesized sample shows better magnetic properties as lower blocking temperature of superparamagnetic state and minimal coercivity in comparison to other studied materials.

“Ефект на механохимичната обработка върху магнитните свойства на наноразмерни материали от магнетитов тип”

Резюме. Представеното изследване сравнява магнитните свойства на дотирани с Ni магнетити $\text{Ni}_{0.5}^{2+}\text{Fe}_{0.5}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ с проба от магнетит (Fe_3O_4). Физикохимичните свойства на материалите бяха регистрирани посредством прахова рентгенова дифракция, мьосбауерова спектроскопия и системи за измерване на физични свойства. Беше установено, че използваните процедури за получаване водят до синтез на еднофазни шпинелни материали с близки наноразмери около 8-12 nm. Механохимично синтезираната проба показва по-добри магнитни свойства като по-ниска блокираща температура на суперпарамагнитното състояние и минимална коерцитивна сила в сравнение с другите изследвани материали.

18. **K. Zaharieva**, V. Rives, M. Tsvetkov, Z. Cherkezova-Zheleva, B. Kunev, R. Trujillano, I. Mitov, M. Milanova, “Preparation, characterization and application of nanosized copper ferrite photocatalysts for dye degradation under UV irradiation”, *Materials Chemistry and Physics*, 160 (2015) 271–278, ISSN: 0254-0584, (IF₂₀₁₅ = 2.101), <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.04.036>

Abstract. Nanosized copper ferrite-type materials ($\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$) have been prepared by combination of co-precipitation and mechanochemical activation and/or thermal treatment. The crystalline structure and morphology of the obtained ferrite nanopowders have been characterized by different instrumental methods, such as Powder X-ray diffraction (PXRD), Mössbauer and FT-IR spectroscopies, specific surface area and porosity measurements, thermal analyses (Differential Thermal Analysis and Thermogravimetric Analysis) and Temperature-Programmed Reduction. The average crystallite size of copper ferrites ranged between 7.8 and 14.7 nm and show a superparamagnetic and collective magnetic excitations nature. The photocatalytic decolorization of Malachite green oxalate under different UV illumination intervals was examined using these copper ferrites as photocatalysts. The results indicate that the prepared nanostructured copper ferrites showed enhanced photocatalytic activity and amount adsorbed Malachite Green dye. The co-precipitated nanosized copper ferrite powder with a low content of copper metal ions in a magnetite host structure ($\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$) showed an apparent pseudo-first-order rate constant $15.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ and an amount adsorbed Malachite Green as model organic

dye pollutant per 1 g catalyst of 33.4 ppm/g after the dark period. The results confirm that the copper ferrites can be suitable for photocatalytic treatment of wastewaters containing organic dyes. The new aspect of presented investigations is to study the influence of different degree of incorporation of copper ions into the magnetite host structure and preparation methods on the photocatalytic properties of nanosized copper ferrite materials and obtaining of potential photocatalyst ($\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$) with higher photocatalytic activity ($15.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) than that of the standard referent Degussa P25 ($12 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) for degradation of organic dye Malachite green under UV irradiation.

“Получаване, охарактеризиране и приложение на наноразмерни медни феритни фотокатализатори за разграждане на багрило при УВ облъчване”

Резюме. Наноразмерни медни феритни материали ($\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$) са получени чрез комбинация от съутаяване и механохимично активиране и/или термична обработка. Кристалната структура и морфология на получените феритни нанопрахове са охарактеризирани с различни инструментални методи, като прахова рентгенова дифракция (PXRD), мьосбауерова и инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация, измервания на специфична повърхност и порьозност, термични анализи (диференциален термичен анализ и термогравиметричен анализ) и температурно програмирана редукция. Средният размер на кристалитите на медните ферити варира между 7.8 и 14.7 нм и показват суперпарамагнитно поведение и колективно магнитно възбуждане. Фотокаталитичното обезцветяване на Малахитово Зелено оксалат при различни интервали на УВ облъчване беше изследвано използвайки тези медни ферити като фотокатализатори. Резултатите показват, че получените наноструктурирани медни ферити демонстрират повишена фотокаталитична активност и количество на адсорбирано багрило Малахитово Зелено. Утаеният наноразмерен меден феритен прах с ниско съдържание на медни метални йони в магнетитовата структура ($\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$) показва скоростна константа от псевдо-първи порядък $15.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ и количество на адсорбирано Малахитово Зелено багрило като моделен органичен замърсител на 1 g катализатор от 33.4 ppm/g след тъмния период. Резултатите потвърждават, че медните ферити могат да бъдат подходящи за фотокаталитично третиране на отпадъчни води съдържащи органични багрила. Новият аспект на представените изследвания е да се изследва влиянието на различната степен на включване на медни йони в магнетитовата структура и методите за получаване върху фотокаталитичните свойства на наноразмерните медни феритни материали и получаването на потенциален фотокатализатор ($\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$) с по-висока фотокаталитична активност ($15.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) от тази на стандартния референтен Degussa P25 ($12 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) за разграждане на органичното багрило Малахитово Зелено под действието на УВ облъчване.

19. Z. Cherkezova-Zheleva, **K. Zaharieva**, M. Tsvetkov, V. Petkova, M. Milanova, I. Mitov, “Impact of preparation method and chemical composition on physicochemical and photocatalytic properties of nanodimensional magnetite-type materials”, *American Mineralogist*, 100, (2015) 1257–1264, ISSN: 1945-3027 (Online), ISSN: 0003-004X (Print), (IF₂₀₁₅ = 1.918), <https://doi.org/10.2138/am-2015-5152>

Abstract. Nickel ferrites with different Ni content, $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$, are technologically important materials for microwave, electronic, and magnetic storage devices. They are members of solid-solution series of spinel-type materials (Fe_3O_4 – NiFe_2O_4) having specific magnetic properties and different degree of electron

delocalization. They demonstrate good gas sensing properties and catalytic activity in various catalytic processes, such as complete oxidation of waste gases, oxidative dehydrogenation of hydrocarbons, decomposition of alcohols, etc. The preparation of such materials is still an actual problem due to several difficulties in their synthesis and the use of special techniques.

A series of nickel-containing ferrite materials $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0.25, 0.5, 1$) were prepared by precipitation method using $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as precursors. The performed analyses show the dependence of the rate of formation of the spinel phase on the chemical composition. To obtain the exact conditions for a single-phase spinel material preparation several investigations have been performed: thermal analysis (thermogravimetry, differential thermogravimetry, and differential thermal analysis) and various studies of the intermediates by powder X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy (at room and liquid nitrogen temperature), BET method, and SEM. As a result, the appropriate conditions of obtaining monophase nanomaterials of doped magnetite are found. The synthesis involves a precipitation process combined with a low-temperature heat treatment of materials (at 300 °C and in argon atmosphere) or mechanochemical processing. Application of the second procedure leads to two interesting results: (1) synthesis of the target compounds under soft and clean conditions without heating, which is important for industrial technology and environmental protection and (2) the prepared samples have better characteristics (higher dispersion degree, better magnetic properties, and higher activity in photocatalytic purification of wastewater from the textile industry).

“Влияние на метода на получаване и химичния състав върху физикохимичните и фотокаталитичните свойства на наноразмерните материали от магнетитов тип”

Резюме. Никелови ферити с различно съдържание на Ni, $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$, са технологично важни материали за микровълнови, електронни и магнитни устройства за съхранение. Те са членове на серия от твърди разтвори на шпинелов тип материали ($\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{NiFe}_2\text{O}_4$) със специфични магнитни свойства и различна степен на делокализация на електроните. Те демонстрират добри газочувствителни свойства и каталитична активност в различни каталитични процеси, като пълно окисление на отпадъчните газове, окислително дехидриране на въглеродороди, разлагане на алкохоли и др. Получаването на такива материали все още е актуален проблем поради някои трудности при техния синтез и използването на специални техники.

Серия от никелсъдържащи феритни материали $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0.25, 0.5, 1$) бяха получени чрез метод на съутаяване, използвайки $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ като прекурсори. Извършените анализи показват зависимостта на скоростта на образуване на шпинелната фаза от химичния състав. За да се установят точните условия за получаването на еднофазен шпинелен материал са проведени няколко изследвания: термичен анализ (термогравиметрия, диференциална термогравиметрия и диференциален термичен анализ) и различни изследвания на междинните продукти чрез прахова рентгенова дифракция, мьосбауерова спектроскопия (при стайна температура и температура на течния азот), метод на BET и SEM. В резултат са намерени подходящите условия за получаване на монофазни наноматериали от дотиран магнетит. Синтезът включва процес на съутаяване комбиниран с нискотемпературна топлинна обработка на материалите (при 300 °C и в атмосфера на аргон) или механохимична обработка. Прилагането на втората процедура води до два

интересни резултата: (1) синтез на целевите съединения при меки и чисти условия без нагряване, което е важно за промишлените технологии и опазването на околната среда и (2) приготвените проби имат по-добри характеристики (повисока степен на дисперсия, по-добри магнитни свойства и повисока активност при фотокаталитично пречистване на отпадъчни води от текстилната индустрия).

20. **K. Zaharieva, K. Milenova, Z. Cherkezova-Zheleva, S. Dimova, B. Kunev, A. Eliyas, I. Mitov, I. Stambolova, V. Blaskov**, “Effect of the duration of mechanochemical treatment on the photocatalytic activity under UV light irradiation of nano-sized zinc oxide synthesized by precipitation”, *Bulgarian Chemical Communications*, 47 (1) (2015) 342-347, ISSN: 0324-1130, (IF₂₀₁₅ = 0.229).

Abstract. The influence of mechanochemical treatment on the photocatalytic properties under UV light irradiation of nanosized zinc oxide is investigated in the present paper. The zinc oxide was synthesized by classical precipitation procedure with starting reagents ZnCl₂, NaOH and following thermal treatment. As-prepared zinc oxide was mechanochemically treated under different milling conditions. The phase composition and structure of the initial and of the mechanochemically activated nanodimensional zinc oxide samples were determined by X-ray diffraction analysis (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The photocatalytic properties of all prepared zinc oxide samples were tested in the reaction of oxidative photocatalytic degradation of Reactive Black 5 dye as model pollutant under UV light irradiation. Calculations were performed using XRD data establishing that the mechanochemically treated ZnO photocatalysts were ground to smaller average crystallite size (9.9 nm) than that of the starting zinc oxide (14.6 nm). The obtained results show that the photocatalytic activities (rate constants) of precipitated and mechanochemically treated nano-sized zinc oxides decrease in the following order: ZnO (15 min) ($35.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) > ZnO (30.4 min) ($30.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) > ZnO (30 min) ($26.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) > ZnO (4 h) ($19 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). The milling time interval of 15 min is optimal for obtaining nanostructured zinc oxide photocatalyst with the highest photocatalytic activity ($k=35.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) compared to the other investigated samples.

“Влияние на продължителността на механохимична обработка върху фотокаталитичната активност при облъчване с УВ светлина на наноразмерен цинков оксид получен чрез утаяване”

Резюме. В настоящата статия е изследвано влиянието на времетраенето на механохимичната обработка върху фотокаталитичните свойства при облъчване с УВ-светлина на наноразмерен цинков оксид. Цинковият оксид е синтезиран чрез класическа процедура на утаяване, с изходни реагенти ZnCl₂, NaOH и последваща термична обработка. Полученият цинков оксид е механохимично обработен при различни условия на смилане. Фазовият състав и структурата на изходния и механохимично активираният проби на наноразмерен цинков оксид бяха определени чрез рентгенофазов анализ и инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация. Фотокаталитичните свойства на всички приготвени проби на цинков оксид бяха тествани във фотокаталитичното окислително разграждане при облъчване с УВ-светлина на багрилото Реактивно Черно 5 като моделен замърсител. Направените изчисления, използвайки данните от рентгенофазовия анализ, установиха, че механохимично третираният ZnO фотокатализатори са с по малък среден размер на кристалитите (9,9 nm) в сравнение с изходния цинков оксид (14,6 nm). Получените резултати показват, че фотокаталитичните активности (скоростни константи) на утаявания и

механохимично третираните наноразмерни цинкови оксиди намалява в следния ред: ZnO (15 min) ($35,5 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$) > ZnO (30,4x10⁻³min⁻¹) > ZnO (30 min) ($26,4 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$) > ZnO (4 h) ($19 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$). Оптималното времетраене на смилане, при което се получава наноструктурен ZnO фотокатализатор с най-висока фотокаталитична активност ($k=35,5 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$) в сравнение с другите изследвани образци, е 15 минути.

21. M. Tsvetkov, K. Zaharieva, Z. Cherkezova-Zheleva, M. Milanova, I. Mitov, "Photocatalytic activity of nanostructure zinc ferrite-type catalysts in degradation of malachite green under UV-light", *Bulgarian Chemical Communications*, 47 (1) (2015) 354-359, ISSN: 0324-1130, (IF₂₀₁₅ = 0.229).

