

РЕЗЮМЕТА НА ИЗБРАНИ НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ

на гл. ас. д-р **Нина Кънева-Добревска**

представени за участие в конкурс за „доцент“ по направление 4.2 Химически науки
(Неорганична химия)

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЯ И ФАРМАЦИЯ

СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ „СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ“

1. **N. Kaneva**, I. Stambolova, V. Blaskov, Y. Dimitriev, S. Vassilev, C. Dushkin, “Photocatalytic activity of nanostructured ZnO films prepared by two different methods for the photoinitiated decolorization of malachite green”, *Journal Alloys Compounds*, 500 (2010), 252-258. DOI:10.1016/j.jallcom.2010.04.020

Abstract:

Patterned thin films ZnO are successfully prepared on glass substrates by the sol-gel method using both dip coating and spin coating. Two different procedures are applied for preparation of the films: (i) polymeric one (zinc acetate and ethylcellulose) and (ii) one with complexing agent monoethanolamine (zinc acetate and 2-methoxyethanol). The films of ZnO nanocrystallites with hexagonal crystal structure are characterized by means of scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction. The films obtained by procedure (i) possess needle-like structure, while the films obtained by procedure (ii) have ganglia on the surface. The as-obtained ZnO films are studied with respect to the photoinitiated bleaching of malachite green (MG) under UV illumination in aqueous solutions. It turns out that the films obtained by procedure (ii) have a better photocatalytic activity than those deposited by procedure (i). It is proven that the films have also some activity in darkness, which is lower than the activities under UV light.

Резюме:

ZnO тънки филми са успешно приготвени върху стъклени подложки чрез зол-гел метод, използвайки метод на потапящата подложка и химичното отлагане. Две различни процедури са приложени за получаване на филмите: (i) полимерна (цинков ацетат и етилцелулоза) и (ii) с комплексобразуващ агент моноетаноламин (цинков ацетат и 2-метоксиетанол). Нанокристалните ZnO филми с хексагонална структура са характеризирани основно чрез сканираща електронна микроскопия, рентгенова фотоелектронна спектроскопия и рентгенова дифракция. Филмите

получени по процедура (i) имат игловидна структура, докато филмите по процедура (ii) имат ганглии по повърхността. ZnO филми са изследвани и по отношение на разграждане на малахитово зелено (МЗ) във водни разтвори в присъствие на УВ облъчване. Установява се, че филмите, получени по процедура (ii) имат по-добра фотокаталитична активност от тези, отложени по процедура (i). Доказано е, че филмите имат и известна активност на тъмно, която е по-ниска от активността при облъчване с УВ светлина.

2. **Nina Kaneva**, Assya Bojinova, Karolina Papazova, Dimitre Dimitrov, Katerina Zaharieva, Zara Cherkezova-Zheleva, Alexander Eliyas, “Effect of thermal and mechano-chemical activation on the photocatalytic efficiency of ZnO for drugs degradation”, Archives of Pharmacal Research, 39 (2016), 1418-1425. DOI 10.1007/s12272-016-0789-6

Abstract:

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

Резюме:

През последните няколко години фармацевтичните лекарства се считат за нововъзникващи замърсители поради тяхната непрекъсната употреба и устойчивост дори и в ниски концентрации във

водната екосистема. Те са открити в световен мащаб в екологични матрици, което показва неефективното им отстраняване от водите и отпадните води използвайки конвенционални методи. В това изследване ние представяме фотокаталитичното пречистване на води от Ацетаминофен и Хлорамфеникол чрез ZnO в присъствие на УВ светлина. Комерсиални ZnO прахове са термично активирани (накалени при различни температури – 100, 200, 300, 400 и 500°C за 1 ч) и механоактивирани (третираны за 5, 15, 20, 30, 40 и 60 мин). Механоактивирането се извършва при вариране на атмосферата във въздуха или в суспензия на етанол и метанол. С помощта на рентгенова дифракция и сканираща електронна микроскопия са изследвани промените в материала (фазов състав, структура и размер на частиците на пробите) и в морфологията. ZnO прахове накалени при 100 °C, показват най-висока фотокаталитична ефективност и скоростна константа на разграждане на лекарството, което се дължи на по-малкия размер на нанокристалите и по-добре развитата им повърхност. Скоростта на разграждане на ацетаминофен и хлорамфеникол се увеличава с времето на механоактивиране до 30 минути и след това намалява. Оптималната температура и времето на механоактивиране са установени експериментално.

3. Sh. A. Syuleiman, N. D. Yakushova, I. A. Proninb, **N. V. Kaneva**, A. S. Bojinova, K. I. Papazova, M. N. Gancheva, D. Tz. Dimitrov, I. A. Averin, E. I. Terukov, V. A. Moshnikov, “Study of the Photodegradation of Brilliant Green on Mechanically Activated Powders of Zinc Oxide”, *Technical Physics*, 62, (2017), 1709–1713. DOI: 10.1134/S1063784217110287

Abstract:

A study of the photocatalytic activity of commercial and mechanically activated zinc oxide powders has been carried out based on the example of the decomposition of Brilliant Green. The goal of this work was to study the effect of the grinding time (0, 1, 3, 5, and 7 min) on the structure of zinc oxide and its photocatalytic activity under visible and ultraviolet (UV) radiation. It has been found that, when UV radiation is used, the constant of the dye oxidation rate for samples activated for 1 min increases compared with unactivated powders, whereas further mechanical activation leads to a decrease in the photocatalytic activity. When using visible radiation, samples activated for 1 min showed the minimum photocatalytic activity and further mechanical activation led to an increase in the efficiency of photocatalysis.

