РЕЗЮМЕТА

на английски и на български език на статиите,
представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „професор”,
на доц. д-р Христо Колев

B1 —Rosmini, C., Urrea, M.P., Tusini, E., Indris, S., Kovacheva, D., Karashanova, D., **Kolev, H.,** Zimina, A., Grunwaldt, J.-D., Rønning, M., Dimitrov, M., Popova, M. Unveiling the synergistic effects of pH and Sn content for tuning the catalytic performance of Ni0/NixSny intermetallic compounds dispersed on Ce-Zr mixed oxides in the aqueous phase reforming of ethylene glycol. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 350, Elsevier, 2024, ISSN:0926-3373, DOI:10.1016/j.apcatb.2024.123904, 123904. SJR (Scopus):37.9, JCR-IF (Web of Science):22.1 Q1 - оглавява ранглистата (Scopus)

Abstract

The product distribution in aqueous phase reforming (APR) of polyols is closely tied to the catalytically induced feed cleavage mechanism. Strategic variations in catalyst composition and synergistic effects prompted by reaction conditions, such as pH, can be utilized to tune the product distribution of both liquid and gaseous phases. This study aimed to compare the physicochemical properties of various NixSny/Ce(Zr)O2 catalysts and their performance in batch tests during the APR of a 6%wt. ethylene glycol (EG) solution under both neutral and alkaline conditions. The results show that the progressive addition of tin strongly tunes the activity of the catalysts and the nickel-induced methanation reaction under neutral conditions, albeit decreasing feed conversions. In synergy with tin tuning, the alkaline environment boosts the process by increasing conversions and H2-yields while still minimizing methanation due to the alkali-induced process of Cannizzaro disproportionation of EG into glycolic acid with subsequent reforming thereof.

Разпределението на продуктите при реформинга във водна фаза (APR) на многохидроксилни алкохоли е пряко свързано с каталитично индуцирания механизъм на разкъсване на изходния реагент. Стратегичните вариации в състава на катализатора и синергичните ефекти, породени от реакционните условия, като например pH, могат да бъдат използвани за настройване на продуктното разпределение както в течната, така и в газовата фаза. Настоящото изследване има за цел да сравни физикохимичните свойства на различни NixSny/Ce(Zr)O_2 катализатори и тяхното поведение в партидни тестове при APR на 6% мас. разтвор на етиленгликол (EG) при неутрални и алкални условия. Резултатите показват, че постепенното добавяне на калай силно влияе върху активността на катализаторите и върху предизвиканата от никела метанираща реакция при неутрални условия, макар и с намаляване на конверсиите. В синергия с ефекта на калая алкалната среда допълнително подобрява процеса

чрез увеличаване на конверсиите и добива на H_2, като същевременно минимизира метанирането поради индуцирания от основата процес на Канизаро – диспропорциониране на EG до гликолова киселина, последвано от нейното реформинг-окисление.

B2 —Stefanov, P., Todorova, S., Naydenov, A., Tzaneva, B., **Kolev, H.**, Atanasova, G., Stoyanova, D., Karakirova Y., Aleksieva, K.. On the development of active and stable Pd-Co/γ-Al2O3 catalyst for complete oxidation of methane. Chemical Engineering Journal, 266, Elsevier, 2015, ISSN:1385-8947, DOI:10.1016/j.cej.2014.12.099, 329-338. SJR (Scopus):1.585, JCR-IF (Web of Science):4.621 Q1, не оглавява ранглистата (Scopus)

Abstract

The study is focused on the development of highly active and stable catalyst for combustion of methane by varying the Co loading and sequence of Pd–Co deposition onto γ-Al_2O_3. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), electron paramagnetic resonance (EPR), transmission electron microscopy (TEM) and reaction kinetics measurements. The role of the cobalt oxide phase is revealed to stabilize the palladium in oxidized state and to serve as reservoir of oxygen species. The reaction pathway over Pd–Co catalysts proceeds most probably through Mars–van Krevelen mechanism, the water molecules being in competition with the methane molecules for the PdO adsorption sites. Further experiments were carried out to prepare and test samples in the form of structured (monolithic) catalysts, based on anodic alumina and Fe–Cr–Al-alloy carriers, whereupon the composition of the active phase is the same as that of the most promising one, supported on crushed alumina particles.

Изследването е насочено към разработването на високоактивен и стабилен катализатор за окисление на метан чрез промяна на съдържанието на Co и последователността на отлагане на Pd–Co върху γ-Al_2O_3. Катализаторите са характеризирани чрез рентгенова дифракция (XRD), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), електронен парамагнитен резонанс (EPR), трансмисионна електронна микроскопия (TEM) и кинетични измервания. Установено е, че кобалтовата оксидна фаза стабилизира паладия в окислено състояние и служи като резервоар на кислородни видове. Реакционният път върху Pd–Co катализаторите най-вероятно протича по механизма на Марс–ван Кревелен, при който водните молекули се конкурират с метана за адсорбционните центрове върху PdO. Допълнително са подготвени и тествани структурирани (монолитни) катализатори на основата на аноден алуминий и Fe–Cr–Al сплав, като съставът на активната фаза е същият като този на най-обещаващата проба, нанесена върху натрошени частици γ-Al_2O_3.

B3 — Tsyntsarski, B., Stoycheva, I., Tsoncheva, T., Genova, I., Dimitrov, M., Petrova, B., Paneva, D., Cherkezova-Zheleva, Z., Budinova, T., **Kolev, H.**, Gomis-Berenguer, A., Ania, C.O., Mitov, I., Petrov, N.. Activated carbons from waste biomass and low rank coals as catalyst supports for hydrogen production by methanol decomposition. Fuel Processing Technology, 137, ELSEVIER, 2015, 139-147. SJR:1.571, ISI IF:3.847 Q1, не оглавява ранглистата (Web of Science)

Abstract

Activated carbons with different textural and chemical surface characteristics were synthesized from waste biomass and low rank coals, and furthermore used as a host matrix for cobalt species, varying the preparation and modification methods. The obtained activated carbons and modified samples were characterized by complex of various physicochemical methods, such as: low temperature physisorption of nitrogen, XRD, EPR, XPS, UV–Vis and TPR with hydrogen. Boehm method was applied for qualitative and quantitative determination of oxygen-containing groups on the carbon surface before and after cobalt deposition. The catalytic properties of cobalt modifications were tested in methanol decomposition. The dominant effect of activated carbon texture over the surface chemistry on the state and catalytic behavior of cobalt species was discussed.

Активирани въглени с различни текстурни и химични повърхностни характеристики бяха синтезирани от отпадъчна биомаса и нискокачествени въглища и впоследствие използвани като носител-матрица за кобалтови видове чрез различни методи на подготовка и модификация. Получените активни въглени и модифицирани проби бяха характеризирани чрез комплекс от физикохимични методи, включително адсорбция на азот при ниска температура, XRD, EPR, XPS, UV–Vis и температурно-програмируемо редуциране с водород. Методът на Böehm беше приложен за качествено и количествено определяне на кислородсъдържащите групи на повърхността на въглерода преди и след натоварване с кобалт. Каталитичните свойства на кобалтовите модификации бяха изследвани при разлагане на метанол. Обсъден е доминиращият ефект на текстурата на активирания въглен спрямо повърхностната химия върху състоянието и каталитичното поведение на кобалтовите видове.

B4 — Rosmini, C., Tsoncheva, T., Kovatcheva, D., Velinov, N., **Kolev, H.**, Karashanova, D., Dimitrov, M., Tsyntsarski, B., Sebastián, D., Lázaro, M.J.. Mesoporous Ce–Fe–Ni nanocomposites encapsulated in carbon-nanofibers: Synthesis, characterization and catalytic behavior in oxygen evolution reaction. Carbon, 196, Elsevier Ltd., 2022, ISSN:00086223, DOI:10.1016/j.carbon.2022.04.036, 186-202. SJR (Scopus):1.99, JCR-IF (Web of Science):9.594 Q1, не оглавява ранглистата (Scopus)

Abstract

Ceria–iron oxide mesoporous materials with Fe:Ce molar ratio of 5:5 and 9:1 were synthesized by hydrothermal method using CTAB as a template and subsequently modified with NiO (molar ratio Ni:Fe = 1:2) by incipient wetness impregnation technique. In order to increase the electro-capacitive properties and reduce the intrinsic impedance of the metal oxides, the samples were consecutively modified by reduction in hydrogen to obtain highly dispersed Ni–Fe alloys into ceria matrix. By exploiting the high permeability of carbon inside ferrous alloys, the metal phase has been further modified into ferrous carbides and metal alloys encapsulated within carbon nanofibers. For this purpose, a reaction, already widely studied for the production of hydrogen, was used, that is the decomposition of methanol vapors. In fact, this decomposition, in addition to producing syn-gas and methane, changes the catalysts in use through a chemical vapor deposition-carbon coating process. This fact, has been used by us to demonstrate how the newly obtained metal-carbon nanocomposites can be used for electro-catalytic purposes. The modified phases of the two molar ratios of the Fe–Ni–Ce catalysts were tested in the Oxygen Evolution Reaction (OER) in an alkaline environment (1 M KOH), showing a satisfactory and progressive increase in activity and a surprising decrease in the overpotential at 10 mA/cm² of current density. The morphological, textural and physicochemical properties of the samples were characterized in details by XRD, N_2-physisorption, TG-TPO, TEM, EDX, FTIR, XPS, Raman and Mössbauer spectroscopies.