Abstract. Series of nanostructured zinc ferrite-type materials $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x=0.25, 0.5, 1$) with average crystallite size about 8 nm prepared by co-precipitation or co-precipitation and mechanochemical treatment were tested for photocatalytic degradation of Malachite green oxalate as model contaminant in aqueous solution under UV-light. The performed experiments determined that co-precipitated zinc ferrite-type powders show the higher photocatalytic activity than the mechanochemically treated samples: ZnFe_2O_4 ($k=13.7 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$) > $\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ ($k=10.7 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$) > $\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$ ($k=9.4 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$) > $\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ (MCT-2hours) ($k=8.1 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$) > ZnFe_2O_4 (MCT-1hour) ($k=6.3 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$). The results established that the increase in the degree of substitution of iron ions by zinc ones leads to higher photocatalytic activities for the synthesized ferrite-type samples by co-precipitation. The mechanochemical treatment of coprecipitated zinc ferrite-type materials leads to obtaining of catalyst with higher photocatalytic activity $\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ (MCT-2hours) ($k=8.1 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$) with increasing the milling time and decrease the content of zinc ions incorporated in magnetite host structure. Mössbauer spectroscopy was performed in order to study the changes in catalytic behavior of used zinc ferrite-type photocatalysts during the photodegradation process of the dye.

“Фотокаталитична активност на наноструктурирани цинкови феритен тип катализатори при разграждане на Малахитово зелено под УВ –светлина”

Резюме. Серия наноструктурирани цинкови феритен тип материали $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x=0,25, 0,5, 1$) със среден размер на кристалита 8 nm, получени чрез съутаяване или съутаяване и механохимична обработка, бяха тествани за фотокаталитичното разграждане на Малахитово зелено оксалат като моделен замърсител във воден разтвор при облъчване с УВ светлина. Проведените експерименти установиха, че сътаените цинкови феритен тип прахове показват по-висока фотокаталитична активност в сравнение с механохимично обработените проби: ZnFe_2O_4 ($k=13.7 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$) > $\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ ($k=10.7 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$) > $\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$ ($k=9.4 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$) > $\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ (МХТ-2 часа) ($k=8.1 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$) > ZnFe_2O_4 (МХТ-1 час) ($k=6.3 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$). Резултатите установиха, че нарастването на степента на заместване на железните йони с цинкови води до по-високи фотокаталитични активности на синтезираните феритен тип проби чрез съутаяване. Механохимичната обработка на сътаените цинкови феритен тип материали води до получаване на катализатор с по-висока фотокаталитична активност $\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ (МХТ -2 часа) ($k=8.1 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$) с увеличаване на времето на мелене и намаляване на съдържанието на цинкови йони, включени в магнетитовата структура. Мьосбауерова спектроскопия беше извършена с цел изследване на промените в каталитичното поведение на използваните цинк феритен тип фотокатализатори при процеса на фоторазграждане на багрилото.

22. **K. Zaharieva**, Z. Cherkezova-Zheleva, B. Kunev, I. Mitov, S. Dimova, "Impact of chemical composition on preparation of nanodimensional spinel ferrites", *Bulgarian Chemical Communications*, 47 (1) (2015) 261-267, ISSN: 0324-1130, (IF₂₀₁₅ = 0.229).

Abstract. The nanostructured manganese and zinc ferrite-type materials were synthesized using preparation methods such as co-precipitation or co-precipitation and mechanochemical treatment. The physicochemical techniques – Powder X-ray diffraction analysis (PXRD), Mössbauer and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy were performed in order to establish the phase composition, structure and magnetic behavior of prepared nanodimensional ferrite-type samples. The PXRD results determined that single non-stoichiometric ferrite phase ($Zn_xFe_{3-x}O_4$, $x=0.25$) as well as ferrite ($Zn_xFe_{3-x}O_4$, $x=0.5;1$, $Mn_xFe_{3-x}O_4$, $x=0.25;0.5;1$) and additional akaganeite phases were obtained by co-precipitation procedure. The presence of ferrite and iron phases and elimination of akaganeite was achieved using high-energy ball milling. The synthesized nanosized manganese and zinc ferrite-type materials possess the mean crystallite size about 7–13 nm and 6–13 nm respectively. The superparamagnetic (SPM) and collective magnetic excitations (CME) behavior of the obtained nanodimensional manganese and zinc ferrite-type samples was confirmed by Mössbauer study. In our investigations was determined the relationship on the chemical composition of obtained manganese and zinc ferrites and used methods – co-precipitation and mechanochemical treatment.

“Влияние на химичния състав върху получаването на наноразмерни шпинелни ферити”

Резюме. Наноструктурирани манганови и цинкови феритен тип материали бяха синтезирани чрез използване на методи като съутаяване или съутаяване и механохимична обработка. Бяха използвани физикохимични техники – рентгенофазов анализ, мьосбауерова и инфрачервена спектроскопия с фурие трансформация с цел да бъде установен фазовия състав, структура и магнитното поведение на получените наноразмерни феритен тип проби. Резултатите от рентгенофазовия анализ показваха, че еднофазен нестехиометричен ферит ($Zn_xFe_{3-x}O_4$, $x=0,25$), а също така ферит ($Zn_xFe_{3-x}O_4$, $x=0,5; 1$, $Mn_xFe_{3-x}O_4$, $x=0,25; 0,5; 1$) и допълнителна фаза акагенит бяха получени чрез процедура на съутаяване. Присъствието на феритна и желязна фаза и премахването на акаганеита беше постигнато чрез използване на високоенергийно мелене. Синтезираните наноразмерни манганови и цинкови феритен тип материали имат съответно среден размер на кристалита 7–13 nm и 6–13 nm. Суперпарамагнитното поведение и колективното магнитно възбуждане на получените наноразмерни манганови и цинкови феритен тип проби беше потвърдено от Мьосбауеровите изследвания. В нашите изследвания беше намерена връзка между химичния състав на получените манганови и цинкови ферити и използваните методи – съутаяване и механохимична обработка.

23. K. Milenova, **K. Zaharieva**, I. Avramova, A. Eliyas, I. Stambolova, Y. Karakirova, V. Blaskov, Z. Cherkezova-Zheleva, B. Kunev, S. Rakovsky, "Characterization and photocatalytic investigation on copper oxide containing catalyst", *International Scientific Journal "MACHINES. TECHNOLOGIES. MATERIALS."*, 9 (5) (2015) 3-6, ISSN: 1313-0226 (Print), ISSN 1314-507X (Online).

Abstract. New type of photocatalyst containing copper oxide hydrate crystalline phase and additional amount of copper sulfate hydroxide was prepared by thermal decomposition of copper sulfate. The EPR detected presence of Cu^{2+} ions.

Photocatalytic degradation of two different model pollutants Reactive Black 5 (RB5) and Malachite Green (MG) in aqueous solution under UV illumination was investigated. The copper oxide containing catalyst showed four times higher photocatalytic activity with respect to RB5 than that to MG dye. The catalyst exhibited much higher adsorption capacity to RB5 than to MG dye. The degree of degradation of MG dye is 18%, rate constant is $1.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ while the degree of degradation of RB5 dye is 90%, rate constant is $8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ after 2 hours of illumination.

“Охарактеризиране и фотокаталитично изследване на катализатор съдържащ меден оксид”

Резюме. Нов тип фотокатализатор съдържащ кристална фаза меден оксид хидрат и допълнително количество $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ беше получен чрез термично разлагане на меден сулфат. ЕПР открива наличие на Cu^{2+} йони. Фотокаталитично разграждане на два различни моделни замърсители - Реактивно черно 5 (РЧ5) и Малахитово зелено (МЗ) във воден разтвор под действието на УВ облъчване беше изследвано. Катализаторът съдържащ меден оксид показва четири пъти по-висока фотокаталитична активност по отношение на РЧ5, спрямо тази към МЗ багрило. Катализаторът показва много по-висок адсорбционен капацитет към РЧ5, отколкото към МЗ багрило. Степента на разграждане на МЗ багрило е 18%, скоростната константа е $1.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, докато степента на разграждане на багрилото РЧ5 е 90%, скоростната константа е $8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ след 2 часа облъчване.

24. **K. Zaharieva, K. Milenova, I. Avramova, A. Eliyas, I. Stambolova, V. Blaskov, Z. Cherkezova-Zheleva, B. Kunev, Y. Karakirova, S. Rakovsky**, “Effect of La doping and thermal treatment on the photocatalytic activity of ZnO for degradation of Reactive Black 5 dye”, *International Scientific Journal "MACHINES. TECHNOLOGIES. MATERIALS."*, 9 (5) (2015) 7-10, ISSN: 1313-0226 (Print), ISSN 1314-507X (Online).

Abstract. The La-doped powder-form ZnO samples were prepared by impregnation using appropriate amounts of aqueous solutions of $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. The non-impregnated and impregnated zinc oxide materials were then thermally treated at different temperatures – 350°C and 450°C in air atmosphere. The phase composition and structure of the obtained catalysts were characterized by powder X-ray diffraction analysis (PXRD), EPR and X-ray photoelectron spectroscopy. The PXRD results gave evidence that the average crystallite size of nanosized ZnO phase was varying within the range of 10-14 nm. The present work was focused on the influence of La doping and calcination temperatures on the photocatalytic activities of zinc oxide samples in the reaction of oxidative degradation of industrial textile azo dye Reactive Black 5 (RB5) under UV-light irradiation. The photocatalytic activity tests showed that the La doped ZnO photocatalysts are superior to the non-doped samples and are applicable to decontamination of the textile waste waters.

“Влияние на Ла-дотирането и термичната обработка върху фотокаталитичната активност на ZnO за разграждане на Реактивно Черно 5 багрило”

Резюме. Дотирани с La ZnO прахове бяха получени чрез импрегниране, използвайки подходящи количества водни разтвори на $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Неимпрегнираните и импрегнираните цинков оксид материали след това бяха обработени термично при различни температури - 350°C и 450°C във въздушна атмосфера. Фазовият състав и структурата на получените катализатори бяха

охарактеризирани чрез прахов рентгенов дифракционен анализ (PXRD), ЕПР и рентгенова фотоелектронна спектроскопия. Резултатите от праховия рентгенов дифракционен анализ показваха, че средния размер на кристалитите на наноразмерната ZnO фаза варира в диапазона 10-14 nm. Настоящата работа беше фокусирана върху влиянието на дотирането с La и температурите на наляване върху фотокаталитичната активност на пробите от цинков оксид в реакцията на окислително разграждане на индустриалното текстилно азо багрило Реактивно черно 5 (РЧ5) при облъчване с УВ светлина. Тестовете за фотокаталитична активност показваха, че дотираните с La ZnO фотокатализатори превъзхождат недотираните проби и са приложими за отчистване на текстилните отпадъчни води.

25. **К. Zaharieva**, K. Milenova, I. Avramova, A. Eliyas, V. Blaskov, I. Stambolova, Z. Cherkezova-Zheleva, B. Kunev, P. Nikolov, N. Kassabova, S. Rakovsky, "Photocatalytic properties of La-doped ZnO non-impregnated and impregnated with HCl solution for oxidative degradation of Reactive Black 5 dye", Сборник Доклади от Научна конференция "Актуални проблеми на сигурността", 13-14 ноември 2014 г, Велико Търново, България, стр. 327-335, ISSN: 2367-7473.

Abstract. Acidic activation of La-doped ZnO powders exerts strong influence on their phase composition, structure and photocatalytic activity in the oxidative degradation of textile azo dye Reactive Black 5. The best photocatalytic properties have been manifested by the sample activated with HCl solution and thermally treated at 100°C.

“Фотокаталитични свойства на La-дотиран ZnO неимпрегниран и импрегниран с разтвор на HCl за окислително разграждане на Реактивно Черно 5 багрило”

Резюме. Киселинното активиране на La-дотиран ZnO прахове оказва силно влияние върху техния фазов състав, структура и фотокаталитична активност при окислителното разграждане на текстилно азо багрило Реактивно Черно 5. Най-добрите фотокаталитични свойства са проявени от пробата активирана с разтвор на HCl и термично обработена при 100 °C.

26. **К. Zaharieva**, Z. Cherkezova-Zheleva, B. Kunev, I. Mitov, "High-energy ball milling and physicochemical study of nanodimensional magnesium ferrites", *Nanoscience and Nanotechnology* 15 (Eds. E. Balabanova, E. Mileva), 15 (1) (2015) 33-36, ISSN:1313-8995.

