

Превод на резюметата на публикациите

на ас. д-р Геноева Атанасова,
представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „доцент”, по професионално направление 4.2 „Химически науки” и научна специалност „Химия на твърдо тяло”, обявен в ДВ бр. 36 от 03.05.2019 г.

В.4. Хабилитационен труд - научни публикации в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и/или Scopus) – 7 публикации

В.4.1. P Stefanov, **G Atanasova**, E Manolov, Z Raicheva, V Lazarova, Preparation and Characterization of SnO₂ Films for Sensing Applications, *Journal of Physics: Conference Series*, 100 (2008) 082046, doi:10.1088/1742-6596/100/8/082046

Abstract: SnO₂ thin films for gas sensing applications were deposited by RF sputtering in a mixture of oxygen and argon. The morphology, structure and composition of the SnO₂ films were analysed by XRD, SEM and XPS. SnO₂ thin films showed a crystalline structure with a submicron particle size of 200 nm. The electronic structure of the film surface was elucidated by analysis of the photoelectron core level and valence band spectra of Sn.

Резюме: Чрез радиочестотно разпръскване в смес от кислород и аргон са отложени тънки филми от SnO₂ за приложения в газови сензори. Морфологията, структурата и съставът на SnO₂ филми са анализирани с XRD, SEM и XPS. Тънките филми от SnO₂ показват кристална структура с размер на субмикронни частици от 200 nm. Електронната структура на повърхността на филма е изяснена чрез анализ на фотоелектроните спектри на вътрешните нива и на валентната зона на Sn.

В.4.2. A. Og. Dikovska, **G. B. Atanasova**, N. N. Nedyalkov, P. K. Stefanov, P. A. Atanasov, E. I. Karakoleva, A. Ts. Andreev, Optical sensing of ammonia using ZnO nanostructure grown on a side-polished optical-fiber, *Sensors and Actuators B*, 146 (1) (2010) 331–336, doi: 10.1016/j.snb.2010.02.018

Abstract: In this work, thin ZnO films were produced by pulsed laser deposition on a side-polished single-mode fiber in view of optical gas sensor applications. The experimental conditions used for preparation of the samples were chosen so as to obtain smooth, porous and nanostructured films. The influence of the film structure on the sensitivity to ammonia was investigated. For all samples, a shift of the spectral position of the resonance minimum to the longer wavelengths was observed under gas exposure at room temperature. The nanostructured sensor element demonstrated a substantially higher sensitivity due to its structure compared to the only smooth and porous samples

Резюме: В тази работа чрез импулсно лазерно отлагане са получени тънки филми от ZnO върху оптични влакна с оглед на приложението им като оптични газови сензори. Експерименталните условия, използвани за получаване на пробите, бяха избрани така, че да се получат гладки, порести и наноструктурирани филми. Изследвано е влиянието

на структурата на филма върху чувствителността към амоняк. За всички проби се наблюдава изместване на положението на резонансния минимум към по-високите дължини на вълната при излагане им на газ при стайна температура. Наноструктурираният сензорен елемент демонстрира значително по-висока чувствителност поради своята структура в сравнение с гладките и порестите образци.

B.4.3. G Atanasova, A Og Dikovska, M Stankova, P Stefanov and P A Atanasov, XPS study of ZnO nanostructures prepared by laser ablation, *Journal of Physics: Conference Series*, 356 (2012) 012036, doi:10.1088/1742-6596/356/1/012036

Abstract: The subject of the present work is different types of nanostructured ZnO films produced by pulsed laser deposition. The influence was investigated of the surface morphology on the physicochemical and optical properties of the nanostructured films. X-ray photoelectron spectroscopy was used to study the composition and chemical state of the nanostructured ZnO. The changes occurring on the surface of the films after prolonged exposure in air are considered in the light of practical applications of ZnO films. The change in the number of adsorbed species on the surface with the time affects the surface conductivity, the latter in turn modifying the optical properties of the samples.

Резюме: Предмет на настоящата работа са различни видове наноструктурирани филми от ZnO, получени чрез импулсно лазерно отлагане. Изследвано е влиянието на морфологията на повърхността върху физикохимичните и оптичните свойства на наноструктурираните филми. Рентгенова фотоелектронна спектроскопия беше използвана за изследване на състава и химичното състояние на наноструктурирания ZnO. С оглед на практическите приложения на филмите от ZnO са разгледани промените, настъпващи на повърхността на филмите след продължителната им експозиция във въздух. Промяната в броя на адсорбираните частици на повърхността с времето влияе на повърхностната проводимост, като последната на свой ред променя оптичните свойства на пробите.

B.4.4. A. Og. Dikovska, G. B. Atanasova, G. V. Avdeev, N. N. Nedyalkov, Synthesis and characterization of ZnO nanostructures on noble-metal coated substrates, *Applied Surface Science*, 374 (2016) Pages 65–70, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.141>

Abstract: In this work, ZnO nanostructures were fabricated on noble-metal (Au, Ag and Au–Ag alloys) coated silicon substrates by applying pulsed laser deposition. The samples were prepared at a substrate temperature of 550 °C, an oxygen pressure of 5 Pa, and a laser fluence of 2 Jcm⁻² – process parameters usually used for deposition of smooth and dense thin films. The metal layer's role is substantial for the preparation of nanostructures. Heating of the substrate changed the morphology of the metal layer and, subsequently, nanoparticles were formed. The use of different metal particles resulted in different morphologies and properties of the ZnO nanostructures synthesized. The morphology of the ZnO nanostructures was related to the Au–Ag alloy's content of the catalyst layer. It was found that the morphology of

the ZnO nanostructures evolved from nanorods to nanobelts as the ratio of Au/Ag in the alloy catalyst was varied. The use of a small quantity of Ag in the Au–Ag catalyst (Au₃Ag) layer resulted predominantly in the deposition of ZnO nanorods. A higher Ag content in the catalyst alloy (AuAg₂) layer resulted in the growth of a dense structure of ZnO nanobelts.

