

РЕЗЮМЕТА

За участие в конкурс за заемане на академичната
длъжност „доцент“ по професионално направление

4.2. Химически науки, научна специалност

„Физикохимия“

гл. ас. д-р Биляна Чавдарова Георгиева

Юни 2022, София

Superlattices and Microstructures

1. Laser-assisted approach for synthesis of plasmonic Ag/ZnO nanostructures

M.E. Koleva ^{a, b,*}, N.N. Nedyalkov ^a, N. Fukata ^b, W. Jevasuwan ^b, S. Amoruso ^c, T. Koutzarova ^a, G.V. Avdeev ^d, B. Georgieva ^e, D. Karashanova ^e

^a Institute of Electronics, Bulgarian Academy of Sciences, 72 Tsarigradsko Chaussee Blvd., Sofia 1784, Bulgaria
^b International Center for Materials Nanoarchitectonics,

^bNational Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba 305-0044, Japan

^c Dipartimento di Fisica “Ettore Pancini”, Università degli Studi di Napoli Federico II, Complesso Universitario di Monte S. Angelo, Via Cintia, I-80126 Napoli, Italy

^d “R. Kaischew” Institute of Physical Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev Str., bl. 11, Sofia 1113, Bulgaria

^e Institute of Optical Materials and Technologies “Acad. J. Malinowski”, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev Str., bl. 109, 1113 Sofia, Bulgaria

Abstract. We report an experimental investigation on room-temperature synthesis of porous metal - semiconductor plasmonic nanocomposites by using laser deposition and annealing with nanosecond pulses. Ag/ZnO nanostructures are elaborated by using Ag-doped ZnO targets and the effects of silver concentration and laser annealing on the morphology and optical properties of the Ag/ZnO embedded nanostructures are studied. Ag-doped ZnO thin films are deposited by pulsed laser deposition on quartz substrates and subsequently laser annealed. Homemade Ag/ZnO targets with a silver doping concentration of 2, 4 and 6 at.%, prepared by ceramic technology, are exploited in the film deposition process. Then, the influence of laser irradiation on the microstructure and plasmon resonance absorption of the samples is investigated for three values of the number of laser pulses used for annealing. As the number of laser annealing pulses increases the resonance absorption is magnified. The net-like morphology of nanowires transforms to nanoparticles with increasing the silver concentration at the fixed number of ten laser annealing pulses. The composite systems show interesting plasmonic properties, which can be easily tuned by controlling the nanostructures morphology from nanowires through nanochains to nanoparticles. The experimental optical properties are in agreement with predictions of theoretical calculations showing that the extinction efficiency of AgNPs in ZnO environment peaks at about 490 nm.

Резюме. В тази статия докладваме експериментално изследване на синтеза на порести метал-полупроводникови плазмонни нанокомпозиции при стайна температура, чрез използване на метода на лазерно отлагане и последващо отгряване с наносекундни импулси. Наноструктурите от Ag/ZnO са разработени чрез използване на ZnO мишени, дотирани със сребро и са изследвани ефектите от концентрацията на среброто и лазерното отгряване върху морфологията и оптичните свойства на вградените Ag/ZnO наноструктури. Тънките филми от ZnO, дотирани със сребро, са отложени чрез метода на импулсно лазерно отлагане върху кварцови подложки и впоследствие са отгряти с лазер. В процеса на отлагане на филма са използвани лабораторно приготвени мишени от Ag/ZnO с концентрация на среброто от 2, 4 и 6 ат.%, приготвени по керамична технология. След това са изследвани влиянието на лазерното облъчване върху микроструктурата и плазмонното резонансно поглъщане на пробите за три стойности на броя на лазерните импулси, използвани за отгряване. С увеличаване на броя на импулсите на лазерното отгряване, резонансното поглъщане се увеличава. Мрежовата морфология на нанопроводниците се трансформира в наночастици с увеличаване на

концентрацията на сребро при фиксиран брой от десет импулса на лазерно отгряване. Композитните системи показват интересни плазмонни свойства, които могат лесно да бъдат управлявани чрез контролиране на морфологията на наноструктурите от наножицки през нановериги до наночастици. Експерименталните оптични свойства са в съгласие с прогнозите на теоретичните изчисления, показващи, че пикът на поглъщане на AgNPs в среда на ZnO е при около 490 nm.

Applied Surface Science

2. Metal-oxide nanostructures produced by PLD in open air for gas sensor applications

G. Atanasova^a, A. Og. Dikovska^b, T. Dilova^a, B. Georgieva^c, G.V. Avdeev^d, P. Stefanov^a,
N.N. Nedyalkov^b

^a Institute of General and Inorganic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev Str., Bl. 11, 1113 Sofia, Bulgaria

^b Institute of Electronics, Bulgarian Academy of Sciences, 72 Tsarigradsko Chaussee, 1784 Sofia, Bulgaria

^c Institute of Optical Materials and Technologies "Acad. Jordan Malinowski", Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev Str., Bl. 109, 1113 Sofia, Bulgaria

^d Rostislav Kaischew Institute of Physical Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev Str., Bl.11, 1113 Sofia, Bulgaria

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

Резюме. В тази работа съобщаваме за производство на силно порести металооксидни наноструктури чрез импулсно лазерно отлагане, извършено във въздух при атмосферно налягане. Вниманието беше насочено към структурата, морфологията и състава на металните оксиди ZnO, TiO₂, SnO₂ и MoO₃. Приложената технология води до образуване на наноструктури, съставени от наночастици. Освен това беше произведена нанокомпозитна проба, състояща се от наночастици от метален оксид и благороден метал. Наноструктурите са произведени с оглед на приложения като газови сензори. Представени са предварителни резултати за газосензорните свойства на наноструктурите от метален оксид.