Резюме:

Изследвана е фотокаталитичната активност на комерсиален и механоактивиран цинков оксид на прах въз основа на разлагането на Брилянтно Зелено. Целта на тази работа е да се изследва ефекта на времето на смилане (0, 1, 3, 5 и 7 минути) върху структурата на цинковия оксид и неговата фотокаталитична активност при облъчване с видима и ултравиолетова (УВ) светлина. Установено е, че при използване на УВ светлина, скоростната константа на разграждане на багрилото се увеличава за проби активирани за 1 мин, в сравнение с неактивирани прахове, докато по-нататъшното механоактивиране води до намаляване на фотокаталитичната активност. При облъчване с видима светлина, пробите активирани за 1 минута, показват минимална фотокаталитична активност и по-нататъшното механоактивиране води до повишаване ефективността на фотокатализата.

4. I. A. Pronin, **N. V. Kaneva**, A. S. Bozhinova, I. A. Averin, K. I. Papazova, D. Ts. Dimitrov, V. A. Moshnikov, "Photocatalytic Oxidation of Pharmaceuticals on Thin Nanostructured Zinc Oxide Films", *Kinetics and Catalysis*, 55 (2014), 166–170. DOI: 10.1134/S0023158414020074

Abstract:

The photocatalytic activity of thin ZnO films in the photocatalytic oxidation of the pharmaceuticals, paracetamol and chloramphenicol (Levomycesin) is reported. The films annealed at 500°C exhibit the highest activity. They have a wurtzite like structure and consist of conducting branches, which are the spinodal decomposition products.

Резюме:

Фотокаталитичната активност на ZnO тънки филми е представена за фотокаталитичното разграждане на фармацевтични лекарства, парацетамол и хлорамфеникол (Левомецитин). Филмите накалени при 500°C проявяват най-висока активност. Те притежават вюрцитна структура и се състоят от проводящи ганглии, които разграждат продуктите.

5. **N. V. Kaneva**, C. D. Dushkin, A. S. Bojinova, " ZnO thin films preparation on glass substrates by two different sol-gel methods", Bulgarian Chemical Communications, 44 (2012), 261–267.

Abstract:

Here we present thin films of ZnO with photocatalytic application in purifying water from organic pollutants. The films were obtained from stable colloidal precursor sol, prepared by two sol-gel methods (A and B) using zinc acetate and varying the solvents. These sols are deposited on glass substrates via dip-coating technique. The films are characterized by different methods (XRD, SEM, FTIR). By XRD was established that the zinc oxide is of hexagonal crystal structure.

A comparison of the determined morphology, composition and structure for the prepared by two different method films is studied. The morphology of films obtained with 1-propanol and 1-butanol, as shown is not homogeneous. The film surface is not uniform and there are many cracks and bubbles. Layers in such films are very easy to peel off after their ignition. Therefore, a third synthesis of the sol-gel method A is performed, with any changes in the formulation, only alcohol is substituted by 2-propanol. There is ganglia typical surface structure of the so obtained film, which is established by SEM. They are evenly distributed over the entire film surface. The film surface in the sol-gel B was investigated by SEM. The film surface has characteristic ganglia-like patterns. The resulting samples are more uniform, show much better adhesion of the layers and higher density, compared to films from the sol-gel method A. The difference in the films morphology has influence their photocatalytic performance.

Резюме:

В настоящето изследване представяме фотокаталитичното приложение на ZnO тънки филми за пречистване на вода от органични замърсители. Филмите са получени от стабилен колоиден прекурсорен зол, приготвен по два различни зол-гел метода (А и В) от цинков ацетат и при вариране на разтворителите. Покритията са отложени на стъкло по метода на потапяне на подложката. Филмите са характеризирани чрез различни методи на анализ (XRD, SEM, FTIR). Рентгеновата дифракция показва, че цинковият оксид е с хексагонална кристална структура.

Сравнени са морфологията, състава и структурата на получените по двата метода филми. Морфологията на филмите, получени с 1-пропанол и 1-бутанол е нехомогенна. По повърхността се наблюдават множество балончета и пукнатини. Затова е направен трети синтез по метод А, като е

използван 2-пропанол. Ганглиината структура на повърхността на така получените филми е установена със сканираща електронна микроскопия. Подобна ганглиина структура е наблюдавана и при филмите, получени по метод В. Получените образци са хомогенни, с по-добра адхезия и по-висока плътност, в сравнение с филмите, получени по метод А. Разликата в морфологията на филмите оказва влияние върху фотокаталитичната им ефективност.

6. **N. V. Kaneva**, L. K. Krasteva, A.S. Bojinova, K. I. Papazova, D. Tz. Dimitrov, Photocatalytic Oxidation of Paracetamol and Chloramphenicol by ZnO Nanowires, Bulgarian Chemical Communications, 45, Special Issue B, (2013), 110-114.

Abstract:

This study is focused on ZnO nanowires, synthesized by chemical bath deposition method and spin-coating technique. The dimensions of nanowires growth (diameter and height) are controlled by adjusting of zinc nitrate and methenamine concentrations in the precursor.