Резюме: В тази работа чрез импулсно лазерно отлагане са нанесени наноструктури от ZnO върху силициеви подложки, покрити с благородни метали (Au, Ag и сплав Au–Ag). Образците са синтезирани при параметри на PLD процеса, които обикновено се използват за отлагане на гладки и плътни тънки филми: температура на подложката от 550 °C, налягане на кислорода 5 Pa и плътност на енергията на лазерното лъчение от 2 J.cm⁻². Ролята на металния слой е съществена за формирането на наноструктурите. Нагряването на субстрата променя морфологията на металния слой при което се образуват наночастици. Използването на различни метални частици води до формирането на различни морфологии и съответно до различни свойства на синтезираните наноструктури от ZnO. Морфологията на наноструктурите от ZnO е свързана с наличието на сплав Au–Ag в каталитичния слой. Установено е, че морфологията на наноструктурите от ZnO варира от нанопръчки до наноленти, в зависимост от съотношението Au/Ag в каталитичен слой. При малко количество Ag в слоя Au–Ag (Au₃Ag) се отлагат предимно нанопръчки от ZnO. По-високо съдържание на Ag в каталитичния слой (AuAg₂) води до израстване на плътна структура от ZnO под формата на наноленти.

B.4.5. G. Atanasova, A. Og. Dikovska, T. Dilova, B. Georgieva, G.V. Avdeev, P. Stefanov, N.N. Nedyalkov, Metal-oxide nanostructures produced by PLD in open air for gas sensor applications, *Applied Surface Science*, 470 (2019) 861–869, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.178>

Abstract: In this work, we report fabrication of highly porous metal-oxide nanostructures by pulsed laser deposition performed in air at atmospheric pressure. The attention was focused on the structure, morphology, and composition of ZnO, TiO₂, SnO₂ and MoO₃ metal oxides. The technology applied leads to formation of nanostructures composed by nanoparticles. Additionally, a nanocomposite sample consisting of metal-oxide and noble-metal nanoparticles was fabricated. The nanostructures were produced in view of applications as gas sensors. Preliminary results on the gas-sensing properties of the metal-oxide nanostructures are reported.

Резюме: В тази работа се съобщава за получаването чрез импулсно лазерно отлагане на високопорьозни металооксидни наноструктури, извършено във въздух при атмосферно налягане. Изследванията бяха фокусирани върху структурата, морфологията и състава на ZnO, TiO₂, SnO₂ и MoO₃ метални оксиди. Прилаганата технология води до образуване на наноструктури, съставени от наночастици. Освен това е получена нанокompatитна проба, състояща се от наночастици от метален оксид и благороден метал. Наноструктурите са формирани с оглед на приложението им като газови

сензори. Представени са предварителни резултати за сензорните свойства на металоксидните наноструктури.

B.4.6. A. Og. Dikovska, G. Avdeev, P. Stefanov, N. N. Nedyalkov, Light irradiation effect on the gas sensing properties of the ZnO nanostructures, *Proc. SPIE 11047*, 20th International Conference and School on Quantum Electronics: Laser Physics and Applications, 110470B (2019); <https://doi.org/10.1117/12.2516517>

Abstract: In this work, we present fabrication of ZnO nanostructures by pulsed laser deposition in air at atmospheric pressure. The use of this technology leads to formation of nanostructures composed by nanoparticles and nanoaggregates. These nanostructures possess a large surface-to-volume ratio, which makes them suitable for gas-sensor application. The samples were exposed to NH₃ and the effect was investigated of light irradiation on the gas response and recovery time of the sensor element. It was found that the response of the sensor element increases even by irradiation by sunlight. The gas sensing properties of the ZnO nanostructures were compared when irradiated by light of different wavelengths.

Резюме: В тази работа е представено получаването на наноструктури от ZnO чрез импулсно лазерно отлагане във въздух при атмосферно налягане. Използването на тази технология води до образуването на наноструктури, съставени от наночастици и наноагрегати. Тези наноструктури притежават голямо отношение повърхност/обем, което ги прави подходящи за прилагането им като газови сензори. Пробите са тествани за детекция на NH₃ пари и беше изследван ефекта на облъчването със светлина върху отклика спрямо газа и времето за възстановяване на сензорния елемент. Установено е, че отклика на сензорния елемент се повишава дори при облъчване от слънчева светлина. Сравнени са газовите свойства на наноструктурите на ZnO при облъчване със светлина с различна дължина на вълната.

B.4.7. T. Dilova, **G. Atanasova**, A. Og. Dikovska, G. V. Avdeev, P. Stefanov, N. N. Nedyalkov, Gas-sensing properties of metal-oxide nanostructures produced by PLD, *Proc. SPIE 11047*, 20th International Conference and School on Quantum Electronics: Laser Physics and Applications, 110470G (2019); <https://doi.org/10.1117/12.2516753>

Abstract: We report the fabrication of gas sensor elements by pulsed laser deposition in air at atmospheric pressure. We focused our attention on metal-oxide semiconductors, namely, SnO₂, TiO₂ and MoO₃ and studied the samples' structure and morphology. The deposition technology applied leads to the formation of nanostructures composed of nanoparticles and nano-aggregates. We report preliminary results on the gas-sensing properties of the metal-oxide nanostructures. The sensors were exposed to CO, acetone and ethanol, with the TiO₂ nanostructure demonstrating the highest response to CO exposure.

