

Резюмета на публикации (на английски и български език)

на доц. д-р Рени Йорданова

представени за участие в конкурса за професор

➤ **научни публикации по хабилитационния труд**

1. M. Milanova, R. Iordanova, K. Kostov, "Glass formation in the MoO₃-CuO-PbO system", *J. Non-Cryst. Sol.*, 355 (2009) 379-385. Q1

• Glasses in the MoO₃-CuO-PbO system are obtained at high cooling rates (10⁴-10⁵K/s) and characterized using X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA), infrared (IR) and X-ray photoelectrospectroscopy (XPS). Two glass formation regions are determined: one with compositions having a high MoO₃ content (50-80 mol%) and the other in the PbO-rich compositions (65-80 mol%). In the region of MoO₃-rich compositions, the building units of the amorphous network are MoO₆, MoO₄ and CuO₄ groups. For these high MoO₃ contents and respectively low PbO concentrations, the lead oxide is supposed to act as a network modifier while at high content PbO is found to be the main glass network former. In latter case the structure of glasses is formed by chains of PbO_n (n= 3, 4) polyhedra, between which there are isolated MoO₄ and CuO₄ complexes. IR and XPS data reveal the existence of Mo-O-Mo, Mo-O-Me(Me') (where Me = Cu²⁺, Cu¹⁺ and Me' = Pb) and Me(Me')-O-Me(Me') bonds in the amorphous network. Surprising result is found for low PbO content (10 mol%) where the lead oxide acts as glass network modifier: the actual MoO₃ content drops strongly which is accompanied with a significant increase of the actual CuO content with respect to their nominal MoO₃-CuO composition. Such effect is not observed in PbO-rich composition (70 mol%) where PbO has a role of network former.

1. М. Миланова, Р. Йорданова, К. Л. Костов, „Съглообразуване в системата MoO₃-CuO-PbO“, *J. Non-Cryst. Sol.*, 355 (2009) 379-385. Q1

► Прилагайки високи скорости на охлаждане (10⁴-10⁵K/s) са получени съгла в системата MoO₃-CuO-PbO. Съглата са изследвани чрез Рентгенофазов анализ, (РФА), диференциално-термичен анализ (ДТА), инфрачервена спектроскопия (ИЧ) и Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (РФС). Определени са две области на съглообразуване: една разположена при състави с високо съдържание на MoO₃ (50-80 mol%) и втора - в област от състави с висок процент PbO (65-80 mol%). Според ИЧ-спектралните данни, основните структурни единици, изграждащи мрежата на съглата от първата област на съглообразуване-богата на MoO₃ са: MoO₆, MoO₄ и CuO₄ групи. Може да се предположи, че за съгла с високо съдържание на MoO₃ и съответно ниски концентрации на PbO, оловният оксид действа като модификатор на аморфната мрежата, докато при съгла с високо съдържание на PbO този оксид изпълнява ролата на основен съглообразувател. В този случай мрежата на съглата най-вероятно е изградена от PbO_n (n = 3, 4) вериги, между които са разположени изолирани MoO₄ групи и CuO₄ комплекси. Данните от инфрачервената и рентгеновата фотоелектронна

спектроскопии доказват формирането на Mo – O – Mo, Mo – O – Me (Me ') (където Me = Cu²⁺, Cu¹⁺ и Me' = Pb) и Me (Me ') - O – Me (Me') връзки в аморфната мрежа. Установено е, че в състава на стъкла с ниска концентрация на PbO (10 mol%), където оловният оксид действа като модификатор на аморфната мрежа, съдържанието на MoO₃ значително се понижава, докато съдържанието на CuO нараства по отношение на техния номинален състав MoO₃ – CuO. Такъв ефект не се наблюдава при стъкла богати на PbO (70 mol%), където PbO е основен мрежообразувател.

2. Y. Dimitriev, R. Iordanova, “Non-traditional molybdate glasses”, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 50 (2) (2009) 123-132. Q2

• This review paper deals with the glass formation in molybdate systems and their structure. The molybdate glasses have been mainly of academic interest as model objects in relation to the fundamental questions of the glassy state. On the other hand, these glasses possess a variety of specific properties, and now some of them are potential candidates for technological applications: amorphous semiconductors, waste storage, infrared transmission components, nonlinear optical devices, sensors, reflecting windows, etc. The purpose of this paper is to present a survey of recent results obtained by our research team and by other authors. The main difficulties in the preparation of molybdate glasses are connected with the high crystallisation tendency of the compositions because MoO₃ is not able to form a glass itself at slow cooling rates. Molybdate glasses have been obtained by our team introducing different kind of components: modifiers (Me₂O, MeO), glass network formers (B₂O₃), transition metal oxides (V₂O₅, Fe₂O₃, WO₃, CuO), heavy metal oxides (Bi₂O₃, PbO), rare earth oxides (La₂O₃, Nd₂O₃, Pr₂O₃, Sm₂O₃, Y₂O₃). The molybdate layer structure is destroyed during vitrification (changes of the middle range order) and mainly octahedral units, which are corner or edge shared, build up the network of the glass compositions with high MoO₃ content. Partial MoO₆ to MoO₄ transformations take place (changes in the short range order). When the amount of MoO₄ tetrahedra without oxygen bridging bonds between them reaches a critical concentration, the glass formation ability drastically deteriorates. The Zachariasen's rules about participation of the polyhedra with small coordination number (tetrahedra) are not satisfied for these glasses. The glass structure was compared with that of crystalline phases separated during the heat treatment of the amorphous samples or by the obtained crystals from supercooled melts. The achieved results are directed for the development of novel low melting glasses containing sufficient amount of transition or rare earth metal ions.

2. Янко Димитриев, Рени Йорданова, “Нетрадиционни молибдатни стъкла”, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 50 (2) (2009) 123-132. . Q2

► Тази статия разглежда стъклообразуването и структурата на стъкла в молибдатни системи. Молибдатните стъкла са обект предимно от академичен интерес, като моделни системи, свързани с решаването на фундаментални въпроси на стъкловидното състояние. От друга страна, тези стъкла притежават редица специфични свойства и в последно време някои от тях са потенциални кандидати за получаване на материали с практическо приложение като аморфни полупроводници, стъкловидни матрици за съхранение на радиоактивни отпадъци,

сензори, оптични филтри и др. Целта на статията е да обобщи и представи последните резултати на нашата група, както и изследвания върху молибдатни стъкла, проведени от други автори. Основната трудност при синтеза на молибдатни стъкла е високата кристализационна способност на съставите. MoO_3 не може да се застъкли, самостоятелно при ниски скорост на охлаждане. В нашата лаборатория са синтезирани молибдатни стъкла в системи с участие на различни компоненти като: модификатори (Me_2O ; MeO), типични стъклообразуватели (B_2O_3), оксиди на преходни метали (V_2O_5 , Fe_2O_3 , WO_3 , CuO), оксиди на тежки метали (Bi_2O_3 , PbO) и оксиди на рядкоземни елементи (La_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_2O_3 , Sm_2O_3 , Y_2O_3). Установено е, че в получените стъкла, слоестата молибдатна структура се разрушава (променя се близкия порядък). Мрежата на стъклата с високо съдържание на MoO_3 е изградена с участието предимно на MoO_6 октаедри свързани с общи върхово или ръбове. Доказана е частична трансформация на MoO_6 в MoO_4 тетраедри с намаляване на съдържанието на MoO_3 (промяна в близкия порядък). MoO_4 групите имат изолиран характер (не се формират Mo-O-Mo връзки). Натрупването на голям брой изолирани MoO_4 тетраедри влошава стъклообразуващата способност на съставите. Установено е, че структурата на молибдатните стъкла не удовлетворява класическия модел за формиране на аморфни мрежи, изградени от метал-кислородни тетраедри (MeO_4). Постигнатите от нас резултати върху синтеза и структурата на молибдатни стъкла са насочени към разработване на нови ниско топими стъкла с високо съдържание на оксиди на преходни метали и оксиди на рядкоземни елементи.

3. Y. Dimitriev, R. Iordanova, L. Aleksandrov, K. Kostov, "Boromolybdate glasses containing rare earth oxides", *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 50 (3) (2009) 212-218. **Q2**

•Glasses in the $\text{MoO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ and $\text{MoO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ systems were obtained between 20 and 40 mol% Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$). A liquid phase separation region was observed near the $\text{MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ side for compositions containing below 20 mol% Ln_2O_3 . New original glasses containing between 45 and 70 mol% ZnO were prepared in the $\text{MoO}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ system. The amorphous phases were characterised by x-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA), UV-VIS, infrared spectroscopy (IR), x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM). According to the DTA data, the thermal stability drastically decreased in glasses with a high MoO_3 content. Most of the glasses were transparent in the visible region. Structural models of the glass networks are suggested on the basis of IR and XPS spectroscopic studies. It was established that BO_3 (1380 cm^{-1}) and BO_4 ($1100\text{-}950\text{ cm}^{-1}$) units and isolated MoO_4 ($870\text{-}840\text{ cm}^{-1}$) groups build up the borate glass network, while MoO_6 units (band at 880 cm^{-1}) form the molybdate glass network for compositions with a high MoO_3 content (80–90 mol%). Different types of microheterogeneities in the range of stable liquid phase separation were determined. The reason for the immiscibility was explained by the low tendency to generate mixed Mo–O–B bonds at the expense of B–O–B and Mo–O–Mo bridges.

3. Я. Димитриев, .Р. Йорданова, Л. Александров, Кр. Л. Костов, „Боромолибдатни стъкла, съдържащи оксиди от редки земни елементи“, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 50 (3) (2009) 212-218. Q2

► В системите $\text{MoO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{MoO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ са получени стъкла, съдържащи между 20 и 40 мол.% Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$). Наблюдавана е област на течно-фазово разслояване (ликвация) близо до страната $\text{MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ в триъгълната фазова диаграма, при състави, съдържащи под 20 mol% Ln_2O_3 . В системата $\text{MoO}_3 - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$ са синтезирани нови оригинални стъкла, съдържащи между 45 и 70 mol% ZnO . Аморфните фази са охарактеризирани с Рентгенфазов анализ (РФА), диференциално-термичен анализ (ДТА), УВ-видима спектроскопия, инфрачервена спектроскопия (ИЧ), Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (РФС) и сканираща електронна микроскопия (СЕМ). Според данните от ДТА, стъклата с високо съдържание на MoO_3 се характеризират с най-ниска термична стабилност. Повечето стъкла са прозрачни във видимата област на спектъра. На базата на ИЧ и РФС спектроскопски изследвания са предложени структурни модели на аморфните мрежи. Установено е, че VO_3 (1380 cm^{-1}), VO_4 ($1100\text{--}950\text{ cm}^{-1}$) групи и изолирани MoO_4 ($870\text{--}840\text{ cm}^{-1}$) тетраедри изграждат мрежата на боратните стъкла. MoO_6 октаедри (ивица при 880 cm^{-1}) са основни структурни единици в мрежата на състави стъкла с високо съдържание на MoO_3 (80–90 мол.%). Наблюдавани са различни видове микрохетерогенности в областта на ликвация. Причината за ликвацията се обяснява с ниската тенденция за генериране на смесени $\text{Mo} - \text{O} - \text{B}$ връзки за сметка на $\text{B} - \text{O} - \text{B}$ и $\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo}$ мостове.

4. L. Aleksandrov, T. Komatsu, R. Iordanova, Y. Dimitriev, “Study of molybdenum coordination state and crystallization behaviour in $\text{MoO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses by Raman spectroscopy” *J. Phys. Chem. Sol.*, 72 (2011) 263-268. Q2

► The ternary $\text{MoO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses containing a large amount of MoO_3 (10–50 mol%) are prepared, and their structure and crystallization behavior are examined from the Raman scattering spectrum measurements and X-ray diffraction analyses. It is found that the glass transition and crystallization temperatures and the thermal stability against crystallization decrease with increasing MoO_3 content. It is suggested that the main coordination state of Mo^{6+} ions in the glasses is isolated $(\text{MoO}_4)^{2-}$ tetrahedral units giving strong Raman bands at $830\text{--}860$ and 930 cm^{-1} . It is found that the crystalline phases in the crystallized glasses are mainly LaMoBO_6 and LaB_3O_6 , and the main crystallization mechanism in $\text{MoO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses is surface crystallization. LaMoBO_6 crystals are found to give strong Raman bands at $810\text{--}830$ and 910 cm^{-1} .