Biomass and Bioenergy

3. Activated carbon from Bulgarian peach stones as a support of catalysts for methanol decomposition

Tanya Tsoncheva^{a,*}, Alexandra Mileva^a, Boyko Tsyntsarski^a, Daniela Paneva^b, Ivanka Spassova^c, Daniela Kovacheva^c, Nikolay Velinov^b, Daniela Karashanova^d, Biliana Georgieva^d, Nartzislav Petrov^a

^a Institute of Organic Chemistry with Centre of Phytochemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev str., BL.9, 1113 Sofia, Bulgaria

^b Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev str., BL.11, 1113 Sofia, Bulgaria

^c Institute of General and Inorganic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev str., BL.11, 1113 Sofia, Bulgaria

^d Institute of Optical Materials and Technologies, Acad. G. Bonchev str., BL.109, 1113 Sofia, Bulgaria

Abstract. This study is aimed at the development of intelligent integrated scheme for full utilization of biomass for clean energy production. The proposed approach includes production of activated carbon based catalysts for methanol decomposition as a source of hydrogen, where both activated carbon and methanol, could be produced from biomass. In order to elucidate the impact of different activated carbon characteristics on the formation of the catalytic active phase, carbons with different texture and surface functionality are purposely obtained by changes in the activation temperature during the carbon preparation and its post-synthetic treatment with nitric acid. Peach stones, widely available in Bulgaria and Balkans region, are chosen as activated carbons precursor. Iron, zinc and ferrite modifications of thus obtained carbons are prepared by incipient wetness impregnation technique and nitrogen physisorption, XRD, HRTEM, UV-Vis, FTIR, Moessbauer spectroscopy, TPR with hydrogen and Boehm method are used for samples characterization. It is established that the state and catalytic activity of the supported metal oxide particles could be easily controlled by the procedure of the activated carbon preparation and this effect strongly depends on the nature of the loaded metal oxide. In case of iron modifications, the increase of the activation temperature during the carbon preparation promotes the formation of more finely dispersed, accessible for the reactants and active in methanol decomposition magnetite particles. The dispersion and the accessibility of the zinc oxide species in zinc modifications are improved by the formation of additional amount of surface acidic groups during the carbon pre-treatment with nitric acid. The combination of lower temperature of carbon activation with nitric acid pre-treatment promotes the formation of highly active ferrite nanoparticles in the binary modifications.

Резюме. Това проучване е насочено към разработването на интелигентна интегрирана схема за пълно оползотворяване на биомасата за производство на чиста енергия. Предложеният подход включва производство на катализатори на базата на активиран въглерод за разлагане на метанол като източник на водород, където както активираният въглерод, така и метанолът могат да се произвеждат от биомаса. За да се изясни влиянието на различните характеристики на активирания въглерод върху образуването на каталитична активна фаза, въглеродите с различна текстура и функционалност на повърхността се получават целенасочено чрез промени в температурата на активиране по време на подготовката на въглерода и неговото постсинтетично третиране с азотна киселина. Като прекурсор за активиран въглерод са избрани костилките на праскова, широко разпространени в България и Балканския регион. Железни, цинкови и феритни модификации на така получените въглероди се приготвят чрез техника на импрегниране с начална влажност и физиосорбция на азот, за характеризиране на пробите се използват XRD, HRTEM, UV-Vis, FTIR, Moessbauer спектроскопия, TPR с водород и метод на Boehm. Установено е, че състоянието и каталитичната активност на поддържащите частици метален оксид могат лесно да се контролират чрез процедурата на подготовка с активиран въглерод и този ефект силно зависи от естеството на натоварения метален оксид. При модификации на желязо повишаването на температурата на активиране по време на подготовката на въглерода насърчава образуването на по-fino диспергирани, достъпни за реагентите и активни при разлагането на метанола магнетитни частици. Дисперсията и достъпността на видовете

цинков оксид в цинкови модификации се подобряват чрез образуване на допълнително количество повърхностни киселинни групи по време на предварителната обработка на въглерода с азотна киселина. Комбинацията от по-ниска температура на въглеродно активиране с предварителна обработка с азотна киселина насърчава образуването на високоактивни феритни наночастици в бинарните модификации.

Microporous and Mesoporous Materials

4. $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ modified activated carbons from industrial waste as catalysts for hydrogen production

Tanya Tsoncheva^{a,*}, Boiko Tsyntsarski^a, Radostina Ivanova^a, Ivanka Spassova^b, Daniela Kovacheva^b, Gloria Issa^a, Daniela Paneva^c, Daniela Karashanova^d, Momtchil Dimitrov^a, Biliana Georgieva^d, Nikolay Velinov^c, Ivan Mitov^c, Nartzislav Petrov^a

^a Institute of Organic Chemistry with Centre of Phytochemistry, Bulgarian Academy of Sciences, 1113, Sofia, Bulgaria

^b Institute of General and Inorganic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, 1113, Sofia, Bulgaria

^c Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences, 1113, Sofia, Bulgaria

^d Institute of Optical Materials and Technologies, Bulgarian Academy of Sciences, 1113, Sofia, Bulgaria

Abstract. This study is aimed at the development of intelligent approach for clean energy production *via* valorization of industrial waste by-products. The proposed scheme is based on the preparation of activated carbon based catalysts for methanol decomposition as a source of hydrogen. Peach stones from the canning industry and byproducts from low-rank coals treatment, all of them widely available in the Balkan region, are used as activated carbon precursors. The specific effect of carbon support on the formation of the loaded active $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0; 0.2; 0.8; 1$) ferrite phase are studied by nitrogen physisorption, XRD, HRTEM, FTIR, Moessbauer spectroscopy, TPR with hydrogen and Boehm method. To precise the discussion, analogues KIT-6 silica modifications are used as reference samples. It was found that the hosted in the activated carbon metal containing phase represents a complex mixture of Ni and/or Zn substituted magnetite, NiFe alloys, metallic Fe and ZnO. Its composition and dispersion is controlled by the variation of the Ni/Zn ratio and the texture peculiarities of the carbon support, the latter being easily tuned by the waste precursor used. The $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ modified activated carbons obtained from peach stones and coal treatment by-products possess a significant potential for sustainable environmental protection as cheap and effective catalysts for hydrogen production.

Резюме. Това проучване е насочено към разработването на интелигентен подход за производство на чиста енергия чрез оползотворяване на страничните продукти от промишлени отпадъци. Предложената схема се основава на получаването на катализатори на базата на активиран въглерод за разлагане на метанол като източник на водород. Като прекурсори на активиран въглерод се използват костилките от праскови от консервната промишленост и страничните продукти от обработката на нискокачествени въглища, всички широко разпространени в Балканския регион. Специфичният ефект на въглеродната подложка върху образуването на натоварената активна $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0; 0.2; 0.8; 1$) феритна фаза се изследва чрез азотна физисорбция, XRD, HRTEM, FTIR, Moessbauer спектроскопия, TPR с водород и метод на Boehm. За прецизиране на дискусията се използват аналози на модификации на силициев диоксид КИТ-6 като референтни проби. Установено е, че съдържащата се в активирания въглерод метална фаза представлява сложна смес от Ni и/или Zn заместен магнетит, NiFe сплави, метално Fe и ZnO. Неговият състав и дисперсия се контролират

от изменението на съотношението Ni/Zn и особеностите на текстурата на въглеродната подложка, като последната се настройва лесно от използвания отпадъчен прекурсор. $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ модифицираните активирани въглероди, получени от костилките на праскова и страничните продукти от обработката на въглища, притежават значителен потенциал за устойчиво опазване на околната среда като евтини и ефективни катализатори за производство на водород.