Мезопорести материали на основата на церий–железни оксиди с молно съотношение Fe:Ce = 5:5 и 9:1 бяха синтезирани по хидротермален метод с използване на CTAB като „темплейт“ и впоследствие модифицирани с NiO (молно съотношение Ni:Fe = 1:2) чрез метода на импрегниране до овлажняване. С цел повишаване на електрокапацитивните свойства и намаляване на вътрешното съпротивление на металните оксиди, пробите бяха последователно редуцирани във водород, при което се получиха силно диспергирани Ni–Fe сплави в матрицата от церий оксид. Благодарение на високата разтворимост и дифузия на въглерод в железните сплави, металната фаза беше допълнително трансформирана в железни карбиди и метални сплави, капсулирани във въглеродни нанофибри. За тази цел беше използвана дълго изучавана реакция за производство на водород — разлагането на метанолови пари. Тази реакция, освен че генерира син-газ и метан, променя и самите катализатори чрез процес на химично отлагане от парна фаза и въглеродно покритие. Този ефект беше използван, за да се покаже, че така получените метал–въглеродни нанокомпозити могат да бъдат приложени за електрокаталитични цели.

Модифицираните фази на двата Fe–Ni–Ce катализатора бяха изпитани в реакцията на кислородоотделяне (OER) в алкална среда (1 M KOH), като показаха удовлетворяващо и прогресивно увеличение на активността и значително понижаване на свръхпотенциала при плътност на тока 10 mA/cm². Морфологичните, текстурни и физикохимични свойства на пробите бяха подробно характеризирани чрез XRD, N_2-адсорбция, TG–TPO, TEM, EDX, FTIR, XPS, Раманова и Мьосбауерова спектроскопия.

B5 —Yordanova I., Hristov S., **Kolev H.**, Todorova S., Naydenov A.. Cobalt-manganese ion-exchanged clinoptilolite supported catalysts for n-hexane oxidation. Catalysis Today, 423, 1, ELSEVIER, 2023, DOI:10.1016/j.cattod.2023.114267, 114267. SJR (Scopus):1.05, JCR-IF (Web of Science):6.562 Q1, не оглавява ранглистата (Web of Science)

Abstract

Series of mono- and bi-component cobalt and manganese supported on ion-exchanged clinoptilolite catalysts were prepared by impregnation method. They were characterized by X-ray diffraction (XRD), N_2 adsorption–desorption, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), temperature-programmed reduction (TPR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The catalysts were tested in the reaction of complete oxidation of n-hexane. The highest catalytic activity was shown by the two-component catalyst containing 15% of cobalt and 5% of manganese oxides, which is due to the optimal ratio between the cation pairs Co^{2+}/Co^{3+} and Mn^{3+}/Mn^{4+} at Co/Mn = 1 on the surface calculated from XPS data and the presence of Co_3O_4.

Серия едно- и двукомпонентни катализатори на основата на кобалт и манган, поддържани върху йонообменен клиноптилолит, бяха синтезирани чрез метода на импрегниране. Катализаторите бяха характеризирани чрез рентгенова дифракция (XRD), адсорбция–десорбция на N_2, инфрачервена спектроскопия с Фурие-преобразование (FTIR), температурно-програмируемо редуциране (TPR) и рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS). Активността им беше изпитана в реакцията на пълно окисление на n-хексан. Най-висока каталитична активност показа двукомпонентният катализатор, съдържащ 15% кобалтови и 5% манганови оксиди, което се дължи на оптималното съотношение между катионните двойки Co^{2+}/Co^{3+} и Mn^{3+}/Mn^{4+} при Co/Mn = 1 на повърхността (определено по XPS), както и на наличието на Co_3O_4.

B6 — Ivanova, D., **Kolev, H.**, Stefanov, B.I., Kaneva, N. Enhanced Tribodegradation of a Tetracycline Antibiotic by Rare-Earth-Modified Zinc Oxide. Molecules, 29, 16, MDPI, 2024, ISSN:1420-3049, DOI:10.3390/molecules29163913, 3913. SJR (Scopus):0.744, JCR-IF (Web of Science):4.2 Q1, не оглавява ранглистата (Scopus)

Abstract

Tribocatalysis is an emerging advanced oxidation process that utilizes the triboelectric effect, based on friction between dissimilar materials to produce charges that can initiate various catalytic reactions. In this study, pure and rare-earth-modified ZnO powders (La_2O_3, Eu_2O_3, 2 mol%) were demonstrated as efficient tribocatalysts for the removal of the tetracycline antibiotic doxycycline (DC). While the pure ZnO samples

achieved 49% DC removal within 24 h at a stirring rate of 100 rpm, the addition of Eu_2O_3 increased the removal efficiency to 67%, and La_2O_3-modified ZnO powder exhibited the highest removal efficiency, reaching 80% at the same stirring rate. Additionally, increasing the stirring rate to 300 and 500 rpm led to 100% DC removal in the ZnO/La case within 18 h, with the pronounced effect of the stirring rate confirming the tribocatalytic effect. All tribocatalysts exhibited excellent recycling properties, with less than a 3% loss of activity over three cycles. Furthermore, a scavenger assay confirmed the importance of superoxide radical generation for the overall reaction rate. The results of this investigation indicate that the rare-earth-modified ZnO tribocatalysts can effectively utilize mechanical energy to decompose pollutants in contaminated water.

Трибокатализата е нововъзникващ процес от типа на усъвършенстваните окислителни технологии, който използва трибоелектричния ефект – генериране на заряди при триене между различни материали – за иницииране на каталитични реакции. В настоящото изследване чисти и модифицирани с редкоземни елементи ZnO прахове (La_2O_3, Eu_2O_3, 2 мол.%) са показани като ефективни трибокатализатори за разграждане на тетрациклиновия антибиотик доксициклин (DC). Докато чистият ZnO постига 49% отстраняване на DC за 24 часа при скорост на разбъркване 100 rpm, добавянето на Eu_2O_3 повишава ефективността до 67%, а прахът, модифициран с La_2O_3, достига най-висока ефективност — 80% при същата скорост на разбъркване. Допълнително увеличаване на скоростта на разбъркване до 300 и 500 rpm води до 100% отстраняване на DC при ZnO/La в рамките на 18 часа, като изразеният ефект на разбъркването потвърждава трибокаталитичната природа на процеса. Всички трибокатализатори показват отлична рециклируемост с под 3% загуба на активност за три цикъла. Освен това тестовете с уловители на реактивни видове потвърждават ключовата роля на супероксидните радикали за общата скорост на реакцията. Получените резултати показват, че модифицираните с редкоземни елементи ZnO трибокатализатори могат ефективно да използват механична енергия за разграждане на замърсители във водна среда.

B7 — I. Yordanova, S. Todorova, K. Tenchev, E. Encheva, **H. Kolev**, A. Naydenov. Application of clinoptilolite as carrier for VOCs removal by cobalt and manganese oxides. Catalysis Today, 459, ELSEVIER, 2025, ISSN:0920-5861, DOI:https://doi.org/10.1016/j.cattod.2025.115437, 115437. SJR (Scopus):1.05, JCR-IF (Web of Science):5.3 Q1, не оглавява ранглистата

Abstract

Bulgarian natural zeolite Clinoptilolite was used for catalyst carrier. To improve carrier properties modification by nitric acid and ion exchange through ammonium nitrate was performed. Catalytic active phase of cobalt and manganese was applied by wet impregnation method. Synthesised Co or Mn catalysts were characterized by

means of AES-ICP, XRD, low-temperature N_2 adsorption, TPR, XPS, and HRTEM. The zeolite catalysts were tested in the reaction of total oxidation of n-hexane. All samples demonstrated good catalytic activity. Samples with low amount of the active phase (10%) manifested a higher catalytic activity. This is due to uniform distribution of the active phase on the carrier surface, diminished crystallite size, and readily reducible Co oxide and Mn oxide phases.