Abstract. The high-energy ball milling was performed on the series of magnesium ferrite materials $Mg_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.25, 0.5, 1$) synthesized by co-precipitation procedure. The changes initiated in the ferrites during the mechanochemical treatment at different activation times are investigated. The phase composition and magnetic behavior of samples were studied by Powder X-ray diffraction analysis and Mössbauer spectroscopy. The mean crystallite size, lattice microstrain parameter and unit cell parameter of the ferrite materials were determined also. The results established that the obtained nanodimensional magnesium ferrite samples are with high dispersity and average crystallite size of spinel ferrite particles of about 12 nm. The formation of small amount of metal iron phases is also observed during the milling process. With increasing of magnesium content in magnetite host structure: $Mg_{0.25}Fe_{2.75}O_4$, $Mg_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ and $MgFe_2O_4$ the existing intermediate iron oxyhydroxide phase disappeared in samples at longer milling time – 1, 3 and 6 hours, respectively. The milling time of 1 hour leads to removing of additional hydrotalcite phase contained in co-precipitated $Mg_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.5, 1$). The Mössbauer study established a

superparamagnetic and collective magnetic excitations behavior of mechanochemically treated magnesium ferrite materials.

“Високоенергийно топково смилане и физикохимично изследване на наноразмерни магнезиеви ферити”

Резюме. Високоенергийно топково смилане беше извършено на серия магнезиеви феритни материали $Mg_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.25, 0.5, 1$) синтезирани чрез процедура на съутаяване. Промените инициирани във феритите по време на механохимичната обработка при различни времена на активиране са изследвани. Фазовият състав и магнитното поведение на пробите бяха изследвани чрез прахов рентгенов дифракционен анализ и мьосбауерова спектроскопия. Средният размер на кристалитите, микронапрежение и параметърът на елементарната клетка на феритните материали също бяха определени. Резултатите установиха, че получените наноразмерни магнезиеви феритни проби са с висока дисперсност и среден размер на кристалитите на шпинел феритните частици около 12 nm. По време на процеса на смилане е наблюдавано също образуването на малко количество метални желязни фази. С увеличаване на съдържанието на магнезий в магнетитовата структура: $Mg_{0.25}Fe_{2.75}O_4$, $Mg_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ и $MgFe_2O_4$ съществуващата междинна желязна оксихидроксидна фаза изчезва в пробите при по-дълго време на смилане - съответно 1, 3 и 6 часа. Времето на смилане - 1 час води до отстраняване на допълнителната хидроталцитна фаза, съдържаща се в съутаяния $Mg_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.5, 1$). Мьосбауеровото изследване установи суперпарамагнитно поведение и колективно магнитно възбуждане на механохимично обработените магнезиеви феритни материали.

27. **К. Zaharieva**, K. Milenova, A. Eliyas, I. Stambolova, S. Vassilev, V. Blaskov, Z. Cherkezova-Zheleva, S. Rakovsky, I. Mitov, “Photocatalytic performance of acid impregnated ZnO powders and mechanochemical treatment for discolouring of textile dye”, *Tribological Journal BULTRIB*, 5 (05) (2015) 239-244, ISSN: 1313-9878.

Abstract. ZnO powders, prepared in advance by precipitation, were impregnated with 0.1 M solutions of H_3PO_4 , HCl, H_2SO_4 and HNO_3 . The catalysts were mechanochemically treated (MCT). The degree of discoloring of RB5 dye (taken as measure of the activity) under UV light using mechanochemically treated ZnO-HCl-MCT sample is the highest (98%), compared with that of all the other tested samples. The impregnation of ZnO with HNO_3 leads to obtaining of photocatalyst yielding the highest degree of discoloring of RB5 (89%) than the materials treated with H_3PO_4 , HCl and H_2SO_4 .

“Фотокаталитична способност на киселинно импрегнирани ZnO прахове и механохимична обработка за обезцветяване на текстилно багрило”

Резюме. ZnO прахове получени предварително чрез утаяване бяха импрегнирани с 0.1 M разтвори на H_3PO_4 , HCl, H_2SO_4 и HNO_3 . Катализаторите бяха механохимично обработени (MCT). Степента на обезцветяване на багрилото РЧ5 (взета като мярка за активността) под действие на УВ светлина, използвайки механохимично обработената проба ZnO-HCl-MCT е най-висока (98%) в сравнение с тази на всички останали тествани проби. Импрегнирането на ZnO с HNO_3 води до получаване на фотокатализатор водещ до най-висока степен на обезцветяване на РЧ5 (89%) отколкото материалите обработени с H_3PO_4 , HCl и H_2SO_4 .

28. K. Milenova, **K. Zaharieva**, I. Avramova, A. Eliyas, I. Stambolova, V. Blaskov, L. Dimitrov, Z. Cherkezova-Zheleva, B. Kunev, S. Rakovsky, "Alumina based photocatalysts for degradation of Reactive Black 5 textile dye aqueous solution", *Tribological Journal BULTRIB*, 5 (05 (2015) 232-238, ISSN: 1313-9878.

Abstract. Alumina based samples were synthesized by precipitation method, calcined at two temperatures. The degree of oxidation of Reactive Black 5 textile dye under UV-light was measured spectrophotometrically. The mechanochemical activation (MCA) results in higher photocatalytic activity. The mechanochemical treatment increases the conversion to 40%, compared to 29% of the non-treated sample. The rate constant k (calculated from the slope of $-\ln(C/C_0)=kt$) of non treated sample is $2.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, while MCAtreated sample exhibits higher rate constant ($2.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$).

“Фотокатализатори на основата на алуминиев оксид за разграждане на Реактивно черно 5 текстилно багрило във воден разтвор”

Резюме. Пробите на основата на алуминиев оксид бяха синтезирани чрез метод на утаяване, накалиени при две температури. Степента на окисление на текстилното багрило Реактивно черно 5 под действие на УВ светлина беше измерена спектрофотометрично. Механохимичното активиране (MCA) води до по-висока фотокаталитична активност. Механохимичната обработка увеличава конверсията до 40% в сравнение с 29% на необработената проба. Скоростната константа k (изчислена от наклона на $-\ln(C/C_0)=kt$) на необработената проба е $2.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, докато механохимично активираната проба показва по-висока скоростна константа ($2.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$).

29. K. Milenova, **K. Zaharieva**, A. Eliyas, I. Stambolova, V. Blaskov, O. Dimitrov, L. Dimitrov, Z. Cherkezova-Zheleva, S. Rakovsky, „Comparison of the photocatalytic activities of Ag/ZnO and mechanochemically activated Ag/ZnO in the decomposition of Reactive Black 5 and Malachite green dyes“, *Tribological Journal BULTRIB*, 5 (05) (2015) 255-259, ISSN: 1313-9878.

Abstract. The precipitation method was used to synthesize zinc oxide powders. The powders were impregnated with AgNO_3 obtaining 0.5wt% Ag/ZnO. The Ag/ZnO sample was mechanochemically activated (Ag/ZnO-MCA). The photocatalytic activity of samples was investigated in oxidative degradation of two textile dyes under UV-light illumination. Degradation degree of Reactive Black 5 dye after 2 hours of illumination was 25% on Ag/ZnO, while for Ag/ZnO-MCA it was higher - 93%. Degradation degree of Malachite Green dye on both samples was similar 98-99%.

“Сравнение на фотокаталитичните активности на Ag/ZnO и механохимично активиран Ag/ZnO при разграждане на Реактивно черно 5 и Малахитово зелено багрила”

Резюме. Методът на утаяване беше използван за синтезиране на прахове от цинков оксид. Праховете бяха импрегнирани с AgNO_3 като се получават 0.5 тегл.% Ag/ZnO. Пробата Ag/ZnO беше механохимично активирана (Ag/ZnO-MCA). Фотокаталитичната активност на пробите беше изследвана в окислително разграждане на две текстилни багрила под действието на УВ светлина. Степента на разграждане на Реактивно Черно 5 багрило след 2 часа облъчване е 25% за Ag/ZnO, докато за Ag/ZnO-MCA е по-висока - 93%. Степента на разграждане на Малахитово Зелено багрило и на двете проби е сходна 98-99%.

30. **K. Zaharieva**, K. Milenova, V. Rives, R. Trujillano, Z. Cherkezova-Zheleva, A. Eliyas, M. Tsvetkov, B. Kunev, I. Mitov, “Mixed cobalt-copper ferrite-type materials:

synthesis and photocatalytic efficiency in degradation of Reactive Black 5 dye under UV-light irradiation”, *Bulgarian Chemical Communications*, 47 (C) (2015) 105–111, ISSN: 0324-1130, (IF₂₀₁₅ = 0.229).

Abstract. Mixed cobalt-copper ferrite-type materials having different compositions were prepared using a coprecipitation technique and mechanochemical or microwave treatment. Various physicochemical methods, such as powder X-ray diffraction, Mössbauer and FTIR spectroscopy, single point BET method, porosity investigations, and temperature-programmed reduction, were used for characterization of the obtained ferrite-type samples. The photocatalytic activities of the so synthesized cobalt-copper ferrite-type materials were examined in oxidative degradation of Reactive Black 5 (RB5) dye as model contaminant in aqueous solution under UV-A light illumination. Photocatalytic activity tests established that microwave treatment of coprecipitated $\text{Co}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ sample leads to a higher degree of degradation of RB5 dye (98%) compared to that of coprecipitated (96%) and mechanochemically treated (73%) materials. Mechanochemical treatment enhanced the conversion degree of RB5 dye after 120 min of illumination: 77 and 78% for $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{Co}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, respectively, compared with matching coprecipitated samples (48% and 52%), accordingly. An enhancement of photocatalytic efficiency of prepared cobalt-copper ferrites upon decreasing the cobalt content was established. The photocatalytic properties of obtained mixed cobalt-copper ferrite-type samples were affected by the degree of incorporation of metal ions in the magnetite-type structure and by applied preparation methods.

“Смесени кобалт-медни материали от феритен тип – синтез и фотокаталитична активност в разграждането на Реактивно Черно 5 багрило при УВ облъчване”

Резюме. Смесени кобалт-медни материали от феритен тип с различен състав бяха получени използвайки техника на съутаяване и механохимична или микровълнова обработка. Различни физикохимични методи като рентгенова дифракция и Мьосбауерова спектроскопия, инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация, БЕТ метод за специфичната повърхност, порьозността и температурно-програмирана редукция бяха използвани за охарактеризиране на получените проби от феритен тип. Фотокаталитичните активности на синтезираните кобалт-медни материали от феритен тип бяха изследвани в окислителното разграждане на Реактивно Черно 5 (РЧ5) багрило като моделен замърсител във воден разтвор при облъчване с УВ-А светлина. Фотокаталитични опити установиха, че микровълновата обработка на утаена проба $\text{Co}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ води до по-висока степен на разграждане на РЧ5 багрилото (98%) в сравнение с тази при използване на утаения (96%) и механохимично обработения (73%) материал. Механохимичната обработка повишава степента на разграждане на РЧ5 багрилото след 120 мин осветяване: 77% и 78% за $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $\text{Co}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, в сравнение със съответните утаени проби (48% и 52%). Установено е подобрение на фотокаталитичната способност на получените кобалт-медни ферити с намаляване съдържанието на кобалт в материала. Фотокаталитичните свойства на получените смесени кобалт-медни проби от феритен тип зависят от степента на внедряване на металните йони в магнетитовия тип структура и от използваните методи за получаване.

31. **K. Zaharieva, K. Milenova, Z. Cherkezova-Zheleva, A. Eliyas, B. Kunev, I. Mitov,** “Photocatalytic properties of ferrite/activated carbon composites for degradation of

Malachite Green in aqueous medium”, *Bulgarian Chemical Communications*, 47 (C) (2015) 99-104, ISSN: 0324-1130, (IF₂₀₁₅ = 0.229).

Abstract. Ferrite/activated carbon (AC) composites of different formulation: $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$, $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$, and $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$ were prepared by coprecipitation and thermal treatment in nitrogen and studied as photocatalysts for oxidative degradation of Malachite Green dye in aqueous solution under UV-A light irradiation. The phase composition and magnetic behaviour of the prepared materials were established by powder X-ray diffraction analysis and Mössbauer spectroscopy. Synthesized ferrite/AC composites exhibit a superparamagnetic and collective magnetic excitation behaviour. A degradation degree of Malachite Green dye, used as model pollutant, reached 93% for $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$ and 99% for $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$ and $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$ composites, which shows that these materials are applicable as photocatalysts for purification of waters containing above-mentioned dye. Photocatalytic results indicate that $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$ manifested the highest photocatalytic activity. Comparison of the photocatalytic properties of the synthesized ferrite/activated carbon materials proved that the rate constants over the tested materials are increasing in the following order: $7.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$) < $24.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$) < $28.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$).