Резюме: Докладва се производството на елементи за газови сензорни чрез импулсно лазерно отлагане във въздух при атмосферно налягане. Ние фокусирахме вниманието

си върху металоксидни полупроводници, а именно SnO₂, TiO₂ и MoO₃ и изследвахме структурата и морфологията на пробите. Използваната технология за отлагане води до образуването на наноструктури, съставени от наночастици и наноагрегати. Докладваме предварителни резултати за сензорните свойства на металоксидните наноструктури. Сензорите бяха изложени на CO, ацетон и етанол, като наноструктурата от TiO₂ проявява най-висок отклик при експозиция на CO.

Г.7. Научна публикация в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и/или Scopus) – 13 публикации

Г.7.1. A. Og. Dikovska, N. N. Nedyalkov, S. E. Imamova, **G. B. Atanasova**, P. A. Atanasov, Au-coated ZnO nanostructures for surface enhanced Raman spectroscopy applications, *Quantum Electronics*, 42 (3) (2012) 258–261, doi: 10.1070/QE2012v042n03ABEH014761

Abstract: Thin ZnO nanostructured films were produced by pulsed laser deposition (PLD) for surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) studies. The experimental conditions used for preparation of the samples were chosen to obtain different types of ZnO nanostructures. The Raman spectra of rhodamine 6G (R6G) were measured at an excitation wavelength of 785 nm after coating the ZnO nanostructures with a thin Au layer. The influence of the surface morphology on the Raman signal obtained from the samples was investigated. High SERS signal enhancement was observed from all Au-coated ZnO nanostructures.

Резюме: Тънки наноструктурирани филми от ZnO са получени чрез импулсно лазерно отлагане (PLD) за приложения в Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) изследванията. Експерименталните условия, използвани за получаване на пробите, бяха избрани така, че да се получават различни видове наноструктури от ZnO. След покриване на наноструктурите от ZnO с тънък слой Au беше измерен Раманов спектър на родамин 6G (R6G) при дължина на вълната на възбуждане 785 nm. Изследвано е влиянието на морфологията на повърхността върху Рамановия сигнал, получен за пробите. Наблюдава се повишаване на SERS сигнала за всички покрити със Au наноструктури от ZnO.

Г.7.2. Tanya Tsoncheva, Gloria Issa, Teresa Blasco, Momtchil Dimitrov, Margarita Popova, Selene Hernández, Daniela Kovacheva, **Genoveva Atanasova**, José M. López Nieto, Catalytic VOCs elimination over copper and cerium oxide modified mesoporous SBA-15 silica, *Applied Catalysis A: General*, 453 (2013) 1–12. doi:10.1016/j.apcata.2012.12.007,

Abstract: Copper and cerium oxide bi-component materials with different Cu/Ce ratio were prepared using ordered SBA-15 silica as a support and compared with their bulk analogs. The samples were characterized by nitrogen physisorption, XRD, UV-Vis, FTIR, XPS, Raman spectroscopy and TPR with hydrogen. Cyclohexanol conversion was used as a catalytic test to obtain more information for the surface properties of the supported materials. The catalytic properties of the samples were studied in VOCs oxidation using toluene and ethyl acetate as

probe molecules. A strong effect of mesoporous silica support and samples composition on the formation of catalytic sites was established.

Резюме: Получени бяха двукомпонентни материали от меден и цериев оксиди с различно съотношение Cu/Ce върху подреден SBA-15 силициев диоксид и са сравнени с техните обемни аналози. Пробите бяха охарактеризирани с физична адсорбция на азот, XRD, UV-Vis, FTIR, XPS, Раманова спектроскопия и TPR с водород. За получаване на повече информация за повърхностните свойства на носещите материали е използвана конверсията на циклохексанол като каталитичен тест. Каталитичните свойства на пробите са изследвани при окисляване на VOCs, като са използвани толуен и етилацетат като тестови молекули. Установено е силно влияние на мезопорестата подложка от силициев диоксид и състава на образците върху формиране на каталитични центрове.

Г.7.3. A. O. Dikovska, M. T. Alexandrov, **G. B. Atanasova**, N. T. Tsankov, P. K. Stefanov, Silver nanoparticles produced by PLD in vacuum: role of the laser wavelength used, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 113(1) (2013) 83–88, doi: 10.1007/s00339-013-7834-9

Abstract: In this work we report the results of investigation of silver (Ag) nanoparticles prepared on a silica substrate by laser ablation. Our attention was focused on the mean diameter, size distribution and optical absorption properties of nanoparticles prepared in vacuum by using different laser wavelengths. The fundamental wavelength and the second, third, and fourth harmonics of a nanosecond Nd:YAG laser were used for nanoparticles fabrication. The corresponding values of the laser fluence for each wavelength were: 0.6 J/cm² at 266 nm, 0.8 J/cm² at 355 nm, 2.8 J/cm² at 532 nm, and 2 J/cm² at 1064 nm. The Ag nanoparticles produced have mean diameters in the range from 2 nm to 12 nm as the nanoparticles' size decreases with the decrease of the wavelength used. The presence of the Ag nanoparticles was also evidenced by the appearance of a strong optical absorption band in the measured UV-VIS spectra associated with surface plasmon resonance (SPR). A redshift and widening of the absorption peak were observed as the laser wavelength was increased. Some additional investigations were performed in order to clarify the structure of the Ag nanoparticles.