Българският природен зеолит клиноптилолит е използван като носител за катализатор. За подобряване на неговите свойства е извършена модификация с азотна киселина и йонообмен с амониев нитрат. Каталитично активната фаза от кобалт и манган е нанесена чрез метода на мокро импрегниране. Синтезираните Co- или Mn-катализатори са характеризирани чрез AES-ICP, XRD, адсорбция на N_2 при ниска температура, TPR, XPS и HRTEM. Зеолитните катализатори са изпитани в реакцията на пълно окисление на n-хексан. Всички проби показват добра каталитична активност. Катализаторите с ниско съдържание на активна фаза (10%) проявяват по-висока активност, което се обяснява с равномерното разпределение на активната фаза върху повърхността на носителя, намаления размер на кристалитите и лесно редуцируемите оксидни фази на Co и Mn.

B8 — Consolato Rosmini, **Hristo Kolev**, Nikolay Velinov, Daniela Karashanova, Daniela Kovacheva, David Sebastián, Maria Jesus Lázaro, Gebrehiwet Abrham Gebreslase, Boyko Tsyntsarski, Momtchil Dimitrov. Coking-Driven Activation of NixFe3-xO4 Doped Waste-Derived Carbon: From Methanol Decomposition to Enhanced Alkaline OER Catalysis. Catalysis Today, 458, Elsevier B.V., 2025, ISSN:0920-5861, DOI:10.1016/j.cattod.2025.115365, 115365. SJR (Scopus):1.05, JCR-IF (Web of Science):5.2 Q1, не оглавява ранглистата (Scopus)

Abstract

Hydrogen production via methanol decomposition is a promising route for sustainable energy, but catalyst deactivation due to coking remains a major challenge. The issue is even more critical for low-cost catalysts, as their reuse or disposal poses environmental and economic concerns. In this study, activated carbon derived from industrial coal-tar pitch waste was modified through two different hydrazine-based thermal treatments, doped with 40 wt% $Ni_xFe_{3-x}O_4$ spinels, and subjected to prolonged methanol decomposition to induce coking. All synthesized and spent catalysts were tested for the alkaline oxygen evolution reaction (OER). Notably, the coked catalyst derived from low-temperature hydrazine treatment exhibited improved electrocatalytic performance compared to the parent materials, achieving considerably lower OER overpotentials due to an increased electrochemically active surface area and reduced charge transfer resistance. The carbon coking induced by the methanol decomposition was found to be beneficial for enhancing the overall electrochemical properties of the catalyst depending on their preparation procedure. These findings highlight a new strategy for

repurposing spent catalysts in electrocatalytic applications, offering a sustainable approach to catalyst lifecycle management.

Производството на водород чрез разлагане на метанол е обещаващ подход за устойчиви енергийни технологии, но дезактивацията на катализаторите вследствие на ококсуване (coking) остава сериозно предизвикателство. Проблемът е още по-критичен при катализатори с ниска цена, тъй като тяхното повторно използване или изхвърляне поставя екологични и икономически въпроси. В настоящото изследване активиран въглен, получен от индустриални отпадъци от каменовъглен катран, е модифициран чрез два различни хидразинови термични подхода, допиран с 40 тегл.% $Ni_xFe_{3-x}O_4$ шпинели, и подложен на продължително разлагане на метанол, за да се индуцира ококсуване. Всички синтезирани и „изразходвани“ катализатори са изпитани за реакцията на кислородоотделяне (OER) в алкална среда. Забележително е, че катализаторът, ококсуван след нискотемпературно хидразиново третиране, показва подобрена електрокаталитична активност спрямо изходните материали, демонстрирайки значително по-ниски овърпотенциали при OER поради увеличена електрохимично активна повърхност и намалена съпротивляемост при пренос на заряд. Ококсуването, предизвикано от метанолното разлагане, се оказва благоприятно за подобряване на електрохимичните свойства на катализаторите в зависимост от начина им на подготовка. Получените резултати показват нова стратегия за повторно използване на „износени“ катализатори в електрокаталитични приложения, предлагайки устойчив подход за управление на жизнения цикъл на катализаторите.

B9 — Elzhana Encheva, Pavel Nikolov, **Hristo Kolev**, Martin Tsvetkov, Maria Milanova. Enhanced catalytic activation of peroxymonosulfate over SmFeO3/CuO composite for antibiotics removal from water. Catalysis Today, 460, Elsevier B.V., 2025, ISSN:0920-5861, DOI:10.1016/j.cattod.2025.115501, 115501. SJR (Scopus):1.05, JCR-IF (Web of Science):5.3 Q1, не оглавява ранглистата (Web of Science)

Abstract

The perovskites, particularly the lanthanide perovskites, are compounds active as catalysts in oxidation processes for water purification from organic pollutants. In this work, the activation of the oxidant peroxymonosulfate over composites based on $SmFeO_3$ and CuO (ratio 1:1, 1:2, 2:1), prepared by a simple two-step chemical route, is presented. Structural, morphological, textural and optical properties of the obtained $SmFeO_3$/CuO composites were evaluated by XRD, SEM, TEM, BET, XPS and UV–Vis spectroscopy. The excellent catalytic activity in photo-Fenton-like reaction for the antibiotic sulfathiazole degradation was achieved, surpassing that of the individual components proving a synergistic effect. The role of various parameters such as $SmFeO_3$ to CuO ratio, temperature, light irradiation, water matrix, was estimated. By

a series of radical scavenging experiments the reaction mechanism was proposed, justified by the investigated surface atomic composition and the oxidation state of the elements in the semiconductors, especially the oxidation state of Fe and Cu. The stability and recyclability of the best composite $SmFeO_3$/CuO–2:1 was evaluated as well as the metal content in the filtrates after catalytic experiments.

Перовскитите, и по-специално лантанидните перовскити, са съединения, активни като катализатори в окислителни процеси за пречистване на вода от органични замърсители. В това изследване се представя активирането на окислителя пероксомоносулфат върху композити, базирани на $SmFeO_3$ и CuO (в съотношения 1:1, 1:2, 2:1), синтезирани чрез прост двуетапен химичен метод. Структурните, морфологичните, текстурните и оптичните свойства на получените $SmFeO_3$/CuO композити бяха охарактеризирани чрез XRD, SEM, TEM, BET, XPS и UV–Vis спектроскопия. Отлична каталитична активност при фото–Фентън-подобна реакция за разграждане на антибиотика сулфатиазол беше постигната, надминавайки тази на индивидуалните компоненти и доказвайки наличието на синергичен ефект. Оценено беше влиянието на различни параметри, включително съотношението $SmFeO_3$/CuO, температура, светлинно облъчване и водна матрица. Чрез серия от експерименти с уловители на активни радикали беше предложен реакционен механизъм, обоснован чрез изследване на повърхностния елементарен състав и степените на окисление на елементите в полупроводниците, особено тези на Fe и Cu. Изследвани бяха стабилността и рециклируемостта на най-активния композит $SmFeO_3$/CuO–2:1, както и съдържанието на метали във филтратите след каталитичните тестове.

B10 — Ivanova, D., **Kolev, H.**, Mladenova, R., Stefanov, B. I., Kaneva, N.. Harvesting Friction Energy on Zinc Oxide and Zinc Oxide/Europium Oxide Sol-Gel Catalysts for Tribocatalytic Paracetamol Degradation. Molecules, 30, 11, MDPI, 2025, ISSN:1420-3049, DOI:10.3390/molecules30112265, 2265. SJR (Scopus):0.865, JCR-IF (Web of Science):4.2 Q1, не оглавява ранглистата (Scopus)

Abstract

In the natural environment, mechanical energy is widely available as a sustainable and green energy source. In this paper, we successfully convert mechanical energy on ZnO and ZnO/Eu_2O_3 tribocatalysts via a friction route. Electrons were transferred across the contact interface when the catalyst particles and the polytetrafluoroethylene (PTFE)-sealed magnetic bar rubbed against each other under magnetic stirring. At the same time, holes were left on the catalyst while the PTFE absorbed the electrons. Similar to photocatalysis, organic pollutants can be effectively oxidized by the holes in the valence band of sol–gel catalysts due to their strong oxidative ability. The tribocatalytic tests demonstrated that ZnO and ZnO/Eu_2O_3 could eliminate organic analgesics (paracetamol) under magnetic stirring in the dark. By controlling the quantity of rare earth elements (1, 2, and 3 mol%), stirring speed, and the number of

magnetic rods, we could further enhance the tribocatalytic performance. In addition to developing a green tribocatalysis approach for the oxidative purification of organic pollutants, this work offers a potential route for converting environmental mechanical energy into chemical energy, which could be used in sustainable energy and environmental remediation.