Waste and Biomass Valorization

5. $\text{Ni}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (M = Cu, Zn) Ferrites Hosted in Nanoporous Carbon from Waste Materials as Catalysts for Hydrogen Production

Tanya Tsoncheva¹ Ivanka Spassova² Gloria Issa¹ Radostina Ivanova¹ Daniela Kovacheva²
Daniela Paneva³ Daniela Karashanova⁴ Nikolay Velinov³ Boiko Tsyntsarski¹ Biliana
Georgieva⁴ Momtchil Dimitrov¹ Nartzislav Petrov¹

¹Institute of Organic Chemistry with Centre of Phytochemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Ak. G. Bontchev str. Bl.9, 1113 Sofia, Bulgaria

²Institute of General and Inorganic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Ak. G. Bontchev str. Bl.11, 1113 Sofia, Bulgaria

³Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences, Ak. G. Bontchev str. Bl.11, 1113 Sofia, Bulgaria

⁴Institute of Optical Materials and Technologies, Bulgarian Academy of Sciences, Ak. G. Bontchev str. Bl.109, 1113 Sofia, Bulgaria

Abstract. This work is focused on the preparation of $\text{Ni}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ mixed ferrites (M = Zn or Cu), supported on nanoporous carbons materials. The carbon supports are obtained from various waste residues, such as peach stones from the canning industry and by-products from the low rank coals pyrolysis. X-ray diffraction (XRD), nitrogen physisorption, high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), Moessbauer spectroscopy and temperature programmed reduction (TPR) analyses as well as mesoporous silica with tridimensional structure type KIT-6 silica based reference samples are used for detail characterization of the obtained materials. It was established that the loaded on the carbon supports phase is a complex mixture of finely dispersed ferrite, substituted magnetite, metal (Cu, Fe, FeNi alloy) and ZnO particles. Their dispersion and composition depend on the texture characteristics of the carbon support, which could be easily controlled by the waste precursor used. The existence of mesoporosity in the carbon host matrix provokes the formation of more finely dispersed and easily reducible spinel particles, which ensures higher initial catalytic activity, but fast deactivation of the catalysts. The formation of activated carbon mesoporosity is facilitated by the presence of cellulose and hemicellulose in the biomass or the addition of furfural to the coal tar pitch precursor. The $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ modifications demonstrate higher potential as catalysts for hydrogen production via methanol decomposition.

Резюме. Тази работа е фокусирана върху получаването на $\text{Ni}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ смесени ферити (M = Zn или Cu), поддържани върху нанопорести въглеродни материали. Въглеродните подложки се получават от различни отпадъчни остатъци, като костилки от праскови от консервната промишленост и странични продукти от пиролизата на нискокачествени въглища. За подробно охарактеризиране на получените материали са използвани Рентгенова дифракция (XRD), физиосорбция на азот, трансмисионна електронна микроскопия с висока разделителна способност (HRTEM), мьосбауерова спектроскопия и анализи с програмиране по температура (TPR) анализи, както и мезопорест силициев диоксид с триизмерна структура тип KIT-6, като референтна проба. Установено е, че натоварената върху въглеродната опорна фаза е сложна смес от

фино диспергиран ферит, заместен магнетит, метал (Cu, Fe, FeNi сплав) и частици ZnO. Тяхната дисперсия и състав зависят от характеристиките на текстурата на въглеродната подложка, която може лесно да се контролира от използвания прекурсор на отпадъци. Наличието на мезопори в матрицата на въглеродния приемник провокира образуването на по-фино диспергирани и лесно редуцируеми шпинелни частици, което осигурява по-висока първоначална каталитична активност, но бързо дезактивиране на катализаторите. Образуването на мезопори от активен въглен се улеснява от наличието на целулоза и хемицелулоза в биомасата или добавянето на фурфурол към прекурсора на каменовъглен катран. Модификациите на $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ демонстрират по-висок потенциал като катализатори за производство на водород чрез разлагане на метанол.

6. Humidity sensing properties of vacuum deposited thin polyimide layers

B. GEORGIEVA^{*}, I. PODOLESHEVA, I. ZHIVKOV, V. STRIKOVA, V. PLATIKANOVA

Central Laboratory of Photoprocesses "Acad. J. Malinowski", Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev St., bl. 109, 1113 Sofia, Bulgaria

Abstract. The aim of this investigation is to study the humidity sensing properties of thin polyimide layers at room temperature. The layers are prepared by two different techniques – simultaneous deposition of the precursors on planetary rotating substrates and evaporation on linearly moving substrates (layer-by-layer). The influence of the layer thickness on the sensitivity to water vapour is also followed. As a measure of the sensitivity, the change in the electrical resistance as a function of the relative humidity in air is used. The resistance changes linearly in its semi-logarithmic graph, spanning over 4 decades. For studying the sensor response kinetics, the relative humidity is changed in a steplike manner, and the electrical resistance is monitored as a function of time. The fast response of the sensor could be related to dominant physical adsorption. The recovery process requires more time because it is not forced by heating or air flow through the vessel.

Резюме. Целта на това изследване е да се изучат сензорните свойства към влажността на тънки полиимидни филми при стайна температура. Слоеве се приготвят по две различни техники – едновременно отлагане на прекурсорите върху планетарно въртящи се подложки и изпаряване върху линейно движещи се подложки (слой по слой). Проследява се и влиянието на дебелината на слоя върху чувствителността му към водните пари. Като мярка за чувствителността се използва промяната в електрическото съпротивление като функция на относителната влажност на въздуха. Съпротивлението се променя линейно в логаритмична скала, обхващаща над 4 порядъка. За изследване на кинетиката на реакцията на сензора относителната влажност се променя стъпаловидно и електрическото съпротивление се следи като функция на времето. Бързият отговор на сензора може да бъде свързан с доминираща физическа адсорбция. Процесът на възстановяване изисква повече време, тъй като не се форсира от нагряване или въздушен поток през камерата.