4. Л. Александров, Т. Коматсу, Р. Йорданова, Я. Димитриев, “Изследване на координационното състояние на молибдена и кристализационното поведение на стъкла в системата $\text{MoO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ чрез Раманова спектроскопия”, *J. Phys. Chem. Sol.*, 72 (2011) 263-268. Q2

► Синтезирани са трикомпонетни $\text{MoO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ стъкла, съдържащи голямо количество MoO_3 (10–50 mol%), и е изследвана тяхната структура и кристализационно поведение чрез Раманова спектроскопия и Рентгенофазов

анализ. Установено е, че температурите на застъпяване и кристализация, и термичната стабилност на стъклата намаляват с увеличаване на съдържанието на MoO_3 . Предположено е, че Mo^{6+} йоните в стъклата присъстват като изолирани $(\text{MoO}_4)^{2-}$ тетраедрични групи, с характеристични ивици в Раман спектрите при 830–860 и 930 cm^{-1} . LaMoVO_6 и LaV_3O_6 са основните кристални фази, идентифицирани в Рентгеновите спектри на кристализирани стъкла, а повърхностна кристализация е основният кристализационен механизъм в MoO_3 – La_2O_3 – B_2O_3 стъклата. Установено е, че кристалната фаза LaMoVO_6 се характеризира със силни ивици в Раман спектрите при 810–830 и 910 cm^{-1} .

5. L. Aleksandrov, T. Komatsu, **R. Iordanova**, Y. Dimitriev, “Structure study of MoO_3 – ZnO – B_2O_3 glasses by Raman spectroscopy and formation of α - ZnMoO_4 nanocrystals”, *Opt. Mater.*, 33 (2011) 839-845. **Q1**

► Molybdenum oxide (MoO_3)-containing glasses of $x\text{MoO}_3$ – 50ZnO – $(50-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ($x = 10, 20, \text{ and } 30$) are prepared using a conventional melt quenching method, and the glass structure and crystallization behaviour are clarified. It is found that the thermal stability against crystallization of the glasses decreases drastically with increasing MoO_3 content. The main valence of Mo ions in the glasses is found to be Mo^{6+} from X-ray photoelectron spectroscopy measurements. The Raman bands observed at 860 cm^{-1} and 950 cm^{-1} suggest that the coordination state of Mo ions in the glasses is mainly $(\text{MoO}_4)^{2-}$ tetrahedral units. All glasses examined in this study give the formation of α - ZnMoO_4 as the initial crystalline phase. In particular, 30MoO_3 – 50ZnO – $20\text{B}_2\text{O}_3$ glass shows the bulk crystallization of α - ZnMoO_4 nanocrystals with a diameter of 5 nm. The crystallized glasses consisting of Eu^{3+} -doped ZnMoO_4 crystals are synthesized, and enhanced photoluminescence emissions (i.e., the quantum yield is 9%) due to the 4f transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) of Eu^{3+} ions is observed.

5. Л. Александров, Т. Коматсу, **Р. Йорданова**, Я. Димитриев, “Структурно изследване на стъкла в системата MoO_3 – ZnO – B_2O_3 чрез Раманова спектроскопия и получаване на α - ZnMoO_4 нанокристали”, *Opt. Mater.*, 33 (2011) 839-845. **Q1**

► Прилагайки метода на преохладената стопилка са получени молибдатни стъкла със състав $x\text{MoO}_3$ – 50ZnO – $(50-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ($x = 10, 20 \text{ и } 30$) и са изследвани тяхната структура и кристализационно поведение. Установено е, че термичната стабилност на стъклата намалява значително с увеличаване на съдържанието на MoO_3 . Чрез Рентгенова фотоелектронна спектроскопия е доказано, че молибденовите йони присъстват в стъклата във висша степен на окисление – Mo^{6+} . В Раман спектри на стъклата се наблюдават ивици при 860 cm^{-1} и 950 cm^{-1} , типични за $(\text{MoO}_4)^{2-}$ тетраедрични единици. α - ZnMoO_4 е първичната кристална фаза, която се отделя при кристализация на всички стъкла в изследваната система. При стъкло с номинален състав 30MoO_3 – 50ZnO – $20\text{B}_2\text{O}_3$ се наблюдава обемна кристализация на нанокристали от α - ZnMoO_4 с диаметър 5 nm. Чрез принудителна кристализация са получени стъкла, съдържащи Eu^{3+} - дотирани кристали от ZnMoO_4 , с повишена фотолуминесценция (т.е. квантов добив от 9%) дължаща се на 4f преходите $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) в Eu^{3+} йони.

6. R. Iordanova, L. Aleksandrov, A. Bachvarova-Nedelcheva, M. AtaaLLa, Y. Dimitriev, “Glass formation and structure of glasses in B_2O_3 - Bi_2O_3 - MoO_3 system”, *J. Non-Cryst. Sol.*, 357 (2011) 2663-2668. **Q1**

► The purpose of this paper is to study the glass formation tendency in the ternary system B_2O_3 - Bi_2O_3 - MoO_3 and to define the main structural units building the amorphous network. A wide glass formation area was determined which is situated near the Bi_2O_3 - B_2O_3 side. A liquid phase separation region was observed near the MoO_3 - B_2O_3 side for compositions containing below 25 mol% Bi_2O_3 and their microheterogeneous structure was observed by SEM. The phase formation was characterized by X-ray diffraction (XRD). By DTA was established the glass transition temperature (T_g) in the range of 380–420°C and crystallization temperature (T_x) vary between 420 and 540°C. The main building units forming the amorphous network are BO_3 (1270 and 1200 cm^{-1}), BO_4 (930–880, 1050–1040 cm^{-1}), MoO_4 (840–760 cm^{-1}) and BiO_6 (470 cm^{-1}). It was proved that Bi_2O_3 favors the $BO_3 \rightarrow BO_4$ transformations while MoO_3 preserves BO_3 units in the amorphous network.

6. Р. Йорданова, Л. Александров, А. Бъчварова-Неделчева, М. Атаалла, Я. Димитриев, “Стъклообразуване и структура на стъклата в системата B_2O_3 - Bi_2O_3 - MoO_3 ”, *J. Non-Cryst. Sol.*, 357 (2011) 2663-2668. **Q1**

► Целта на тази работа е да се изследва тенденцията към стъклообразуване в трикомпонентната система B_2O_3 - Bi_2O_3 - MoO_3 и да се установят основните структурни единици, изграждащи аморфната мрежа. Определена е широка област на стъклообразуване, която се намира в близост до страната Bi_2O_3 - B_2O_3 в триъгълната фазова диаграма. Наблюдава се участък на течно фазово разслояване при състави разположени близо до страната MoO_3 - B_2O_3 съдържащи под 25 mol% B_2O_3 , чиято микрохетерогенна структура е установена чрез сканираща електронна микроскопия (SEM). Фазообразуването в системата B_2O_3 - Bi_2O_3 - MoO_3 е изследвано чрез Рентгено-фазов анализ (РФА). Чрез диференциално-термичен анализ (ДТА) са определени основните термични параметри на получените стъкла като: температура на застъкляване (T_g), която е в диапазона 380-420°C и температурата на кристализация (T_x) която варира между 420 и 540°C. Основните структурни единици, формиращи аморфната мрежа, са BO_3 (1270 и 1200 cm^{-1}), BO_4 (930–880, 1050–1040 cm^{-1}), MoO_4 (840–760 cm^{-1}) и BiO_6 (470 cm^{-1}). Доказано е, че присъствието на Bi_2O_3 благоприятства трансформацията $BO_3 \rightarrow BO_4$, докато в присъствие на MoO_3 , количеството на BO_3 единиците в аморфната мрежа се запазва.

7. M. Markova-Velichkova, R. Iordanova, Y. Dimitriev, “Glass formation in the V_2O_5 - MoO_3 - ZnO system”, *Phys. Status Solidi C*, 8 (11-12) (2011) 3159-3162. **Q3**

• Glass formation region in the V_2O_5 - MoO_3 - ZnO system was determined using low cooling rates (10² K/s). The glasses were obtained in the central part of the system from compositions containing 10-65 mol % V_2O_5 , 10-65 mol % MoO_3 and 10-50 mol % ZnO . The amorphous and crystalline phases were characterized by x-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA) and infra-red spectroscopy (IR). According to DTA data the glass compositions with molar ratio of the components near to 1:1:1 are more stable against crystallization. Structural models for V_2O_5 - MoO_3 - ZnO glasses were

suggested on the basis of IR spectral investigation, and by comparing with the data of known crystalline structures. It was established that VO_5 groups associated in layers or chains, isolated V_2O_7 pyrovanadate units and MoO_6 groups are the main structural units creating amorphous networks. ZnO depolymerizes vanadate and molybdate amorphous networks.

7. М. Маркова-Величкова, Р. Йорданова, Я. Димитриев, “Стъклообразуване в системата V_2O_5 - MoO_3 - ZnO ”, *Phys. Status Solidi C*, 8 (11-12) (2011) 3159-3162. Q3

► При ниски скорости на охлаждане (10^2 K/s) е определена областта на стъклообразуване в системата V_2O_5 - MoO_3 - ZnO . Получени са стъкла в централната част на системата от състави, съдържащи 10-65 мол.% V_2O_5 , 10-65 мол.% MoO_3 и 10-50 мол.% ZnO . Аморфните и кристалните фази са изследвани чрез Рентгенофазов анализ (РФА), диференциално-термичен анализ (ДТА) и инфрачервена спектроскопия (ИЧ). Съгласно ДТА данните, стъклата с моларно съотношение на компонентите 1: 1: 1 се характеризират с по-висока кристализационна стабилност. На базата на ИЧ спектралното изследване и чрез сравняване с данните на известни кристални структури са предложени структурни модели, описващи мрежата на получените стъкла в системата V_2O_5 - MoO_3 - ZnO . Установено е, че в структурата на стъклата присъстват VO_5 групи, свързани в слоеве или вериги, изолирани V_2O_7 пированатни единици и MoO_6 групи. ZnO деполимеризира ванадатната и молибдатна аморфни мрежи.

8. М. Milanova, R. Iordanova, L. Aleksandrov, M. Hassan, Y. Dimitriev, “Glass formation and structure of glasses in the ZnO — Bi_2O_3 — WO_3 — MoO_3 system”, *J. Non-Cryst. Sol.*, 357 (2011) 2713-2718. Q1

• The glass formation region in the ternary ZnO — Bi_2O_3 — WO_3 system is determined by melt quenching technique (cooling rates 10 – 10^2 K/s). New original glasses are obtained in a narrow concentration range with high WO_3 content (60–75 mol%). Homogeneous glasses of the composition $(100-x)[0.2ZnO \cdot 0.3Bi_2O_3 \cdot 0.5WO_3]_xMoO_3$, were obtained between 20 and 60 mol% MoO_3 . Characterization of the amorphous samples was made by x-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA) and infrared spectroscopy (IR). The thermal stability of glasses decreases with the increasing of MoO_3 content. The glass transition temperature, T_g , varies between 340 – $480^\circ C$, while the crystallization temperature, T_x , varies between 388 – $531^\circ C$. The tungstate glasses possess higher crystallization temperature (T_x over $500^\circ C$) in comparison with the other vanadate and molybdate non-traditional glasses. The glass network is realized by transformation of three-dimensional structure of WO_3 into a layered one, consisting mainly of WO_6 units. We supposed that the network of quaternary glasses is built up by MoO_4 , MoO_6 and WO_6 . At low concentration ZnO and Bi_2O_3 facilitate the disorder in the supercooled melts, while at high concentration stimulate crystallization processes. These oxides belong to the intermediate ones.

8. М. Миланова, Р. Йорданова, Л. Александров, М. Хассан, Я. Димитриев, Стъклообразуване и структура на стъклата в системата ZnO — Bi_2O_3 — WO_3 — MoO_3 , *J. Non-Cryst. Sol.*, 357 (2011) 2713-2718. Q1

► По метода на преохладената стопилка (скорости на охлаждане 10 – 10^2 K/s) е определена областта на стъклообразуване в трикомпонентната система ZnO_3 -

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$. Получени се нови оригинални стъкла в тесен концентрационен интервал от състави с високо съдържание на WO_3 (60-75 мол.%). Синтезирани са и хомогенни стъкла чрез преохлаждане на стопилки с номинални състави $(100 - x) [0.2\text{ZnO}\cdot 0.3\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 0.5\text{WO}_3]\cdot x\text{MoO}_3$, където $x = 20 \div 60$ мол.% MoO_3 . Характеризирането на аморфните образци е направено чрез Рентгенфазов анализ (РФА), диференциално-термичен анализ (ДТА) и инфрачервена спектроскопия (ИЧ). Установено е, че термичната стабилност на четирикомпонентните стъкла намалява с увеличаването на съдържанието на MoO_3 . Температурата им на застъкляване, T_g , варира между 340-480°C, докато температурата на кристализация, T_x , е между 388–531°C. Волфраматните стъкла имат по-висока температура на кристализация (T_x над 500° C) в сравнение с другите ванадати и молибдатните нетрадиционни стъкла. Мрежата на стъклата се формира чрез трансформиране на триизмерната структура на WO_3 в слоеста структура, състояща се главно от WO_6 единици. Предполага се, че мрежата на четирикомпонентните стъкла е изградена с участието на MoO_4 , MoO_6 и WO_6 . В ниски концентрации ZnO и Bi_2O_3 улесняват безпорядъка в преохладените стопилки, а при високи концентрации стимулират процесите на кристализация.