Резюме: В настоящата работа са представени резултатите от изследванията на сребърни (Ag) наночастици, получени чрез лазерна аблация върху SiO₂ подложка. Фокусът на изследванията е средоточен върху средния диаметър, разпределението по размер и оптичните абсорбционни свойства на наночастиците, формирани във вакуум чрез използване на лазер с различни дължини на вълната. За производството на наночастиците са използвани основната дължина на вълната на наносекунден Nd: YAG лазер както и втората, третата и четвъртата хармонична. Съответните стойности на плътност на енергията на лазерното лъчение за съответните дължини на вълната са: 0.6 J/cm² при 266 nm, 0.8 J/cm² при 355 nm, 2.8 J/cm² при 532 nm и 2 J/cm² при 1064 nm. Получените Ag наночастици имат среден диаметър в диапазона от 2 nm до 12 nm, като

размерът на наночастиците намалява с намаляването на използваната дължина на вълната. Наличието на Ag наночастици се доказва и от появата на силен пик на абсорбция в измерените UV-VIS спектри, отговарящ на повърхностен плазмонен резонанс (SPR). При увеличаване на дължината на вълната на лазера се наблюдава червено отместване (redshift) и разширяване на пика на абсорбция. Извършени са някои допълнителни изследвания, за да се изясни структурата на наночастиците Ag.

Г.7.4. A. Og. Dikovska; **G. B. Atanasova**; G. V. Avdeev; M. E. Koleva; N. N. Nedyalkov, Fabrication of ZnO nanostructures by PLD, *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 94470 (2015) Article number 94470H. doi:10.1117/12.2175634

Abstract: Different types of ZnO nanostructures were fabricated on metal (Au or Ag) coated silicon substrates by applying the pulsed laser deposition (PLD) method. The samples were prepared at substrate temperatures in the range of 300 – 650 °C, oxygen pressure of 5 Pa, and laser fluence $\leq 1 \text{ J.cm}^{-2}$ – process parameters usually used for thin-film deposition. The metal layer is essential for the preparation of nanostructures. The nanostructures grown at different substrate temperatures showed obvious morphological differences. The substrate temperature increase led to changes in the morphology of the nanostructures from nanowhiskers to nanowalls when a thin Au layer was used. It was also observed that the type and thickness of the metal layer affect the morphology of the nanostructure.

Резюме: Чрез импулсно лазерно отлагане (PLD) са получени различни видове наноструктури от ZnO върху силициеви подложки, покрити с метални (Au или Ag) слоеве. Пробите са синтезирани при параметри, които обикновено се използват за отлагане на тънки филми: температури на подложката в диапазона от 300 – 650 °C, налягане на кислорода от 5 Pa и плътност на енергията на лазерното лъчение $\leq 1 \text{ J.cm}^{-2}$. Използването на метален слой е от съществено значение за формирането на наноструктури. Наноструктурите, формирани при различни температури на подложката, показват очевидни морфологични разлики. При използването на тънък покривен слой от Au, увеличаването на температурата на субстрата води до промени в морфологията на наноструктурите от наноленти до наностени. Видът и дебелината на металния слой също влияят върху морфологията на наноструктурата.

Г.7.5. R. Ivanova, I. Genova, D. Kovacheva, **G. Atanasova**, T. Tsoncheva, Effect of porous structure on the formation of active sites in manganese hosted in ordered mesoporous silica catalysts for environmental protection, *Journal of Porous Materials*, 23(4) (2016) 1005-1013, doi:10.1007/s10934-016-0158-3

Abstract: Recently ordered mesoporous silicas have been considered as suitable catalyst supports due to their high surface area, well developed porous volume and tuned size, shape and topology of mesopores. Among them SBA-15 and KIT-6 are most promising and studied materials as host matrix of metal/metal oxide nanoparticles. Both structures are characterized with cylindrical mesopores which are 2D and 3D-packed in the SBA-15 and KIT-6 silicas,

respectively. The flexibility of the oxidation state of manganese ensures high oxygen storage capacity of its oxides and provokes their wide application as catalysts in various redox processes. The aim of the current investigation is to clear the effect of pore topology in SBA-15 and KIT-6 mesoporous silicas on the state of the hosted in them manganese oxide nanoparticles. The samples were obtained by incipient wetness impregnation of silicas with manganese nitrate and conventional SiO₂ was also used as a reference support. A complex of physicochemical techniques, such as nitrogen physisorption, X-ray diffraction, UV-Vis, XPS, FTIR and temperature-programmed reduction with hydrogen was used for samples characterization. The obtained modifications were tested as potential catalysts for environmental protection via total oxidation of VOCs (ethyl acetate) or hydrogen production from methanol as clean and effective alternative fuel. It was established that the porous structure of mesoporous silica supports influences in a complex way the catalytic behaviour of their manganese modifications, which is determined by the specificity of the reaction medium.

Резюме: Според последните изследвания подредените мезопорести SiO₂ материали се считат за подходящи каталитични носители поради високата им специфична повърхност, добре развит обем на порите и размер на каналите, форма и топология на мезопорите. Сред тях SBA-15 и KIT-6 са най-обещаващите и изучавани материали като носеща матрица за наночастици от метал/метален оксид. И двете структури се характеризират с цилиндрични мезопори, които са 2D за SBA-15 и 3D в KIT-6. Лесната промяна в окислителното състояние на мангана осигурява висок капацитет за съхранение на кислород в неговите оксиди и предполага тяхното широко приложение като катализатори в различни редоксиращи процеси. Целта на настоящото изследване е да се изясни ефекта на топологията на порите в SBA-15 и KIT-6 мезопорести SiO₂ върху състоянието на разположените в тях наночастици от манганов оксид. Пробите са получени чрез импрегниране на мезопорест SiO₂ с манганов нитрат, като за еталонен е използван и носител от конвенционален SiO₂. За охарактеризиране на пробите се използва съчетание от физикохимични техники, като физична адсорбция на азот, XRD, UV-Vis, XPS, FTIR и TPR с водород. Получените системи бяха тествани като потенциални катализатори за опазване на околната среда чрез пълно окисление на VOCs (етилацетат) или получаване на водород от метанол като чисто и ефективно алтернативно гориво. Установено е, че порестата структура на мезопорестия SiO₂ влияе комплексно върху каталитичното поведение на мангановите модификации, което се определя от специфичността на реакционната среда.