В природната среда механичната енергия е широко разпространена и представлява устойчив и екологичен енергиен ресурс. В тази работа механичната енергия беше успешно преобразувана посредством трибокаталитичен ефект върху ZnO и ZnO/Eu_2O_3 катализатори чрез механично триене. При контакт между частиците на катализатора и магнитната бъркалка, покрита с политетрафлуоретилен (PTFE), под действието на магнитно разбъркване, електрони се прехвърляха през контактната повърхност. Едновременно с това върху катализатора оставаха дупки, докато PTFE абсорбираше електроните. Подобно на фотокатализата, органичните замърсители могат ефективно да бъдат окислени от дупките във валентната зона на сол–гел катализаторите, благодарение на тяхната силна окислителна способност.
Трибокаталитичните тестове показаха, че ZnO и ZnO/Eu_2O_3 могат да разграждат органични аналгетици (парацетамол) под магнитно разбъркване в тъмнина. Чрез контролиране на количеството редкоземни елементи (1, 2 и 3 мол%), скоростта на разбъркване и броя на магнитните бъркалки беше постигнато допълнително повишаване на трибокаталитичната активност. Освен разработване на екологичен трибокаталитичен подход за окислително пречистване на органични замърсители, това изследване предлага перспективен метод за преобразуване на механична енергия от околната среда в химична енергия, с потенциални приложения в устойчивата енергетика и екологичните технологии.

G1 — Fabián,M., Arias-Serrano, B. I., Yaremchenko, A. A., **Kolev, H.**, Kaňuchová, M., Briančin, J.. Ionic and electronic transport in calcium-substituted LaAlO3 perovskites prepared via mechanochemical route. Journal of the European Ceramic Society, 39, Elsevier BV, 2019, ISSN:0955-2219, DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.038, 5298-5308. SJR (Scopus):1.219, JCR-IF (Web of Science):4.029 Q1 - оглавява ранглистата (Scopus)

Abstract

The present work explores the mechanosynthesis of lanthanum aluminate–based perovskite ceramics and the resulting effects on their ionic–electronic transport properties. $La_{1-x}Ca_xAlO_{3-\delta}$ (x = 0.05–0.20) nanopowders were prepared via a one-step high-energy mechanochemical process. Sintering at 1450 °C produced dense ceramics with submicron grain sizes. The as-prepared powders and sintered ceramics were characterized by XRPD, XPS, and SEM.
Electrochemical studies revealed that the partial oxygen-ionic conductivity of $La_{1-x}Ca_xAlO_{3-\delta}$ increases with calcium content up to 10 at.% substitution in the

lanthanum sublattice, after which it levels off at approximately 6 × 10⁻³ S/cm at 900 °C. $La_{1-x}Ca_xAlO_{3-\delta}$ ceramics exhibit mixed conductivity under oxidizing conditions, whereas under reducing atmospheres they behave as predominantly ionic conductors with negligible electronic transport.
The oxygen-ionic contribution to the total conductivity ranges from 20% to 68% at 900 °C in air, increasing with calcium content, temperature, and decreasing $p(O_2)$. Impedance spectroscopy showed that below ~800 °C the electrical properties of mechanosynthesized $La_{1-x}Ca_xAlO_{3-\delta}$ ceramics are dominated by grain-boundary contributions to the total resistivity.

Настоящата работа изследва механосинтеза на перовскитна керамика на базата на лантанов алуминат и съответните ефекти върху йонно-електронните транспортни свойства. Нанопрахове $La_{1-x}Ca_xAlO_{3-\delta}$ (x = 0.05–0.20) бяха получени чрез едноетапна високоенергийна механохимична обработка. Синтерованието при 1450 °C доведе до плътна керамика със субмикронен размер на зърната. Получените прахове и синтерованите керамики бяха характеризирани чрез XRPD, XPS и SEM.
Електрохимичните изследвания показаха, че парциалната кислородно-йонна проводимост на $La_{1-x}Ca_xAlO_{3-\delta}$ се увеличава със съдържанието на калций до 10 at.% в лантановата подрешетка, след което се стабилизира около 6×10^{-3} S/cm при 900 °C. Керамиките $La_{1-x}Ca_xAlO_{3-\delta}$ проявяват смесена проводимост при окислителни условия, докато в редуциращи атмосфери функционират като йонни проводници с незначителен електронен принос.
Приносът на кислородните йони към общата проводимост достига 20–68% при 900 °C във въздух и се увеличава с повишаване на съдържанието на Ca, температурата и намаляването на $p(O_2)$. Резултатите от импедансна спектроскопия показват, че под ~800 °C електрическите свойства на механосинтезираната $La_{1-x}Ca_xAlO_{3-\delta}$ керамика се определят основно от приноса на границите на зърната към общото съпротивление.

G2 —Brunckova, H., **Kolev, H.**, Rocha, L. A., Nassar, E. J., Moscardini, S. B., Medvecky, L.. XPS characterization and luminescent properties of GdNbO4 and GdTaO4 thin films. Applied Surface Science, 504, Elsevier BV, 2020, ISSN:01694332, DOI:https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144358, 144358. SJR (Scopus):1.23, JCR-IF (Web of Science):6.182 Q1 - оглавява ранглистата (Web of Science)

Abstract

The surface chemical composition of gadolinium niobate ($GdNbO_4$, GNO) and gadolinium tantalate ($GdTaO_4$, GTO) thin films was examined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The XPS spectra confirmed the presence of Gd^{3+} and Nb^{5+}/Ta^{5+} valence states in the films. The Gd 3d doublet exhibited an energy separation of Δ = 32.7 eV. The gadolinium concentration (at.%) decreased from 6% and 7% in the GNO and GTO powder precursors to 3% and 2% in the deposited films, respectively. The

experimentally determined Gd/Nb/O and Gd/Ta/O atomic ratios were 0.5:1:8.3 and 0.3:1:6.3.
The luminescent properties of GNO and GTO thin films were investigated for the first time. The excitation spectra of GNO and GTO exhibited broad bands at 257 nm and 263 nm, attributed to charge-transfer bands (CTB) corresponding to $O^{2-}\rightarrow Nb^{5+}$ and $O^{2-}\rightarrow Ta^{5+}$ transitions. The emission spectra showed a sharp peak at 312 nm assigned to the Gd^{3+} 4f–4f intraconfigurational transition $^8S_{7/2}\rightarrow{}^6P_{7/2}$, and a broad emission at approximately 360 nm associated with CTB transitions of NbO_4^{3-} and TaO_4^{3-} groups. Time-resolved photoluminescence revealed two decay components at 315 nm and 311 nm, corresponding to the $^6P_{7/2}\rightarrow{}^8S_{7/2}$ and $^6P_{5/2}\rightarrow{}^8S_{7/2}$ transitions, respectively, in both films. These results suggest that GNO and GTO thin films hold promise for sensing and display applications.