9. L. Aleksandrov, T. Komatsu, R. Iordanova, Y. Dimitriev, "Raman spectroscopy study of structure of $\text{WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses with no color and crystallization of LaBWO_6 ", *Opt. Mater.*, 34 (1) (2011) 201-206. Q1.

• Glasses with the nominal compositions of $x\text{WO}_3\cdot 25\text{La}_2\text{O}_3\cdot (75-x)\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) with $x = 15, 25, \text{ and } 50$ were prepared using a conventional melt quenching method, and their structure and crystallization behavior were examined from Raman scattering spectra and X-ray diffraction analyses. The glasses are colorless in the visible light region and give the optical band gap energy of 3.49–3.61 eV. The glass transition and crystallization temperatures and the thermal stability against crystallization decrease with increasing WO_3 content. The strong Raman bands at 840 and 940–960 cm^{-1} suggest that the main coordination state of W^{6+} ions in the glasses is isolated $(\text{WO}_4)^{2-}$ tetrahedral units. The formation of WO_6 octahedral units is also suggested in the glasses with high WO_3 contents. The main crystallization mechanism in the glasses is the surface crystallization, and the glass of $50\text{WO}_3\cdot 25\text{La}_2\text{O}_3\cdot 25\text{B}_2\text{O}_3$ shows the crystallization of LaBWO_6 single phase. The present study proposes that $\text{WO}_3\cdot \text{La}_2\text{O}_3\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ glasses and crystallized glasses are very interesting as optical functional materials.

9. Л. Александров, Т. Коматсу, Р. Йорданова, Я. Димитриев, „Изследване на структурата на прозрачни стъкла от системата $\text{WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ чрез Раманова спектроскопия и кристализация на LaBWO_6 “, *Opt. Mater.*, 34 (1) (2011) 201-206. Q1.

► Чрез метода на преохладената стопилка са синтезирани стъкла с номинални състави $x\text{WO}_3\cdot 25\text{La}_2\text{O}_3\cdot (75-x)\text{B}_2\text{O}_3$ (мол.%) с $x = 15, 25$ и 50 и е изследвана тяхната структура и кристализационно поведение чрез Раманова спектроскопия и Рентгенофазов анализ. Стъклата са прозрачни във видимата област на спектъра с ширина на забранената зона E_g между 3.49 и 3.61 eV. Температурите на застъкляване и кристализация на стъклата и кристализационната им стабилност намаляват с увеличаване на съдържанието на WO_3 . Силните ивици в Раман

спектрите при 840 и 940–960 cm^{-1} показват, че W^{6+} йоните присъстват в стъклата основно под формата на изолирани $(\text{WO}_4)^{2-}$ тетраедрични групи. В стъкла с високо съдържание на WO_3 се предполага също и наличие на WO_6 октаедри. Повърхностна кристализация е основния кристализационен механизъм в изследваните стъкла. Доказано е протичането на монофазна кристализация с отделянето на LaBWO_6 като кристална фаза в стъкло със състав $50\text{WO}_3\text{-}25\text{La}_2\text{O}_3\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3$. Настоящото изследване показва, че получените стъкла и стъклокристални образци в системата $\text{WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ са интересни като функционални оптични материали.

10. L. Aleksandrov, R. Iordanova, Y. Dimitriev, N. Georgiev, T. Komatsu, “Eu³⁺ doped 1La₂O₃:2WO₃:1B₂O₃ glass and glass–ceramic”, *Opt. Mater.*, 36 (2014) 1366-1372. Q1

• In $\text{WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ system, glasses were obtained in the region between 20 and 30 mol% La_2O_3 . A liquid phase separation region was observed near the $\text{WO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ side. A glass with nominal composition $50\text{WO}_3\text{:}25\text{La}_2\text{O}_3\text{:}25\text{B}_2\text{O}_3$ doped with Eu_2O_3 was synthesized by melt quenching method. The obtained glass was characterized by X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA), UV–vis, infrared spectroscopy (IR) and photoluminescence spectroscopy (PL). According to the DTA data, Eu^{3+} ions decrease the glass transition temperature from 621 C to 574°C and crystallization temperature from 690 C to 677°C. Structural model for the glass network was suggested on the base of IR and UV–vis spectral investigations. It was established that WO_4 and WO_6 structural units ($620\text{--}960\text{ cm}^{-1}$) and BO_3 and BO_4 polyhedra ($1050\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$) build up the glass network. During vitrification, partial transformation of WO_4 to WO_6 and BO_3 to BO_4 was proved. The quenched glass is transparent in the visible region and exhibits typical absorption bands of Eu^{3+} ions due to the 4f transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 0\text{--}4$). A glass–ceramic consisting of $\text{LaBWO}_6\text{:Eu}^{3+}$ nanocrystals with enhanced photoluminescence emissions is synthesized. The intensity of emission increases drastically in the glass–crystalline sample compared with the glass and polycrystalline sample.

10. Л. Александров, Р. Йорданова, Я. Димитриев, Н. Георгиев, Т. Коматсу, “Eu³⁺ дотирани 1La₂O₃: 2WO₃: 1B₂O₃ стъкло и стъклокерамика”, *Opt. Mater.*, 36 (2014) 1366-1372. Q1

► В системата $\text{WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ са получени стъкла в областта между 20 и 30 мол.% La_2O_3 . Близко до страната $\text{WO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ в триъгълната фазова диаграма се наблюдава област на течнофазово разслояване (ливация). По метода на преохладената стопилка е синтезирано стъкло с номинален състав $50\text{WO}_3\text{:}25\text{La}_2\text{O}_3\text{:}25\text{B}_2\text{O}_3$, дотирано с Eu_2O_3 . Полученото стъкло е изследвано с рентгенофазов анализ (РФА), диференциално-термичен анализ (ДТА), УВ-видима спектроскопия, инфрачервена спектроскопия (ИЧ) и фотолуминесцентна спектроскопия (PL). Съгласно данните от ДТА, Eu^{3+} йоните понижават температурата на застъкляване от 621° С до 574° С и температурата на кристализация от 690° С до 677° С. Въз основа на на спектралните изследвания с УВ-видима спектроскопия и инфрачервена спектроскопия е предложен структурен модел на аморфната мрежа, според който основните структурни единици, изграждащи мрежата на полученото стъкло са WO_4 и WO_6 ($620\text{--}960\text{ cm}^{-1}$) и BO_3 и

VO_4 ($1050\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$) полиедри, в различно съотношение в зависимост от състава. Полученото стъкло е прозрачно във видимата област и показва типични за Eu^{3+} йони абсорбционни ивици, дължащи се на 4f преходите $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 0\text{-}4$). Синтезирана е стъклокерамика, с повишена фотолуминесцентна емисия, съдържаща нанокристали от $\text{LaBWO}_6\text{:Eu}^{3+}$. Интензивността на емисията нараства драстично в стъкло-кристалната проба в сравнение със стъклената и поликристалната проби.

11. M. Milanova, R. Iordanova, K. Kostov, Y. Dimitriev, "X-ray photoelectron spectroscopic studies of glasses in the $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ systems", *J. Non-Cryst. Sol.*, 401 (2014) 175-180. Q1

- The local structure and the connectivity in the amorphous network of glasses from $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ systems have been studied by comparative analysis of crystalline and amorphous phases using X-ray photoelectron spectroscopy. According to the XPS data the amorphous networks of both glass systems consist mainly of MoO_4 tetrahedra as well as of small amounts of MoO_6 octahedra. Based on the O1s spectra analysis it was suggested that the MoO_6 octahedra are connected by bridging Mo-O-Mo bonds, while the MoO_4 tetrahedra participate in the formation of mixed type Bi-O-Mo bonds. The presence of mixed Bi-O-Mo bonds with a relatively significant covalent character is crucial for the glass formation. Mainly Mo^{6+} and Bi^{3+} ions were detected in $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ glasses and additionally Cu^+ and Cu^{2+} ions were observed in $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ amorphous samples. UV-visible diffuse reflectance analysis confirmed the XPS data, revealing the presence of Mo^{6+} , Bi^{3+} and Cu^{2+} ions in the glasses. Formation of MoO_4 tetrahedral units (absorption band at 260 nm) in the amorphous network was also found by optical absorption spectra. The role of MoO_3 as glass former was confirmed.

11. M. Миланова, Р. Йорданова, К. Л. Костов, Я. Димитриев, „Фотоелектронно спектроскопско изследване на стъкла от системите $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ ”, *J. Non-Cryst. Sol.*, 401 (2014) 175-180. Q1

- Чрез сравнителен анализ на фотоелектронните спектри на получените в системите $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ стъкла със спектрите на молибдатни кристални фази е изследвана локалната структура и типовете връзки, които се формират в аморфната мрежа. Резултатите показват, че MoO_4 тетраедри са основните структурни единици в аморфните мрежи на стъклата от двете системи. Малки количества от MoO_6 октаедри също присъстват в структурата на изследваните стъкла. Въз основа на анализа на O1s фотоелектронните линии се предполага, че MoO_6 октаедрите са свързани чрез мостови Mo – O – Mo връзки, докато MoO_4 тетраедрите участват в образуването на смесени Bi-O - Mo връзки. Наличието на здрави, смесени Bi – O – Mo връзки е от решаващо значение за застъкляването на съставите. Mo^{6+} и Bi^{3+} йони, присъстват в $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ стъклата и Mo^{6+} , Bi^{3+} , Cu^+ и Cu^{2+} йони са наблюдавани в аморфни проби от системата $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$. Анализът на стъклата чрез дифузно-отражателна УВ-видима спектроскопия, потвърждава данните от Рентгеновата фотоелектронна спектроскопия, доказвайки присъствието на йони Mo^{6+} , Bi^{3+} и Cu^{2+} в изследваните стъкла. Образуване на MoO_4 тетраедрични единици (абсорбционна ивица при 260

nm) в аморфната мрежа също е потвърдено и от оптичните абсорбционни спектри. Доказана е ролята на MoO_3 като основен стъклообразувател.

12. R. Iordanova, M. Ataalla, M. Milanova, L. Aleksandrov, A. Staneva, Y. Dimitriev, "Glass formation and structure of glasses in the $\text{WO}_3\text{-ZnO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system", *J. Non-Cryst. Sol.*, 414 (2015) 42-50. **Q1.**

• Glass formation ability in three different sections: $\text{WO}_3\text{-ZnO-Nd}_2\text{O}_3$; $(100-x)(0.8\text{WO}_3 \cdot 0.1\text{ZnO} \cdot 0.1\text{Nd}_2\text{O}_3) \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$, $x=5\text{-}30\text{mol}\%$ and $90(x\text{WO}_3 \cdot y\text{ZnO} \cdot z\text{Nd}_2\text{O}_3) \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ from $\text{WO}_3\text{-ZnO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system is investigated by melt quenching technique. Glasses are obtained from the compositions with a high WO_3 content (65–75 mol%). According to DTA data the glass transition temperature (T_g) is in the range 508–525°C and the glass crystallisation temperature (T_x) is around 600°C. Neodymium tungstates, $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, ZnWO_4 and WO_3 are identified in the XRD patterns of quenched samples beyond the glass formation region. The structure of glasses is studied by IR, Raman and DR-UV-Vis spectroscopies. It is established that the amorphous network is built up mainly by WO_6 octahedra, connected by W–O–W bridges. This structure does not satisfy the classical concept for the formation of an amorphous network which is built up by MeO_4 tetrahedra.

12. Р. Йорданова, М. Атаалла, М. Миланова, Л. Александров, А. Станева, Я. Димитриев, „ Стъклообразуване и структура на стъкла в системата $\text{WO}_3 - \text{ZnO} - \text{Nd}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3$ “, *J. Non-Cryst. Sol.*, 414 (2015) 42-50. **Q1.**

► Чрез метода на преохладената стопилка е изследвана тенденцията към стъклообразуване в три различни сечения от системата $\text{WO}_3\text{-ZnO-Nd}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$: $\text{WO}_3 - \text{ZnO} - \text{Nd}_2\text{O}_5$; $(100-x)(0.8\text{WO}_3 \cdot 0.1\text{ZnO} \cdot 0.1\text{Nd}_2\text{O}_5) \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$, $x = 5\text{-}30$ мол.% и $90(x\text{WO}_3 \cdot y\text{ZnO} \cdot z\text{Nd}_2\text{O}_3) \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$. Получени са стъкла с високо съдържание на WO_3 (65-75 мол.%). Според данните от диференциално-термичния анализ (ДТА), температурата на застъкляване (T_g) на изследваните стъкла е в диапазона 508–525°C, а температурата на кристализация (T_x) е около 600°C. В дифрактограмите на преохладени образци извън областта на стъклообразуване са идентифицирани дифракционните пикове на неодимови волфрамати, ZnWO_4 , $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_2$ и WO_3 . Структурата на стъклата е изследвана с инфрачервена спектроскопия, Раманова и дифузно отражателна УВ – видима спектроскопии. Установено е, че аморфната мрежа е изградено основно от WO_6 октаедри, свързани с мостови W – O – W връзки. Тази структура не удовлетворява класическия модел на формиране на аморфни мрежи, изградени от метал-кислородни тетраедри (MeO_4).