Г.7.6. A Og Dikovska, **G B Atanasova**, G V Avdeev and V Y Strijkova, Thin nanocrystalline zirconia films prepared by pulsed laser deposition, 19th International Summer School on Vacuum, Electron and Ion Technologies (VEIT2015) IOP Publishing, *Journal of Physics: Conference Series*, 700 (2016) 012024, doi:10.1088/1742-6596/700/1/012024

Abstract: In the present work, thin zirconia films were prepared by pulsed laser deposition at different substrate temperatures and oxygen partial pressures. The substrate temperature was

varied from 400 °C to 600 °C, and the oxygen pressure, from 0.01 to 0.05 mbar. The effect was investigated of the substrate temperature and oxygen pressure on the formation of m-zirconia and t-zirconia phases. The formation of a cubic phase of ZrO₂ by using targets doped with 3 and 8 mol % content Y₂O₃ was also investigated. The variation in the optical properties was studied and discussed in relation with the zirconia films' microstructure.

Резюме: В настоящата работа тънки филми от ZrO₂ са получени чрез импулсно лазерно отлагане при различни температури на подложката и парциално налягане на кислорода. Температурата на подложката варира от 400 °C до 600 °C, а налягането на кислорода е от 0.01 до 0.05 mbar. Изследвано е влиянието на температурата на подложката и налягането на кислорода върху образуването на m-циркониеви и t-циркониеви фази. Изследвано е образуването на кубична фаза от ZrO₂ чрез използване на мишени, дотирани с 3 и 8 mol% Y₂O₃. Изследвани са разликите в оптичните свойства и е дискутирана връзката с микроструктурата на ZrO₂ филми.

Г.7.7. Margarita Popova, Ágnes Szegedi, Hristina Lazarova, Alenka Ristić, Yuri Kalvachev, **Genoveva Atanasova**, Nicole Wilde, Nataša Novak Tušar, Roger Gläser, Synthesis of biomass derived levulinate esters on novel sulfated Zr/KIL-2 composite catalysts, *Microporous and Mesoporous Materials*, 235 (2016) 50-58, doi:10.1016/j.micromeso.2016.07.047

Abstract: Zirconia nanomaterials were prepared by impregnation of KIL-2 type silica with 4, 8, 15 and 25 wt% of ZrO₂, and were modified by sulfate groups in order to vary the type, strength and density of the active sites. The samples were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), EDX analysis, N₂ physisorption, SEM, TEM, UV-VIS spectroscopy, XPS, and thermogravimetric analysis (TGA). The acidic properties were investigated by FTIR spectroscopy of adsorbed pyridine. The catalytic properties of ZrKIL-2 catalysts and their sulfated varieties were studied in levulinic acid (LA) esterification with ethanol or n-butanol. The sulfated materials showed significantly higher activity compared to the non-sulfated ones due to their stronger Brønsted and Lewis acid sites. It was found that the silica supported sulfated samples show different activity depending on the applied alcohol. With increasing ZrO₂ content up to 15 wt% increasing catalytic activity and selectivity was observed to produce levulinate esters. A further increase of the amount of zirconia leads to a decrease in catalytic activity because of the significant decrease of ZrO₂ dispersion and the structure deterioration of the catalyst. For the first time insight was provided into the relation between sulfates group leaching and zirconia dispersion.

Резюме: Наноматериали от циркониев оксид бяха синтезирани чрез импрегниране на силициев диоксид тип KIL-2 с 4, 8, 15 и 25 wt.% ZrO₂ и бяха обработени със сулфатни групи, за да се модифицира типа, здравината и плътността на активните центрове. Пробите са охарактеризирани с прахова рентгенова дифракция (XRD), EDX анализ, физична адсорбция на N₂, SEM, TEM, UV-VIS спектроскопия, XPS и термогравиметричен анализ (TGA). Киселинните свойства са изследвани чрез FTIR спектроскопия на адсорбиран пиридин. Каталитичните свойства на ZrKIL-2

катализаторите и техните сулфатирани модификации се изследвани в естерификация на левулинова киселина (LA) с етанол или n-бутанол. Сулфатираните материали показват значително по-висока активност в сравнение с несулфатираните, благодарение на по-стабилните им Брьонстедови и Люисови центрове. Установено е, че сулфатираните проби показват различна активност в зависимост от използвания алкохол. С увеличаване на съдържанието на ZrO_2 до 15 wt.% се повишава каталитичната активност и селективност относно получаването на левулинови естери. По-нататъчното увеличаване на количеството на ZrO_2 води до понижаване на каталитичната активност поради значително намаляване на дисперсията на ZrO_2 и влошаване на структурата на катализатора. За пръв път е представена връзка между разтварянето на сулфатните групи и дисперсията на ZrO_2 .