The crystallite size, surface morphology and photocatalytic efficiency are determined by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and UV-vis spectroscopy. The ZnO nanowires, grown on glass substrate have average diameter of 100–150 nm and height of approximately 3–3.5 μm . The nanocrystallites size is of 70 nm. The photocatalytic action of ZnO nanowires is checked in photodegradation of two pharmaceutical drugs, Paracetamol (PCA) and Chloramphenicol (CA), in aqueous solutions under UV-light irradiation. The experimental results show that the films exhibit better photocatalytic activity in the degradation of CA, compared to that of PCA.

Резюме:

Това изследване е фокусирано върху ZnO наножички, синтезирани чрез метода за химично отлагане и техника за нанасяне. Размерът за растежа на наножичките (диаметър и височина) се контролира посредством концентрациите на цинков нитрат и метенамин в прекурсорът.

Размерът на кристалитите, повърхностната морфология и фотокаталитичната ефективност са установени чрез рентгенова дифракция, сканираща електронна микроскопия и УВ-вис спектроскопия. Наножичките от ZnO, израснали върху стъклена подложка имат среден диаметър 100

– 150 nm и височина около 3 – 3.5 μm . Размерът на нанокристалитите е 70 nm. Фотокаталитичната активност на ZnO наножички е установена чрез фотокаталитичното разграждане на две фармацевтични лекарства, Парацетамол (РСА) и Хлорамфеникол (СА), във водни разтвори при облъчване с УВ светлина. Експерименталните резултати показват, че филмите проявяват по-добра фотокаталитична активност при разграждане на СА, в сравнение с РСА

7. **Nina Kaneva**, Dimitre Dimitrov, Ceco Dushkin, “Effect of nickel doping on the photocatalytic activity of ZnO thin films under UV and Visible light”, *Applied Surface Science*, 257 (2011), 8113-8120. DOI:10.1016/j.apsusc.2011.04.119

Abstract:

Nanostructured ZnO thin films with different concentrations of Ni²⁺ doping (0, 1, 5, 10 and 15 wt %) are prepared by the sol–gel method for the first time. The thin films are prepared from zinc acetate, 2-methoxyethanol and monoethanolamine on glass substrates by using dip coating method. The films comprise of ZnO nanocrystallites with hexagonal crystal structure, as revealed by X-ray diffraction. The film surface is with characteristic ganglia-like structure as observed by Scanning Electron Microscopy. Furthermore, the Ni-doped films are tested with respect to the photocatalysis in aqueous solutions of malachite green upon UV-light illumination, visible light and in darkness. The initial concentration of malachite green and the amount of catalyst are varied during the experiments. It is found that increasing of the amount of Ni²⁺ ions with respect to ZnO generally lowers the photocatalytic activity in comparison with the pure ZnO films. Nevertheless, all films exhibit a substantial activity under both, UV and visible light and in darkness as well, which is promising for the development of new ZnO photocatalysts by the sol–gel method.

Резюме:

Наноструктурираните ZnO тънки филми дотирани с различна концентрация на Ni²⁺ (0, 1, 5, 10 и 15 тегл.%) са получени за първи път чрез зол-гел метод. Тънките филми са получени от цинк ацетат, 2-метоксиетанол и моноетаноламин върху стъклени подложки посредством метод на потапящата подложка. Филмите от ZnO са с хексагонална кристална структура, доказана чрез рентгенова дифракция. Повърхността на филмите е с характерна ганглийна структура, като това е установено

със сканираща електронна микроскопия. Освен това, Ni-дотираните филми са тествани по отношение на фотокатализата във водни разтвори на малахитово зелено при облъчване с УВ и видима светлина, както и на тъмно. Началната концентрация на малахитово зелено и количеството на катализатора варират по време на експериментите. Установено е, че увеличавайки количеството на Ni²⁺ йони спрямо ZnO като цяло се понижава фотокаталитичната им активност в сравнение с чистите ZnO филми. Независимо от това, всички филми проявяват значителна активност както при УВ и видима светлина, така и на тъмно, което е обещаващо за разработването на нови ZnO фотокатализатори по зол-гел метод.

8. N. Kaneva, I. Stambolova, V. Blaskov, Y. Dimitriev, A. Bojinova, C. Dushkin, "A comparative study on the photocatalytic efficiency of ZnO thin films prepared substrates by the sol-gel method using both spray pyrolysis and dip coating", *Surface and Coatings Technology*, 207 (2012), 5-10. DOI:10.1016/j.surfcoat.2011.10.020

Abstract:

Nanocrystalline ZnO thin films are deposited on aluminum foil and glass substrates by two different chemical methods: (i) polymer modified spray pyrolysis and (ii) sol-gel dip-coating from zinc acetate complex solutions. The ZnO films are characterized by means of scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction. The films obtained by procedure (i) possess a porous structure, while the films obtained by procedure (ii) have ganglia on the surface. The influence of the thermal treatment temperature (350 or 450°C) on the film microstructure and photocatalytic efficiency toward the organic dyes malachite green (MG) and reactive black (RB5) is also investigated. The films obtained by both methods have a better photocatalytic activity in the degradation of RB5 compared to MG due to the weaker N-N bond in comparison with the C-C bond between the central carbon atom and N,N-dimethylaminobenzyl in MG.