Bulgarian Chemical Communications

7. Investigation of humidity sensors based on Sn-O-Te films by impedance spectroscopy

B. C. Georgieva^{*1}, Z. P. Nenova², I. L. Podolesheva¹, J. T. Pirov¹, T. G. Nenov²

¹Institute of Optical Materials and Technologies "Acad. J. Malinovski", Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev Str., bl. 109, 1113 Sofia, Bulgaria

²Technical University of Gabrovo, 4 H. Dimitar Str., 5300 Gabrovo, Bulgaria

Abstract. Thin Sn-O-Te films with a thickness of 60 nm have been deposited by co-evaporation of Sn and TeO₂ on alumina substrates with interdigitated silver-palladium electrodes. During the co-evaporation a chemical reaction between the two substances takes place, resulting in the formation of a Sn-oxide matrix and finely dispersed phases of Te, Sn, TeO₂ or SnTe, depending on the atomic ratio of Sn to Te ($R_{\text{Sn/Te}}$). To study the morphology

and structure as well as to determine the atomic ratio $R_{\text{Sn/Te}}$ of the films, electron microscopy techniques (TEM, SAED) and analytical methods (EDS in SEM) have been applied. The electrical properties of the sensors studied have been investigated in the frequency range of 20 Hz – 5 MHz using a Precision Impedance Analyzer. The measurements have been taken on samples placed in a controlled humidity and temperature chamber. The characteristics of the resistance R , capacitance C , impedance z and phase θ as functions of relative humidity $RH\%$, the frequency dependences of R , C , z and θ , the Nyquist plots and equivalent electrical circuits of the sensors have been obtained. As a result, the relation between the type of water adsorption, impedance spectra and the properties of the films as humidity sensors are presented in this paper.

Резюме. Тънки Sn-O-Te филми с дебелина 60 nm са отложени чрез съвместно изпарение на Sn и TeO_2 върху Al_2O_3 подложки с интегрирани сребърно-паладиеви електроди. По време на съвместното изпарение протича химическа реакция между двете вещества, която води до образуването на Sn-оксидна матрица и фино диспергирани фази на Te, Sn, TeO_2 или SnTe, в зависимост от атомното съотношение на Sn към Te ($R_{\text{Sn/Te}}$). За изследване на морфологията и структурата, както и за определяне на атомното съотношение $R_{\text{Sn/Te}}$ на филмите, са приложени трансмисионна електронна микроскопия, електронна дифракция от избрана област (TEM, SAED) и аналитични методи (EDS в SEM). Електрическите свойства на сензорите са изследвани в честотния диапазон от 20 Hz – 5 MHz с помощта на прецизен импедансен анализатор. Измерванията са направени върху проби, поставени в камера с контролирана влажност и температура. Получени са характеристиките на съпротивлението R , капацитета C , импеданса z и фазата θ като функции на относителната влажност $RH\%$, честотните зависимости на R , C , z и θ , графиките на Найкуист и еквивалентните електрически вериги на сензорите. В резултат на това в тази статия е представена връзката между вида на водната адсорбция, импедансните спектри и свойствата на филмите като сензори за влажност.

Journal of Physics: Conference Series

8. Preparation and characterization of mesoporous Nb_2O_5 films for sensing applications

K Lazarova, B Georgieva, M Spasova and T Babeva

Institute of Optical Materials and Technologies “Acad. J. Malinowski”, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev str., bl. 109, 1113 Sofia, Bulgaria

Abstract. The possibility of combining sol-gel synthesis with molecular self-assembly and phase separation is explored to produce Nb_2O_5 films with tailored pore structures at the nanometer scale. Thin Nb_2O_5 film are fabricated by spin coating of a Nb sol prepared by sonocatalytic method using NbCl_5 and ethanol mixed with structure directing agent Pluronic PE 6800 in different concentrations which acts as a supra molecular pore template. Post deposition treatment is applied for film consolidation and pore formation. Surface morphology and structure of the films are studied by Transmission Electron Microscopy and Selected Area Electron Diffraction. The optical properties (refractive index and extinction coefficient) along with the thickness of the films are determined from reflectance spectra of films deposited on silicon substrates. The overall porosity of the films and the amount of adsorbed acetone vapors are quantified by means of Bruggeman effective medium approximation using already determined optical constants. The sensing properties of the samples are studied by measuring reflectance spectra prior to and after exposure to acetone vapors with controlled concentrations. Furthermore, the potential of using the studied

mesoporous Nb₂O₅ films for chemical sensing with optical read-out is demonstrated and discussed.

Резюме. Проучена е възможността за комбиниране на зол-гел синтез с метода на молекулна самоорганизация и разделяне на фазите, за да се получат Nb₂O₅ филми със специфични структури на порите в нанометричната скала. Тънкия Nb₂O₅ филм се произвежда чрез центрофугиране на Nb зол, получен по сонокаталитичен метод, като се използва NbCl₅ и етанол, смесени с насочващ структурата агент Pluronic PE 6800 в различни концентрации, който действа като надмолекулен шаблон за пори. Обработката след отлагане се прилага за консолидиране на филма и образуване на пори. Повърхностната морфология и структура на филмите се изследват чрез трансмисионна електронна микроскопия и електронна дифракция от избрана област. Оптичните свойства (показател на пречупване и коефициент на екстинкция) заедно с дебелината на филмите се определят от спектрите на отражение на филми, отложени върху силициеви субстрати. Общата порьозност на филмите и количеството на адсорбираните ацетонови пари се определят количествено чрез приближение на ефективната среда на Bruggeman, като се използват вече определените оптични константи. Чувствителните свойства на пробите се изследват чрез измерване на спектрите на отражение преди и след излагане на ацетонови пари с контролирани концентрации. Освен това е демонстриран и обсъждан потенциалът за използване на изследваните мезопорести Nb₂O₅ филми като химически сензори с оптичен отговор.