Г.7.8. Margarita Popova, Ágnes Szegedi, Hristina Lazarova, Momtchil Dimitrov, Yuri Kalvachev, **Genoveva Atanasova**, Alenka Ristić, Nicole Wilde, Roger Gläser, Influence of the preparation method of sulfated zirconia nanoparticles for levulinic acid esterification, *Reac Kinet Mech Cat.*, 120(1) (2017) 55–67, doi:10.1007/s11144-016-1088-4

Abstract: Zirconia nanomaterials were prepared by hydrothermal synthesis with or without template and were modified by post synthesis method with sulfate groups. The materials were thoroughly characterized by X-ray powder diffraction, TEM, N_2 physisorption, FTIR spectroscopy of adsorbed pyridine TG analysis and XPS spectroscopy. The catalytic performance of nanosized ZrO_2 catalysts and their sulfated modifications was studied in levulinic acid esterification with ethanol. The sulfate group's dispersion was predetermined by the use of template during the mesoporous zirconia synthesis. A relation between sulfate groups leaching and the applied synthesis conditions (with or without template) of the zirconia nanoparticles was found. Sulfated materials showed significantly higher activity compared to nonsulfated ones. Furthermore, it has been found that the presence of template during the mesoporous ZrO_2 nanoparticles preparation influences significantly the zirconia phase and catalytic performance in levulinic acid esterification.

Резюме: Наноматериали от ZrO_2 са получени чрез хидротермален синтез с или без темплейт и са модифицирани чрез постсинтез със сулфатни групи. Материалите са охарактеризирани основно с рентгенова прахова дифракция, TEM, физична адсорбция на N_2 , FTIR спектроскопия на адсорбиран пиридин, TG анализ и XPS спектроскопия. Каталитичното поведение на наноразмерните ZrO_2 катализатори и техните сулфатирани модификации е изследвано в естерификация на левулинова киселина с етанол. Дисперсията на сулфатната група е предопределена чрез използването на темплейт по време на синтеза на мезопорестия ZrO_2 . Установено е отношението между разтварянето на сулфатни групи и прилаганите условия за синтез (с или без матрица) на наночастиците от ZrO_2 . Сулфатираните материали показват значително по-висока активност в сравнение с несулфатираните. Освен това е установено, че наличието на темплейт по време на синтезирането на мезопорестите частици от ZrO_2 влияе значително на фазата на ZrO_2 и каталитичното му поведение при естерификация на левулинова киселина.

Г.7.9. A.Og. Dikovska, D. Pallotti, S. Lettieri, **G.B. Atanasova**, G.V. Avdeev, P. Maddalena, S. Amoruso, N.N. Nedyalkov, Growth mechanism of ZnO nanostructures produced by ultraviolet and visible laser ablation, *Applied Surface Science*, 423 (2017) 977–982, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.331>

Abstract: ZnO nanostructures were fabricated on noble-metal (Au-Ag alloy) coated substrates by pulsed laser deposition. We studied the influence of the laser wavelength used for ablation on the morphology, growth mechanism, and optical properties of the nanostructures. ZnO nanostructures produced by UV (35 nm) pulsed laser deposition possessed a mixed-structures morphology, composed of nanorods (mean diameter of 25–50 nm) and large-size nanobelts. The density of these structures could be controlled by varying the Au/Ag ratio in the alloy layer. Samples deposited by pulsed laser deposition at VIS wavelength (532 nm), instead, presented a dense agglomeration of nanoparticles (nanorods) with a mean diameter in the range of 40–55 nm. The growth of the ZnO nanostructures followed a vapor-solid or vapor-liquid-solid mechanism depending on the catalyst layer composition when a UV source was used for ablation. The presence of Au and Ag on the ZnO surface was a clear indication for a vapor-liquid-solid mechanism of growth for nanostructures deposited by using a VIS radiation. A narrow peak centered at 379 nm in UV band and a broadband visible emission with a peak at 540 nm were observed in all nanostructures. The UV-deposited sample exhibited a stronger UV emission, while the visible emission was predominant for the sample deposited by VIS ablation.

Резюме: Чрез импулсно лазерно отлагане са получени наноструктури от ZnO върху подложки, покрити с благородни метали (Au-Ag сплав). Изследвано е влиянието на дължината на вълната на лазера за аблация върху морфологията, механизма на израстване и оптичните свойства на наноструктурите. ZnO наноструктури, произведени чрез PLD с лазер с UV дължина на вълната (355 nm), притежават морфология на смесени структури, съставена от нанопръчки (среден диаметър от 25-50 nm) и големи наноленти. Плътноста на тези структури може да се контролира чрез промяна на съотношението Au/Ag в използвания подложен слой. Структурите, отложени чрез използване на импулсен лазер с VIS дължина на вълната (532 nm), представляват плътна агломерация на наночастици (нанопръчки) със среден диаметър в диапазона 40-55 nm. Когато за аблацията е използван UV източник, израстването на ZnO наноструктури следва vapor-solid или vapor-liquid-solid механизъм в зависимост от състава на каталитичния слой. Наличието на Au и Ag върху повърхността на ZnO е ясна индикация за vapor-liquid-solid механизъм на израстване на наноструктурите, отложени чрез VIS лъчение. За всички наноструктури се наблюдава тесен пик, центриран при 379 nm в UV областта и широко пик във видима ожласт при 540 nm. Образецът отложен чрез UV лазер показва по-силна UV емисия, докато за пробата, отложена чрез аблация с VIS лазер, преобладаваща е емисията във видимата област.