Резюме:

Тънки филми от нанокристален ZnO са отложени върху алуминиево фолио и стъклени подложки посредством два различни химични метода: (i) полимерно модифицирана спрей пиролиза и (ii) зол-гел чрез метод на потапящата подложка от разтвори на цинк ацетат. ZnO филми са

характеризирани основно чрез сканираща електронна микроскопия, рентгенова фотоелектронна спектроскопия и рентгенова дифракция. Филмите получени по процедура (i) притежават порьозна структура, докато филмите приготвени по процедура (ii) имат ганглии по повърхността. Влиянието на температурата (350 или 450°C) е изследвано върху структурата на филмите и фотокаталитичната ефективност спрямо органичните багрила малахитово зелено (МЗ) и реактивно черно (РЧ5). Филмите получени по двата метода имат по-добра фотокаталитична активност при разграждане на РЧ5 в сравнение с МЗ поради по-слабата връзка N-N в сравнение с връзката C-C между централния въглероден атом и N,N-диметиламинобензил в МЗ.

9. D. Tz. Dimitrov, N. K. Nikolaev, K. I. Papazova, L. K. Krasteva, I. A. Pronin, I. A. Averin, A. S. Bojinova, A. Ts. Georgieva, N. D. Yakushova, T. V. Peshkova, A. A. Karmanov, **N. V. Kaneva**, V. A. Moshnikov, "Investigation of the electrical and ethanol-vapour sensing properties of the junctions based on ZnO nanostructured thin film doped with copper", *Applied Surface Science* 392 (2017) 95–108.

Abstract:

We present the investigation of ethanol sensing properties of the junctions composed by two plane-parallel nanostructured thin film electrodes. One of them consists of pure ZnO and the other one is composed of ZnO doped with Cu. The thickness of the lower layer was kept constant for all of the investigated structures. The thickness of the upper layer was varied. The samples were produced with different thickness of the top layer by changing the numbers of dip-coatings cycles. On produced junction structures we investigate the dependence of the potential difference on the temperature in the air flow and the changes that occur under exposure to flow of air with certain concentration of ethanol vapour. For ZnO/ZnO:Cu junction with top layer produced by two dip-coatings cycles, the potential difference under the air flow were getting more positive values up to 290°C and then the values were decreasing, while for ZnO/ZnO:Cu junction with top layer produced by three dip-coatings cycles, the potential difference were getting more negative values with increasing the temperature. However in both cases the potential difference increases in value, when the structures are exposed to the vapour of ethanol. On this installation by the exchange the content of gas atmosphere at fixed temperature the ethanol concentration dependence of the potential difference of produced junction structures were evaluated. Both samples have shown nonlinear dependence of signal towards the concentration of ethanol vapour. The observed results for ZnO/ZnO:Cu were compared with those of the junctions composed by layers of ZnO doped with Ga and pure ZnO nanowires. The performed

fractal analysis based on the SEM images showed a correlation between the fractal dimension of the surface of the upper layer of the samples and gas-sensitive properties of the sensing structures.

Резюме:

Представяме изследване на етанол сензорни свойства на филми, съставени от два плоскопаралелни наноструктурирани тънкослойни електрода. Единият от тях се състои от чист ZnO, а другият е съставен от ZnO, дотиран с Cu. Дебелината на долния слой е една и съща за всички изследвани структури. Дебелината на горния слой е различна. Пробите са приготвени с различна дебелина на горния слой чрез промяна броя на потапяне. След като структурите се приготвят, ние изследваме зависимостта на потенциалната разлика между температурата на въздушния поток и промените, които настъпват при определена концентрация на пари към етанол. ZnO/ZnO:Cu пробата, с горен слой получен от два броя потапяне, потенциалната разлика във въздушния поток има положителни стойности до 290°C и след това намаляват, докато за ZnO/ZnO:Cu съединение, с горен слой направен от три броя потапяне, потенциалната разлика дава все по-отрицателни стойности с повишаване на температурата. Въпреки това и в двата случая потенциалната разлика нараства като стойност, когато структурите са изложени на изпаренията на етанола. При тази инсталация с обмен на газова атмосфера при фиксирана температура е установена зависимостта между концентрацията на етанола и потенциалната разлика на приготвените структури. И двете проби показват нелинейна зависимост на сигнала спрямо концентрацията на парите на етанола. Получените резултати за ZnO/ZnO:Cu са сравнени с проби, съставени от ZnO, дотиран с Ga и чисти ZnO наножички. Извършеният фрактален анализ основавайки се на СЕМ изображенията показва корелация между фракталният размер на повърхността на горния слой на пробите и газовите свойства на структурите.

10. N. V. Kaneva, C. D. Dushkin, "Tuning of the UV photocatalytic activity of ZnO using zinc ferrite(III): powders and thin films prepared of powders", Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 382 (2011), 211-218. DOI:10.1016/j.colsurfa.2010.11.031

Abstract:

Nanostructured thin films and powders of ZnO mixed with zinc ferrite (III), ZnFe₂O₄, are prepared, characterized and tested for the first time in the photocatalytic degradation of dye aqueous solutions. The

decolorization kinetics of malachite green in water upon UV-light illumination is studied as a model system. The ZnO and ZnO/ZnFe₂O₄ powders are first tested as photocatalysts in the form of slurry. Then thin films of the same materials are prepared from polyethylene glycol/alcohol dispersions of the powders on glass substrates using dip coating. The films are characterized by means of scanning electron microscopy, X-ray diffraction and specific surface area before and after annealing. Their photocatalytic activity is investigated and compared with that of the respective powders. The initial concentration of malachite green, the amount of catalyst, and the molar ratio of ZnFe₂O₄/ZnO are varied during the experiments. It is found that increasing the amount of ZnFe₂O₄ with respect to ZnO lowers the photocatalytic activity in comparison with pure ZnO for both films and powders under UV-light illumination. The observed nonlinear dependence on the zinc ferrite content can be used as a means for the fine tuning of the activity of ZnO catalysts.