Journal of Physics: Conf. Series

9. Triblock copolymer micelles as templates for preparation of mesoporous niobia thin films

R Georgiev, D Christova, L Todorova, B Georgieva, M Vasileva, Ch Novakov and T Babeva

¹Acad. J. Malinowski Institute of Optical Materials and Technologies, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev Str., Bl. 109, 1113 Sofia, Bulgaria

²Institute of Polymers, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev Str., Bl. 103-A, 1113 Sofia, Bulgaria

Abstract. The micelle formation of commercially available Pluronic PE 6800 (PEO-PPO-PEO triblock copolymer) was studied by means of a dye solubilization method, and the solubility of 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatriene in aqueous solutions of the copolymer with concentrations ranging from 0.05 to 20 % w/v was studied by recording the transmission and emission spectra of the solutions using UV-VIS and photoluminescence spectroscopy, respectively. Further, mesoporous Nb₂O₅ films using PE 6800 micelles templates were obtained through sol-gel using spin-coating; their morphology, structure and optical properties were studied by TEM, SAED and nonlinear fitting of reflectance measurements. The possible application of the films in optical sensing of vapors was demonstrated and discussed.

Резюме. Образуването на мицели от наличния в търговската мрежа Pluronic PE 6800 (PEO-PPO-PEO триблок съполимер) беше изследвано с помощта на метод за разтваряне на багрилото и разтворимостта на 1,6-дифенил-1,3,5-хексатриен във водни разтвори на съполимер с концентрации в диапазона от 0,05 до 20 % w/v беше изследвана чрез записване на спектрите на пропускане и излъчване на разтворите с помощта съответно на UV-VIS и фотолуминесцентна спектроскопия. Освен това, са получени мезопорести Nb₂O₅ филми, използващи PE6800 мицелови шаблони, чрез метода зол-гел, използвайки метода на spin-coating; тяхната морфология, структура и оптични свойства са изследвани чрез TEM, SAED и нелинейно напасване на измерванията на

отражението. Демонстрирана и обсъдена е възможността за приложение на филмите като оптичен сензорен елемент за органични пари.

Optics and Quantum Electronics (2018) 50:156

10. Generating porosity in metal oxides thin films through introduction of polymer micelles

R. Georgiev¹, D. Christova², L. Todorova², B. Georgieva¹, M. Vasileva¹, T. Babeva¹

¹ Institute of Optical Materials and Technologies “Academician Jordan Malinowski”, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev Str., Bl. 109, 1113 Sofia, Bulgaria

² Institute of Polymers, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev Str. bl. 103-A, 1113 Sofia, Bulgaria

Abstract. The generation of porosity in Nb₂O₅ sol–gel films through introduction of polymer micelles of commercially available copolymer Pluronic PE6800 [poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol)] was studied using direct observation of film morphology by Transmission Electron Microscopy and indirect calculations of free volume fraction by optical means. Mesoporous Nb₂O₅ films were deposited by the sol–gel and spin-coating methods and templated with aqueous solutions of Pluronic PE6800 with concentrations below and above critical micelle concentration determined by the modified dye solubilization method. The influence of the duration of the postdeposition annealing on total pore volumes was investigated by reflectance measurements and consequent calculation of optical properties and free volume fraction by Bruggeman effective medium theory. The possible application of the films in optical sensing of vapors has been demonstrated through reflectance measurements prior to and after acetone vapors exposure.

Резюме. Генерирането на пори в Nb₂O₅ зол-гел филми беше проучено чрез въвеждане на полимерни мицели на наличния в търговската мрежа съполимер Pluronic PE6800 [поли(етиленгликол) – блок - поли(пропиленгликол) - блок-поли(етиленгликол)] чрез директно наблюдение на морфологията на филма посредством трансмисионна електронна микроскопия и индиректни изчисления на свободната обемна фракция чрез оптични средства. Мезопорестите Nb₂O₅ филми се отложени чрез методите на зол-гел и spin-coating и се шаблонират с водни разтвори на Pluronic PE6800 с концентрации под и над критичната концентрация на мицелообразуване, определена чрез модифицирания метод за разтворимост на багрилото. Влиянието на продължителността на отгряване след отлагане върху общите обеми на порите беше изследвано чрез измерване на отражението и последващо изчисляване на оптичните свойства и свободната обемна фракция от теорията за ефективната среда на Bruggeman. Демонстрирано е възможното приложение на филмите като оптичен сензор за пари чрез измервания на отражението преди и след излагане на ацетонови пари.

PROCEEDINGS OF SPIE

11. Organic framework engineering in mesoporous Nb₂O₅ thin films used as an active medium for organic vapors sensing

R. Georgiev^{*a}, D. Christova^b, B. Georgieva^a, T. Babeva^a

^aInstitute of Optical Materials and Technologies, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev str., bl. 109, 1113 Sofia, Bulgaria.

^bInstitute of Polymers, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev str., bl. 103-A, 1113 Sofia, Bulgaria

Abstract. In the current study triblock copolymers (Pluronic) consisting of central poly(propylene oxide) (PPO) block flanked by two poly(ethylene oxide) (PEO) chains are used as organic templates for generating mesoporosity in thin Nb₂O₅ films. In order to optimize the polymer framework within the Nb₂O₅ films, two copolymers with different chemical compositions and properties are used, namely Pluronic PE 6200 and PE 9400. The copolymers' micelle formation is studied by Dynamic Light Scattering (DLS) measurements of the copolymer aqueous solutions at different temperatures and concentrations and by Transmission Electron Microscopy (TEM). Thin films of mesoporous Nb₂O₅ films are deposited by sol-gel and spin-coating methods and characterized by TEM, UV-VIS reflectance spectroscopy and non-linear fitting for optical properties determination. The porosity of the films is calculated using effective medium approach on the basis of dispersion curves of the calculated refractive indices. The development of porosity in the films is studied as a function of the duration of the annealing. Besides, the sensing properties of mesostructured films are tested with vapors of acetone as a probe molecule of VOC's (Volatile Organic Compounds) by reflectance measurements prior to and after exposure to vapors. The films optical response is demonstrated and possible application as optical indicator for VOC's is discussed.