Химичният състав на повърхността на тънки филми от гадолиниев ниобат ($GdNbO_4$, GNO) и гадолиниев танталат ($GdTaO_4$, GTO) беше изследван чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS). XPS спектрите потвърдиха наличието на валентни състояния Gd^{3+} и Nb^{5+}/Ta^{5+} във филмите. Дублетът Gd 3d показа енергийно разделение Δ = 32.7 eV. Концентрацията на Gd (at.%) намаля от 6% и 7% в прахообразните прекурсори (GNO и GTO) до 3% и 2% в получените филми. Експериментално определените атомни съотношения Gd/Nb/O и Gd/Ta/O бяха съответно 0.5:1:8.3 и 0.3:1:6.3.
Луминесцентните свойства на GNO и GTO тънки филми са изследвани за първи път. Екситационните спектри показаха широки ленти при 257 nm и 263 nm, които се приписват на зарядно-трансферни преходи (CTB) от типа $O^{2-}\rightarrow Nb^{5+}$ и $O^{2-}\rightarrow Ta^{5+}$. Емисонните спектри отразяват остър пик при 312 nm, отнесен към вътрешноконфигурационния 4f–4f преход на Gd^{3+} ($^8S_{7/2}\rightarrow{}^6P_{7/2}$), както и широка емисионна лента около 360 nm, свързана с CTB преходи в групите NbO_4^{3-} и TaO_4^{3-}. Времерезолвираният спектър показа два компонента при 315 nm и 311 nm, съответстващи на преходите $^6P_{7/2}\rightarrow{}^8S_{7/2}$ и $^6P_{5/2}\rightarrow{}^8S_{7/2}$ в двата филма. Тези резултати показват, че GNO и GTO тънки филми имат потенциал за приложение като сензори и в оптични дисплейни устройства.

G3 — Brunckova, H., Mudra, E., Rocha, L., Nassar, E., Nascimento, W., **Kolev, H.**, Kovalcikova, A., Molcanova, Z., Podobova, M., Medvecky, L.. Preparation and characterization of isostructural lanthanide Eu/Gd/Tb metal-organic framework thin films for luminescent applications. Applied Surface Science, 542, Elsevier B.V., 2021, ISSN:ISSN 0169-4332, DOI:10.1016/j.apsusc.2020.148731, 148731. SJR (Scopus):1.295, JCR-IF (Web of Science):6.182 Q1 - оглавява ранглистата (Web of Science)

Abstract

The preparation of lanthanide metal–organic frameworks LnMOFs (Ln = Eu, Gd, Tb, $Eu_{0.5}Gd_{0.25}Tb_{0.25}$, $Eu_{0.25}Gd_{0.5}Tb_{0.25}$, and $Eu_{0.25}Gd_{0.25}Tb_{0.5}$) by solvothermal synthesis is reported. Three synthesis routes (A, B, C) were employed, using different solvent

mixtures: N,N-dimethylformamide (DMF)/H_2O/EtOH (route A), or DMF/H_2O (route B) and EtOH/H_2O (route C), each modified with the addition of a modulator (sodium acetate). Structural characterization confirmed the coordination interactions between Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+} ions and the 1,3,5-benzenetricarboxylic acid (BTC) ligand in the LnMOFs.

The green-modulation method (route C) proved advantageous for producing rod-like nanocrystals with sizes of ~50–150 nm. Transparent LnMOF thin films were fabricated by drop-casting colloidal LnBTC nanocrystal solutions onto SiO_2/Si substrates with a Pt interlayer. Three new lanthanide ratios ($Eu_{0.5}Gd_{0.25}Tb_{0.25}$, $Eu_{0.25}Gd_{0.5}Tb_{0.25}$, and $Eu_{0.25}Gd_{0.25}Tb_{0.5}$) were selected for mixed films with bidoped Eu^{3+}/Tb^{3+} concentrations in a Gd^{3+} matrix.

A comparison between the luminescence of $Eu_{0.25}Gd_{0.5}Tb_{0.25}$BTC powder and the corresponding film (route C) showed that the film exhibits a quantum efficiency 8.6 times lower than the powder. In contrast, the $Eu_{0.5}Gd_{0.25}Tb_{0.25}$BTC film demonstrated a more than fivefold increase in the mean Eu^{3+} lifetime and an improvement in quantum efficiency of approximately 300% relative to the $Eu_{0.25}Gd_{0.5}Tb_{0.25}$BTC film, as well as a bicolor emission profile dependent solely on the excitation wavelength.

The resulting transparent luminescent LnMOF films show strong potential for use in a variety of optical devices.

В настоящата работа се представя получаването на метал–органични рамкови структури на лантаниди (LnMOFs) (Ln = Eu, Gd, Tb, $Eu_{0.5}Gd_{0.25}Tb_{0.25}$, $Eu_{0.25}Gd_{0.5}Tb_{0.25}$ и $Eu_{0.25}Gd_{0.25}Tb_{0.5}$) чрез солвотермичен синтез. Изследвани са три метода (A, B, C), използващи различни разтворителни системи: N,N-диметилформамид (DMF)/H_2O/EtOH (A) и DMF/H_2O (B) или EtOH/H_2O (C) с добавяне на модулатор (натриев ацетат). Структурните изследвания потвърждават формирането на координационни връзки между Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+} йоните и 1,3,5-бензентрикарбоксилната киселина (BTC) в LnMOF структурите.

Предимството на „зеления“ модулативен метод (C) е образуването на пръчици–подобни нанокристали с размери ~50–150 nm. Прозрачни тънки филми от LnMOF бяха получени чрез капково нанасяне на колоидни разтвори от LnBTC нанокристали върху SiO_2/Si подложки с междинен Pt слой. Избрани бяха три нови съотношения на лантаниди ($Eu_{0.5}Gd_{0.25}Tb_{0.25}$, $Eu_{0.25}Gd_{0.5}Tb_{0.25}$ и $Eu_{0.25}Gd_{0.25}Tb_{0.5}$) за смесени филми с двоен допинг на Eu^{3+}/Tb^{3+} йони в Gd^{3+} матрица.

Сравнението между луминесценцията на $Eu_{0.25}Gd_{0.5}Tb_{0.25}$BTC прах и съответния филм (метод C) показва, че филмът има квантова ефективност 8.6 пъти по-ниска от праха. Обратно, филмът $Eu_{0.5}Gd_{0.25}Tb_{0.25}$BTC демонстрира над петкратно увеличение на средното време на живот на Eu^{3+} и подобрение на квантовата ефективност с около 300% спрямо $Eu_{0.25}Gd_{0.5}Tb_{0.25}$BTC, както и двуцветен емисионен профил, зависещ единствено от дължината на вълната на възбуждане.

Получените прозрачни луминесцентни LnMOF филми имат потенциал за приложение в разнообразни оптични устройства.

G4 — Brunckova, H., Kanuchova, M., **Kolev, H.**, Mudra E., Medvecky L.. XPS Characterization of SmNbO4 and SmTaO4 Precursors Prepared by Sol-Gel Method. Applied Surface Science, 473, Elsevier, 2019, ISSN:0169-4332, DOI:10.1016/j.apsusc.2018.12.143, 1-5. SJR:1.093, ISI IF:4.439 Q1, не оглавява ранглистата (Web of Science)

Abstract

Samarium niobate ($SmNbO_4$, SNO) and samarium tantalate ($SmTaO_4$, STO) precursors were prepared by a sol–gel method followed by annealing at 1000 °C. Different polymorphs were identified, including orthorhombic and monoclinic $SmNbO_4$, as well as tetragonal $SmTa_7O_{19}$ and monoclinic $SmTaO_4$. The structural properties of the precursors were examined using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Core-level XPS investigations of sol–gel-derived SNO and STO are reported here for the first time.
The binding energy differences Δ(O–Nb) = BE(O 1s) – BE(Nb $3d_{5/2}$) and Δ(O–Ta) = BE(O 1s) – BE(Ta $4f_{7/2}$) were used as reliable parameters to characterize the average Nb–O bonding in SNO (323.1 eV) and Ta–O bonding in STO (503.9 eV). The Sm $3d_{5/2}$ peak consisted of distinct features characteristic of Sm^{3+} (1083.0 eV, $4f^5$ configuration) and Sm^{2+} (1072 eV, $4f^6$ configuration). The molar concentration of Sm^{3+} in SNO and STO (21.0 and 24.7 at.%, respectively) was significantly higher than that of Sm^{2+} (1.0 at.% in SNO and 0.3 at.% in STO).
XPS analysis demonstrated the coexistence of two samarium valence states in the precursors, highlighting their potential for application as nanophosphors in lighting and display technologies.