Г.7.10 Kamelia Kamburova, Nelly Boshkova, Nikolai Boshkov, **Genoveva Atanassova**, Tsetska Radeva, Hybrid zinc coatings for corrosion protection of steel using polyelectrolyte nanocontainers loaded with benzotriazole, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 559 (2018) 243–250, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.09.039>

Abstract: Core-shell nanocontainers (NCs) with corrosion inhibitor benzotriazole (BTA) are fabricated by electrostatic selfassembly of poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC) and poly(acrylic acid) (PAA) on kaolinite and hematite particles. BTA is entrapped within the polyelectrolyte shell in one assembly step. The growth of the polymer shells and stability of the NCs suspensions against aggregation are followed by electric light scattering and electrophoresis. The NCs loaded with BTA are incorporated into the matrix of ordinary zinc coatings by electrodeposition on steel substrates from acidic zinc sulfate solutions. The influence of the NCs on cathodic and anodic processes is analyzed in the starting zinc sulfate solution with cyclic voltammetry. The scanning electron microscopy shows random (near to uniform) distribution of the NCs in both hybrid coatings. The protective characteristics of the hybrid coatings in model medium of 5% NaCl are followed by means of potentiodynamic polarization curves, polarization resistance measurements and electrochemical impedance spectroscopy. XPS method is applied for determination of the nature of additional products appearing on the coatings as a result of the corrosion treatment. Both hybrid zinc coatings reveal improved corrosion protection of steel as compared to the pure zinc coating, the coating with kaolinite-based NCs showing better protective characteristics in comparison with the one incorporating hematite NCs.

Резюме: Произведени са Core-shell наноконтейнери (NCs) с инхибитор на корозията бензотриазол (BTA) чрез електростатично самоорганизиране на polydiallyldimethylammonium chloride (PDADMAC) и polyacrylic acid (PAA) върху каолинитови и хематитови частици. BTA е захванат в полиелектролитната обвивка в един от етапите от процеса. Израстването на полимерните обвивки и стабилността на NCs суспензиите относно агрегация са проследени чрез electric light scattering и електрофореза. Наноконтейнери с BTA са включени в матрицата на обикновени цинкови покрития чрез електроотлагане върху стоманени подложки от разтвор на цинков сулфат. Влиянието на NCs върху катодните и анодните процеси се анализира в изходния разтвор на цинков сулфат чрез циклична волтметрия. Сканиращата електронна микроскопия показва разпределението на NCs в двете хибридни покрития в случайни зони. Защитните характеристики на хибридните покрития са изследвани в моделна среда от 5% NaCl чрез записване на потенциодинамични поляризационни криви, измервания на поляризационна устойчивост и електрохимична импедансна спектроскопия. XPS се използва за определяне на природата на допълнителните продукти, появяващи се върху покритията в резултат на корозионната обработка. Двете хибридни цинкови покрития показват по-добра антикорозионна защита на стоманата в сравнение с чистото цинково покритие, като покритието с NCs на каолинитна основа показва по-добри защитни характеристики в сравнение с онези, които съдържат хематитови NCs.

Г.7.11. M.Peshova, V.Bachvarov, St.Vitkova, **G.Atanasova** & N. Boshkov, Electrodeposited zinc composite coatings with embedded carbon nanotubes – advanced composite materials for better corrosion protection, *Transactions of the IMF*, 96 (6) (2018) 324-331, <https://doi.org/10.1080/00202967.2018.1520486>

Abstract: The aim of the present investigation was to demonstrate a preparation method for obtaining an electrodeposited composite zinc coating with incorporated carbon nanotubes (CNT). The composite coatings were additionally treated in a newly developed conversion solution based on a Cr(III)- containing compound. The surface morphology of the Cr(III) and non-Cr(III) samples was investigated with scanning electron microscopy (SEM), the metallographic structure with X-ray diffraction analysis (XRD) and the composition with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Composite zinc coatings without and with the surface conversion film (CF) have been investigated in a standard test medium of 5% NaCl solution by use of potentiodynamic polarisation (PDP) curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarisation resistance (Rp) measurements. The results obtained show the synergistic effect of the incorporated CNT and conversion film for achieving better corrosion resistance of the system composite Zn/CF in aggressive medium containing chloride ions as corrosion activators.

Резюме: Целта на настоящото изследване е да демонстрира метод за получаване на електроотложено композитно цинково покритие с вградени въглеродни нанотръби (CNT). Композитните са допълнително третириани в новоразработен конверсионен разтвор на базата на съединение съдържащо Cr (III). Морфологията на повърхността на пробите на нетретириани и третириани с разтвор на Cr (III) е изследвана със сканираща електронна микроскопия (SEM). Структурата е дефинирана с рентгенова дифракция (XRD), а съставът е определен с рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS). Композитните цинкови покрития без и с повърхностен конверсионен филм (CF) са изследвани в стандартна тестова среда от 5% разтвор на NaCl чрез запис на потенциодинамични поляризационни криви (PDP), електрохимична импедансна спектроскопия (EIS) и измерване на поляризационната устойчивост (Rp). Получените резултати показват синергичния ефект на вградения CNT и конверсионен филм и постигане на по-добра корозионна устойчивост на композитната система Zn/CF в стандартна корозионна среда, съдържаща хлорни йони като корозионни активатори.

Г.7.12. Rabadzhiyska, S.N., Kolaklieva, L.P., Cholakova, T.M., Kakanakov, R.D., Chitanov, V., Stefanov, P.K., **Atanasova, G.B.**, Balashev, K.T., Rangelov, B.S., Atanasova, S.B., Multilayer CrN/TiN coatings deposited at low temperatures by unbalanced magnetron sputtering for implant applications, *Bulgarian Chemical Communications*, 50 (2018) 172-180, http://www.bcc.bas.bg/BCC_Volumes/Volume_50_Special_G_2018/50G_PD_172-180.80.pdf

Abstract: A multilayer CrN/TiN coating was developed and deposited onto high speed steel (HSS) specimens by unbalanced magnetron sputtering in a closed-field magnetron configuration at a temperature lower than 200 °C from Cr (99.99 %) and Ti (99.99 %) targets.