Резюме. В настоящото изследване са използвани триблок съполимери (Pluronic), състоящи се от централен блок от поли(пропиленоксид) (PPO), заграден от две поли(етиленоксидни) (PEO) вериги, като органични шаблони за генериране на мезопори в тънки Nb₂O₅ филми. За да се оптимизира полимерната рамка във филмите Nb₂O₅, се използват два съполимера с различен химичен състав и свойства, а именно Pluronic PE 6200 и PE 9400. Образуването на мицели на съполимерите се изследва чрез измервания на динамично разсейване на светлината (DLS) на водния съполимер при различни температури и концентрации и чрез трансмисионна електронна микроскопия (TEM). Тънките филми от мезопорести Nb₂O₅ филми се отлагат чрез методите зол-гел и spin-coating и се охарактеризират с TEM, UV-VIS спектроскопия на отражение и нелинейно приспособяване за определяне на оптични свойства. Пористостта на филмите се изчислява, като се използва подход за ефективна среда на базата на дисперсионни криви на изчислените показатели на пречупване. Развитието на пористост във филмите се изследва като функция от продължителността на отгряване. Освен това, сензорните свойства на мезоструктурираните филми се тестват с пари на ацетон като ЛОС (летливи органични съединения) чрез измервания на отражението преди и след излагане на пари. Демонстриран е оптичният отговор на филмите и е обсъдено възможното приложение като оптичен индикатор за ЛОС.

Advances in Condensed Matter Physics

12. Optical Properties of Sol-Gel Nb₂O₅ Films with Tunable

Porosity for Sensing Applications

Rosen Georgiev, Biliiana Georgieva, Marina Vasileva, Petar Ivanov, and Tsvetanka Babeva

Institute of Optical Materials and Technologies "Acad. J. Malinowski", Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev Street, Block 109, 1113 Sofia, Bulgaria

Abstract. Thin Nb₂O₅ films with tunable porosity are deposited by the sol-gel and evaporation induced self-assembly methods using organic template Pluronic PE6100 with different molar fractions with respect to NbCl₅ used as a precursor for synthesis of Nb sol. Surface morphology and structure of the films are studied by Transmission Electron Microscopy and Selected Area Electron Diffraction. The optical characterization of the films

is carried out through reflectance spectra measurements of the films deposited on silicon substrates and theoretical modeling in order to obtain refractive index, extinction coefficient, and thickness of the films. The overall porosity of the films and the amount of adsorbed acetone vapors in the pores are quantified by means of Bruggeman effective medium approximation using already determined optical constants. The sensing properties of the samples are studied by measuring both the reflectance spectra and room-temperature photoluminescence spectra prior to and after exposure to acetone vapors and liquid, respectively. The potential of using the studied mesoporous Nb₂O₅ films for chemo-optical sensing is demonstrated and discussed.

Резюме. Тънки Nb₂O₅ филми с регулируема пористост са отложени чрез методите зол-гел и самоорганизиране чрез изпарение, като се използва органичен шаблон Pluronic PE6100 с различни моларни фракции по отношение на NbCl₅, използван като прекурсор за синтез на Nb зол. Повърхностната морфология и структура на филмите са изследвани чрез трансмисионна електронна микроскопия и електронна дифракция от избрана област. Оптичната характеристика се извършва чрез измервания на спектрите на отражение на филмите, отложени върху силициеви субстрати и теоретично моделиране, за да се изчислят показател на пречупване, коефициент на екстинкция и дебелина на филмите. Общата пористост на филмите и количеството адсорбирани ацетонови пари в порите се определят количествено чрез приближение на ефективната среда на Bruggeman, като се използват вече определени оптични константи. Свойствата на сензорите на пробите се изследват чрез измерване както на спектрите на отражение, така и на фотолуминесцентните спектри при стайна температура, съответно преди и след излагане на ацетонови пари и течност. Демонстриран и дискутиран е потенциалът за използване на изследваните мезопорести Nb₂O₅ филми за химичен оптичен сензор.

Photonics

13. Optical Detection of VOC Vapors Using Nb₂O₅ Bragg Stack in Transmission Mode

Rosen Georgiev*, Yoana Chorbazhiska, Venelin Pavlov, Biliana Georgieva and Tsvetanka Babeva

Institute of Optical Materials and Technologies “Acad. J. Malinowski”, Bulgarian Academy of Sciences, Akad. G. Bonchev str., bl. 109, 1113 Sofia, Bulgaria

Abstract. In this study, an emphasis is put on vapor-sensitive Bragg stacks as an important class of optical sensors. All-niobia Bragg stacks were deposited by spin-coating of sol-gel Nb₂O₅ thin films alternated with mesoporous layers after proper design through optimization of operating wavelength and number of layers in the stack. Mesoporous Nb₂O₅ films with different morphology and identical structure were obtained using organic templates (Pluronic PE6200 and PE6800) and subsequent annealing. Transmittance measurements were performed as a detection method that offers technological simplicity and accuracy. It was demonstrated that stacks including PE6200 templated films exhibit higher sensitivity than stacks templated with PE6800. It was assumed and verified by computer-aided modelling of experimental data that mesoporous films prepared with addition of PE6200, although less porous, were more stable compared to those templated with PE6800, and did not collapse during the thermal treatment of the stacks. Furthermore, the reproducibility of optical response was studied by sorption and desorption cycles of acetone vapors. The suitability of all-niobia Bragg stacks for optical sensing of VOCs was discussed.

Резюме. В това проучване акцентът е поставен върху чувствителните на пара Bragg стекове като важен клас оптични сензори. Стековете от All-niobia Bragg бяха отложени чрез центрофугиране на тънки филми от зол-гел Nb_2O_5 , редувани с мезопорести слоеве след подходящ дизайн чрез оптимизиране на работната дължина на вълната и броя на слоевете в стека. Мезопорести Nb_2O_5 филми с различна морфология и идентична структура бяха получени с помощта на органични шаблони (Pluronic PE6200 и PE6800) и последващо отгряване. Измерванията на пропускливостта бяха извършени като метод за откриване, който предлага технологична простота и точност. Беше демонстрирано, че стекове, включващи PE6200 шаблонни филми, показват по-висока чувствителност от стекове, шаблонирани с PE6800. Предполага се и е проверено чрез компютърно моделиране на експериментални данни, че мезопорестите филми, получени с добавяне на PE6200, макар и по-малко порести, са по-стабилни в сравнение с тези, шаблонирани с PE6800, и не се свиват по време на термичната обработка на стековете. Освен това, възпроизводимостта на оптичния отговор беше изследвана чрез цикли на сорбция и десорбция на ацетонови пари. Обсъдена беше пригодността на стекове Bragg от Nb_2O_5 за оптично наблюдение на летливи органични съединения.