“Фотокаталитични свойства на композити ферит/активен въглен за разграждане на Малахитово Зелено във водна среда”

Резюме. Композити ферит/активен въглен с различен състав, $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$, $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$ и $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$, бяха получени чрез съутаяване и термична обработка в азотна среда и изследвани като фотокатализатори в окислителното разграждане на Малахитово Зелено (МЗ) багрило във воден разтвор под UV-A облъчване. Фазовият състав и магнитното поведение на получените материали бяха установени чрез рентгенофазов анализ и Мьосбауерова спектроскопия. Синтезираните композити ферит/активен въглен притежават суперпарамагнитно поведение и колективно магнитно възбуждане. Високите степени на разграждане на багрилото, използвано като моделен замърсител, възлизат на 93% за образеца $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$ и 99% за $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$ и $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$ композити, което показва, че тези материали са приложими като фотокатализатори за пречистване на води съдържащи Малахитово Зелено. Получените фотокаталитични резултати показаха, че образецът $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$ има най-висока фотокаталитична активност. Сравнение на фотокаталитичните свойства на синтезираните материали ферит/активен въглен установи, че скоростните константи на изследваните образци нарастват в реда: $7.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$) < $24.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$) < $28.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{AC}$).

32. K. Milenova, K. Zaharieva, A. Eliyas, I. Avramova, I. Stambolova, V. Blaskov, O. Dimitrov, S. Vassilev, Z. Cherkezova-Zheleva, S. Rakovsky, “Influence of mechanochemical activation of metal-doped ZnO on its photocatalytic activity in degradation of Malachite Green dye”, *Bulgarian Chemical Communications*, 47 (C) (2015) 112-117, ISSN: 0324-1130, (IF₂₀₁₅ = 0.229).

Abstract. Mechanochemical activation (MCA) of ZnO samples doped with Ag, Ni, or Co was studied with regard to effect on their photocatalytic activities in degradation of Malachite Green dye. The samples were characterized by XRD and XPS methods. XRD spectra of ZnO photocatalysts showed presence of wurtzite ZnO phase. After MCA, the degree of crystallization was increased and crystallite sizes were smaller.

Ratios of defect oxygen species to total oxygen were calculated for mechanochemically treated doped ZnO catalysts and compared with those of matching non-activated ZnO catalysts using X-ray photoelectron spectra.

The rate of Malachite Green oxidative discoloration reaction on cobalt- and silver-doped ZnO increases with duration of post-synthesis mechanochemical treatment. Mechanochemical activation effect is strongest for silver-doped samples due to the smallest size of the crystallites and increased degree of crystallization.

“Влияние на механохимичната активация на ZnO дотиран с метал върху фотокаталитичната активност за разлагане на багрилото Малахитово Зелено”

Резюме. Изследван е ефектът на механохимичната активация на ZnO дотиран с Ag, Ni или Co върху фотокаталитичната му активност за разграждане на багрилото Малахитово Зелено. Образците са охарактеризирани чрез методите на рентгенова дифракция и рентгенова фотоелектронна спектроскопия. Рентгеновите спектри на фотокатализаторите от ZnO показваха присъствие на вюрцитна фаза. Степента на кристализация нараства, а размерите на кристалитите намаляват силно след механохимична активация. Изчислено е съотношението между кислорода принадлежащ на дефекти и общия кислород за механохимично активирани катализатори от дотиран ZnO и е сравнено със същата величина за нетретирани образци на основата на рентгеновите фотоелектронни спектри.

Скоростта на окислителната реакция водеща до обезцветяване на Малахитово зелено в присъствие на ZnO дотиран с кобалт или сребро нараства след механохимичната им обработка. Ефектът от механохимичната активация е най-силен за дотираните със сребро образци, което се дължи на малкия размер на кристалитите и по-високата степен на кристалност.

33. Z. Cherkezova-Zheleva, **K. Zaharieva**, I. Ivanov, V. Idakiev, I. Mitov, “Synthesis of Improved Catalytic Materials for High-Temperature Water-gas Shift Reaction”, *Croatica Chemica Acta*, 88 (4) (2015) 475–480, e-ISSN: 1334-417X, ISSN: 0011-1643, (IF₂₀₁₅ = 0.732), DOI: 10.5562/cca2789

Abstract. In this investigation, we report the preparation and characterization of Co-, Cu- and Mn-substituted iron oxide catalytic materials supported on activated carbon. Co-precipitation method and low temperature treatment were used for their synthesis. The influence of chemical composition, stoichiometry, particle size and dispersity on their catalytic activity was studied. Samples were characterized in all stages of their co-precipitation, heating and spend samples after catalytic tests. The obtained results from room and low temperature Mössbauer spectroscopy were combined with analysis of powder X-ray diffraction patterns (XRD). They revealed the preparation of nano-sized iron oxide materials supported on activated carbon. Relaxation phenomena were registered also for the supported phases. The catalytic performance in the water-gas shift reaction was studied. The activity order was as follows: $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4 > \text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4 > \text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. Catalytic tests demonstrated very promising results and potential application of studied samples due to their cost-effective composition.

“Синтез на подобрени каталитични материали за високотемпературна реакция на конверсия на въглероден оксид с водна пара”

Резюме. В това изследване ние докладваме за получаването и охарактеризирането на заместени с Co-, Cu- и Mn каталитични материали от железен оксид нанесени върху активен въглен. Метод на съутаяване и

нискотемпературна обработка бяха използвани за техния синтез. Изследвано е влиянието на химичния състав, стехиометрията, размера на частиците и дисперсността върху каталитичната активност. Пробите бяха охарактеризирани на всички етапи при тяхното съутаяване, нагряване, а също така и пробите след каталитичните тестове. Получените резултати от мьосбауеровата спектроскопия при стайна температура и температура на течния азот бяха комбинирани с анализ на рентгенови прахови дифрактограми. Те потвърдиха получаването на наноразмерни материали от железен оксид нанесени върху активен въглен. Релаксационни явления са регистрирани също така. Каталитичното поведение на образците е изследвано в реакцията на конверсия на въглероден оксид с водна пара. Редът на активност е: $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4 > \text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4 > \text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. Каталитичните тестове показаха много обещаващи резултати и потенциално приложение на изследваните проби поради техния рентабилен състав.

34. **K. Zaharieva, K. Milenova, I. Stambolova, V. Blaskov, L. Dimitrov, Z. Cherkezova-Zheleva, A. Eliyas, I. Mitov**, „Nickel ferrite-activated carbon materials – preparation and photocatalytic efficiency for cleaning of Malachite Green and Reactive Black 5 dyes under UV-illumination“, International Scientific Journal "MACHINES. TECHNOLOGIES. MATERIALS.", 10 (5) (2016) 10-13, ISSN: 1313-0226 (Print), ISSN 1314-507X (Online).

Abstract. Nickel ferrites having different stoichiometry supported on activated carbon ($\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4\text{-AC}$, $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4\text{-AC}$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-AC}$) were prepared by co-precipitation using nitrate precursors and activated carbon from peach stones and calcination procedure in nitrogen atmosphere. The physicochemical properties of these materials were studied by powder X-ray diffraction analysis (PXRD) and Mössbauer spectroscopy. The presence of spinel ferrite and additional hematite phases was established by PXRD. The photocatalytic properties of the so synthesized nickel ferrite-AC materials were tested and compared in oxidative degradation of Malachite Green (MG) and Reactive Black 5 (RB5) dyes under UV-light irradiation. The photocatalytic tests show that investigated samples lead to much higher degree of degradation of MG (86%-92%) compared with that of RB5 (17%-35%) due to their structure. The results proved that nickel ferrite-AC materials are more efficient photocatalysts for removal of MG as model contaminant from aqueous solution under UV light than RB5.

“Никелов ферит-активен въглен материали – получаване и фотокаталитична ефективност за очистване на Малахитово Зелено и Реактивно Черно 5 багрила под УВ облъчване”

Резюме. Никелови ферити с различна стехиометрия нанесени върху активен въглен ($\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4\text{-AC}$, $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4\text{-AC}$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-AC}$) бяха получени чрез съутаяване използвайки нитратни прекурсори и активен въглен от прасковени костилки и наляване в азотна атмосфера. Физикохимичните свойства на тези материали бяха изследвани чрез прахов рентгенов дифракционен анализ (PXRD) и мьосбауерова спектроскопия. Наличието на шпинелен ферит и допълнителна хематитна фаза бяха установени чрез прахов рентгенов дифракционен анализ. Фотокаталитичните свойства на синтезираните никелов ферит-AC материали бяха тествани и сравнени при окислителното разграждане на багрилата Малахитово Зелено (МЗ) и Реактивно Черно 5 (РЧ5) при облъчване с УВ светлина. Фотокаталитичните тестове показват, че изследваните проби водят до много по-висока степен на разграждане на МЗ (86%-92%) в сравнение с тази на РЧ5 (17%-35%) поради тяхната структура. Резултатите доказаха, че никелов

ферит-АС материалите са по-ефективни фотокатализатори за отстраняване на МЗ като моделен замърсител във воден разтвор под действието на УВ светлина в сравнение с РЧ5.

35. N. Kaneva, A. Bojinova, K. Papazova, D. Dimitrov, **K. Zaharieva**, Z. Cherkezova-Zheleva, "Effect of thermal and mechano-chemical activation on the photocatalytic efficiency of ZnO for drugs degradation", *Archives of Pharmacal Research*, 39 (10) (2016) 1418-1425, ISSN: 0253-6269 (print), ISSN: 1976-3786 (web), (IF₂₀₁₆ = 2.242), DOI 10.1007/s12272-016-0789-6

Abstract. Over the past few years, pharmaceutical drugs have been considered as emerging pollutants due to their continuous input and persistence in the aquatic ecosystem even at low concentrations. They have been detected worldwide in environmental matrices, indicating their ineffective removal from water and wastewaters using conventional methods. In this study we present photocatalytic purification of water from Acetaminophen and Chloramphenicol by ZnO upon UV-light illumination. Commercial ZnO powders are activated thermally (annealed at different temperatures—100, 200, 300, 400 and 500 °C for 1 h) and mechanically (treated for 5, 15, 20, 30, 40 and 60 min). The mechanoactivation is performed varying the atmosphere in air, or in suspension of ethanol and methanol. The changes in the studied material (phase composition, structure and particle size of the samples) and morphology have been investigated by means of X-ray diffraction and Scanning electron microscopy. The ZnO powders annealed at 100 °C show highest photocatalytic efficiency and rate constant of dye degradation, which is due to the smaller size of nanocrystallites and their better developed surface. The degradation rate of Acetaminophen and Chloramphenicol increases with time of mechanical activation up to 30 min and then decreases. The optimal temperature and time of mechanoactivation are experimentally established.

“Влияние на термично и механохимично активиране върху фотокаталитичната способност на ZnO за разграждане на лекарства”

Резюме. През последните няколко години фармацевтичните лекарства се считат за възникващи замърсители поради тяхното непрекъснато въвеждане и устойчивост във водната екосистема дори при ниски концентрации. Те са открити в световен мащаб в екологични матрици, което показва тяхното неефективно отстраняване от водата и отпадъчните води с помощта на конвенционални методи. В това изследване представяме фотокаталитично пречистване на вода от Ацетаминофен и Хлорамфеникол чрез ZnO при УВ облъчване. Търговски прахове на ZnO са активирани термично (накалени при различни температури - 100, 200, 300, 400 и 500 °C за 1 час) и механично (обработени за 5, 15, 20, 30, 40 и 60 минути). Механоактивирането се извършва чрез промяна на атмосферата във въздух или в суспензия на етанол и метанол. Промените в изследвания материал (фазов състав, структура и размер на частиците на пробите) и морфологията са изследвани чрез рентгенова дифракция и сканираща електронна микроскопия. ZnO прахове накаливани при 100°C показват най-висока фотокаталитична способност и скоростна константа на разграждане на багрилото, което се дължи на по-малкия размер на нанокристалитите и тяхната по-добре развита повърхност. Скоростта на разграждане на Ацетаминофен и Хлорамфеникол се увеличава с времето на механично активиране до 30 минути и след това намалява. Експериментално са установени оптималната температура и времето на механично активиране.

36. K. Milenova, **K. Zaharieva**, I. Avramova, I. Stambolova, V. Blaskov, L. Dimitrov, A. Eliyas, "CoO/ Al₂O₃, CuO/ Al₂O₃ and NiO/ Al₂O₃ catalysts for photodegradation of Malachite Green dye under UV-irradiation", *International Scientific Journal "MACHINES. TECHNOLOGIES. MATERIALS."*, 10 (8) (2016) 30-33, ISSN: 1313-0226 (Print), ISSN 1314-507X (Online).