Резюме:

Наноструктурираните ZnO тънки филми и прахове смесени с цинк ферит (III), ZnFe₂O₄, са получени, охарактеризирани и тествани за първи път при фотокаталитичното разграждане на багрило във воден разтвор. Изследвана е кинетиката на разграждане на малахитово зелено при облъчване с УВ светлина. Праховете от ZnO и ZnO/ZnFe₂O₄ първо са тествани като фотокатализатори под формата на суспензия. След това са приготвени тънки филми от същите материали, полиетиленгликол/алкохолни разтвори на праховете, върху стъклени подложки използвайки метода на потапящата подложка. Филмите са характеризирани с помощта на сканираща електронна микроскопия, рентгенова дифракция и специфична повърхност преди и след наляване. Тяхната фотокаталитична активност е изследвана и сравнена с тази на съответните прахове. Началната концентрация на малахитово зелено, количеството на катализатор, и молното отношение ZnFe₂O₄/ZnO варират по време на експериментите. Установено е, че с увеличаване количеството на ZnFe₂O₄ по отношение на ZnO се понижава фотокаталитичната активност в сравнение с чистия ZnO както за филми, така и за прахове в присъствие на УВ-светлина. Наблюдаваната нелинейна зависимост спрямо съдържанието на цинков ферит може да се използва като средство за фина настройка на активността на ZnO катализатори.

11. N. Kaneva, A. Bojinova, "Photocatalytic action of zinc ferrite and ZnO/zinc ferrite films in the degradation of Reactive Black 5", *Comptes rendus de l'Academie bulgare des Sciences*, 65 (2012), 1349-1356.

Abstract:

In recent years, semiconductor photocatalysts are widely used to degrade a large number of chemicals and organic pollutants. Here the photocatalytic degradation of the commercial textile dye Reactive Black 5 has been investigated in aqueous solutions, under UV-light, visible illumination and in complete darkness. In this study, we used for the first time ZnO/ZnFe₂O₄ as photocatalysts in the form of films. Zinc ferrite and ZnO/ZnFe₂O₄ films were obtained on glass substrates by sol-gel method via dip coating technique. The films are characterized by means of scanning electron microscopy, X-ray diffraction and UV-visible spectroscopy. Their photocatalytic properties were investigated and compared at different initial dye concentration (3, 5 and 10 ppm). The experimental results showed that pure ZnFe₂O₄ films have lower photocatalytic efficiency in RB5 dye decolourization than those mixed with ZnO. Nevertheless, all films exhibit a substantial activity under both types of irradiation – UV and visible light and in darkness as well, which is promising for the development of new photocatalysts, obtained by the sol-gel method.

Резюме:

През последните години полупроводниковите фотокатализатори се използват широко за разграждане на голям брой химикали и органични замърсители. Тук фотокаталитичното разграждане на текстилното багрило Реактивно Черно 5 е изследвано във воден разтвор в присъствие на УВ и видима светлина и на тъмно. В това изследване са използвани за първи път ZnO/ZnFe₂O₄ фотокатализатори под формата на филми. Филмите от цинк ферит и ZnO/ZnFe₂O₄ са получени върху стъклени подложки чрез зол-гел метод и техника на потапящата подложка. Филмите са характеризирани основно чрез сканираща електронна микроскопия, рентгенова дифракция и УВ-вис спектроскопия. Техните фотокаталитични свойства са изследвани и сравнени при различна начална концентрация на багрилото (3, 5 и 10 ppm). Експерименталните резултати показват, че чистият ZnFe₂O₄ филм притежава по-ниска фотокаталитична ефективност спрямо разграждането на РЧ5 отколкото тези смесени с ZnO. Независимо от това, всички филми проявяват значителна активност и при двата вида облъчване – УВ и видима светлина, както и на тъмно, което е обещаващо за разработването на нови фотокатализатори, получени по зол-гел метод.

12. I. Stambolova, V. Blaskov, **N. Kaneva**, M. Shipochka, S. Vassilev, O. Dimitrov, A. Eliyas, "Effect of titanium dopant on the surface features and on the photocatalytic characteristics of ZnO films", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 25 (2014) 244–250. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2013.12.020>

Abstract:

The crystallographic phase, surface features and photocatalytic properties in the reaction of decolorization of Malachite Green dye over TiO₂ (0–100 mol%) doped ZnO films have been investigated. The films have been prepared by polymer modified spray pyrolysis. The crystallization degree and the size of the crystallites comprising the films have been found to be influenced by the TiO₂ content in the spraying solution. The undoped ZnO film has little porosity. The titania dopant causes formation of hexagonal nanorods on the ZnO surface. The increase in TiO₂ content results in enhancement of both size and crystallization degree of the nanorods. When the TiO₂ content is increased (i) the Zn2p, O1s and Ti2p peaks are shifted to lower binding energies, (ii) the atomic ratio of O_L/Zn is decreased and (iii) the amount of adsorbed hydroxyl (OH⁻) species is increased. All the TiO₂ doped ZnO films manifested higher photocatalytic activity than that of the undoped ZnO and TiO₂ samples. The films obtained from solutions with 50 mol % TiO₂ showed the fastest decoloration of the dye.