13. R. Iordanova, M. Milanova, L. Aleksandrov, A. Khanna, N. Georgiev, Optical characterization of glass and glass-crystalline materials in the $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ system doped with Eu^{3+} ions“, *Bulg. Chem. Comm.*, 48, Special Issue G2 (2016) 11-16. **Q4**

• Glass and glass-crystalline materials with nominal composition $55\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 35\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{La}_2\text{O}_3$ doped with 1mol% Eu_2O_3 were synthesized by melt quenching method. Different phases were developed, applying several melting temperatures. According to the XRD data, glass-crystalline materials containing LaBO_3 as crystalline phase were obtained at 1050°C and 1100°C, while X-ray amorphous samples were prepared at 1200°C. Thermal parameters of the obtained glass samples

were estimated by DTA analysis. It was found that the thermal stability of the glass drastically increased with the addition of Eu_2O_3 (1 mol%). UV-Vis diffuse reflectance spectrum showed that the quenched glass is transparent in the visible region. $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ crystals enhanced red ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_2$ photoluminescence emission of the glass-crystalline samples as compared with the glass sample. This is due to the incorporation of the active Eu^{3+} ions with low symmetry into the crystal phase.

13. Р. С. Йорданова, М. К Milanova, Л. И. Александров, А. Канна, Н. Георгиев, „Оптично охарактеризиране на дотирани с Eu^{3+} йони стъкла и стъклокристални материали в системата $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, *Bulg. Chem. Comm.*, 48, Special Issue G2 (2016) 11-16. **Q4**

• По метода на преохладена стопилка, са синтезирани стъкла и стъклокристални материали с номинален състав $55\text{B}_2\text{O}_3\cdot 35\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 10\text{La}_2\text{O}_3$, дотирани с 1 мол.% Eu_2O_3 . Получени са различни фази, в зависимост от приложената температура на топене. Според данните от Рентгенофазовия анализ, стъклокристални материали, съдържащи LaBO_3 като кристална фаза са получени при 1050°C и 1100°C , докато при 1200°C е синтезиран Рентгено-аморфен образец. Термичните параметри на получените стъкла, са определени чрез диференциално-термичен анализ. Установено е, че термичната стабилност на стъкло, съдържащо Eu_2O_3 драстично нараства. Оптичните спектри, показват, че стъклата са прозрачни във видимата област на спектъра. Установено е, че стъклокристалните образци, съдържащи $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ се характеризират с повишена червена емисия ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_2$ в сравнение със стъклото. Това може да се обясни с по-ниската локална симетрия на Eu^{3+} йоните в кристалната фаза в сравнение със стъклото.

14. R. Iordanova, M. Milanova, L. Aleksandrov, A. Khanna, “Structural study of glasses in the system $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ ”, *J. Non-Cryst. Sol.*, 481 (2018) 254-259. **Q1**

• New multicomponent $(100-(x-y))\cdot(0.6\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0.4\text{Bi}_2\text{O}_3)\cdot x\text{La}_2\text{O}_3\cdot y\text{WO}_3$, $x = 0, 10$; $y = 0 \div 40$ mol% glasses were obtained by melt quenching technique and its structure were examined by infrared and Raman spectroscopies. Based on the obtained spectral data it was suggested that in the absence of La_2O_3 , tungsten incorporates into boro-bismuthate network in small quantities through Bi^{3+} and B-O-W bonds are not formed. Accumulation of Bi-O-W bonds stimulates crystallization processes. La_2O_3 is crucial to connect tungstate units with boro-bismuthate glass matrix and to realize amorphous network with their participation. It was supposed that in glasses with higher WO_3 content (30 and 40 mol%) two inconsistent glass networks are formed bismuth-borate one built up by $\text{BO}_3, \text{BO}_4, \text{BiO}_6$ units and tungstate one, built up mainly by WO_6 . These networks are interconnected through lanthanum.

14. Р. Йорданова, М. Миланова, Л. Александров, А. Канна, “Структурно изследване на стъкла в системата $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ ”, *J. Non-Cryst. Sol.*, 481 (2018) 254-259. **Q1**

► Прилагайки метода на преохладената стопилка са синтезирани нови многокомпонентни стъкла със състав $(100 - (x - y))\cdot(0.6\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0.4\text{Bi}_2\text{O}_3)\cdot x\text{La}_2\text{O}_3\cdot y\text{WO}_3$, $x = 0, 10$; $y = 0 \div 40$ mol% и е изследвана тяхната структура чрез инфрачервена и Раманова спектроскопии. Въз основа на получените спектрални данни се предполага, че в отсъствието на La_2O_3 , волфрамът се вражда в боро-бисмутатна

мрежа в малки количества чрез Bi^{3+} посредством формирането на $\text{Bi} - \text{O} - \text{W}$ връзки, докато връзки $\text{B} - \text{O} - \text{W}$ не се образуват. Натрупването на $\text{Bi} - \text{O} - \text{W}$ връзки стимулира процесите на кристализация. Потвърдена е решаващата роля на La_2O_3 за свързването на волфраматните единици с боро-бисмутатна стъклена матрица и за реализирането на аморфна мрежа с тяхното участие. Предполага се, че при стъклата с по-високо съдържание на WO_3 (30 и 40 мол.%) се формират две несъвместими аморфни мрежи – боро-бисмутатна, изградена от BO_3 , BO_4 , BiO_6 единици и волфраматна, съставена главно от WO_6 октаедри. Тези мрежи са свързани помежду си чрез лантан.

15. M. Milanova, K.L. Kostov, R. Iordanova, L. Aleksandrov, A. Yordanova, T. Mineva, "Local structure, connectivity and physical properties of glasses in the B_2O_3 - Bi_2O_3 - La_2O_3 - WO_3 system", *J. Non-Cryst. Sol.*, 516 (2019) 35-44. Q1

► Glasses of $(100-(x+y)) \cdot (0.6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.4\text{Bi}_2\text{O}_3) \cdot x\text{La}_2\text{O}_3 \cdot y\text{WO}_3$, $x=0,10$; $y=0 \div 40$ мол.% were prepared by melt quenching. Density measurements, thermal analysis, UV-vis diffuse reflectance spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and the theoretical modeling using Density Functional Theory were employed to identify the effect of WO_3 content on the structural and physico chemical properties of these glasses. The glass transition temperature and density increase steadily with increasing WO_3 content, most probably because of the formation of mixed $\text{Bi}-\text{O}-\text{W}$ and $\text{La}-\text{O}-\text{W}$ crosslinks. The lower band gap energy values show that the introduction of WO_3 or La_2O_3 to $60\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{Bi}_2\text{O}_3$ glass increases the number of non-bridging oxygen species in the glass structure. The photoelectron analysis aided by theoretical calculations discover that additionally to the tetrahedrally coordinated W ions, most of the existing WO_6 octahedral units in glasses with nominal WO_3 content below 20 mol% are distorted, leaving practically the tungsten ions in a quasi-tetrahedral coordination. At higher WO_3 content (30–40 mol%) the concentration of octahedrally coordinated tungsten atoms dominate strongly over those of tetra- and quasi-tetra-coordinated W ions. Moreover, the comparison with appropriate crystal standards allows offering a complete description of the existing bridging and non-bridging linkages and their most likely O1s binding energies.

15. M. Milanova, K.L. Kostova, R. Iordanova, L. Aleksandrov, A. Yordanova, T. Mineva, „Локална структура, типове връзки и физични свойства на стъклата в системата B_2O_3 - Bi_2O_3 - La_2O_3 - WO_3 “, *J. Non-Cryst. Sol.*, 516 (2019) 35-44. Q1

► По метода на преохладената стопилка са синтезирани стъкла със състав $(100 - (x + y)) \cdot (0.6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.4\text{Bi}_2\text{O}_3) \cdot x\text{La}_2\text{O}_3 \cdot y\text{WO}_3$, $x = 0, 10$; $y = 0 - 40$ мол.%. Изследвано е влиянието на WO_3 върху структурните и физикохимични свойства на тези стъкла чрез измервания на плътността, термичен анализ (DTA), дифузно отражателна УВ-видима спектроскопия, Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (РФС) и теоретично моделиране. Установено е, че плътността и температурата на застъкляване нарастват с увеличаване на съдържанието на WO_3 , най-вероятно поради образуването на смесени $\text{Bi} - \text{O} - \text{W}$ и $\text{La} - \text{O} - \text{W}$ връзки. По-ниските стойности на ширината на забранената зона (E_g) показват, че добавянето на WO_3 или La_2O_3 към $60\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{Bi}_2\text{O}_3$ стъкло води до нарастване на количеството на немостови кислородни атоми в аморфната мрежа. Чрез XPS анализ, комбиниран с теоретични изчисления, е установено, че в структурата на четириккомпонентните

стъкла, съдържащи WO_3 под 20 мол.% присъстват WO_4 и WO_6 групи. В тези състави стъкла повечето WO_6 октаедри са силно деформирани и могат да бъдат разглеждани като волфрамови йони в квази-тетраедрична кислородна координация. Мрежата на стъклата с по-високо съдържание на WO_3 (30–40 мол.%) е доминирана от WO_6 единици, като количеството на волфрамовите тетраедри (WO_4) и W^{6+} йоните в квази-тетраедрична кислородна координация е значително по-малко. Чрез сравнителен анализ с подходящи кристални стандарти е предложено пълно описание на съществуващите типове връзки и техните най-вероятни $O1s$ свързващи енергии.

➤ **научни публикации извън хабилитационния труд**

1. A. Batchvarova, Y. Dimitriev, R. Iordanova, "Glass formation in the systems $Ag_2SeO_3-M_nO_m$ and $CuSeO_3-M_nO_m$ ($M_nO_m=B_2O_3, MoO_3$)", *J. Non-Cryst. Sol.*, 351 (2005) 998-1002. **Q1**

- The purpose of this study is to determine glass formation regions in the sections $Ag_2SeO_3-M_nO_m$ and $CuSeO_3-M_nO_m$ ($M_nO_m = B_2O_3, MoO_3$). It is a continuation of our previous works where binary and multi component selenite glasses with the participation of non-traditional network formers such as: MoO_3 , V_2O_5 , TeO_2 and Bi_2O_3 have been obtained. The existence of several structural units SeO_3 , MoO_4 , MoO_6 , CuO_4 and BO_3 , forming the amorphous network have been determined by IR spectroscopy. Conclusions about the glass-forming tendency in the $Ag_2SeO_3-M_nO_m$ and $CuSeO_3-M_nO_m$ ($M_nO_m = B_2O_3, MoO_3$) systems are drawn on the basis of their structural peculiarities.

1.А. Бъчварова, Я. Димитриев, Р. Йорданова, "Стъклообразуване в системите $Ag_2SeO_3-M_nO_m$ и $CuSeO_3-M_nO_m$ ($M_nO_m=B_2O_3, MoO_3$)", *J. Non-Cryst. Sol.*, 351 (2005) 998-1002. **Q1**

- ▶ Целта на това изследване е да се определят областите на стъклообразуване в разрезите $Ag_2SeO_3-M_nO_m$ и $CuSeO_3-M_nO_m$ ($M_nO_m=B_2O_3, MoO_3$). Това изследване е продължение на предишните ни работи, посветени на получаване на бинарни и многокомпонентни селенитни стъкла с участието на нетрадиционни мрежообразуватели като: MoO_3 , V_2O_5 , TeO_2 и Bi_2O_3 . Съществуването на няколко вида структурни единици SeO_3 , MoO_4 , MoO_6 , CuO_4 и BO_3 , формиращи аморфната мрежа, са определени чрез ИЧ спектроскопия. Изводите за стъклообразуващата тенденцията в системите $Ag_2SeO_3 - M_nO_m$ и $CuSeO_3-M_nO_m$ ($M_nO_m = B_2O_3, MoO_3$) са направени въз основа на техните структурни особености.