Bulgarian Chemical Communications

14. Influence of PEO, PDMAA and corresponding di- and triblock copolymers on the optical properties of niobia thin films

R. Georgiev¹, L. Todorova², D. Christova², B. Georgieva¹, M. Vasileva¹ and T. Babeva^{1*}

¹ Institute of Optical Materials and Technologies “Acad. J. Malinowski”, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev Str., Bl. 109, 1113 Sofia, Bulgaria ² Institute of Polymers, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev Str., Bl. 103-A, 1113 Sofia, Bulgaria

Abstract. The present study aims at investigation of the influence of poly(ethylene oxide) (PEO), poly(N,N-dimethylacrylamide) (PDMAA) and corresponding block copolymers (PEO-*b*-PDMAA and PDMAA-*b*-PEO-*b*-PDMAA) on the formation of porosity in thin Nb_2O_5 films using evaporation induced self-assembly (EISA) method. The addition of copolymer solution to Nb sol provoked phase separation and after appropriate annealing a system of pores was generated in the spin-on thin film. The annealing regimes providing complete removal of the polymer from the pores were optimized through Thermogravimetric Analysis (TGA). The morphology and structure of the films were studied by Transmission Electron Microscopy (TEM) and Selected Area Electron Diffraction (SAED). The optical parameters of the films, along with their thicknesses were determined from reflectance spectra and nonlinear curve fitting. The influence of copolymer structure and composition on the optical properties of thin Nb_2O_5 films was established and the tuning of refractive index in wide range was demonstrated.

Резюме. Настоящото проучване има за цел да изследва влиянието на поли(етиленов оксид) (PEO), поли(N,N-диметилакриламид) (PDMAA) и съответните блок съполимери (PEO-*b*-PDMAA и PDMAA-*b*-PEO-*b*-PDMAA)) върху образуването на пори в тънки Nb_2O_5 филми, използвайки метода за самоорганизиране (EISA). Добавянето на разтвор на съполимер към Nb-зол провокира разделяне на фазите и след подходящо отгряване се генерира система от пори във въртящия се тънък филм. Режимите на отгряване, осигуряващи пълно отстраняване на полимера от порите, бяха оптимизирани чрез термогравиметричен анализ (TGA). Морфологията и структурата на филмите са изследвани чрез трансмисионна електронна микроскопия (TEM) и електронна дифракция от избрана област (SAED). Оптичните параметри на филмите, заедно с техните дебелини, бяха определени от спектрите на отражение и нелинейната крива.

Установено е влиянието на структурата и състава на съполимера върху оптичните свойства на тънките Nb₂O₅ филми и е демонстрирано настройването на коефициента на пречупване в широк диапазон.

Optical and Quantum Electronics (2020) 52:437

15. Sol–gel tantalum pentoxide thin films with tunable refractive index for optical sensing applications

R. Georgiev¹ B. Georgieva¹ K. Lazarova¹ M. Vasileva¹ T. Babeva¹

¹Institute of Optical Materials and Technologies “Academician Jordan Malinowski”,
Bulgarian

Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev Str., Bl. 109, 1113 Sofia, Bulgaria

Abstract. Present study aims at development of thin films of sol–gel Ta₂O₅ with tunable refractive index that could be used as an active medium for volatile organic compound (VOCs) optical detection. In order to tune the refractive index, mesoporosity is introduced through soft templating approach where series of co-polymers (Pluronic) are utilized as structure directing agents. Thin films are prepared by spin-coating method using tantalum sol synthesized from TaCl₅ as a precursor and ethanol as a solvent. The temperature annealing at 320 °C finalizes the tantalum oxide lattice formation and decomposes the template being used. The morphology and elemental composition of the films are studied by transmission electron microscopy (TEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy in STEM, respectively, and the amorphous status of the films is confirmed by selected area electron diffraction. Non-linear curve fitting method and non-destructive UV–Vis reflectance measurements are used for determination of optical parameters of the films. The free volume fraction in the films is estimated through modeling of refractive index by Bruggeman effective medium approximation. The films are exposed to acetone vapors as a commonly studied VOC. The reaction of the film due to vapors' exposure is recorded as a change in the reflection spectra of the film and the adsorbed acetone quantity is estimated. The influence of template composition on optical and sensing properties of Ta₂O₅ films is revealed and discussed.

Резюме. Настоящото изследване има за цел разработването на тънки филми от Ta₂O₅ чрез зол-гел метод, с регулируем индекс на пречупване, които могат да се използват като активна среда за оптично откриване на летливи органични съединения (ЛОС). За да се настрои показателят на пречупване, мезопористостта се внася чрез мек шаблонен подход, при който серия от съполимери (Pluronic) се използват като агенти за насочване на структурата. Тънките филми се приготвят чрез метод на центрофугиране, като се използва танталов зол, синтезиран от TaCl₅ като прекурсор и етанол като разтворител. Температурното отгряване при 320 °C финализира образуването на танталов оксид и разлага използвания шаблон. Морфологията и елементният състав на филмите се изследват съответно чрез трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ) и енергийно дисперсионна рентгенова спектроскопия в STEM, като аморфният статус на филмите се потвърждава чрез електронна дифракция от избрана област. За определяне на оптичните параметри на филмите се използват нелинеен метод за напасване на крива и неразрушителни измервания на UV-Vis отражение. Свободната обемна фракция във филмите се оценява чрез моделиране на показателя на пречупване чрез приближение на ефективната среда на Bruggeman. Филмите са изложени на ацетонови пари като често изследвани ЛОС. Реакцията на филма поради излагане на пари се записва като промяна в спектрите на отражение на филма и се оценява количеството на адсорбиран ацетон.

Разкрива се и се обсъжда влиянието на състава на шаблона върху оптичните и сензорните свойства на Ta₂O₅ филмите.