Прахови прекурсори от самариев ниобат ($SmNbO_4$, SNO) и самариев танталат ($SmTaO_4$, STO) бяха получени чрез зол–гел метод и последващо отгряване при 1000 °C. Идентифицирани бяха различни полиморфни форми, включително орторомбичен и моноклинен $SmNbO_4$, както и тетрагонален $SmTa_7O_{19}$ и моноклинен $SmTaO_4$. Структурните свойства на прекурсорите бяха изследвани чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS). За първи път се представят core-level XPS изследвания на зол–гел SNO и STO.
Енергийните разлики Δ(O–Nb) = BE(O 1s) – BE(Nb $3d_{5/2}$) и Δ(O–Ta) = BE(O 1s) – BE(Ta $4f_{7/2}$) бяха използвани като надеждни параметри за характеризиране на средната Nb–O връзка в SNO (323.1 eV) и Ta–O връзка в STO (503.9 eV). Пикът Sm $3d_{5/2}$ съдържа ясно изразени компоненти, характерни за Sm^{3+} (1083.0 eV, конфигурация $4f^5$) и Sm^{2+} (1072 eV, конфигурация $4f^6$). Моларната концентрация на Sm^{3+} в SNO и STO (21.0 и 24.7 at.%) е значително по-висока от тази на Sm^{2+} (1.0 at.% в SNO и 0.3 at.% в STO).
XPS анализът потвърждава наличието на две валентни състояния на самария в прекурсорите, което подчертава потенциала им като нанофосфори за приложения в осветителни и дисплейни технологии.

G5 — Brunckova, H., Mudra, E., Streckova, M., Medvecky, L., Sopcak, T., Shepa, I., Kovalcikova, A., Lisnichuk, M., **Kolev, H.**. Transformation of Amorphous Terbium Metal–Organic Framework on Terbium Oxide TbOx(111) Thin Film on Pt(111) Substrate: Structure of TbxOy Film. Nanomaterials, 12, 16, MDPI, 2022, ISSN:2079-4991, DOI:10.3390/nano12162817, Art. 2817. SJR (Scopus):0.84, JCR-IF (Web of Science):5.719 Q1, не оглавява ранглистата (Scopus)

Abstract

The present study focuses on the synthesis and structural properties of an amorphous terbium metal–organic framework thin film (TbMOF-TF) and its transformation into terbium oxide via pyrolysis at 450 °C in air. Crystalline (cTbMOF) and amorphous (aTbMOF) films were prepared by solvothermal synthesis using different amounts of modulator (sodium acetate), 0.4 mmol for the crystalline and 0.7 mmol for the amorphous material. The precursor powders were characterized using differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TG), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, and scanning electron microscopy (SEM). The surface chemical composition of TbMOFs and TbxOy was examined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) revealed that aTbMOF was fully converted into the Tb_4O_7 phase with a cubic crystal structure at 450 °C. The amorphous aTbMOF-TF film was fabricated by drop-casting a colloidal dispersion of amorphous nanocrystals onto SiO_2/Si substrates coated with a Pt interlayer. XPS confirmed the coexistence of Tb^{3+} and Tb^{4+} oxidation states.

The amorphous film exhibits a rough and porous microstructure composed of large aggregates of worm-like particles, whereas the terbium oxide film consists of fine crystallites corresponding to cubic fluorite-type cF-TbOx, c-Tb_4O_7, and c-Tb_2O_3 phases. Surface topography was investigated using a combination of confocal microscopy (CM) and atomic force microscopy (AFM). The amorphous film is significantly more porous and rough compared to the crystalline terbium oxide film.

Настоящото изследване е фокусирано върху синтеза и структурните свойства на аморфен тънък филм на тербий метал–органична рамкова структура (TbMOF-TF) и неговата трансформация в тербиев оксид чрез пиролиза при 450 °C на въздух. Кристалните (cTbMOF) и аморфните (aTbMOF) филми бяха получени чрез солвотермичен синтез, използвайки различни количества модулатор (натриев ацетат): 0.4 mmol за кристалната и 0.7 mmol за аморфната фаза. Праховите прекурсори бяха характеризирани чрез диференциална сканираща калориметрия (DSC), термогравиметрия (TG), Фурие-преобразувана инфрачервена спектроскопия (FTIR), Раманова спектроскопия и сканираща електронна микроскопия (SEM). Повърхностният химичен състав на TbMOFs и TbxOy беше изследван посредством рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS).

Рентгеновата дифракция (XRD) и трансмисионната електронна микроскопия (TEM) показаха, че aTbMOF се трансформира напълно в Tb_4O_7 с кубична кристална структура при 450 °C. Аморфният тънък филм aTbMOF-TF беше

получен чрез капково нанасяне на колоиден разтвор от аморфни нанокристали върху SiO_2/Si подложки, покрити с междинен Pt слой. XPS потвърди наличието на две валентни състояния на тербия: Tb^{3+} и Tb^{4+}.
Аморфният филм има груба и пореста микроструктура, съставена от големи агрегати от нишковидни частици, докато филмът от тербиев оксид съдържа фини кристалити на кубични флуоритни фази cF-TbOx, c-Tb_4O_7 и c-Tb_2O_3. Топографията на повърхността беше изследвана чрез комбинация от конфокална микроскопия (CM) и атомно-силова микроскопия (AFM). Аморфният филм е значително по-порест и по-груб в сравнение с кристалния филм от тербиев оксид.

G6 — Ilcheva, V., Boev, V., Lefterova, E., Avdeev, G., Dimitrov, O., Bojanova, N., **Kolev, H.**, Petkova, T. Effect of Gadolinium Doping on the Structure of Ce1-xGdxO2-x/2 Solid Solutions Prepared by Ionic Gelation Approach. Emerging Science Journal, 8, 5, Ital Publication, 2024, ISSN:26109182, DOI:10.28991/ESJ-2024-08-05-01, 1686-1696. SJR (Scopus):0.754 Q1, не оглавява ранглистата (Scopus)

Abstract

The current research presents the structural characterization of Gd-doped ceria powders and ceramics, examining the structural evolution induced by substituting cerium with gadolinium across the entire composition range from 0 to 100 mol.% Gd_2O_3. $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ powders with varying Gd contents ($0 \le x \le 1$) were synthesized using an ionic gelation method followed by thermal annealing. Subsequent high-temperature treatment was applied to obtain dense ceramics.
Phase composition and the formation of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ solid solutions were confirmed by X-ray diffraction (XRD). Infrared spectroscopy (IR) and scanning electron microscopy (SEM) were used to study structural and morphological features, while X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) provided insight into the electronic structure. Comparative analysis of Gd-doped calcined powders and sintered pellets revealed the effects of thermal treatment on the structural characteristics of the solid solutions, highlighting the influence of gadolinium substitution.
The novelty of this work lies in demonstrating the successful synthesis of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ solid solutions through an alginate-mediated ion-exchange process and providing a comprehensive structural investigation across the full dopant concentration range. These findings underscore the potential of the obtained materials for further research as promising candidates for intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) or catalytic applications.

Настоящото изследване представя структурната характеристика на Gd-дотирани цериеви прахове и керамики, като разглежда структурната еволюция, предизвикана от заместването на церия с гадолиний в целия съставен диапазон от 0 до 100 mol.% Gd_2O_3. Прахове $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ с различно съдържание на Gd ($0 \le x \le 1$) бяха синтезирани чрез метод на йонна гелация, последван от термично отгряване. Чрез последваща високотемпературна обработка бяха получени плътни керамики.

Рентгенова дифракция (XRD) потвърди фазовия състав и формирането на твърди разтвори $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$. Инфрачервена спектроскопия (IR) и сканираща електронна микроскопия (SEM) бяха използвани за анализ на структурните и морфологичните особености, докато рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) осигури информация за електронната структура. Сравнителният анализ на калцинираните прахове и синтерованите пелети показа влиянието на термичната обработка върху структурните характеристики на твърдите разтвори и подчерта ефекта на гадолиниевото заместване.
Новостта на това изследване се състои в демонстрирането на успешен синтез на твърди разтвори $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ чрез алгинат-медиран йонообменен процес и в предоставянето на детайлна структурна характеристика в целия диапазон на допанта. Получените резултати подчертават потенциала на тези материали за бъдещи приложения като подходящи кандидати за междинотемпературни твърдооксидни горивни клетки (IT-SOFC) или каталитични процеси.