Резюме:

Изследвани са кристалографската фаза, повърхностните характеристики и фотокаталитичните свойства на ZnO филми дотирани с TiO₂ (0–100 мол %) за обезцветяване на багрилото малахитово зелено. Филмите са получени чрез полимерно модифицирана спрей пиролиза. Установено е, че степента на кристализация и размерът на кристалитите, съдържащи филмите, се влияят от съдържанието на TiO₂ в разтвора. Недотираният ZnO филм има малка порьозност. Титановият допант причинява образуване на шестоъгълни нанопръчки върху повърхността на ZnO. Увеличаването на TiO₂ съдържание води до увеличаване както на размера, така и на степента на кристализация на нанопръчките. Когато съдържанието на TiO₂ се увеличи (i) пиковите на Zn2p, O1s и Ti2p се изместват към по-ниски енергии на свързване, (ii) атомното съотношение на O_L/Zn намалява и (iii) количеството на адсорбираните хидроксидни (OH⁻) частици се повишава. Всички TiO₂ дотирани ZnO филми проявяват по-висока фотокаталитична активност от тази на недотирания ZnO

и TiO₂ проби. Филмите, получени от разтвори с 50 мол % TiO₂, показват най-бързо обезцветяване на багрилото.

13. S. Siuleiman, N. Kaneva, A. Bojinova, K. Papazova, A. Apostolov, D. Dimitrov, Photodegradation of Orange II by ZnO and TiO₂ powders and nanowire ZnO and ZnO/TiO₂ thin films”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 460 (2014), 408-413. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.01.010>.

Abstract:

The present study is focused on photocatalytic degradation of the organic azo-dye Orange II in watersolutions using TiO₂ and ZnO powders or bare and TiO₂ doped ZnO nanowire thin films. Commercial anatase TiO₂ and ZnO are used for the photocatalytic experiments in slurry. The ZnO seeded substrates are prepared by repetition of four seed deposition cycles from zinc acetate solution using spin coating technique. The ZnO nanowires array films are obtained via wet chemical method. The ZnO and TiO₂ doped ZnO nanowire thin films are investigated by SEM and X-ray diffraction. The photocatalytic tests are performed in cylindrical glass reactors under UV or visible light irradiation. The pollutants concentrations are 20 ppm Orange II for slurry and 10 ppm for film photocatalysis. The dyes photodegradation is observed spectrophotometrically.

Резюме:

Настоящото изследване е фокусирано върху фотокаталитичното разграждане на органичното азо-багрило Оранжево II във воден разтвор, използвайки прахове от TiO₂ и ZnO или наножички от ZnO дотирани с TiO₂. Комерсиалният TiO₂ анатаз и ZnO са използвани за фотокаталитичните експерименти под формата на суспензия. Наножичките от ZnO са приготвени чрез повтаряне на четири цикъла на отлагане на разтвор от цинков ацетат, като се използва техника на химично отлагане. Получени са чрез мокър химичен метод. Наножичките от ZnO и тези дотирани с TiO₂ са изследвани чрез сканираща електронна микроскопия и рентгенова дифракция. Фотокаталитичните тестове са проведени в цилиндричен стъклен реактор при облъчване с УВ или видима светлина. Концентрацията на багрилото по време на фотокатализата е 20 ppm за прахове и 10 ppm за филми. Фотокаталитичното разграждане на багрилото се проследява спектрофотометрично.

14. **N. Kaneva**, I. Stambolova, V. Blaskov, A. Eliyas, S. Vassilev, “Microwave-assisted and conventional sol-gel preparation of photocatalytically active ZnO/TiO₂/glass multilayers”, Central European Journal of Chemistry, 11 (2013), 1055-1065. DOI: 10.2478/s11532-013-0240-5

Abstract:

For the first time a combination of microwaves and/or the conventional treatment method was used to dry and heat multilayered sol-gel ZnO/TiO₂/glass structures. Compact or porous TiO₂ films were deposited as a bottom layer, covered with a ZnO film.

The structures were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Only peaks of wurtzite ZnO crystalline phase were registered on the X-Ray diffractograms.

The microwave irradiation leads to a formation of poorly crystallized multilayers with very small crystallites and enhanced surface roughness. This result in a better photocatalytic activity of these structures than the structures of the samples treated conventionally.

It was established that the morphology of the bottom titania layer affects the reaction of photocatalytic degradation of Malachite Green dye (MG). The structures with the compact bottom TiO₂ films showed higher activities than those on porous TiO₂ films.

This study offers an energy saving method of producing ZnO/TiO₂/glass multilayered structures of various morphologies and pronounced photocatalytic properties. The method does not involve any calcination step, normally applied to achieve a good degree of crystallization. This makes the method suitable for protecting substrates of low thermal stability.

Резюме:

За първи път беше използвана комбинация от микровълнов и/или конвенционален метод за изсушаване и нагряване на многослойни зол-гел ZnO/TiO₂/стъклени структури. Компактни или порести TiO₂ филми се отлагат като долен слой, покрит с ZnO филм.

Структурите са характеризирани с рентгенова дифракция, енергийно дисперсионна рентгенова спектроскопия и сканираща електронна микроскопия. На рентгеновите дифрактограми са регистрирани само пикове на кристална фаза от ZnO вюрцит.

Микровълновото облъчване води до образуване на слабо кристализирани многослоеве с много малки кристали и повишена грапавост на повърхността. Това води до по-добра фотокаталитична активност на тези структури от структурите на пробите, третирани конвенционално.

Установено е, че морфологията на долния слой от титан влияе върху фотокаталитичното разграждане на багрилото малахитово зелено (МЗ). Структурите с долен слой TiO_2 показват по-висока активност от тези на порестите TiO_2 филми.