Abstract. CoO, CuO or NiO supported on Al₂O₃ photocatalysts were prepared by impregnation and then calcination at 400°C for 3 hours. The obtained samples were physico-chemically studied by Powder X-ray diffraction analysis, X-ray photoelectron spectroscopy and Scanning electron microscopy. The photocatalytic oxidative degradation of aqueous solution of Malachite Green (MG) dye as pollutant using CoO, CuO or NiO supported on Al₂O₃ under UV irradiation was tested. The results determined that the highest degree of degradation of MG dye after 120 minutes was achieved using NiO/Al₂O₃ photocatalyst (82%) than that the other materials CuO/Al₂O₃ (64%), CoO/Al₂O₃ (59%) and Al₂O₃ (50%). The calculated apparent rate constants increasing in the order: Al₂O₃ ($2.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) < CoO/Al₂O₃ ($3.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) < CuO/Al₂O₃ ($4.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) < NiO/Al₂O₃ ($8.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$).

“CoO/Al₂O₃, CuO/Al₂O₃ и NiO/Al₂O₃ катализатори за фоторазграждане на Малахитово Зелено багрило под УВ облъчване”

Резюме. CoO, CuO или NiO нанесени върху Al₂O₃ фотокатализатори бяха получени чрез импрегниране и след това наляване при 400°C за 3 часа. Получените проби бяха изследвани физикохимично чрез прахов рентгенов дифракционен анализ, рентгенова фотоелектронна спектроскопия и сканираща електронна микроскопия. Фотокаталитичното окислително разграждане на воден разтвор на Малахитово зелено (МЗ) багрило като замърсител, използвайки CoO, CuO или NiO нанесени върху Al₂O₃ под действието на УВ облъчване беше тествано. Резултатите установиха, че най-висока степен на разграждане на МЗ багрило след 120 минути е постигната при използване на фотокатализатор NiO/Al₂O₃ (82%), отколкото при другите материали CuO/Al₂O₃ (64%), CoO/Al₂O₃ (59%) и Al₂O₃ (50%). Изчислените скоростни константи нарастват в реда: Al₂O₃ ($2.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) < CoO/Al₂O₃ ($3.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) < CuO/Al₂O₃ ($4.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) < NiO/Al₂O₃ ($8.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$).

37. **K. Zaharieva**, K. Milenova, S. Dimova, M. Todorova, S. Vassilev, I. Stambolova, V. Blaskov, "Enhancement of the photocatalytic ability of alumina by mechanochemical activation and silver doping", *Bulgarian Chemical Communications*, 48 (G) (2016) 111-114, ISSN: 0324-1130, (IF₂₀₁₆ = 0.238).

Abstract. In the present paper the photocatalytic ability of commercial alumina, 5 wt% Ag supported Al₂O₃ synthesized by impregnation and the respective mechanochemically activated (MCA) materials was investigated for degradation of aqueous solutions of Malachite Green (MG) and Reactive Black 5 (RB5) dyes as model contaminants under UV light. The Powder X-ray diffraction analysis and FT-IR spectroscopy were used to establish the phase composition and structure of the prepared samples. The photocatalytic tests determined that the presence of Ag dopant and especially the mechanochemical treatment lead to lower degree of crystallinity, decreasing the mean crystallite size and enhancement of the photocatalytic activity of the investigated materials. The degrees of degradation of the two tested dyes decrease as follows: Ag-Al₂O₃, MCA, RB5 (99%) > Ag-Al₂O₃, MCA, MG (98%) > Al₂O₃, MCA, MG (92%) > Al₂O₃, MCA, RB5 (91%) > Ag-Al₂O₃, RB5 (72%) > Ag-Al₂O₃, MG (67%) > Al₂O₃, MG (47%) > Al₂O₃, RB5 (41%).

“Повишаване на фотокаталитичната способност на алуминиев оксид чрез механохимична активация и дотиране със сребро”

Резюме. В настоящата статия е изследвана фотокаталитичната способност на търговски алуминиев оксид, дотиран с 5 тегловни % сребро Al_2O_3 синтезиран чрез импрегниране и съответните механохимично активирани (МХА) материали бяха изследвани за разграждането на водни разтвори на Малахитово Зелено (МЗ) и Реактивно Черно 5 (РЧ5) багрила като моделни замърсители под действието на УВ светлина. Рентгенофазов анализ и инфрачервена спектроскопия с фурие трансформация бяха използвани за установяване на фазовия състав и структурата на получените проби. Фотокаталитичните тестове определиха, че присъствието на Ag като допант и особено механохимичната обработка водят до по-ниска степен на кристалност, намаляване на средния размер на кристалитите и повишаване на фотокаталитичната активност на изследваните материали. Степента на разграждане на двете тествани багрила намалява както следва: Ag- Al_2O_3 , МХА, РЧ5 (99%) > Ag- Al_2O_3 , МХА, МЗ (98%) > Al_2O_3 , МХА, МЗ (92%) > Al_2O_3 , МХА, РЧ5 (91%) > Ag- Al_2O_3 , РЧ5 (72%) > Ag- Al_2O_3 , МЗ (67%) > Al_2O_3 , МЗ (47%) > Al_2O_3 , РЧ5 (41%).

38. K. Milenova, K. Zaharieva, I. Stambolova, V. Blaskov, A. Eliyas, L. Dimitrov, “Photocatalytic performance of TiO_2 , CeO_2 , ZnO and TiO_2 - CeO_2 -ZnO in the course of Methyl Orange dye degradation”, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 52 (1) (2017) 13-19, ISSN 1314-7471 (print), ISSN 1314-7978 (on line), (SJR₂₀₁₇ = 0.331).

Abstract. Commercial TiO_2 , CeO_2 , ZnO single oxides and a mixture of them at a mass ratio of 1:1:1 were mechanochemically treated (MCT). CeO_2 was the best commercial sample prior to MCT because of its narrow band gap and high oxygen storage capacity. The powder X-ray diffraction analysis confirmed the existence of TiO_2 , CeO_2 and ZnO phases in all MCT samples studied. The determined average crystallite size was in the range of 18 - 19 nm for the single component photocatalysts and of 10 - 15 nm for the ternary system. Following 30 min dark period the adsorption capacity of TiO_2 - CeO_2 -ZnO-MCT (0.263 mg/g) was the highest among those of the other materials. The behavior of the commercial and MCT photocatalytic materials (TiO_2 , CeO_2 , ZnO and TiO_2 - CeO_2 -ZnO) was studied in the course of photocatalytic oxidative degradation of Methyl Orange dye treated as a pollutant. The results obtained in an aqueous solution under UV irradiation showed that ZnO-MCT sample provided the highest photocatalytic effect (81 % conversion) when compared to that of the other MCT materials. The degree of MO dye degradation decreased in the line: CeO_2 (87 %) > ZnO-MCT (81 %) > ZnO (76 %) > CeO_2 -MCT (67 %) > TiO_2 - CeO_2 -ZnO-MCT (63 %) > TiO_2 (61 %) > TiO_2 -MCT (49 %).

“Фотокаталитична способност на TiO_2 , CeO_2 , ZnO и TiO_2 - CeO_2 -ZnO в процеса на разграждане на Метилово оранжево багрило”

Резюме. Търговски TiO_2 , CeO_2 , ZnO оксиди и смес от тях в масово съотношение 1:1:1 бяха механохимично обработени (MCT). CeO_2 беше най-добрата търговска проба преди механохимичната обработка поради нейната тясна “band gap” и висок капацитет за съхранение на кислород. Праховият рентгенов дифракционен анализ потвърди съществуването на TiO_2 , CeO_2 и ZnO фази във всички изследвани механохимично обработени проби. Определеният среден размер на кристалитите е в диапазона 18 - 19 nm за еднокомпонентните фотокатализатори и 10 - 15 nm за трояката система. След 30 минути тъмен период адсорбционният

капацитет на $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZnO-MCT}$ (0.263 mg/g) беше най-висок от този на другите материали. Поведението на търговските и механохимично обработените фотокаталитични материали (TiO_2 , CeO_2 , ZnO и $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZnO}$) беше изследвано в процеса на фотокаталитично окислително разграждане на Метилоранж багрило третирано като замърсител. Резултатите получени във воден разтвор под действието на УВ облъчване, показват, че пробата ZnO-MCT осигурява най-висок фотокаталитичен ефект (81% конверсия) в сравнение с този на другите механохимично обработени материали. Степента на разграждане на МО багрилото намалява в редицата: CeO_2 (87%) > ZnO-MCT (81%) > ZnO (76%) > $\text{CeO}_2\text{-MCT}$ (67%) > $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZnO-MCT}$ (63%) > TiO_2 (61%) > $\text{TiO}_2\text{-MCT}$ (49%).

39. К. Milenova, **К. Zaharieva**, I. Stambolova, V. Blaskov, A. Eliyas, "Efficiency of ZnO photocatalysts doped with La and Ag", *Bulgarian Chemical Communications*, 49 (F) (2017) 95-99, ISSN: 0324-1130, (IF₂₀₁₇ = 0.242).

Abstract. The photocatalytic efficiency of Ag and La doped ZnO materials, obtained using the impregnation followed by thermal treatment, was studied and compared in the reaction of oxidative degradation of RB5 dye as model contaminant in aqueous solutions under UV irradiation. The structure, phase composition, morphology and specific surface area of the non-doped and doped ZnO photocatalysts were investigated by Powder X-ray diffraction analysis, Scanning electron microscopy and BET method. The results indicated that the highest degree of degradation of RB5 dye (69%) after 120 minutes of illumination was achieved using La doped ZnO photocatalyst, comparing with the degree of degradation over the others samples - Ag doped ZnO (35%) and non-doped ZnO (20%). The apparent rate constants of RB5 dye degradation decrease in the following order: La- ZnO ($9.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) > Ag- ZnO ($3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) > ZnO ($1.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) due to the interplay of La^{2+} and La^{3+} ion pair.

“Ефективност на ZnO фотокатализатори дотирани с Ag и La”

Резюме. Фотокаталитичната ефективност на Ag и La дотирани ZnO материали, получени чрез импрегниране и последваща термична обработка, беше изследвана и сравнена в реакцията на окислително разграждане на Реактивно Черно 5 багрило (PЧ5) като моделен замърсител във водни разтвори под действието на УВ светлина. Структурата, фазовия състав, морфологията и специфичната повърхност на недотираните и дотираните ZnO фотокатализатори бяха изследвани чрез рентгенова дифракция, сканираща електронна микроскопия и BET метод. Резултатите установиха, че най-висока степен на разграждане на PЧ5 багрило (69%) след 120 минути осветяване беше постигната използвайки La дотиран ZnO фотокатализатор в сравнение с другите проби - Ag дотиран ZnO (35%) и недотиран ZnO (20%). Скоростните константи на разграждане на PЧ5 багрилото намаляват в следния ред: La- ZnO ($9.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) > Ag- ZnO ($3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) > ZnO ($1.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) дължащо се на обменно взаимодействие на La^{2+} и La^{3+} двойка йони.

40. V. Blaskov, I. Stambolova, K. Milenova, **К. Zaharieva**, L. Dimitrov, D. Stoyanova, A. Eliyas, "The photodegradation of Methylene Blue and Methyl Orange dyes and their mixture by ZnO obtained by hydrothermally activated precipitates", *Bulgarian Chemical Communications*, 49 (B) (2017) 183-187, ISSN: 0324-1130, (IF₂₀₁₇ = 0.242).

Abstract. Zinc oxide sample was obtained by precipitation followed by hydrothermal treatment. The sample was characterized by PXRD, BET method and TG-DTA methods. Thermal treatment at 170°C results in formation of well crystallized wurtzite

phase. The BET analysis revealed prevailing quantity of mesopores (15 - 50 nm). The hysteresis loop of the adsorption–desorption isotherms implies the presence of cylindrical pores. The photocatalytic degradation of two types of dyes, namely heteropolyaromatic (Methylene Blue, MB) and azoic (Methyl Orange, MO) dye and the simultaneous photodegradation of the mixture of MO and MB dyes in aqueous solution under UV irradiation have been studied. The rate of degradation of MB and the mixture MO+MB is higher than those of MO dye.

“Фотокаталитично разграждане на Метиленово Синьо и Метил Оранжево багрила и тяхната смес чрез ZnO, получен от хидротермално активирана утайка”

Резюме. Образец от цинков оксид беше получен чрез утаяване и последваща хидротермална обработка. Той бе охарактеризиран посредством прахова рентгенова дифракция, BET метод и ТГ – ДТА анализи. Беше регистрирано формирането на добре кристализирала вюрцитна фаза след термичната обработка при 170 °C. С помощта на BET метода беше установено наличието на преобладаващи мезопори (15-50 nm). От вида на хистерезисните примки, наблюдавани в адсорбционно – десорбционните изотерми на образеца, съдим за присъствие на цилиндрични пори. Изследвано беше фотокаталитичното разлагане на два вида багрила – хетерополиароматно (Метиленово Синьо) и азо багрило (Метил Оранжево), както и фотокаталитичното обезцветяване на багрилата при съвместното им присъствие във воден разтвор, под действие на ултравиолетова светлина. Установено беше, че скоростта на разграждане на Метиленовото синьо, както и на сместа от Метиленово синьо и Метил оранжево е по-висока, отколкото скоростта на разлагане на метил оранжевото багрило.