G7 — Ognjanović, M., Bošković, M., **Kolev, H.**, Dojčinović, B., Vranješ-Đurić, S., Antić, B. Synthesis, Surface Modification and Magnetic Properties Analysis of Heat-Generating Cobalt-Substituted Magnetite Nanoparticles. Nanomaterials, 14, 9, MDPI, 2024, ISSN:20794991, DOI:10.3390/nano14090782, 782. SJR (Scopus):0.798, JCR-IF (Web of Science):5.3 Q1, не оглавява ранглистата (Scopus)

Abstract

Here, we present the results of the synthesis, surface modification, and property analysis of magnetite-based nanoparticles, specifically $Co_{0.047}Fe_{2.953}O_4$ (S1) and $Co_{0.086}Fe_{2.914}O_4$ (S2). These nanoparticles were synthesized via a co-precipitation method at 80 °C for 2 h. Both samples exhibit a single-phase spinel-type structure (space group $Fd\bar{3}m$). Transmission electron microscopy revealed that the particles are quasi-spherical with an average size of approximately 11 nm.
An increase in saturation magnetization, coercivity, remanence, and blocking temperature observed in S2 relative to S1 is attributed to enhanced magnetocrystalline anisotropy resulting from the higher Co incorporation in the magnetite (Fe_3O_4) lattice. Heating efficiency was evaluated by fitting the Box–Lucas equation to the recorded temperature–time curves. The calculated Specific Loss Power (SLP) values were 46 W/g and 23 W/g for S1 and S2, respectively (under HAC = 200 Oe and f = 252 kHz).
Sample S1 was additionally coated with citric acid ($Co_{0.047}Fe_{2.953}O_4$@CA) and poly(acrylic acid) ($Co_{0.047}Fe_{2.953}O_4$@PAA) to obtain stable colloids suitable for magnetic hyperthermia tests in cancer therapy. The Box–Lucas fit yielded SLP values of 21 W/g and 34 W/g for the CA- and PAA-coated samples, respectively.
X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis confirmed the presence of catalytically relevant Fe^{2+}/Fe^{3+} and Co^{2+}/Co^{3+} surface species, suggesting that these nanoparticles may also serve as heterogeneous self-heating catalysts in advanced oxidation processes under an AC magnetic field.

В настоящата работа се представят резултатите от синтеза, повърхностната модификация и анализа на свойствата на наночастици на базата на магнетит, по-точно $Co_{0.047}Fe_{2.953}O_4$ (S1) и $Co_{0.086}Fe_{2.914}O_4$ (S2). Наночастиците бяха синтезирани чрез метод на съвместно утаяване при 80 °C за 2 часа. И двата образеца проявяват еднофазна структура от шпинелен тип (пространствена група $Fd\bar{3}m$). Трансмисионната електронна микроскопия показа, че частиците са квази-сферични с приблизителен размер около 11 nm.

Наблюдаваното увеличение на намагнитване на насищане, коерцитивност, реманентност и температура на блокиране при S2 спрямо S1 се дължи на засилена магнитокристална анизотропия в резултат на по-високото съдържание на Co в кристалната решетка на родителното съединение Fe_3O_4. Ефективността на нагряване беше определена чрез напасване на уравнението на Box–Lucas към експерименталните температурни криви. Изчислените стойности на специфичната поглъщателна мощност (SLP) са 46 W/g и 23 W/g за S1 и S2 съответно (при HAC = 200 Oe и f = 252 kHz).

Образецът S1 беше допълнително модифициран с лимонена киселина ($Co_{0.047}Fe_{2.953}O_4$@CA) и поли(акрилова киселина) ($Co_{0.047}Fe_{2.953}O_4$@PAA) за получаване на стабилни колоиди, подходящи за тестове по магнитна хипертермия при лечение на рак. Напасването чрез Box–Lucas даде SLP стойности от 21 W/g и 34 W/g съответно за CA- и PAA-покритите проби.

Рентгеновата фотоелектронна спектроскопия (XPS) показа наличието на каталитично активни Fe^{2+}/Fe^{3+} и Co^{2+}/Co^{3+} центрове на повърхността, което предполага възможност за приложение на тези наночастици като хетерогенни самонагряващи се катализатори в процеси на напреднало окисление под действие на променливо магнитно поле.

G8—Petković, B.B., **Kolev, H.**, Veljović, D., Stanković, D.M., Antić, B., Ognjanović, M. MOF-Derived Nanoceria/Graphitic Carbon Nitride as an Efficient Electrochemical Modifier for Guanine Sensor with Diffusional Response. Journal of Alloys and Compounds, 1011, Elsevier, 2025, ISSN:09258388, DOI:10.1016/j.jallcom.2025.178471., 178471. SJR (Scopus):1.103, JCR-IF (Web of Science):5.8 Q1, не оглавява ранглистата (Scopus)

Abstract

This work presents a novel approach for the electrochemical detection of guanine (GU) using a MOF-derived nanomaterial. CeBTC MOF-derived CeO_2 nanoparticles, obtained by calcination and subsequently mixed with graphitic carbon nitride (g-C_3N_4), were structurally and electrochemically characterized and applied for GU sensing. XRPD, FTIR, SEM, and XPS analyses were performed to investigate the composition, structure, and morphology of the nanoceria/g-C_3N_4 electrode modifier.

Electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry studies demonstrated enhanced electrocatalytic performance of the modified carbon paste electrode (MOFdCeO_2/g-C_3N_4/CPE). The optimal proportion of electrode modifier, experimental

conditions, and analytical parameters were established to enable sensitive GU detection. Kinetic parameters of the electrochemical oxidation of GU were determined, and a diffusion-controlled response at the sensor interface was confirmed.
The developed square-wave voltammetric (SWV) method in Britton–Robinson buffer (pH 3.0) exhibited a linear working range from 0.5 μM to 100 μM GU, with a detection limit of 0.12 μM. The proposed GU sensor demonstrated good storage stability, repeatability, and selectivity. Its applicability to real samples was validated through the successful quantification of guanine in spiked urine samples with excellent accuracy and precision.

Настоящата работа представя нов подход за електрохимично определяне на гуанин (GU), базиран на наноматериал, получен от метал–органична рамкова структура (MOF). CeO_2 наночастици, получени чрез калцинация на CeBTC MOF и последващо смесване с графитен въглероден нитрид (g-C_3N_4), бяха структурно и електрохимично характеризирани и използвани за детекция на GU. Чрез XRPD, FTIR, SEM и XPS бяха изследвани съставът, структурата и морфологията на модификатора нано CeO_2/g-C_3N_4.
Електрохимична импедансна спектроскопия и циклична волтаметрия показаха подобрена електрокаталитична активност на модифицирания въглеродно-пастов електрод (MOFdCeO_2/g-C_3N_4/CPE). Определени бяха оптималното съдържание на модификатора, експерименталните условия и параметрите на аналитичната техника, необходими за чувствително количествено определяне на GU. Изчислени бяха кинетичните параметри на електрохимичната реакция на GU, като беше доказан дифузионно-контролиран механизъм.
Разработеният метод на квадратовълнова волтаметрия (SWV) в буфер на Britton–Robinson (pH 3.0) демонстрира линеен работен диапазон от 0.5 μM до 100 μM GU и предел на откриване 0.12 μM. Предложеният GU сензор показа добра стабилност при съхранение, повторяемост и селективност. Практическата приложимост беше потвърдена чрез успешно количествено определяне на гуанин в обогатени проби от урина с отлична точност и прецизност.

G9—Porodko, O., Kavan, L., Fabian, M., Laskova, B.P., Sepelak, V., **Kolev, H.G.**, Da Silva, K. L., Lisnichuk, M., Zukalová, M. Preparation of novel lithiated high-entropy spinel-type oxyhalides and their electrochemical performance in Li-ion batteries. Nanoscale, 17, Royal Society of Chemistry, 2025, ISSN:20403364, DOI:10.1039/D4NR03918A, 3739-3751. SJR (Scopus):1.42, JCR-IF (Web of Science):5.8 Q1, не оглавява ранглистата (Web of Science)

Abstract

Compositionally complex doping of spinel oxides toward high-entropy oxides is expected to substantially enhance their electrochemical performance. In this work, we successfully prepared high-entropy compounds—namely the oxide $(Zn_{0.25}Mg_{0.25}Co_{0.25}Cu_{0.25})Fe_2O_4$ *(HEOFe), the lithiated oxyfluoride* $Li_{0.5}(Zn_{0.25}Mg_{0.25}Co_{0.25}Cu_{0.25})_{0.5}Fe_2O_{3.5}F_{0.5}$ *(LiHEOFeF), and the lithiated oxychloride*

$Li_{0.5}(Zn_{0.25}Mg_{0.25}Co_{0.25}Cu_{0.25})_{0.5}Fe_2O_{3.5}Cl_{0.5}$ (LiHEOFeCl)—all exhibiting a spinel-based cubic structure, via mechanochemical milling followed by heat treatment. The resulting materials consist of particles 50–200 nm in size with homogeneous elemental distribution, and the average chemical composition closely matches the nominal stoichiometry.
^{57}Fe Mössbauer spectroscopy demonstrated that Li and F/Cl incorporation, as well as the introduction of oxygen defects, does not alter the distribution of Fe^{3+} cations within the spinel lattice and preserves their preferred octahedral coordination. Electrochemical investigations using 2032-type coin cells with Li-metal anodes revealed voltammetric charge capacities of 450, 694, and 593 mA h g^{-1} for HEOFe, LiHEOFeCl, and LiHEOFeF, respectively. The superior performance of LiHEOFeCl is attributed to its smallest particle size.
Galvanostatic chronopotentiometry at 1C confirmed high initial charge capacities for all samples, although galvanostatic curves revealed capacity fading over 100 charge–discharge cycles. Raman spectroelectrochemical analysis of LiHEOFeF confirmed the reversibility of the electrochemical processes during the initial cycles. Electrochemical impedance spectroscopy showed the lowest initial charge-transfer resistance for LiHEOFeCl and its progressive decrease during cycling for both LiHEOFeCl and LiHEOFeF, while HEOFe exhibited a slight increase attributed to a different electrochemical reduction mechanism.