2. A. Bachvarova-Nedelcheva, Y. Ivanova, Y. Dimitriev, R. Iordanova, "Phase equilibrium and glass formation in the $SeO_2-Ag_2O-MoO_3$ system", *J. Mater. Sci.*, 41 (2006) 6107-6111. **Q2**

- The glass formation regions for the $Ag_2O-SeO_2-MoO_3$ system have been determined at the cooling rate of the melts $10^\circ C/min$. It is a continuation of our previous works

where binary and multicomponent selenite glasses with the participation of non traditional network formers such as: MoO_3 , V_2O_5 , TeO_2 , and Bi_2O_3 , have been obtained. The stable glasses were synthesized in the range 15 - 25 mol % Ag_2O , 17 - 70 mol% SeO_2 and 15 - 66 mol% MoO_3 . They are situated near the SeO_2 - MoO_3 site of the phase diagram. It has been established by IR spectroscopy that the main structural units, which form the amorphous network are SeO_3 , MoO_6 and MoO_4 groups. On the basis of the structural peculiarities, conclusions are drawn about the glass forming tendency in this selenite system.

2.А. Бъчварова-Неделчева, Й. Иванова, Я. Димитриев, **Р. Йорданова**, "Фазово равновесие и стъклообразуване в системата SeO_2 - Ag_2O - MoO_3 ", *J. Mater. Sci.*, 41 (18) (2006) 6107 - 6111. **Q2**

- Областите на стъклообразуване в системата Ag_2O - SeO_2 - MoO_3 са определени при скорост на охлаждане на стопилката $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Настоящата работа е продължение на предишните ни работи, които са свързани с получаване на бинарни и многокомпонентни селенитни стъкла с участието на нетрадиционни мрежообразуватели: MoO_3 , V_2O_5 , TeO_2 и Bi_2O_3 . Стабилни стъкла в тази система са синтезирани от състави съдържащи 15 - 25 мол.% Ag_2O , 17 - 70 мол.% SeO_2 и 15 - 66 мол.% MoO_3 . Те са разположени в близост до страната SeO_2 - MoO_3 на фазовата диаграма. Чрез ИЧ спектроскопия е установено, че основните структурни единици, които изграждат аморфната мрежа са SeO_3 , MoO_6 и MoO_4 . На базата на структурните особености са направени изводи за тенденцията към стъклообразуване в тази селенитна система.

3. D. Klissurski, M. Mancheva, **R. Iordanova**, G. Tyuliev, B. Kunev, "Mechanochemical synthesis of nanocrystalline nickel molybdates", *J. Alloys Compd.*, 422 (2006) 53-57. **Q1**

- The aim of this study is to establish the possibilities of mechanochemical activation as a successful route for the preparation of NiMoO_4 catalysts. A stoichiometric mixture of NiO and MoO_3 in a 1:1 molar ratio was subjected to intense mechanical treatment in air using a planetary ball mill for different periods of time. The phase and structural transformations were monitored by X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (IR). The obtained products were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It was found that 5 h milling of the reagents led to complete crystallization to single-phase α - NiMoO_4 at room temperature. Mechanochemical activation for 2.5 h resulted in a high-temperature β - NiMoO_4 phase under very mild experimental conditions.

3.Д. Клисурски, М. Манчева, **Р. Йорданова**, Г. Тюлиев, „Механохимичен синтез на нанокристален никелов молибдат“, *J. Alloys Compd.*, 422 (2006) 53-57. **Q1**

- Целта на това изследване е да се изследват възможностите на механохимичната активация като успешен подход за получаване на катализатори - NiMoO_4 . Стехиометрична смес от NiO и MoO_3 в моларно съотношение 1: 1 беше подложена на интензивна механична обработка на въздуха с помощта на планетарна топкова мелница за различни периоди от време. Фазовите и структурните трансформации бяха наблюдавани чрез

Рентгенофазов анализ (РФА) и инфрачервена спектроскопия (ИЧ). Получените продукти са анализирани чрез Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (РФС). Установено е, че 5 часа механохимична активация на реагентите води до пълен синтез на монофазен α -NiMoO₄ при стайна температура. Механохимичното активиране в продължение на 2,5 ч. доведе до синтез на високо-температурната β -NiMoO₄ фаза при по-меки експериментални условия.

4. M. Mancheva, R. Iordanova, D. Klissurski, G. Tyuliev, B. Kunev, "Direct Mechanochemical Synthesis of Nanocrystalline NiWO₄", *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 1101-1104. Q1

- The possibilities of mechanochemical activation as a successful route for direct synthesis of NiWO₄ have been studied. A stoichiometric mixture of NiO and WO₃ in a 1:1 molar ratio was subjected to intense mechanical treatment in air using a planetary ball mill for different periods of time. The phase and structural transformations were monitored by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It was found that 7.5 h of milling of the reagents leads to complete crystallization of single nanostructured phase NiWO₄ at room temperature.

4.М. Манчева, Р. Йорданова, Д. Клисурски, Г. Тюлиев, Б. Кунев, "Директен механохимичен синтез на нанокристален NiWO₄", *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 1101-1104. Q1

- Изследвана е възможността на механохимичното активиране като подход за директен синтез на NiWO₄. Стехиометрична смес от NiO и WO₃ в моларно съотношение 1: 1 бе подложена на интензивно механично третиране на въздух при използване на планетарна топкова мелница за различни периоди от време. Фазовите и структурните трансформации се наблюдават чрез Рентгенофазов анализ (РФА), инфрачервена спектроскопия (ИЧ) и Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (РФС). Установено е, че 7,5 ч. интензивно мелене на реагентите води до пълна кристализация на наноструктурирана фаза от NiWO₄ при стайна температура.

5. A. Bachvarova-Nedelcheva, Y. Dimitriev, R. Iordanova, "Vitrification ability in the system CuO-SeO₂-MoO₃", *J. Opt. Adv. Mater.*, 9 (7) (2007) 2266-2269. Q3

- The vitrification ability in the three component system CuO-SeO₂-MoO₃ has been studied. Stable glasses were obtained near the SeO₂ corner. The simultaneous presence of CuO and MoO₃ leads to deterioration of the glass formation, because isolated MoO₄ groups were formed. Associated SeO₃ groups were established in the compositions with a higher SeO₂ content (70 mol%). New knowledge of the design of the amorphous network with a definite degree of polymerization and an appropriate ratio of different coordination polyhedra was obtained.

5. А. Бъчварова-Неделчева, Я. Димитриев и Р. Йорданова, Тенденция за застъкляване в системата CuO-SeO₂-MoO₃, *J. Optoelect. Adv. Mater.*, 9 (2007) 2266 - 2269. Q2

► Изследвана е тенденцията към застъкляване в трикомпонентната система CuO-SeO₂-MoO₃. Стабилни стъкла са получени от състави с високо съдържание на SeO₂. Едновременното присъствие на CuO и MoO₃ води до влошаване на стъклообразуването, тъй като се образуват изолирани MoO₄ групи. В състави с по-високо съдържание на SeO₂ (70 мол%) е установено наличие на свързани SeO₃ групи. Получени са нови знания за аморфната мрежа с определена степен на полимеризация и подходящо съотношение на различни координационни полиедри.

6. Y. Dimitriev, A. Bachvarova-Nedelcheva, R. Iordanova, "Glass formation tendency in the system SeO₂-Ag₂O-B₂O₃", *Mater. Res. Bull.*, 43 (2008) 1905-1910. Q1

- The glass formation regions in the system SeO₂-Ag₂O-B₂O₃ have been determined using the melt quenching method of evacuated silica ampoules. The structural units forming the amorphous network have been established by IR spectroscopy. The presence of SeO₃ ($\nu = 820 \text{ cm}^{-1}$; $760\text{--}750 \text{ cm}^{-1}$), BO₃ ($\nu = 1340, 1270 \text{ cm}^{-1}$) and BO₄ ($\nu = 1050 \text{ cm}^{-1}$) units has been confirmed. Crystallization of Ag₂SeO₃ only has been observed in a wide concentrate region near the glass formation boundary. A model explaining the unsatisfactory glass formation ability in the system investigated has been developed. It has been suggested that Ag⁺ ions are predominantly located near the selenite units, which stimulates the formation of isolated SeO₃ groups. The transformation of BO₃ into BO₄ units is hindered by the absence of free Ag⁺ ions near the borate units.

6. Я. Димитриев, А. Бъчварова-Неделчева, Р. Йорданова, "Стъклообразуваща способност в системата SeO₂-Ag₂O-B₂O₃", *Mater. Res. Bull.*, 43 (2008) 1905-1910.

Q1

► Областите на стъклообразуване в системата SeO₂-Ag₂O-B₂O₃ са определени чрез използване на метода за охлаждане на стопилки от евакуирани кварцови ампули. Структурните единици, изграждащи аморфната мрежа, са установени чрез ИЧ спектроскопия. Потвърдено е присъствието на SeO₃ ($\nu = 820 \text{ cm}^{-1}$; $760\text{--}750 \text{ cm}^{-1}$), BO₃ ($\nu = 1340, 1270 \text{ cm}^{-1}$) и BO₄ ($\nu = 1050 \text{ cm}^{-1}$). Кристализация на Ag₂SeO₃ се наблюдава в широка концентрационна област в близост до границата на стъклообразуване. Разработен е модел, обясняващ незадоволителната стъклообразуваща способност в изследваната система. Предполага се, че Ag⁺ йони са разположени предимно в близост до селенитните единици, което стимулира образуването на изолирани SeO₃ групи. Превръщането на BO₃ групите в BO₄ е възпрепятствано от липсата на свободни Ag⁺ йони в близост до боратните единици.

7. A. Bachvarova-Nedelcheva, R. Iordanova, Y. Dimitriev, „Glass formation in the system SeO₂-CuO-B₂O₃”, *Optoelect. Adv. Mater. – rapid commun.*, 3 (4) (2009) 320-322. Q3

- The glass formation region in the system $\text{SeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ has been determined using the melt quenching method of sealed silica ampoules. Crystallization of CuB_2O_4 only has been observed in a wide concentrate region near the glass formation boundary. The formation of three-component compounds was not proved. It was suggested that the section $\text{SeO}_2\text{-CuB}_2\text{O}_4$ is the only quazi-binary one as a simple eutectic type. The presence of SeO_3 ($\nu = 820 \text{ cm}^{-1}$; $760\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$) units in the amorphous samples has been confirmed by IR spectroscopy. A band at 540 cm^{-1} appears in the spectra, which may be assigned to the CuO_4 “square planar” units.

7.А. Бъчварова-Неделчева, Р. Йорданова и Я. Димитриев, “Стъклообразуване в системата $\text{SeO}_2\text{-CuO-B}_2\text{O}_3$ ”, *Optoelect. Adv. Mater. - rapid commun.*, 3 (4) (2009) 320 - 322. **Q3**

- Областта на стъклообразуване в системата $\text{SeO}_2\text{-CuO-B}_2\text{O}_3$ е определена чрез прилагане на метода на охлаждане на стопилката в евакуирани кварцови ампули. Кристализация на CuB_2O_4 се наблюдава в широка концентрационна област в близост до границата на стъклообразуване. Не е доказано формирането на трикомпонентни съединения. Предполага се, че разреза $\text{SeO}_2\text{-CuB}_2\text{O}_4$ е единственият квазибинарен и е от прост евтектичен тип. Наличието на SeO_3 единици ($\nu = 820 \text{ cm}^{-1}$; $760\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$) в аморфните образци е потвърдено с ИЧ спектроскопия. В спектрите се наблюдава ивица при 540 cm^{-1} , която може да бъде свързана с CuO_4 структурните единици.

8. А. Bachvarova-Nedelcheva, R. Iordanova, St. Yordanov, Y. Dimitriev, “Optical properties of selenite glasses”, *J. Non-Cryst. Sol.*, 355 (2009) 2027-2030. **Q1**

- The aim of this work is to obtain multicomponent selenite glasses containing other non-traditional glass formers such as V_2O_5 , TeO_2 and MoO_3 and to verify their optical properties in the visible spectral region. Glasses containing MoO_3 and TeO_2 are transparent in the visible range and near IR region from 400 to 2300 nm. Transparent coloured glasses were obtained due to the electron transfer charge processes. Using IR spectroscopy it was determined the main building units of the amorphous network. It was found the presence of TeO_4 , SeO_3 and MoO_4 units.

8.А. Бъчварова-Неделчева, Р. Йорданова, С. Йорданов и Я. Димитриев, “Оптични свойства на селенитни стъкла”, *J. Non-Cryst. Sol.*, 355 (37-42) (2009) 2027 - 2030. **Q1**

- Целта на това изследване е да се получат многокомпонентни селенитни стъкла съдържащи и други нетрадиционни мрежообразуватели, като V_2O_5 , TeO_2 и MoO_3 , както и да се проверят техните оптични свойства във видимата спектрална област. Стъкла, съдържащи MoO_3 и TeO_2 , са прозрачни във видимата част на спектъра и близо до ИЧ областта от 400 до 2300 nm. Прозрачни оцветени стъкла се получават в резултат на процесите на пренос на електричен заряд. Чрез ИЧ спектроскопия са определени основните структурни единици изграждащи аморфната мрежа. Установено е присъствието на TeO_4 , SeO_3 и MoO_4 групи.