41. **K. Zaharieva, K. Milenova, M. Shopska, M. Tsvetkov, A. Eliyas, G. Kadinov,** “Photocatalytic ability of abiotic and biotic materials for discoloration of Malachite Green and Reactive Black 5 dyes”, *Bulgarian Chemical Communications*, 49 (3) (2017) 652-657, ISSN: 0324-1130, (IF₂₀₁₇ = 0.242).

Abstract. The photocatalytic properties of nanodimensional abiotic (AR) and biotic iron-containing materials produced, respectively, in sterile and infected by *Leptothrix* genus of bacteria medium of Lieske and goethite (AS), synthesized by precipitation and sonication were tested in the reaction of discoloration of Malachite Green (MG) and Reactive Black 5 (RB5) dyes as model pollutants in aqueous solutions under UV-light illumination. IR spectroscopy and powder X-ray diffraction analysis confirmed the presence of α -FeOOH and γ -FeOOH phases in the biotic material. Only goethite was registered in the abiotic materials (AS and AR). The synthesized goethite demonstrated the highest photocatalytic activity for discoloration of Malachite Green (MG) and Reactive Black 5 (RB5). The biotic material was more efficient as photocatalyst for discoloration of MG than RB5.

“Фотокаталитична способност на абиотични и биотични материали за обезцветяване на Малахитово Зелено и Реактивно Черно 5 багрила”

Резюме. Изследвани са фотокаталитичните свойства на наноразмерни абиотичен (АР) и биогенен желязосъдържащи материали, получени в стерилна и заразена с *Leptothrix* бактерия среда на Лиске, и гьотит (АС) синтезиран чрез утаяване и обработка с ултразвук, в реакцията на обезцветяване на багрила Малахитово Зелено (МЗ) и Реактивно Черно 5 (РЧ5) като моделни замърсители във водни разтвори чрез облъчване с УВ светлина. Инфрачервената спектроскопия и

рентгенофазовия анализ потвърди присъствието на α -FeOOH и γ -FeOOH в биогенния материал. Единствено гъотит е регистриран в абиотичните материали (АС и АР). Синтезираният гъотит показва най-висока фотокаталитична активност за обезцветяването на Малахитово Зелено и Реактивно Черно 5. Биогенният материал е по ефективен като фотокатализатор за обезцветяването на МЗ в сравнение с РЧ5.

42. **K. Zaharieva**, K. Milenova, S. Vassilev, S. Dimova, I. Stambolova, V. Blaskov, "Preparation and comparative photocatalytic study of $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ and $\text{NiO}_{0.8}\text{ZnO}_{0.2}/\text{ZnO}$ materials for the removal of Malachite Green dye from aqueous solution", *Bulgarian Chemical Communications*, 49 (D) (2017) 30-34, ISSN: 0324-1130, (IF₂₀₁₇ = 0.242).

Abstract. The $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ and $\text{NiO}_{0.8}\text{ZnO}_{0.2}/\text{ZnO}$ materials were synthesized by precipitation technique (using different precursors – nitrates or chlorides and sodium hydroxide or sodium bicarbonate as precipitant) followed by calcination at 450°C. The existence of NiMnO_3 , Mn_2O_3 and $\text{NiO}_{0.8}\text{ZnO}_{0.2}$, ZnO phases were established in the investigated samples by the powder X-ray diffraction analysis and FT-IR spectroscopy. The photocatalytic activity of prepared $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ and $\text{NiO}_{0.8}\text{ZnO}_{0.2}/\text{ZnO}$ samples was tested and compared in the degradation of Malachite Green dye (MG) as model contaminant in aqueous solution under UV-irradiation. The photocatalytic tests determined that the degree of degradation of Malachite Green dye after 120 minutes over the $\text{NiO}_{0.8}\text{ZnO}_{0.2}/\text{ZnO}$ and $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ samples (99% and 91%) synthesized using nitrates as starting materials is higher compared with that over materials prepared by chlorides (89% and 83%). The results show that synthesized $\text{NiO}_{0.8}\text{ZnO}_{0.2}/\text{ZnO}$ and $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ materials in this study are promising photocatalysts for removal of MG dye as model pollutant from aqueous solution under UV illumination.

“Получаване и сравнително фотокаталитично изследване на $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ и $\text{NiO}_{0.8}\text{ZnO}_{0.2}/\text{ZnO}$ материали за премахване на Малахитово Зелено багрило от воден разтвор”

Резюме. $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ и $\text{NiO}_{0.8}\text{ZnO}_{0.2}/\text{ZnO}$ материали бяха синтезирани чрез утаяване (използвайки различни прекурсори – нитрати или хлориди и натриев хидроксид или натриев хидрогенкарбонат като утайтел) последвано от наляване при 450°C. Съществуването на NiMnO_3 , Mn_2O_3 и $\text{NiO}_{0.8}\text{ZnO}_{0.2}$, ZnO фази беше установено в изследваните проби посредством рентгенофазов анализ и инфрачервена спектроскопия с фурие трансформация. Фотокаталитичната активност на получените $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ и $\text{NiO}_{0.8}\text{ZnO}_{0.2}/\text{ZnO}$ проби беше тествана и сравнена в разграждането на Малахитово Зелено багрило (МЗ) като моделен замърсител във воден разтвор под действието на УВ облъчване. Фотокаталитичните тестове установиха, че степента на разграждане на Малахитово Зелено багрило след 120 минути с $\text{NiO}_{0.8}\text{ZnO}_{0.2}/\text{ZnO}$ и $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ проби (99% и 91%) синтезирани използвайки нитрати като изходни материали е по-висока сравнена с тази при материалите получени от хлориди (89% и 83%). Резултатите показват, че синтезираните $\text{NiO}_{0.8}\text{ZnO}_{0.2}/\text{ZnO}$ и $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ материали в това изследване са обещаващи фотокатализатори за премахване на Малахитово Зелено багрило като моделен замърсител във воден разтвор под действието на УВ светлина.

43. K. Milenova, **K. Zaharieva**, S. Vassilev, S. Dimova, I. Stambolova, V. Blaskov, "Synthesis and investigation of composite photocatalysts on the base of nickel and

zinc oxides”, *Bulgarian Chemical Communications*, 50 (H) (2018) 130-134, ISSN: 0324-1130, (IF₂₀₁₈ = 0.242).

Abstract. Photocatalytic activities of NiO_{0.8}ZnO_{0.2}-ZnO samples obtained by precipitation from various starting materials (chlorides and nitrates) followed by thermal treatment at two different temperatures (450 °C or 650 °C) were compared. Powder X-ray diffraction and FTIR spectroscopy were used to characterize the investigated catalysts. Oxidative photodegradation of Malachite Green dye on NiO_{0.8}ZnO_{0.2}-ZnO catalysts over a period of 2 hours using UV light was studied. Photodegradation degree of the Malachite Green dye using NiO_{0.8}ZnO_{0.2}-ZnO obtained from chlorides and treated at 450 °C or 650 °C, are 89 and 86%, respectively. Samples from nitrate precursors calcined at 450 °C or 650 °C exhibited a higher photocatalytic degradation activity 99 and 94%, respectively.

“Синтез и изследване на композитни фотокатализатори на основата на смес от никелов оксид и цинков оксид”

Резюме. Сравнена е фотокаталитичната активност на NiO_{0.8}ZnO_{0.2}-ZnO образци, получени при утаяване от различни изходни материали (хлориди и нитрати), последвано от термична обработка при две различни температури (450 °C или 650 °C). Рентгенов анализ и инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация са използвани за охарактеризиране на изследваните катализатори. Изучено е окислителното фоторазграждане на багрилото Малахитово Зелено върху NiO_{0.8}ZnO_{0.2}-ZnO образци за период от 2 часа, използвайки ултравиолетова светлина. Степените на разграждане на багрилото Малахитово Зелено от NiO_{0.8}ZnO_{0.2}-ZnO образци, получени от хлориди, третирани при 450 °C и 650 °C, са съответно 89 и 86%. Образците, получени от нитратни прекурсори обработени при 450 °C и 650 °C водят до по-висока степен на фотокаталитично разграждане (съответно 99% и 94%).

44. H. Penchev, S. Dimova, **K. Zaharieva**, F. Ublekov, Ch. Novakov, V. Sinigersky, “Synthesis of polyphenylacetylene by iron(III) chloride catalyzed carbonyl olefin metathesis polymerization of chalcone”, *Bulgarian Chemical Communications*, 50 (H) (2018) 169-173, ISSN: 0324-1130, (IF₂₀₁₈ = 0.242).

Abstract. Carbon-carbon bond formation is a fundamental reaction in organic synthesis, one of its most important applications being synthesis of polymers and copolymers. Studies of the olefin metathesis reaction have resulted in extensive knowledge regarding synthesis of molecules applied in agricultural, petroleum, and pharmaceutical industries. The most commonly used catalysts for this purpose are ruthenium, molybdenum, and tungsten-based complexes.

Recently, Ludwig et al. have successfully conducted iron(III)-catalysed carbonyl-olefin metathesis reaction for synthesis of low molecular weight compounds.

In this study, we demonstrate for the first time that the carbonyl-olefin metathesis reaction, catalysed by anhydrous iron(III) chloride, can also be effectively applied in polymerization mode by using a single bifunctional monomer as chalcone. Polymerization was performed in a simple and efficient way under mild reaction conditions in solvents of various polarity, such as 1,2-dichloroethane and toluene. The average molecular mass of the synthesized oligomers reached 5000 g.mol⁻¹, which was higher than reference values so far reported. In situ doping of the as synthesized polyphenylacetylenes with FeCl₃ represents another advantage of selected synthetic approach.

Obtained products were characterized by gel permeation chromatography, ^1H NMR, and FTIR spectroscopy. The structure of the obtained oligomers was studied by X-ray diffraction analysis.

“Синтез на полифенилацетилени получени чрез карбонил олефинова метатезна полимеризация на халкон катализирана от железен(III) хлорид”

Резюме. Образуването на въглерод-въглеродна връзка е фундаментална реакция в органичния синтез като едно от най-важните приложения е получаването на полимери и съполимери. Изследването на реакцията на олефиновата метатеза води до задълбочени познания по отношение на синтеза на молекулите, прилагани в селското стопанство, нефтената и фармацевтичната промишленост. Най-често използваните катализатори за тази цел са комплекси на базата на рутений, молибден и волфрам.

Лудвиг и сътр. успешно осъществяват карбонил олефин метатезна реакция, катализирана от желязо(III), за синтез на нискомолекулни съединения.

В това изследване ние показваме за първи път, че карбонил олефинова метатезна реакция, катализирана от безводен железен(III) хлорид, може успешно да се прилага и в полимеризационен режим чрез използване на бифункционален мономер - халкон. Полимеризацията се извършва по прост и ефективен начин при умерени реакционни условия в разтворители с различна полярност като 1,2-дихлороетан и толуен. Средната молекулна маса на синтезираните олигомери достига $5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, което е по-високо от посоченото в литературата досега. In-situ дотирането на получените полифенилацетилени с FeCl_3 е друго предимство на избора от нас синтетичен подход.

45. **K. Zaharieva, K. Milenova, S. Vassilev, S. Dimova, I. Stambolova, V. Blaskov,** “Photocatalytic behaviour of $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ materials for degradation of Malachite Green and Methylene Blue dyes under UV irradiation”, *Bulgarian Chemical Communications*, 50 (H) (2018) 135-139, ISSN: 0324-1130, (IF₂₀₁₈ = 0.242).

Abstract. The present work describes a study of the photocatalytic behaviour of $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ materials for degradation of Malachite Green (MG) and Methylene Blue (MB) dyes as model contaminants under UV light irradiation. Samples were prepared by precipitation using nickel and manganese acetates as starting materials and sodium hydroxide precipitant, and then thermally treated at a different temperature – 450 and 650 °C. Powder X-ray diffraction analysis and Fourier-transform infrared spectroscopy were applied to study phase composition and structure of synthesized $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ samples. Photocatalytic measurements were carried out using MG or MB aqueous solution with starting concentration of 5 ppm. According to experiments using $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ photocatalysts calcined at 450 and 650 °C the degree of degradation of Malachite Green and Methylene Blue dyes after 120 minutes was increased as follows: $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$, 450 °C, MB (10%) < $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$, 650 °C, MB (13%) < $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$, 650 °C, MG (67%) < $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$, 450 °C, MG (78%). It was established that the $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ samples showed a much higher photocatalytic ability for degradation of Malachite Green relative to Methylene Blue dye under UV illumination.