Това изследване предлага енергоспестяващ метод за производство на многослойни структури от $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{стъкло}$ с различна морфология и изразени фотокаталитични свойства. Методът не включва никакъв етап на калциниране, който обикновено се прилага за постигане на добра степен на кристализация. Това прави метода подходящ за защита на вещества с ниска термична стабилност.

15. **Nina Kaneva**, Irina Stambolova, Vladimir Blaskov, Alexander Eliyas, „Photocatalytic efficiency by sol-gel method using complexing agent or polymer additive”, *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences*, 67, (2014), 505-512.

Abstract:

Thin ZnO films have been successfully prepared on glass substrates by the sol-gel method using two different solutions of zinc acetate with complexing agent (monoethanolamine, MEA) or polymer additive (polyvinyl alcohol, PVA). The films have been characterised by means of X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and UV-Vis spectroscopy. The films prepared by the complexing agent solution possess many separate ganglia on the surface, while the polymer modified solutions lead to the formation of some ganglia aggregates. The films morphology has significant influence on the photocatalytic properties. The higher photocatalytic activity and the faster degradation of the organic dye (94% degree of conversion after 3 h under illumination) over the ZnO samples obtained from complexing agent solution could be attributed to the greater number of active sites on the surface, while the polymer solution leads to aggregation of the ganglia. This results in a lower photocatalytic activity in the reaction of degradation of model wastewater pollutant Malachite Green dye.

Резюме:

ZnO Тънки филми са успешно приготвени върху стъклени подложки чрез зол-гел метод, използвайки два различни разтвора на цинк ацетат с комплексообразуващ агент (моноетаноламин,

МЕА) или прибавяне на полимер (поливинилов алкохол, PVA). Филмите са характеризирани с помощта на рентгенова дифракция, сканираща електронна микроскопия и УВ-Вис спектроскопия. Филмите, приготвени от разтвора на комплексобразувания агент притежават много ганглии по повърхността, докато полимерно модифицираните разтвори водят до образуването на някои ганглиини агрегати. Морфологията на филмите оказва значително влияние върху фотокаталитичните свойства. По-висока фотокаталитична активност и по-бързо разграждане на органичното багрило (94% степен на разграждане след 3 часа облъчване) се наблюдава спрямо пробите от ZnO, получени от разтвор с комплексобразуващ агент, което може да се дължи на по-големия брой активни центрове по повърхността, докато полимерният разтвор предизвиква агрегация на ганглии. Това води до по-ниска фотокаталитична активност при разграждане на моделния замърсител малахитово зелено в отпадните води.

16. N. Kaneva, A. Vojinova, K. Papazova, D. Dimitrov, "Effect of the substrate on photocatalytic efficiency of ZnO films for Malachite Green degradation", *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 49, (2014), 149-156.

Abstract:

Transparent zinc oxide precursor sol is prepared via sol-gel method. The thin films are deposited on aluminum foil or glass substrates by dip-coating technique and then annealed at 500 °C for 1 h. The samples are characterized by means of Scanning Electron Microscopy, X-ray diffraction and UV-vis analysis. SEM images show surface roughness, which favors the photocatalytic efficiency of ZnO films. The zinc oxide is of hexagonal crystal structure as estimated from XRD measurements. The nanostructured films are applied for photocatalytic degradation of Malachite Green under UV-light irradiation as a model organic pollutant for contaminated textile wastewaters. Bleaching kinetic of MG is investigated at different initial dye concentrations: 3, 5 and 10 ppm. The results show that the dye decolorization degree reaches 92.3% for ZnO thin film on glass substrate, which is higher than that of ZnO/Al film on aluminum foil substrate. The results show that the ZnO on commercial aluminum foil and glass substrates are promising and efficient thin film catalysts to degrade organic pollutants under UV-light irradiation.

Резюме:

Прозрачен прекурсорен зол от цинк оксид е получен чрез зол-гел метод. Тънките филми са отложени върху алуминиево фолио и стъклени подложки чрез техника на потапящата подложка и след това са накали при 500°C в продължение на 1 час. Пробите са характеризирани с помощта на сканираща електронна микроскопия, рентгенова дифракция и УВ-вис анализ. СЕМ изображенията показват грапавост по повърхността, което благоприятства фотокаталитичната ефективност на ZnO филми. Цинковият оксид е с хексагонална кристална структура, както е установено от рентгенови измервания. Наноструктурираните филми са приложени за фотокаталитично разграждане на Малахитово Зелено при облъчване с УВ светлина, като моделен органичен замърсител намиращ се в отпадните води. Кинетиката на разграждане на МЗ е изследвана при различни начални концентрации на багрилото: 3, 5 и 10 ppm. Резултатите показват, че степента на обезцветяване на багрилото достига 92.3% за ZnO тънък филм върху стъклена подложка, което е по-високо от това на ZnO/Al филм върху алуминиево фолио. Резултатите показват, че ZnO върху алуминиево фолио и стъклени подложки са обещаващи и ефективни тънкослойни катализатори за разграждане на органични замърсители при УВ-лъчение.

17. **N. V. Kaneva**, G. G. Yordanov, C. D. Dushkin, "Photocatalytic action of ZnO thin films prepared by sol-gel method", *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 98 (2009), 259-263. DOI 10.1007/s11144-009-0081-6.

Abstract:

Nanostructured ZnO thin films were deposited on glass by the dip coating sol-gel method. The films exhibited pronounced activity to destroy malachite green in water both under UV-light illumination and in the dark.