9. M. Mancheva, R. Iordanova, Y. Dimitriev, G. Avdeev, „Synthesis of cubic ZrWMoO₈ by a melt quenching method”, *J. Non-Cryst. Sol.*, 355 (2009) 1904-1907. Q1

- We report a novel approach for fabrication of cubic ZrWMoO₈ applying a melt quenching method. The stoichiometric mixture of ZrO₂, WO₃ and MoO₃ in a 1:1:1 molar ratio was melted and quenched at room temperature by pouring the melts between two metal plates. The quenched sample was characterized by X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA) and scanning electron microscopy (SEM) analysis. As quenched material is polyphase contains above 70% ZrWMoO₈. The obtained composite is thermal stable up to 930°C. The ZrWMoO₈ was indexed as cubic with a lattice parameter $a = 9.1263(3) \text{ \AA}$ calculated by the “PowderCell” program. By SEM observation it was established that the microstructure of bulk composite material is built up of one-direction orientated agglomerates with cuboid crystal morphology.

9. М. Манчева, Р. Йорданова, Я. Димитриев, Г. Авдеев, „Синтез на кубичен ZrWMoO₈ по метода на преохладената стопилка“, *J. Non-Cryst. Sol.*, 355 (2009) 1904-1907. Q1

- Докладван е нов подход за получаване на кубичен ZrWMoO₈ чрез прилагане на метода на преохладената стопилка. Стехиометричната смес на ZrO₂, WO₃ и MoO₃ в моларно съотношение 1: 1: 1 бе стопена и охладена чрез изливане на стопилката между две метални плочки. Охладената проба беше охарактеризирана с Рентгенофазов анализ (РФА), диференциално термичен анализ (ДТА) и сканираща електронна микроскопия (СЕМ). Полученият материал е полифазен, съдържащ над 70% ZrWMoO₈. Полученият композит е стабилен до 930 °С. ZrWMoO₈ е индексирани като кубичен с параметър на решетката $a = 9.1263 (3) \text{ \AA}$, изчислен чрез програмата „PowderCell“. Чрез наблюдение със СЕМ беше установено, че микроструктурата на композитния материал е изградена от еднопосочно ориентирани агломерати с кубоидална морфология.

10. R. Iordanova, M. Mancheva, Y. Dimitriev, D. Klissurski, G. Tyuliev, B. Kunev, “Synthesis of ZrMo₂O₈ polymorphs by a melt quenching method and mechanochemical activation”, *J. Alloy. Compd.*, 485 (2009) 104-109. Q1

- This study presents two new approaches: the melt quenching method (up–down) and mechanochemical activation (down–up) for the preparation of single ZrMo₂O₈ polymorphs. A stoichiometric mixture of ZrO₂ and MoO₃ in a 1:2 molar ratio was subjected to melt quenching with different cooling rates and intense mechanical treatment in air using a planetary ball mill (Fritsch No. 7). The phases obtained and their transformations were monitored by X-ray diffraction (XRD), infrared (IR) spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Trigonal (α) ZrMo₂O₈ is the first phase obtained by the melt quenching method. The same phase was prepared by mechanochemically assisted solid state synthesis. The additional heat-treatment led to phase transition to monoclinic (β) ZrMo₂O₈. It was established that these methods allowed a shorter synthesis time of ZrMo₂O₈ polymorphs as compared to the traditional solid state synthesis.

10.Р. Йорданова, М. Манчева, Я. Димитриев, Д. Клисурски, Г. Тюлиев, Б. Кунев, „Синтез на полиморфни модификации на $ZrMo_2O_8$ по метода на преохладената стопилка и механохимично активиране“, *J. Alloy. Compd.*, 485 (2009) 104-109. **Q1**

- ▶ Настоящото изследване представя два нови подхода: метод на преохладената стопилка и механохимично активиране за получаване на полиморфни фази на $ZrMo_2O_8$. Стехиометрична смес от ZrO_2 и MoO_3 в моларно съотношение 1:2 беше стопена и подложена на охлаждане с различни скорости, както и на интензивна механична обработка на въздух, използвайки планетарна топкова мелница (Fritsch No. 7). Получените фази и техните трансформации бяха наблюдавани чрез Рентгенофазов анализ (РФА), инфрачервена (ИЧ) спектроскопия и Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (РФС). Тригонален (α) $ZrMo_2O_8$ е първата фаза, получена чрез метода на охлаждане на стопилката. Същата фаза се получава чрез механохимично активиран твърдофазен синтез. Допълнителната топлинна обработка доведе до фазов преход към моноклинна (β) $ZrMo_2O_8$ фаза. Установено е, че тези методи позволяват по-кратко време за синтез на полиморфни модификации на $ZrMo_2O_8$ в сравнение с традиционния твърдофазен синтез.

11.М. Mancheva, R. Iordanova, Y. Dimitriev, “Mechanochemical synthesis of nanocrystalline $ZnWO_4$ at room temperature”, *J. Alloy. Compd.*, 509 (2011) 15-20. **Q1**

- Single nanocrystalline $ZnWO_4$ powders were successfully synthesized by ball milling at room temperature. A stoichiometric mixture of ZnO and WO_3 in a 1:1 molar ratio was subjected to intense mechanical treatment in air using a planetary ball mill (Fritsch – Premium line – Pulversette No. 7) for a period varying from 5 to 300 min. The influence of the four different milling conditions was investigated on the formation of $ZnWO_4$. The products obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), Brunauer–Emmer–Teller (BET) surface area, infrared (IR) spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The synthesis of $ZnWO_4$ powder started after 5 min milling time and finished after 30 min milling time at a higher speed (1000 rpm). The mechanical treatment up to 300 min did not lead to phase and structure change of $ZnWO_4$. The product obtained contained nanoparticles with a size of about 50 nm. The photocatalytic activity of the $ZnWO_4$ powders obtained was investigated by degradation of a model aqueous solution of Malachite Green (MG) upon UV-light irradiation.

11.М. Манчева, Р. Йорданова, Я. Димитриев, „Механохимичен синтез на нанокристален $ZnWO_4$ при стайна температура“, *J. Alloy. Compd.*, 509 (2011) 15-20. **Q1**

- ▶ Монофазни нанокристални прахове от $ZnWO_4$ бяха успешно синтезирани чрез механохимично активиране при стайна температура. Стехиометрична смес от ZnO и WO_3 в моларно съотношение 1: 1 бе подложена на интензивно механично третиране във въздушна среда с помощта на планетарна топкова мелница (Fritsch - Premium line - Pulversette No. 7) като времето на активиране

варира от 5 до 300 min. Изследвано бе влиянието на четири различни експериментални условия на механохимично активиране върху фазообразуването на $ZnWO_4$. Получените продукти бяха охарактеризирани с Рентгенофазов анализ (РФА), трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ), анализ с ВЕТ, инфрачервена спектроскопия (ИЧ) и Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (РФС). Синтезът на $ZnWO_4$ започва след 5 мин. активиране и завършва след 30 мин. при по-висока скорост (1000 rpm). Механохимичното третиране до 300 мин. не доведе до фазова и структурна промяна на $ZnWO_4$. Полученият продукт съдържа наночастици с размер около 50 nm. Фотокаталитична активност на праховете от $ZnWO_4$ е изследвана в реакции на разграждане на Малахитово зелено (MG) при облъчване с ултравиолетова светлина.

12. Bachvarova-Nedelcheva, R. Iordanova, K.L. Kostov, St. Yordanov, V. Ganey, Structure and properties of a non-traditional glass containing TeO_2 , SeO_2 and MoO_3 ”, *Opt. Mater.*, 34 (2012) 1781-1787. Q1

- A glass containing SeO_2 , TeO_2 , MoO_3 and La_2O_3 was obtained at high oxygen pressure ($P = 36$ MPa) using pure oxides as precursors. The real bulk chemical composition of the glass according to LA-ICP-MS analysis is $17SeO_2-50TeO_2-32MoO_3-1La_2O_3$ (wt.%). The glass was characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), differential thermal analysis (DTA), UV-Vis, XPS, IR and EPR spectroscopy. According to DTA the glass transition temperature (T_g) is below $300^\circ C$. By IR and X-ray photoelectron spectroscopy was determined the main building units (TeO_3 , TeO_4 , SeO_3 , Mo_2O_8) and the existing of mixed bridging bonds only, which build up the amorphous network. It was established by UV-Vis that the glass is transparent above 490 nm. As a result of a lengthy heat treatment, crystallization took place and crystals rich in SeO_2 and TeO_2 were found incorporated into the amorphous part containing all components.

12.А. Бъчварова-Неделчева, Р. Йорданова, К. Л. Костов, С. Йорданов и В. Ганев, “Структура и свойства на нетрадиционно стъкло съдържащо TeO_2 , SeO_2 и MoO_3 ”, *Opt. Mater.*, 34 (2012) 1781-1787. Q1

- Стъкло съдържащо SeO_2 , TeO_2 , MoO_3 и La_2O_3 е получено при високо кислородно налягане ($P = 36$ MPa) от чисти оксиди като прекурсори. Действителният химичен състав на стъкло според LA-ICP-MS анализа е $17SeO_2-50TeO_2-32MoO_3-1La_2O_3$ (тегл.%). Стъклото е охарактеризирано чрез Рентгенофазов анализ, сканираща електронна микроскопия (SEM), диференциален термичен анализ (ДТА), УВ-Вис, РФС, ИЧ и ЕПР спектроскопия. Според ДТА температурата на застъкляване (T_g) е под $300^\circ C$. Чрез инфрачервена и Рентгенова фотоелектронна спектроскопия бяха определени основните структурни единици (TeO_3 , TeO_4 , SeO_3 , Mo_2O_8) и съществуващите смесени мостови връзки, които изграждат аморфната мрежа. С УВ-Вис спектроскопия е установено, че стъклото е прозрачно над 490 nm. В резултат на продължителна термична обработка се осъществява кристализация и се

откриват кристали, богати на SeO_2 и TeO_2 , включени в аморфната част, съдържаща всички компоненти.

13. M. Gancheva, R. Iordanova, Y. Dimitriev, D. Nihtianova, Pl. Stefanov, A. Naydenov, „Mechanochemical synthesis, characterization and catalytic activity of Bi_2WO_6 nanoparticles in CO, n-hexane and methane oxidation reactions”, *J. Alloy. Compd.*, 5 (2013) 34-40. Q1

- This article represents data on the mechanochemical synthesis, characterization and catalytic properties of Bi_2WO_6 nanoparticles. The synthesis of Bi_2WO_6 nanopowder (10 nm) started after 90 min of milling time interval and it was completely finished after 4 h when using 2.5 g batch of the initial oxides. Longer milling time intervals (8 h) were needed to synthesize the target nanophase (4 nm), when using a 4.0g batch of precursor oxides. The Bi_2WO_6 powders manifest low absorbance ability in the visible range with a band gap ranging from 2.85 to 2.88 eV. The catalytic activity was investigated in the reactions of CO, n-hexane and methane oxidation, respectively. The oxidation of CO on Bi_2WO_6 proceeds at temperatures higher than 200°C , while the complete oxidation of n-hexane was found to occur at temperatures higher than 250°C . A remarkable increase in the catalytic activity was achieved in the case of Bi_2WO_6 supported with 0.14 wt.% Pd. The promotional effect of Bi on the catalytic activity of the Pd loaded sample could be explained by the formation of alloy or intermetallic phases ($\alpha\text{-Bi}_2\text{Pd}$ and $\beta\text{-BiPd}$), which is considered as perspective for the development of a catalyst for treatment of methane emissions.

13. М. Ганчева, Р. Йорданова, Я. Димитриев, Д. Нихтянова, П. Стефанов, А. Найденов, „Механохимичен синтез, характеризиране и каталитична активност на Bi_2WO_6 наночастици в реакции на окисление на CO, хексан и метан“, *J. Alloy. Compd.*, 5 (2013) 34-40. Q1

- В статията са представени данни за механохимичния синтез, охарактеризиране и каталитични свойства на наночастици от Bi_2WO_6 . Синтезът на Bi_2WO_6 нанопрахове (10 nm) започва след 90 минути време на активиране и напълно завършва след 4 часа, когато се използват 2,5 g шихта от изходни оксиди. По-дълго време на активиране (8 ч) е необходимо за синтезиране на нанофазен Bi_2WO_6 (4 nm), когато се използва 4.0 g шихта от изходните оксиди. Праховете от Bi_2WO_6 проявяват ниска абсорбция във видимата светлина с ширина на забранената зона от 2.85 до 2.88 eV. Каталитичната активност е изследвана в реакциите на окисление на CO, n-хексан и метан. Окислението на CO върху Bi_2WO_6 протича при температури по-високи от 200°C , докато пълното окисление на n-хексан се установи при температури по-високи от 250°C . Повишаване на каталитичната активност беше постигнато в случая на Bi_2WO_6 , модифициран с 0.14 тегл.% Pd. Ефектът на Bi върху каталитичната активност на Pd/ Bi_2WO_6 може да се обясни с образуване на сплав или метални фази ($\alpha\text{-Bi}_2\text{Pd}$ и $\beta\text{-BiPd}$), което се счита като перспективка за разработването на катализатор за пречистване на емисиите от метан.