“Фотокаталитично поведение на $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ материали за разграждане на багрилата Малахитово зелено и Метиленово синьо под УВ облъчване”

Резюме. В настоящата работа е изследвано фотокаталитичното поведение на $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ материали под действието на УВ облъчване за разграждане на багрилата малахитово зелено (МЗ) и метиленово синьо (МС) като моделни

замърсители. Получени са образци чрез утаяване използвайки никелов и манганов ацетат и утаител натриева основа и след това термична обработка при различна температура - 450 и 650 °C. Рентгенов фазов анализ и инфрачервена спектроскопия с Фурие преобразуване бяха използвани за да се изследва фазовия състав и структурата на синтезираните $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ образци. Фотокаталитичните изследвания бяха проведени използвайки воден разтвор на багрилата МЗ и МС с начална концентрация 5 ppm. От фотокаталитичните тестове се установи, че степента на разграждане на багрилата малахитово зелено и метиленово синьо след 120 минути използвайки $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ фотокатализатори, накалени при 450 и 650 °C, нараства както следва: $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$, 450 °C, МВ (10%) < $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$, 650 °C, МВ (13%) < $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$, 650 °C, МГ (67%) < $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$, 450 °C, МГ (78%). Установено е, че $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ образци показват много по-висока фотокаталитична способност за разграждане на малахитово зелено отколкото на метиленово синьо под действието на УВ облъчване.

46. **K. Zaharieva, M. Shopska, K. Milenova, R. Angelova, M. Plev, G. Kadinov,** “Investigations of abiotic and biotic materials based on iron oxyhydroxides for photocatalytic decolourization of dyes in aqueous solutions “, *Bulgarian Chemical Communications*, 50 (H) (2018) 140-143, ISSN: 0324-1130, (IF₂₀₁₈ = 0.242).

Abstract. Photocatalytic ability of abiotic and biotic materials was investigated in the reaction of decolourization of Methylene Blue and Malachite Green dyes under UV illumination. Tests were carried out with aqueous solution of studied dyes at a concentration of 5 ppm. Biotic material containing lepidocrocite was synthesized by cultivation of *Leptothrix* genus of bacteria in a *Sphaerotilus-Leptothrix* group bacteria isolation medium (ICCL). A reference abiotic sample was prepared in a sterile ICCL not infected by bacteria. Photocatalytic efficiency of examined materials was compared with lepidocrocite synthesized by precipitation. Abiotic, biotic, and synthesized materials were studied by infrared spectroscopy. The biotic material demonstrated a higher photocatalytic activity in Methylene Blue dye decolourization than abiotic sample. In contrast, a higher decolourization degree for Malachite Green dye (83%) was determined using abiotic material in comparison with a biotic sample (70%). Synthesized lepidocrocite demonstrated a higher degree of decolourization of Malachite Green dye (89%) in comparison with that of Methylene Blue dye for the same period of 120 minutes.

“Изследвания на абиотични и биотични материали на основата на железни оксихидроксида за фотокаталитично обезцветяване на багрила във водни разтвори”

Резюме. Фотокаталитичната способност на абиотичен и биогенен материал е изследвана в реакцията на обезцветяване на багрилата метиленово синьо и малахитово зелено под действието на УВ облъчване. Опитите са проведени във водни разтвори на изследваните багрила с концентрация 5 ppm. Биогенният материал съдържащ лепидокрокит е получен при култивиране на бактерии *Leptothrix* в изолационна среда за бактерии от групата *Sphaerotilus-Leptothrix* (ИССЛ). Абиотичен сравнителен материал (AR) е получен в стерилна ИССЛ (незаразена с бактерии). Фотокаталитичната способност на тестваните материали беше сравнена с тази на синтезиран чрез утаяване лепидокрокит (AS). Абиотичният, биогенният и синтезираният материал бяха изследвани посредством инфрачервена спектроскопия. Биогенният материал демонстрира по-висока фотокаталитична активност в обезцветяването на метиленово синьо

от абиотичния сравнителен материал. Обратното бе наблюдавано при обезцветяване на малахитово зелено, като регистрираният ефект е много по-голям (83% с абиотичния сравнителен материал, 70% с биогенния материал). Синтезираният лепидокрокит показва по-висока степен на обезцветяване на разтвора с малахитово зелено (89%) в сравнение с тази на разтвора с метиленово синьо за еднакъв период от 120 минути.

47. **K. Zaharieva**, K. Milenova, S. Dimova, S. Vassilev, I. Stambolova, V. Blaskov, "Effect of synthesis conditions on the photocatalytic efficiency of $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$, $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ and $\text{Ni}_6\text{MnO}_8/\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ for the degradation of Malachite Green dye under UV-light", *Bulgarian Chemical Communications*, 50 (J) (2018) 222-227, ISSN: 0324-1130, (IF₂₀₁₈ = 0.242).

Abstract. The influence of the type of precursors salts (nitrates or chlorides) and calcination temperatures (450 °C and 650 °C) on the photocatalytic activity of $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$, $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ and $\text{Ni}_6\text{MnO}_8/\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ prepared by precipitation was investigated in this study. The synthesized samples were characterized using the Powder X-ray diffraction analysis and Fourier-transform infrared spectroscopy. The photocatalytic efficiency of obtained materials was tested in the reaction of oxidative degradation of Malachite Green dye as model contaminant from aqueous solution under UV illumination. The results established that the degree of degradation of Malachite Green dye after 120 minutes increases in the following order: $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$, 450°C, chlorides (83%) < $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$, 650 °C, chlorides (86%) < $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$, 450 °C, nitrates (91%) < $\text{Ni}_6\text{MnO}_8/\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$, 650 °C, nitrates (97%). The photocatalyst prepared at the higher calcination temperature (650 °C) using nitrate precursors demonstrates the highest photocatalytic efficiency.

“Влияние на условията за синтез върху фотокаталитичната способност на $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$, $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni}_6\text{MnO}_8/\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ за разграждането на Малахитово Зелено багрило под УВ-светлина”

Резюме. Изследвано е влиянието на типа прекурсори (нитрати или хлориди) и температури на наляване (450 °C и 650 °C) върху фотокаталитичната активност на $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$, $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni}_6\text{MnO}_8/\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$, получени чрез утаяване. Синтезираните проби бяха охарактеризирани чрез рентгенодифракционен анализ и инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация. Фотокаталитичната способност на получените материали беше тествана в реакцията на окислително разграждане на Малахитово Зелено багрило като моделен замърсител от воден разтвор под УВ облъчване. Резултатите установиха, че степента на разграждане на Малахитово Зелено багрило след 120 минути нараства в следния ред: $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$, 450°C, хлориди (83%) < $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$, 650 °C, хлориди (86%) < $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$, 450 °C, нитрати (91%) < $\text{Ni}_6\text{MnO}_8/\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$, 650 °C, нитрати (97%). Фотокатализаторът, получен при по-висока температура на наляване (650 °C), използвайки прекурсори нитрати, демонстрира най-висока фотокаталитична способност.

48. S. Dimova, **K. Zaharieva**, F. Ublekov, H. Penchev, "Performance of metathesis reactions using different nano-sized ferrite-type catalysts", *Bulgarian Chemical Communications*, 50 (J) (2018) 200-207, ISSN: 0324-1130, (IF₂₀₁₈ = 0.242).

Abstract. This paper represents a comparative study of our research on metathesis reaction, performed in the presence of different nano-sized ferrite-type catalysts. The

obtained products – substituted polyphenylacetylenes, have been characterized by FTIR and $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy, Size exclusion chromatography (SEC) and Scanning electron microscopy. The monomers used were – 1-phenylacetylene or 1-phenyl-1-propyne, co-monomer – isobutyraldehyde and various nanostructured ferrite-type catalysts – $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x=0.25, 0.5, 1$). The results obtained show that varying of alkyne – carbonyl metathesis reaction conditions – starting monomers, reaction time, temperature and ferrite-type catalysts used, lead to the formation of polyphenylacetylenes with a carbonyl- or olefin end groups. The alkyne – carbonyl metathesis is promising method for preparation of organic compounds and polymers with specific properties.

“Представяне на метатезни реакции, използвайки различни наноразмерни феритен тип катализатори”

Резюме. Тази статия представя сравнително изследване върху метатезна реакция в присъствието на различни наноразмерни феритен тип катализатори. Получените продукти – заместени полифенилацетилени, са охарактеризирани чрез FTIR спектроскопия, $^1\text{H-NMR}$ спектроскопия, хроматография с изключване по размера и сканираща електронна микроскопия. Като мономери са използвани – 1-фенилацетилен или 1-фенил-1-пропин, съмономер – изобутиралдехид и различни наноструктурирани феритен тип катализатори – $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x=0.25, 0.5, 1$). Получените резултати показват, че промяната на реакционните условия на алкин-карбонилната метатеза – начални мономери, реакционно време, температура и феритен тип катализатори, води до образуване на полифенилацетилени с крайни карбонилни или олефинови групи. Алкин-карбонилната метатезна реакция е обещаващ метод за получаване на органични съединения и полимери със специфични свойства.

49. **K. Zaharieva, M. Shopska, I. Yordanova, S. Damyanova**, “The effect of synthesis conditions on the physicochemical properties of magnesium aluminate materials”, *Ceramics International*, 44 (1) (2018) 326-332, ISSN: 0272-8842, (IF₂₀₁₈ = 3.450), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.176>

Abstract. Magnesium aluminate-based materials were prepared by applying different methods: (i) mechanochemical milling of the initial mixture of magnesium and aluminium nitrate powders (in appropriate stoichiometric amounts) followed by heat treatment at temperatures of 650 °C and 850 °C and (ii) melting of the mixture of nitrate precursors at 240 °C followed by thermal treatment at 650 °C, 750 °C and 850 °C. The effect of synthesis method on the structure and morphology of the obtained solids was studied by using various techniques such as: nitrogen adsorption-desorption isotherms, powder XRD, IR spectroscopy and SEM. It was shown that the mechanochemical milling performed before calcination procedure leads to obtaining of nanocrystalline magnesium aluminate spinel phase at lower temperature of 650 °C in comparison with the method using thermal treatment only (at 750 °C). The obtained nanomaterials exhibit mesoporous structure.

“Влиянието на условията на синтез върху физикохимичните свойства на магнезиев алуминат материали”

Резюме. Материали на базата на магнезиев алуминат се получават чрез прилагане на различни методи: (i) механохимично смилане на първоначалната смес от прахове на магнезиев и алуминиев нитрат (в подходящи стехиометрични количества), последвано от термична обработка при температури 650 °C и 850 °C и (ii) стапяне на сместа от нитратни прекурсори при 240 °C, последвано от

термична обработка при 650 °C, 750 °C и 850 °C. Ефектът от метода на синтез върху структурата и морфологията на получените прахове е изследван с помощта на различни техники като: азотни адсорбционно-десорбционни изотерми, прахова рентгенова дифракция, инфрачервена спектроскопия и СЕМ. Показано е, че механохимичното смилане, извършено преди процедурата на калциниране, води до получаване на нанокристална магнезиев алуминат шпинелна фаза при по-ниска температура 650 °C в сравнение с метода, използващ само термична обработка (при 750 °C). Получените наноматериали имат мезопореста структура.

50. H. Penchev, **K. Zaharieva**, K. Milenova, F. Ublekov, S. Dimova, D. Budurova, M. Staneva, I. Stambolova, V. Sinigersky, V. Blaskov, “Novel meta- and AB-Polybenzimidazole/Zinc oxide polymer hybrid nanomaterials for photocatalytic degradation of organic dyes”, *Materials Letters*, 230 (2018) 187-190, ISSN: 0167-577X, (IF₂₀₁₈ = 3.019), <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.07.114>

Abstract. New nanocomposites of m-PBI/ZnO and AB-PBI/ZnO – powders and films, containing 2.5 wt% and 5 wt% ZnO, were prepared using two different approaches: mixing commercial ZnO nanoparticles with dimethylacetamide solution of m-PBI and in situ synthesis of ZnO in alkali-ethanol AB-PBI solution. The photocatalytic activity of the materials prepared was tested for photodegradation under UV-light of model organic dyes pollutants, in aqueous media. The powder catalysts exhibit higher photocatalytic efficiency towards degradation of all three tested dyes, compared to the films. The materials containing 2.5 wt% ZnO are usually more efficient than these with 5 wt% ZnO. The highest degree of degradation (97%) was achieved for Malachite Green dye, using m-PBI/2.5 wt% ZnO powder.