Комплексното по състав дотиране на шпинелни оксиди към високоентропийни оксиди се очаква значително да подобри електрохимичните им характеристики. В тази работа успешно бяха получени високоентропийните съединения — оксидът $(Zn_{0.25}Mg_{0.25}Co_{0.25}Cu_{0.25})Fe_2O_4$ (HEOFe), литираният оксифлуорид $Li_{0.5}(Zn_{0.25}Mg_{0.25}Co_{0.25}Cu_{0.25})_{0.5}Fe_2O_{3.5}F_{0.5}$ (LiHEOFeF) и литираният оксихлорид $Li_{0.5}(Zn_{0.25}Mg_{0.25}Co_{0.25}Cu_{0.25})_{0.5}Fe_2O_{3.5}Cl_{0.5}$ (LiHEOFeCl), всички със шпинелно-базирана кубична структура, чрез механохимично смилане и последваща термична обработка. Получените материали съдържат частици с размер 50–200 nm и хомогенно разпределение на елементите, а средният им състав е близък до номиналния.
^{57}Fe Мьосбауерова спектроскопия показа, че въвеждането на Li и F/Cl, както и образуването на кислородни дефекти, не променят разпределението на Fe^{3+} катионите в шпинелната решетка и запазват тяхната предпочитана октаедрична координация. Електрохимичните измервания, проведени с 2032-тип литиеви клетки, показаха волтаметрични капацитети от 450, 694 и 593 mA h g^{-1} за HEOFe, LiHEOFeCl и LiHEOFeF съответно. Най-добрите резултати на LiHEOFeCl се дължат на най-малкия размер на частиците.
Галваностатични измервания при 1C потвърдиха високи начални капацитети за всички проби, но с наблюдавано намаляване на капацитета при 100 цикъла на зареждане/разреждане. Рамановата спектроелектрохимия на LiHEOFeF доказа обратимостта на електрохимичния процес в първите цикли. Електрохимичната импедансна спектроскопия показа най-ниско начално зарядопренасяне за LiHEOFeCl и постепенното му понижаване при LiHEOFeCl и LiHEOFeF по време

на циклиране, докато при HEOFe се наблюдава леко увеличение, свързано с различен механизъм на електрохимично редуциране.

G10—Miloš Ognjanović, **Hristo Kolev**, Ralitsa Mladenova, Jana Vojtova, Oliver Strbak, Martin Fabián, Vladimír Girman, Biljana Dojčinović, Sanja Vranješ-Đurić, Bratislav Antić. Ultra-low gadolinium doping in multi-core iron oxide enables efficient dual-mode MRI and magnetic hyperthermia: a structure–function study. Nanoscale, 17, 40, Royal Society of Chemistry, 2025, ISSN:20403364,, DOI:10.1039/D5NR03307A, 23727-23739. SJR (Scopus):1.245, JCR-IF (Web of Science):5.1 Q1, не оглавява ранглистата (Web of Science)

Abstract

We present a novel strategy for engineering multifunctional nanoplatforms for cancer theranostics by employing ultra-low gadolinium (Gd^{3+}) doping to optimize the performance of maghemite (γ-Fe_2O_3) "nanoflowers" for both magnetic resonance imaging (MRI) and magnetic hyperthermia treatment (MHT). Controlled Gd^{3+} doping up to 1.7 mol% was sufficient to significantly alter the material properties while preserving the γ-Fe_2O_3 phase and hierarchical multi-core architecture.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) revealed that Gd^{3+} incorporation induces critical surface defects, manifested as an increase in surface Fe^{2+} species and non-lattice oxygen with higher dopant levels, indicating redox imbalance and the formation of oxygen vacancies. Electron paramagnetic resonance (EPR) measurements confirmed that these defects enhance magnetic anisotropy and spin disorder, while SQUID magnetometry showed that all samples retained superparamagnetic behavior despite a non-monotonic decrease in saturation magnetization.

Under external alternating magnetic fields (AMF), the $Gd_{0.011}Fe_{1.989}O_3$ sample displayed the highest MHT performance, achieving Intrinsic Loss Power (ILP) values of up to 2.73 $nH \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$. Meanwhile, MRI relaxometry at 7 T demonstrated that low-level Gd^{3+} doping substantially improved both longitudinal (r_1) and transverse (r_2) relaxivities. The $Gd_{0.022}Fe_{1.978}O_3$ sample exhibited an exceptional r_2 value of 253.3 $mM^{-1} \cdot s^{-1}$, with an r_2/r_1 ratio above 220, making it a potent T_2-weighted MRI contrast agent.

Importantly, the $Gd_{0.011}Fe_{1.989}O_3$ sample offered a tunable balance, with a favorable r_2/r_1 ratio suitable for dual-mode T_1/T_2 MRI imaging and MHT. These findings highlight the novelty of operating in an ultra-low Gd regime, where defect engineering and a preserved multi-core architecture synergistically optimize the structure–property–function relationship, paving the way for safer and more effective theranostic nanoplatforms.

Представена е нова стратегия за проектиране на мултифункционални наноплатформи за тераностични приложения при лечение на рак чрез използване на ултра-ниско дотиране с гадолиний (Gd^{3+}), за да се оптимизира поведението на магемитни (γ-Fe_2O_3) „наноцветя“ както при магнитно-резонансно изображение (MRI), така и при магнитна хипертермия (MHT). Контролираното

допиране с Gd^{3+} до 1.7 mol% значително променя свойствата на материала, като същевременно запазва γ-Fe_2O_3 фазата и йерархичната многокорова архитектура. Рентгеновата фотоелектронна спектроскопия (XPS) показа, че Gd^{3+} индуцира ключови повърхностни дефекти — повишено количество Fe^{2+} и кислород извън кристалната решетка при увеличаване на концентрацията на допанта, което означава редокс дисбаланс и формиране на кислородни ваканции. ЕПР измерванията потвърдиха, че тези дефекти увеличават магнитната анизотропия и спиновия безпорядък, а SQUID магнитометрията показа, че всички проби запазват суперпарамагнитно поведение въпреки немонотонното намаляване на намагнитването на насищане.

При променливо магнитно поле (AMF) пробата $Gd_{0.011}Fe_{1.989}O_3$ демонстрира най-висока МНТ ефективност със стойности на ILP до 2.73 $nH \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$. MRI релаксометрията при 7 T показа, че ултра-ниското дотиране значително подобрява както надлъжната (r_1), така и напречната (r_2) релаксивност. Пробата $Gd_{0.022}Fe_{1.978}O_3$ постигна изключително висока r_2 стойност от 253.3 $mM^{-1} \cdot s^{-1}$ с $r_2/r_1 >$ 220, което я прави много ефективен T_2-контрастен агент.

Важно е, че пробата $Gd_{0.011}Fe_{1.989}O_3$ показва оптимизиран баланс, с благоприятно r_2/r_1 отношение, подходящо за комбинирано T_1/T_2 MRI изображение и магнитна хипертермия. Резултатите подчертават значението на работата в ултра-нисък Gd режим, при който инженерингът на дефектите и съхранената многокорова архитектура синергично оптимизират зависимостта структура–свойства–функция, откривайки нови възможности за по-безопасни и ефективни тераностични наноплатформи.