14.A. Bachvarova-Nedelcheva, R. Iordanova, K.L. Kostov, V. Ganev, St. Yordanov, V. Ganev, "Synthesis, characterization and optical properties of non-traditional tellurite-selenite glasses", *Opt. Mater.*, 36 (2014) 1319-1328. Q1

- This study continues our investigations on non-traditional tellurite-selenite amorphous materials. Two glasses containing TeO_2 , SeO_2 , MoO_3 and V_2O_5 were obtained at high oxygen pressure ($P = 36 \text{ MPa}$) using pure oxides as precursors. The real bulk chemical composition of both glasses was verified by LA-ICP-MS method. The glasses were characterized by X-ray diffraction, Scanning Electron Microscopy (SEM), Differential Thermal Analysis (DTA), UV-Vis, XPS, IR and EPR spectroscopy. According to DTA the glass transition temperature (T_g) is below 300°C . Both glasses were subjected to heat treatment ($300^\circ\text{C} - 12 \text{ h}$) and as a result no crystallization was observed. The main building units (TeO_3 , TeO_4 , Mo_2O_8 , and SeO_3) were determined by IR and X-ray photoelectron spectroscopy and the existence of mixed bridging bonds only, which build up the amorphous network. It was established by UV-Vis that the obtained glasses are transparent above 550 nm and they were red colored.

14.A. Бъчварова-Неделчева, Р. Йорданова, К. Л. Костов, В. Ганев и С. Йорданов, "Синтез, характеризиране и оптични свойства на нетрадиционни телуритно – селенитни стъкла", *Opt. Mater.*, 36 (2014) 1319-1328. Q1

- Настоящата работа продължава нашите изследвания върху нетрадиционни телуритно-селенитни аморфни материали. Две стъкла, съдържащи TeO_2 , SeO_2 , MoO_3 и V_2O_5 бяха получени при високо кислородно налягане ($P = 36 \text{ MPa}$), използвайки като прекурсори чисти оксиди. Действителният химичен състав на стъклата беше установен чрез LA-ICP-MS метод. Стъклата са охарактеризирани с рентгенофазов анализ, сканираща електронна микроскопия (SEM), диференциален термичен анализ (ДТА), УВ-вис, РФС ИЧ и ЕПР спектроскопии. Според ДТА анализа, температурата на застъкляване (T_g) е под 300°C . Двете стъкла са подложени на термична обработка при $300^\circ\text{C} - 12 \text{ часа}$, в резултат на което не се наблюдава кристализация. Чрез ИЧ и Рентгенова фотоелектронна спектроскопия са определени основните структурни единици (TeO_3 , TeO_4 , Mo_2O_8 и SeO_3) и съществуването само на смесени мостови връзки, които изграждат аморфната мрежа. От УВ-вис спектрите е установено, че получените стъкла са прозрачни над 550 nm и са оцветени в червено.

15. R. Gegova, A. Bachvarova-Nedelcheva, R. Iordanova, Y. Dimitriev, Synthesis and crystallization of gels in the TiO_2 - TeO_2 - ZnO system, *Bulg.Chem.Commun.*, 47 (2015) 378-386. Q4

- Transparent and monolithic gels were obtained in the ternary TeO_2 - TiO_2 - ZnO system. The gel formation region is situated between 10 – $100 \text{ mol}\%$ TiO_2 , up to $65 \text{ mol}\%$ TeO_2 and up to $90 \text{ mol}\%$ ZnO . Tellurium alkoxides, the telluric (VI) acid (H_6TeO_6) along with zinc acetate and titanium butoxide were used as a combination of precursors during the synthesis. The phase transformations of the gels in the temperature range 200 - 700°C were investigated by XRD method. It was established that above 200°C composites were obtained and they contain an amorphous phase

and different crystalline phases: TiO_2 (anatase), $\alpha\text{-TeO}_2$, TiTe_3O_8 , ZnTeO_3 , ZnTiO_3 и Zn_2TiO_4 depending on composition and heating temperature. The IR results showed that the short range order of the amorphous phases which are part of the composite materials consist of TiO_6 , ZnO_4 and TeO_4 structural units.

15.Р. Гегова, А. Бъчварова-Неделчева, Р. Йорданова, Я. Димитриев, "Синтез и кристализация на гели от системата $\text{TiO}_2\text{-TeO}_2\text{-ZnO}$ system", *Bulg. Chem. Commun.*, 47 (1) (2015) 378 - 386. Q4

- Прозрачни монолитни гели са получени в трикомпонентната система $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$ и е установено, че областта на гелообразуване е разположена между 10–100 мол.% TiO_2 , до 65 мол.% TeO_2 и 90 мол.% ZnO . Телурова(VI) киселина (H_6TeO_6), цинков ацетат и титанов бутоксид са използвани като прекурсори за синтеза. Фазовите промени на гелите са изследвани в температурния интервал 200–700°C. Чрез РФА е установено, че получените композити съдържат аморфна фаза и различни кристални фази – TiO_2 (анатаз), $\alpha\text{-TeO}_2$, TiTe_3O_8 , ZnTeO_3 , ZnTiO_3 и Zn_2TiO_4 , в зависимост от състава и температурата на нагряване. С ИЧ спектроскопия е установено, че близкият порядък на аморфните фази, които са част от композитните материали, са изградени от TiO_6 , ZnO_4 и TeO_4 структурни единици.

16. R. Iordanova, R. Gegova, A. Bachvarova-Nedelcheva, & Y. Dimitriev, "Sol-gel synthesis of composites in the ternary $\text{TiO}_2\text{-TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ system", *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 56 (4), 2015, 128–138. Q2

- The gel formation region in the ternary $\text{TiO}_2\text{-TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ system has been determined. Transparent monolithic gels are obtained for compositions between 30 and 100 mol% TiO_2 , up to 65 mol% TeO_2 and 75 mol% B_2O_3 . Titanium butoxide, telluric (VI) acid and boric acid were used as precursors. Differences were observed in the degree of decomposition of Ti butoxide in the presence of H_3BO_3 and H_6TeO_6 acids. The phase transformations of the obtained gels in the temperature range 200–700°C were investigated by XRD. Composite materials containing an amorphous phase and different crystalline phases (metallic Te, $\alpha\text{-TeO}_2$, anatase, rutile and TiTe_3O_8) were prepared. IR results show that the short range order of the amorphous phases, which are part of the composite materials, consist of TiO_6 , BO_3 , BO_4 , and TeO_4 structural units. Since free B_2O_3 is not detected in the three-component amorphous compositions, it is suggested that they have a better connectivity between the building units compared to binary $\text{TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ compositions. The UV-Vis spectra of the as-prepared gels exhibited a red shift of the cut-off due to the presence of boron and tellurium units.

16.Р. Йорданова, Р. Гегова, А. Бъчварова-Неделчева, Я. Димитриев, "Зол-гелен синтез на композити в тройната система $\text{TiO}_2\text{-TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ", *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 56 (4) (2015) 128 - 138. Q2

- Определена е областта на гелообразуване в трикомпонентната система $\text{TiO}_2\text{-TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$. Получени са прозрачни монолитни гели от състави съдържащи между 30 и 100 мол.% TiO_2 , до 65 мол.% TeO_2 и 75 мол.% B_2O_3 . Като прекурсори бяха използвани титанов бутоксид, телурова (VI) киселина и борна киселина. Наблюдавани са разлики в степента на разлагане на Ti бутоксид в

присъствието на H_3BO_3 и H_6TeO_6 киселини. Фазовите трансформации на получените гели в температурния интервал $200\text{--}700^\circ\text{C}$ са изследвани с Рентгенофазов анализ. Получени са композитни материали, съдържащи аморфна фаза и различни кристални фази (метален Те, $\alpha\text{-TeO}_2$, анатаз, рутил и TiTe_3O_8). Резултатите от ИЧ спектроскопия показват, че близкият порядък на аморфните фази, които са част от композитните материали, се състои от структурните единици TiO_6 , BO_3 , BO_4 и TeO_4 . Тъй като B_2O_3 не се открива в трикомпонентните аморфни състави, се предполага, че е осъществено по – добро omрежване в сравнение с бинарни $\text{TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ състави. УВ-вис спектрите на приготвените гели показват отместване към по-високите дължини на вълната, дължащо се на присъствието на борни и телурови единици.

17. M. Gancheva, A. Naydenov, R. Iordanova, D. Nihtianova, P. Stefanov, "Mechanochemically assisted solid state synthesis, characterization, and catalytic properties of MgWO_4 ", *J. Mater. Sci.*, 50 (2015) 3447-3456. Q1

- The synthesis of MgWO_4 nanopowders was achieved by mechanically activated and following thermal treatment at 850°C of two mixtures, containing the pure oxides (MgO/WO_3) and magnesium carbonate trihydrate and tungsten oxide ($\text{MgCO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3$) as precursors. The obtained samples have been analyzed by the X-ray powder diffraction, infrared spectroscopy (IR), thermal analysis, specific surface area, transmission electron microscopy (TEM, SAED, and XEDS), and X-ray photoelectron spectroscopy. The prepared samples were modified with 0.5 wt% Pd, and the catalytic activities have been measured in reaction of complete oxidation of CO, methane, n-hexane, and toluene. It has been observed that Pd-containing samples with 3 wt% WO_3 are more active than the MgWO_4/Pd , the most remarkable improvement being achieved in the reaction of toluene combustion. This result is explained by the presence of the palladium in Pd^{4+} state (as PdO_2 particles) due to the stabilization role of the WO_3 -matrix.

17.М. Ганчева А. Найденов, Р. Йорданова, Д. Нихтянова, П. Стефанов, "Механохимичен твърдофазов синтез, характеризиране и каталитични свойства на MgWO_4 ", *J. Mater. Sci.*, 50 (2015) 3447-3456. Q1

- Синтезът на наночастици от MgWO_4 бе осъществен чрез механично активиране и последваща термична обработка при 850°C на две смеси, съдържащи чисти оксиди (MgO/WO_3) и магнезиев карбонат трихидрат и волфрамов оксид ($\text{MgCO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3$) като прекурсори. Получените проби бяха анализирани чрез Рентгенофазов анализ (РФА), инфрачервена спектроскопия (ИЧ), диференциално-термичен анализ (ДТА), специфична повърхност, трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ) и Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (РФС). Получените проби бяха модифицирани с 0.5 тегл.% Pd и каталитичната активност бе тествена в реакция на пълно окисление на СО, метан, n-хексан и толуен. Наблюдавано е, че Pd-съдържащи проби с 3 тегл.% WO_3 са по-активни от MgWO_4/Pd , като най-забележимо подобрение бе установено в реакцията на изгаряне на толуен. Този резултат може да се

обясни с наличието на паладий в Pd⁴⁺ състояние (като частици PdO₂) поради стабилизиращата роля на WO₃-матрицата.

18. M. Gancheva, L. Aleksandrov, **R. Iordanova**, Y. Dimitriev, "Synthesis of amorphous and crystalline LaBWO₆ using mechanochemical activation", *J. Chem. Techn. Metall.*, 50(4) (2015) 467-473. (издание със SJR без IF)

- This article presents data referring to the mechanochemical activated synthesis of amorphous and crystalline LaBWO₆. A stoichiometric mixture of La₂O₃, B₂O₃ and WO₃ of a 1:1:2 molar ratio was subjected to intense mechanical treatment in air using a planetary ball mill (Fritsch - Premium line - Pulversette No. 7). The obtained samples were analyzed by XRD, DTA, IR and UV-Vis spectroscopy. The process of mechanochemical amorphization was accomplished within 20h at a milling speed of 500 rpm at room temperature. An additional heat-treatment of the mechanochemically obtained amorphous phase was carried out in order to obtain single crystal LaBWO₆ phase. The short range order of the amorphous network was defined by BO₃, BO₄ and WO₄ structural units. Glassy LaBWO₆ was obtained by us with the application of the melt quenching method prior to these experiments. The infrared and optical spectra showed that WO₄ units were more distorted in the structure of the glassy LaBWO₆ when compared to those of both amorphous phases. The crystallization of LaBWO₆ was achieved after thermal treatment at 690°C of the mechanochemically obtained amorphous and glass composition.