Резюме:

Наноструктурираните ZnO филми са отложени върху стъкла чрез техника на потапяща подложка и зол-гел метод. Филмите показват изразена активност за разграждане на малахитово зелено във вода както при облъчване с УВ светлина, така и на тъмно.

18. N. Kaneva, A. Bojinova, K. Papazova, D. Dimitrov, "Photocatalytic degradation of the pharmaceuticals Paracetamol and Chloramphenicol by Ln-modified ZnO photocatalysts", Bulgarian Chemical Communication, 51, (2019), 406-413.

Abstract:

Ln-modified (Ln = La, Ce, Eu) zinc oxide powders are synthesized by green thermal method. The materials are characterized by various techniques such as XRD, BET, TEM, SEM, EDX and UV-visible spectroscopy. The photocatalytic activity of the nanostructured ZnO modified with different rare earths is tested in the photodegradation of the commonly used drugs Paracetamol and Chloramphenicol in aqueous solution under UV light illumination. Highest degradation efficiencies are encountered for the materials modified with La³⁺, degradation efficiencies values of 95.88% (Paracetamol) and 80.74% (Chloramphenicol) are achieved after 240 min of photocatalytic treatment. The photodegradation efficiency of doped ZnO powders follows the order La>Eu>Ce. This trend is observed in the course of degradation of both drugs (Paracetamol and Chloramphenicol)

Резюме:

Ln- модифицирани (Ln = La, Ce, Eu) цинк оксидни прахове са синтезирани чрез зелен термичен метод. Материалите са характеризирани чрез различни техники такива като Рентген, БЕТ, ТЕМ, СЕМ, ЕДС и УВ-видима спектроскопия. Фотокаталитичната активност на наноструктурирания ZnO модифициран с различни редкоземни елементи е тестван за фотокаталитично разграждане на лекарства Парацетамол и Хлорамфеникол във водни разтвори при облъчване с УВ светлина. Най-висока ефективност на разграждане се наблюдава при материалите, модифицирани с La³⁺, стойности на разграждане от 95.88% (Парацетамол) и 80.74% (Хлорамфеникол) се постигат след 240 минути фотокаталитична обработка. Ефективността на фоторазграждане на ZnO модифицирани прахове следва реда La>Eu>Ce. Тази тенденция се наблюдава в хода на разграждането на двете лекарства (парацетамол и хлорамфеникол).

Глава от книга:

N. Kaneva, A. Bojinova, K. Papazova, “Photocatalytic efficiency of zinc oxide films obtained at different annealing temperatures”, BLACK SEA NETWORK FOR INTERCULTURAL COMMUNICATIONS (BIC), ISBN: 978-625-7720-11-3, 5, (2020), 171-179. ISPEC Publishing House, Editors Dr. Bulent Haner and Zhuldyz Sakhi.

Abstract:

Zinc oxide films are obtained on glass substrate using sol-gel method via dip coating, at three different thermal treatment temperatures (100, 300 and 500°C). The resulting films are characterized by XRD, SEM, AFM and UV-vis analysis. The deposited films have different ganglia-like hills with dimensions, which become much larger with the rise of treatment temperature. The crystallite size of as-prepared ZnO films increases with the increase of the film annealing temperature as well. The photoinitiated decolorization of azo dye Reactive Black 5 (RB5) from water solutions (3, 5 or 10 ppm) with the ZnO films is investigated under UV and in complete darkness. Highest degradation efficiencies are encountered for the materials annealed at 500°C, degradation efficiencies values of 84.85% are observed after 240 min of photocatalytic treatment. With films, treated at 300°C, removal efficiency of 75.9 % is achieved. The annealed samples at 100°C have the lowest photocatalytic efficiency. Photodegradation of the pollutant follow pseudo-first order kinetics. The dye concentration decreases with the experimental time even in darkness, due to adsorption onto the catalysts surface. Under UV light, the decrease is more intensive due to photocatalytic process. The prepared ZnO films can find various applications as effective photocatalysts in the treatment of waste waters from organic contaminants such as textile dyes.

Резюме:

Филмите от цинков оксид са получени върху стъклени подложки по зол-гел метод чрез техниката на потапящата подложка при три различни температури на наляване (100, 300 и 500°C). Получените филми са характеризирани с Рентген, СЕМ, АФМ и УВ-вис анализ. Отложените филми имат различни ганглии по размери, които стават много по-големи с повишаване на температурата на наляване. Размерът на кристалите на подготвените ZnO филми също се увеличава с повишаването на температурата на наляване на филма. Фотокаталитичното разграждане на азо багрилото

Реактивно Черно 5 във водни разтвори (3, 5 или 10 ppm) се изследва с ZnO филми при УВ облъчване и на тъмно. Най-висока ефективност на разграждане имат материалите, накалени при 500°C, наблюдава се степен на разграждане 84.85% след 240 минути фотокаталитична обработка. Филми, обработени при 300°C, се постига ефективност на разграждане от 75.9%. Проби при 100°C имат най-ниска фотокаталитична ефективност. Разграждането на замърсителя следва кинетика от псевдо-първи порядък. Концентрацията на багрилото намалява по време на експеримента дори и на тъмно, дължащо се на адсорбция по повърхността на катализатора. В присъствие на УВ светлина намалението е по-интензивно поради фотокаталитичния процес. Приготвените ZnO филми могат да намерят различни приложения като ефективни фотокатализатори при третирането на отпадни води от органични замърсители като например текстилни багрила.