“Нови мета- и АВ-полибензимидазол/цинков оксид полимерни хибридни наноматериали за фотокаталитично разграждане на органични багрила”

Резюме. Нови нанокompозити от m-PBI/ZnO и AB-PBI/ZnO - прахове и филми, съдържащи 2,5 тегл.% и 5 тегл.% ZnO, бяха получени при използване на два различни подхода: смесване на търговски ZnO наночастици с разтвор на диметилацетамид на m-PBI и in situ синтез на ZnO в алкално-етанолов AB-PBI разтвор. Фотокаталитичната активност на получените материали беше тествана за фоторазграждане под действието на ултравиолетова светлина на моделни органични багрила като замърсители във водна среда. Катализаторите под формата на прахове проявяват по-висока фотокаталитична способност по отношение на разграждането на трите тествани багрила в сравнение с филмите. Материалите съдържащи 2,5 тегл.% ZnO обикновено са по-ефективни от тези с 5 тегл.% ZnO. Най-високата степен на разграждане (97%) беше постигната за Малахитово Зелено багрило използвайки m-PBI/2,5 wt% ZnO прах.

51. D. Stoyanova, I. Stambolova, V. Blaskov, **K. Zaharieva**, I. Avramova, O. Dimitrov, S. Vassilev, A. Eliyas, N. Nedyalkov, “Mechanical milling of hydrothermally obtained CaTiO₃ powders - morphology and photocatalytic activity”, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 18 (2019) 100301, ISSN: 2352-507X, (SJR₂₀₁₉ = 0.808), <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100301>

Abstract. Nanosized calcium titanate (CaTiO₃) powders were prepared for the first time by combination of two synthesis methods: hydrothermal treatment and mechanical milling (MM). The samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy and High-Resolution Transmission Electron Microscopy (TEM/HRTEM), Diffuse-reflectance

spectroscopy (DRS), infrared spectroscopy (IR), Differential Thermal analysis (DTA-TG) and Brunauer–Emmett–Teller (BET) method. The crystallite sizes and degree of crystallinity were decreasing with the increasing of MM time. SEM and TEM analyses have revealed that the mechanical milling results in changes in the size and shape of the particles — from regular prismatic shape to polygonal form with more oval borders. The increased milling time leads to increased number of agglomerates, which consist of smaller particles. The shifts to higher wavenumbers in the IRS bands were observed, which corresponded to Ti-O and Ti-O-Ti bridging stretching vibration modes. These effects could be assigned to structural distortion of the lattice. It was established that the mechanical milling influences the band gap energy of the samples: it is decreasing upon increasing the MM time. This study proved that the milled CaTiO₃ exhibited increased photocatalytic activity in the Malachite Green (MG) discoloration under UV light with the increasing of milling time. The highest degree of discoloration of MG was observed with the sample, activated for 45 min (97% after 1 h of irradiation). The increased photocatalytic activity of MM samples could be due to increased number of defects (oxidation active sites) and lattice disorder, lower degree of crystallization, decreased particle size.

“Механично смилане на хидротермално получени CaTiO₃ прахове - морфология и фотокаталитична активност”

Резюме. Наноразмерни прахове от калциев титанат (CaTiO₃) бяха получени за първи път чрез комбинация от два метода на синтез: хидротермална обработка и механично смилане (МС). Пробите са анализирани чрез рентгенова дифракция (XRD), сканираща електронна микроскопия (SEM), трансмисионна електронна микроскопия и трансмисионна електронна микроскопия с висока разделителна способност (ТЕМ/HRТЕМ), дифузно-отражателна спектроскопия (DRS), инфрачервена спектроскопия (IR), диференциален термичен анализ (DTA-TG) и метод на Brunauer – Emmett-Teller (BET). Размерите на кристалитите и степента на кристалност намаляват с увеличаването на времето за МС. SEM и TEM анализите установяват, че механичното смилане води до промени в размера и формата на частиците - от правилна призматична форма до многоъгълна форма с по-овални граници. Увеличеното време за смилане води до по-голям брой агломерати, които се състоят от по-малки частици. Наблюдават се измествания към по-високи вълнови числа на IRS ивиците, което съответства на Ti-O и Ti-O-Ti вибрационни трептения. Тези ефекти могат да бъдат причислени към структурно изкривяване на решетката. Установено е, че механичното смилане влияе върху енергията на забранената зона на пробите: тя намалява с увеличаване на времето за смилане. Това изследване доказва, че смилания CaTiO₃ проявява повишена фотокаталитична активност при обезцветяване на Малахитово зелено (МЗ) под действието на УВ светлина с увеличаване на времето за смилане. Най-висока степен на обезцветяване на МЗ се наблюдава при пробата активирана за 45 минути (97% след 1 h облъчване). Повишената фотокаталитична активност на МС пробите би могла да се дължи на по-голям брой дефекти (окислителни активни места), безпорядък в решетката, по-ниска степен на кристализация и по-малък размер на частиците.

52. S. Dimova, **K. Zaharieva**, F. Ublekov, M. Kyulavska, Irina Stambolova, V. Blaskov, D. Nihtianova, P. Markov, H. Penchev, “Novel dye degradation photocatalyst nanocomposite powders based on polydiphenylacetylene-zinc oxide in polystyrene matrix”, *Materials Letters*, 269 (2020) 127683, ISSN: 0167-577X, (IF=3.204), <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127683>

Abstract. Novel photocatalytically active polydiphenylacetylene-ZnO nanocomposites in pristine and polystyrene matrix form were obtained by mixing a polydiphenylacetylene solution in different solvents (acetonitrile or toluene) with hydrothermally synthesized nanosized ZnO. The degradation of malachite green dye as a model pollutant in water solution under UV illumination was investigated using synthesized nanocomposite powders. The polydiphenylacetylene-ZnO-polystyrene nanocomposite in a powder form demonstrates higher photocatalytic ability about the degradation of MG (88%) than that of pristine polydiphenylacetylene-ZnO (64%) which could be explained by possible p-p interaction synergistic effect between the polymer partners.

“Нови фотокатализатори на базата на нанокмпозитни прахове полидифенилацетилен-цинков оксид в полистиренова матрица за разграждане на багрила”

Резюме. Нови фотокаталитично активни полидифенилацетилен-ZnO нанокмпозити без и в полистиренова матрична форма са получени чрез смесване на разтвор на полидифенилацетилен в различни разтворители (ацетонитрил или толуен) с хидротермално синтезиран наноразмерен ZnO. Разграждането на малахитово зелено багрило като моделен замърсител във воден разтвор под действие на УВ облъчване беше изследвано използвайки синтезираните нанокмпозитни прахове. Полидифенилацетилен-ZnO-полистирен нанокмпозит в прахообразна форма демонстрира по-висока фотокаталитична способност относно разграждането на МЗ (88%) от тази на полидифенилацетилен-ZnO (64%), което би могло да се обясни с възможен синергичен ефект на р-р взаимодействие между полимерните партньори.

53. **K. Zaharieva, S. Dimova, M. Kyulavska, F. Ublekov, I. Stambolova, L. Dimitrov, V. Blaskov,** “Photocatalytic Behaviour of Zinc Oxide/Polystyrene Nanocomposite for Removal of Malachite Green Dye under UV-Light”, *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences*, 73 (2) (2020) 203-210, ISSN: 1310–1331 (Print), ISSN: 2367–5535 (Online), (IF = 0.343), DOI:10.7546/CRABS.2020.02.08

Abstract. In the present study, ZnO/polystyrene (ZnO/PS) nanocomposite powders were obtained via mixing commercial polystyrene solution in toluene and hydrothermally prepared ZnO powder. The ZnO was synthesized by precipitation using zinc nitrate hexahydrate, urea and ammonium hydroxide, followed by hydrothermal treatment. The synthesized samples were characterized by powder X-ray diffraction analysis (PXRD), infrared (FTIR) and UV-VIS spectroscopy and atomic force microscopy (AFM). The presence of well crystallized ZnO and amorphous PS phase were determined by PXRD analysis and FTIR spectroscopy. AFM showed even distribution with a monodisperse nature of the received ZnO nanoparticles. The photocatalytic ability of the prepared ZnO/PS nanocomposite was investigated in the reaction of photocatalytic degradation of the Malachite Green (MG) dye as model contaminant under UV irradiation. Using ZnO/PS nanocomposite photocatalyst higher degree of degradation of MG dye (79%, 120 min UV illumination) was achieved compared to 75% when pure ZnO was used. After 180 min of UV irradiation, the MG dye was degraded 90% in the presence of ZnO/PS nanocomposite.

“Фотокаталитично поведение на цинков оксид/полистирен нанокмпозит за отстраняване на Малахитово Зелено багрило под действие на УВ светлина”

Резюме. В настоящото изследване, нанокмпозитни прахове ZnO/полистирен (ZnO/PS) бяха получени чрез смесване на разтвор от търговски полистирен в

толуен и хидротермално получен ZnO прах. ZnO беше синтезиран чрез утаяване използвайки цинков нитрат хексахидрат, урея и амониев хидроксид, последвано от хидротермална обработка. Синтезираните проби бяха охарактеризирани с прахов рентгенов дифракционен анализ (PXRD), инфрачервена (FTIR) и UV-VIS спектроскопия и атомно-силова микроскопия (AFM). Наличието на добре кристализирана ZnO и аморфна PS фаза беше определено чрез PXRD анализ и FTIR спектроскопия. AFM показа равномерно разпределение с монодисперсен характер на получените ZnO наночастици. Фотокаталитичната способност на приготвения нанокomпозит ZnO/PS беше изследвана в реакцията на фотокаталитично разграждане на багрилото Малахитово зелено (МЗ) като моделен замърсител при УВ облъчване. При използване на ZnO/PS нанокomпозитен фотокатализатор беше постигната по-висока степен на разграждане на МЗ багрилото (79%, 120 минути УВ облъчване) в сравнение с 75%, когато беше използван чист ZnO. След 180 минути УВ облъчване, МЗ багрилото се разгражда 90% в присъствието на ZnO/PS нанокomпозит.

54. **K. Zaharieva**, I. Stambolova, M. Shipochka, S. Vassilev, V. Blaskov, L. Dimitrov, R. Mladenova, D. Nihtianova, P. Markov, “Photocatalytic performance of phosphorus doped titanium dioxide nanomaterials for degradation of Reactive Black 5 azo dye”, *Comptes rendus de l’Académie bulgare des Sciences*, 73 (10) (2020) 1382–1389, ISSN: 1310–1331 (Print), ISSN: 2367–5535 (Online), (IF=0.343), DOI:10.7546/CRABS.2020.10.07

Abstract. The photocatalytic properties of phosphorus doped TiO₂ nanopowders with different contents of phosphorus dopant (1.25–10 mol%) was tested for photocatalytic degradation of Reactive Black 5 (RB5) azo dye from aqueous solution under UV illumination. The phosphorus doped TiO₂ samples were synthesized by hydrothermal method followed by calcination at 450°C. Titanium tetrabutoxide, ethanol and phosphoric acid were used as starting chemicals. The phase and surface composition, chemical state and morphology of the prepared phosphorus doped TiO₂ samples were investigated using various methods as powder X-ray diffraction analysis (PXRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and transmission electron microscopy (TEM). The photocatalytic results established that the photocatalytic ability of synthesized materials increases when P dopant content in the TiO₂ powders decreases. The highest degree of degradation of RB5 dye (82%) after 120 min under UV irradiation was achieved using TiO₂ sample containing 1.25 mol% of P dopant. The combination of optimal values of dopant concentration and particle sizes ensures inhibition of the electron-hole recombination process, thus maximizing the photocatalytic efficiency of the powders.

“Фотокаталитична способност на дотирани с фосфор титанов диоксид наноматериали за разграждане на Реактивно Черно 5 азо багрило”

Резюме. Фотокаталитичните свойства на дотирани с фосфор TiO₂ нанопрахове с различно съдържание на допант фосфор (1.25–10 mol%) бяха тествани за фотокаталитично разграждане на Реактивно Черно 5 (РЧ5) азо багрило във воден разтвор под действие на УВ облъчване. Дотирани с фосфор TiO₂ проби бяха синтезирани чрез хидротермален метод последван от наляване при 450°C. Титанов тетрабутоксид, етанол и фосфорна киселина бяха използвани като изходни химикали. Фазовият и повърхностният състав, химичното състояние и морфологията на подготвените дотирани с фосфор TiO₂ проби бяха изследвани използвайки различни методи като прахов рентгенов дифракционен анализ (PXRD), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) и трансмисионна

електронна микроскопия (ТЕМ). Фотокаталитичните резултати установиха, че фотокаталитичната способност на синтезираните материали нараства когато съдържанието на допанта Р в TiO_2 прахове намалява. Най-висока степен на разграждане на РЧ5 багрило (82%) след 120 мин под действието на УВ облъчване беше постигната използвайки TiO_2 проба съдържаща 1.25 mol% Р допант. 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.