Multilayers were deposited at different nitrogen partial pressure, a target current ratio ranged from 0.7 to 1 and a bias voltage of -60 V, -70 V and - 80 V. The study of mechanical properties indicated that the highest hardness value of 31 GPa and elastic modulus of 378 GPa were achieved at a bias voltage of -80 V and a target current ratio $I_{Cr}/I_{Ti} = 0.7$. The performed scratch tests exhibited good adhesion of the coating to the substrate as no cracks and delamination in the scratch track were observed. The coating thickness varied between 1.2 μm and 1.7 μm . The wear rate of the film was estimated to be $4.8 \times 10^{-6} \text{m}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to determine binding energies between Cr, Ti and N elements in the coatings. The surface roughness was evaluated to be 16.2 nm by Atomic force microscopy (AFM). The coating surface was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM). Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analysis defined the elemental composition in the multilayer coating layer to be 46.73 at.% chromium, 43.67 at.% nitrogen, 9.61 at.% titanium.

Резюме: Разработено е многослойно CrN/TiN покритие, което е нанесено върху високоскоростни стоманени образци (high speed steel (HSS)) чрез разбалансирано магнетронно разпрашване в магнетронна конфигурация със затворено поле (Unbalanced magnetron sputtering in a closed-field magnetron configuration) при температура по-ниска от 200 °C от Cr (99.99 %) и Ti (99.99%) мишени. Многослойните образци бяха отложени при различно парциално налягане на азота, различно съотношение на тока на мишените в диапазона от 0.7 до 1 и отклонение на напрежението от -60 V, -70 V и - 80 V. Изследването на механичните свойства показва, че най-високата стойност на твърдост от 31 GPa и еластична Модул 378 GPa се постига при потенциал от -80 V и отношение $I_{Cr}/I_{Ti} = 0.7$. Проведените тестове за надраскване показаха добра адхезия на покритието към подложката, тъй като не бяха наблюдавани пукнатини и разслояване в следите от надраскване. Дебелината на покритието варира между 1.2 μm и 1.7 μm . Степента на износване на филма се оценява на $4.8 \times 10^{-6} \text{m}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$. Чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) са определени енергиите на свързване на елементите Cr, Ti и N на повърхността на покритията. Чрез атомна силова микроскопия (AFM) е оценена повърхностната грапавост на 16.2 nm. Повърхността на покритието е характеризирана чрез сканираща електронна микроскопия (SEM). Чрез EDX е определен елементния състав в многослойния покривен слой, който е 46.73 at.% Хром, 43.67 at.% Азот, 9.61 at.% Титан.

Г.7.13. Т. М. Cholakova, L.P. Kolaklieva, R.D. Kakanakov, V.A. Chitanov, B. S. Rangelov, S. Atanasova-Vladimirova, P. K. Stefanov, **G. B. Atanasova**, K. T. Balashev, Effect of the heat treatment on mechanical and structural properties of CrTiAlN coatings deposited at low temperature, *Bulgarian Chemical Communications*, 50 Special Issue G (2018) 197 – 204 http://www.bcc.bas.bg/BCC_Volumes/Volume_50_Special_G_2018/50G_PD_197-204.105.pdf

Abstract: The present article investigates the mechanical properties and microstructure of the CrTiAlN thin coatings obtained at a low deposition temperature (150°C) using Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering (CFUBMS) technique onto different substrates. In order to

determine the effect of heat treatment on mechanical and structural properties, the as-deposited CrTiAlN coatings were annealed in an argon atmosphere and air at different temperatures (400-800°C) for 2 hours. The alteration of the morphology, microstructure, chemical composition, hardness and adhesion strength after the treatment was analysed by atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM) complemented with an energy dispersive x-ray spectroscopy analysis, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), a Nanoindentation Tester and a Micro Scratch Tester. After an annealing to the temperature of 600°C the coatings demonstrated higher hardness and elastic modulus of 29 ± 2 GPa and 365 ± 20 GPa, respectively. Further increase of the treatment temperature caused decrease of the coating hardness and elastic modulus and rise of the surface roughness and coefficient of friction.

Резюме: В тази статия се изследват механичните свойства и микроструктурата на тънкослойните покрития от CrTiAlN, получени върху различни субстрати чрез техниката разбалансирано магнетронно разпрашване (Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering (CFUBMS)) при ниска температура на отлагане (150 °C). За да се определи ефекта от термичната обработка върху механичните и структурни свойства на нанесените CrTiAlN покрития те бяха накалиени за 2 часа в аргонова атмосфера и на въздух при различни температури (400-800 °C). Промяна на морфологията, микроструктурата, химичния състав, твърдостта и адхезията на образците след термично третиране бяха изследвани чрез атомно-силова микроскопия (AFM), сканираща електронна микроскопия (SEM) с EDS анализ, рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), тест с наноидентор (Nanoindentation Tester) и тест за микро надраскване (Micro Scratch Tester). След наляване до температура от 600°C покритията показват твърдост 29 ± 2 GPa и модул на Юнг от 365 ± 20 GPa. По-нататъшно увеличаване на температурата на третиране води до намаляване на твърдостта и модула на еластичност и увеличаване на грапавостта на повърхността и коефициента на триене.