18. М. Ганчева, Л. Александров, **Р. Йорданова**, Я. Димитриев, "Синтез на аморфен и кристален LaBWO₆ чрез механохимично активиране", *J. Chem. Techn. Metall.*, 50(4) (2015) 467-473. (издание със SJR без IF)

- В тази статия са представени данни за механохимично активиран синтез на аморфен и кристален LaBWO₆. Стехиометрична смес от La₂O₃, B₂O₃ и WO₃ в моларно съотношение 1: 1: 2 бе подложена на интензивна механична обработка на въздух с помощта на планетарна топкова мелница (Fritsch - Premium - Pulversette No. 7). Получените проби бяха анализирани чрез РФА, ДТА, ИЧ и УВ-вис дифузно отражателна спектроскопия. Процесът на механохимична аморфизация бе наблюдаван след 20 часа при скорост на активиране от 500 оборота при стайна температура. Допълнително термично третиране на механохимично получената аморфна фаза бе извършено с цел да се получи кристалната фаза LaBWO₆. Структурните единици изграждащи аморфната мрежа са BO₃, BO₄ и WO₄. Стъкло със състав отговарящ на LaBWO₆ беше получено чрез прилагане метода на преохладената на стопилката в предишни наши изследвания. Инфрачервените и оптичните спектри показват, че WO₄ единици са по-деформирани в структурата на стъклото LaBWO₆ в сравнение с тяхната симетрия в аморфната фаза получена чрез механохимично активиране. Кристализация на LaBWO₆ бе постигната след термична обработка при 690°C на механохимично получената аморфна фаза и стъклото отговарщо по състав на LaBWO₆.

19.R. Iordanova, A. Bachvarova-Nedelcheva, R. Gegova, K. L. Kostov, Y. Dimitriev, “Sol-gel synthesis of composite powders in the $\text{TiO}_2\text{-TeO}_2\text{-SeO}_2$ system”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 79 (2016) 12-28. Q2

- The aim of this paper is to study the gel formation tendency in the $\text{TiO}_2\text{-TeO}_2\text{-SeO}_2$ system. Telluric acid (H_6TeO_6), selenous acid (H_2SeO_3) and titanium butoxide were used as precursors dissolved in ethylene glycol. Transparent monolithic and bright yellow colored gels are situated between 40–100 mol% TiO_2 , up to 20 mol% SeO_2 and 65 mol% TeO_2 . The phase transformations of the as-prepared gels heat-treated up to 700°C are investigated by XRD. The chemical states of C, Ti, Se and Te are characterized by means of XPS. Organic and OH groups participate in the amorphous organic-inorganic structure up to $250\text{--}300^\circ\text{C}$. The structure of the inorganic amorphous phases above 300°C consists of SeO_3 , TiO_6 and TeO_n structural units. The UV-Vis spectra of the binary and three-component gels exhibited a redshift of the cut off in comparison with those of Ti butoxide gel due to the presence of selenium and tellurium units.

19.P. Йорданова, А. Бъчварова-Неделчева, Р. Гегова, К. Л. Костов, Я. Димитриев, “Зол-гелен синтез на композитни прахове в системата $\text{TiO}_2\text{-TeO}_2\text{-SeO}_2$ ”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 79 (1) (2016) 12-28. Q2

- Целта на работата е да се изследва тенденцията за гелообразуване в системата $\text{TiO}_2 - \text{TeO}_2 - \text{SeO}_2$. Телуровата киселина (H_6TeO_6), селенистата киселина (H_2SeO_3) и титановия бутоксид бяха използвани като прекурсори, разтворени в етилен гликол. Прозрачни монолитни и оцветени в ярко жълто гели са получени между 40–100 мол.% TiO_2 , до 20 мол.% SeO_2 и 65 мол.% TeO_2 . Фазовите превръщания на приготвените гели, термично обработени до 700°C са изследвани чрез Рентгенофазов анализ. Химичните състояния на C, Ti, Se и Te са характеризирани с помощта на Рентгенова фотоелектронна спектроскопия. Органични и хидроксилни (OH) групи участват в аморфната органично-неорганична структура до $250\text{--}300^\circ\text{C}$. Структурата на неорганичните аморфни фази над 300°C е изградена от SeO_3 , TiO_6 и TeO_n . УВ-Вис спектрите на бинарните и трикомпонентните гели показват отместване на абсорбционния ръб към по-високите дължини на вълните в сравнение с този на гела от чист титанов бутоксид, поради наличието на селенови и телурови единици.

20. A. Bachvarova-Nedelcheva, R. Iordanova, A. Stoyanova, N. Georgieva, Ts. Angelova, “Sol-gel synthesis of Se and Te containing TiO_2 nanocomposites with photocatalytic and antibacterial properties”, *J. Optoelect. Adv. Mater.*, 18 (1-2) (2016) 5-9. Q3

- Two gel compositions containing 20 and 25 mol % SeO_2 ($80\text{TiO}_2.20\text{SeO}_2$ and $50\text{TiO}_2.25\text{TeO}_2.25\text{SeO}_2$) were selected for detailed investigations. The crystallization tendency in the temperature range $200 - 400^\circ\text{C}$ was investigated. According to XRD analysis selenium nanoparticles dispersed in an amorphous matrix were found up to 300°C . The microprobe analysis proved presence of selenium at 400°C . The photocatalytic tests showed that the binary sample

(80TiO₂.20SeO₂) possesses photocatalytic activity toward Malachite green organic dye. Both compositions exhibited good antimicrobial activity against *E. coli* K12.

20.А. Бъчварова-Неделчева, Р. Йорданова, А. Стоянова, Н. Георгиева & Цв. Ангелова, „Зол-гелен синтез на TiO₂ нанокompозити съдържащи Se и Te с фотокаталитични и антибактериални свойства”, J. Optoe. Adv. Mater., 18 (1-2) (2016) 5 - 9. Q3

► Два гелни състава, съдържащи 20 и 25 мол.% SeO₂ (80TiO₂.20SeO₂ и 50TiO₂.25TeO₂.25SeO₂) бяха избрани за изследване. Изучена е тенденцията към кристализация в температурния интервал 200 - 400°C. Съгласно Рентгенофазовия анализ, до 300°C са идентифицирани наночастици от метален селен, диспергирани в аморфната матрица. Микросондовият анализ потвърди наличието на селен при 400°C. Фотокаталитичните тестове показват, че бинарният състав (80TiO₂.20SeO₂) притежава фотокаталитична активност спрямо органичното багрило Малахитовото зелено. И двата състава показват добра антимикробна активност срещу *E. coli* K12.

21. А. Bachvarova-Nedelcheva, R. Iordanova, K.L. Kostov, V. Ganev, St. Yordanov, Y. Dimitriev, “Synthesis and structural characterization of a glass in the Ag₂O-SeO₂-MoO₃ system”, J. Non-Cryst. Sol., 481 (2018) 138-147. Q1

- This study continues our previous investigations on non-traditional silver selenite molybdate amorphous materials. A glass containing SeO₂, MoO₃ and Ag₂O was obtained by the melt quenching method in a sealed silica ampoule using Ag₂SeO₃ and MoO₃ as precursors. The real bulk chemical composition of the glass was verified by the LA – ICP – MS method. The amorphous sample was characterized by X-ray diffraction, Scanning Electron Microscopy (SEM), UV-Vis, XPS and IR spectroscopy. The as prepared glass was subjected to two different heat treatments: i) at 200°C for 8h in air and ii) at 300°C for 4h in a N₂+H₂ (80%) gas flow. The obtained results were different depending on the heat treatment conditions. By IR analysis the main units building up the amorphous network were found to be SeO₃ and MoO₆. The XPS spectroscopy reveals the existence of bridging oxygen bonds (Mo–O–Mo) and mixed bridging bonds (Ag–O–Se and Se–O–Mo). It was established by UV-Vis that the absorption edge of the glass is about 540 nm. It was also found that the silver plasmon resonance band appeared about 380 nm.

21.А. Бъчварова-Неделчева, Р. Йорданова, К.Л. Костов, В. Ганев, Ст. Йорданов, Я. Димитриев “Синтез и структурно охарактеризиране на стъкло от системата Ag₂O-SeO₂-MoO₃”, J. Non-Cryst. Sol., 481 (2018) 138-147. Q1

► Това изследване продължава нашите предишни изследвания върху нетрадиционни сребърно-селенитни аморфни материали. Стъкла, съдържащи SeO₂, MoO₃ и Ag₂O, са получени по метода на охлаждане на стопилката в евакуирана кварцова ампула, от Ag₂SeO₃ и MoO₃ като прекурсори. Действителният химичен състав на стъклото беше установен чрез метода LA - ICP - MS. Аморфната проба е охарактеризирана с РФА, сканираща електронна микроскопия (СЕМ), УВ-Вис, РФС и ИЧ спектроскопии. Полученото стъкло е

подложено на две различни термични обработки: i) при 200 ° C в продължение на 8 часа във въздух и ii) при 300 ° C в продължение на 4 часа в газов поток от N₂ + H₂ (80%). В зависимост от условията на термична обработка се получават различни резултати. Чрез ИЧ анализ е установено, че основните структурни единици, изграждащи аморфната мрежа, са SeO₃ и MoO₆. Анализът с РФС разкрива съществуването на кислородни връзки (Mo – O – Mo) и смесени мостови връзки (Ag – O – Se и Se – O – Mo). От УВ-Вис спектрите е установено, че абсорбционният ръб на стъклото е около 540 nm. Наблюдавана е ивица на сребърния плазмонен резонанс около 380 nm.

22. M. Gancheva, P. Konova, G. M. Ivanov, L. I. Aleksandrov, **R. S. Jordanova**, A. I. Naydenov, "Mechanochemically assisted solid state synthesis and catalytic properties of CuWO₄", *Bulg. Chem. Comm.*, 50, Special issue H (2018) 93-98. **Q4**

- The synthesis and catalytic properties of nanostructured copper tungstate have been investigated in this study. A mixture of CuO and WO₃ at a molar ratio of 1:1 was subjected to intensive mechanical treatment in air using a planetary ball mill for different periods of time. Structural and phase transformations were monitored by X-ray diffraction analysis, differential thermal analysis, and infrared spectroscopy. Mechanochemical treatment promoted progressive amorphisation of the initial oxides. Full amorphisation was achieved after 7 h milling time and remained up to 20h milling time. DTA measurements of amorphous sample showed that the crystallization temperature was 430°C. A pure nanostructured CuWO₄ phase was prepared after thermal treatment of amorphous phase at 400°C. Nanostructured CuWO₄ was tested in the reactions of complete oxidation of C1-C4 hydrocarbons and the highest temperature for 10% conversion (T10) was measured with methane. Repeated addition of one further carbon atom to the methane molecule led to a decrease in T10 by about 70 °C (from methane to propane) and further by 30 °C from propane to n-butane. Calculated apparent activation energies for the reaction of complete oxidation decreased from methane to n-butane, and this effect correlated with diminished strength of the weakest C-H bond of the corresponding hydrocarbon.

22. М. Ганчева, П. Конова, Г. М. Иванов, Л. И. Александров, **Р. С. Йорданова**, А. И. Найденов, "Механохимичен твърдофазен синтез и каталитични свойства на CuWO₄", *Bulg. Chem. Comm.*, 50, Special issue H (2018) 93-98. **Q4**

- Синтезиран е наноструктуриран меден волфрамат и са изучени каталитичните му свойства. Смес от CuO и WO₃ в моларно отношение 1:1 бе подложена на механохимично активиране на въздух, използвайки планетарна топкова мелница, за различен период от време. Структурните и фазовите трансформации бяха проследени чрез Рентгенофазов анализ, диференциален термичен анализ и инфрачервена спектроскопия. Механохимичното третиране доведе до прогресивно аморфизиране на изходните оксиди. Пълна аморфизация бе осъществена след 7 часа механохимична обработка и се запази до 20 часа време на активиране. ДТА на аморфния образец показа, че температурата на кристализация е 430°C. Монофазен наноструктуриран CuWO₄

бе синтезиран след термична обработка на аморфната фаза при 400 °C. CuWO_4 бе тестван в реакция на пълно каталитично окисление на C1-C4 въглеводороди, като най-високата температура за постигане на 10% (T10) степен на превръщане бе установена при метана, а добавянето на всеки следващ въглероден атом към метановата молекула води до понижаване на T10 с около 70°C от метан до пропан и с около 30°C от пропан до n-бутан. Изчислените стойности на активиращата енергия за реакцията на пълно каталитично окисление намаляват в реда от метан до n-бутан, като този ефект корелира с намаляване здравината на най-слабата C–H връзка в съответния въглеводород.