Sensors and Actuators B

16. Optical fiber–Ta₂O₅ waveguide coupler covered with hydrophobic zeolite film for vapor sensing

T. Babeva, A. Andreev, J. Grand, M. Vasileva, E. Karakoleva, B.S. Zafirova, B. Georgieva, J. Koprinarova, S. Mintova

^aInstitute of Optical Materials and Technologies “Acad. J. Malinowski”, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev str., bl. 109, 1113 Sofia, Bulgaria

^bInstitute of Solid State Physics, Bulgarian Academy of Sciences, 72 Tsarigradsko Chaussee, 1784 Sofia, Bulgaria

^cLaboratoire Catalyse et Spectrochimie, Normandie Université, ENSICAEN, CNRS, 6 boulevard Maréchal Juin, 14050 Caen, France

Abstract. Coupler comprising side-polished optical fiber and tantalum pentoxide (Ta₂O₅) waveguide coated with 330 nm hydrophobic MFI-type zeolite films was utilized as chemical sensor for acetone vapors. The thickness of the zeolite films was selected through theoretical modeling of the resonant wavelength shift in order to achieve the highest possible sensitivity. The spectral positions of the resonances were determined through solving of the characteristics equations for the coupled waveguides and finding their mode effective refractive indices. The optical quality of the coupler surface, that is responsible for the proper operation of the device, was controlled through 3D optical imaging prior to and after deposition of the zeolite films. The application of side-polished optical fiber–Ta₂O₅ waveguide coupler covered with hydrophobic zeolite film for acetone vapor sensing was demonstrated and discussed.

Резюме. Използван е оптичен разклонител, включващ странично полирано оптично влакно и вълновод от танталов пентаоксид (Ta₂O₅), покрит с 330 nm хидрофобен зеолитен филм от типа MFI, като химичен сензор за ацетонови пари. Дебелината на зеолитните филми е избрана чрез теоретично моделиране на резонансното изместване на дължината на вълната, за да се постигне възможно най-висока чувствителност. Спектралните позиции на резонансите са определени чрез решаване на уравненията на характеристиките на свързаните вълноводи и намиране на техния режим на ефективни показатели на пречупване. Оптичното качество на повърхността на съединителя, което е отговорно за правилната работа на устройството, се контролира чрез 3D оптично изображение преди и след отлагането на зеолитните филми. Демонстрирано и обсъдено е приложението на странично полирани оптични влакна – Ta₂O₅ вълноводен съединител, покрит с хидрофобен зеолитен филм за отчитане на ацетоновите пари.

Opt Quant Electron (2016) 48:310

17. One-dimensional PMMA–V₂O₅ photonic crystals used as color indicators of chloroform vapors

K. Lazarova, R. Georgiev, M. Vasileva, B. Georgieva, M. Spassova, N. Malinowski, T. Babeva

Institute of Optical Materials and Technologies “Academician Jordan Malinowski”, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev Str., Bl. 109, 1113 Sofia, Bulgaria

Abstract. The fabrication and characterization of one-dimensional photonic crystals (1DPC), in the form of quarter-wavelength multilayered stack (Bragg stack) are presented. The 1D-PC comprises alternatively deposited spin-coated polymer PMMA (Poly(methyl methacrylate)) films as low-refractive index material that change thickness upon exposure to chloroform vapors, and both dense and porous V₂O₅ films providing both high optical contrast. The possibility of using PMMA–V₂O₅ structure as an omnidirectional reflector in both cases is confirmed experimentally. Besides, the prospect of utilizing the studied structures as optical indicators of chloroform vapors is demonstrated and discussed.

Резюме. Представени са изработването и характеризирането на едномерни фотонни кристали (1D-PC), под формата на многослоен стек с четвърт дължина на вълната (Bragg stack). Едномерният фотонен кристал 1D-PC включва алтернативно отложени полимерни PMMA (Поли(метилметакрилат)) филми чрез spin-coating като материал с нисък показател на пречупване, който променя дебелината при излагане на хлороформни пари, и плътни, или порести V₂O₅ филми, осигуряващи висок оптичен контраст. Възможността за използване на структурата PMMA–V₂O₅ като всепосочен рефlector и в двата случая е потвърдена експериментално. Освен това е демонстрирана и дискутирана перспективата за използване на изследваните структури като оптични индикатори на парите на хлороформ.

Materials Chemistry and Physics

18. Rosa damascena waste mediated synthesis of silver nanoparticles: Characteristics and application for an electrochemical sensing of hydrogenperoxide and vanillin

Totka Dodevska, Ivelina Vasileva, Petko Denev, Daniela Karashanova, Biliانا Georgieva, Daniela Kovacheva, Nikoleta Yantcheva, Anton Slavov

^aDepartment of Organic Chemistry and Inorganic Chemistry, Technological Faculty, University of Food Technologies, 26 Maritza Blvd, Plovdiv, 4002, Bulgaria

^bLaboratory of Biologically Active Substances, Institute of Organic Chemistry with Centre of Phytochemistry, Bulgarian Academy of Sciences, 139 Ruski Blvd, Plovdiv, 4000, Bulgaria

^cInstitute of Optical Materials and Technologies, Bulgarian Academy of Sciences, 109 Academic Georgi Bonchev Str, Sofia, 1113, Bulgaria

^dInstitute of General and Inorganic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, 11 Academic Georgi Bonchev Str, Sofia, 1113, Bulgaria

Abstract. Silver nanoparticles (AgNPs) were synthesized by reduction of Ag⁺ with four extracts of *Rosa Damascena* waste: post-distillation water (PW), water extract (WE), 30% (30 EE) and 70% (70 EE) ethanol extracts. The ethanolic extracts were rich in polyphenols and particularly catechin and epicatechin (1388.01±2.27 and 677.47±2.03 μg mL⁻¹, respectively) while the water extracts were rich in reducing sugars, proteins and pectic substances (for WE 254.21±1.26, 296.89±2.01 and 242.14±1.38 μg mL⁻¹, and for PW 185.72±1.47, 298.30±1.57 and 181.78±1.39 μg mL⁻¹, respectively). The morphology of AgNPs was characterized by transmission electron microscopy and the calculated average size of the AgNPs synthesized using WE and PW was 25.8±11.5 nm and 11.5±8.4 nm, respectively. The X-ray diffraction analysis suggested presence of silver phase which crystallized in a face centered cubic space group Fm-3m with unit cell parameter 4.085 (2) Å and mean coherent domain size 10.9 (3) nm. Biosynthesized AgNPs were deposited onto a spectroscopic graphite electrode (GE), applying two different procedures, and stabilized using chitosan to build modified electrodes-catalysts. The electrochemical performances of the modified electrodes AgNPs/GE and AgNPs/CS/GE were studied by means of cyclic voltammetry (CV), differential pulse

voltammetry (DPV) and chronoamperometry at pH 7.0 and their applicability for amperometric detection of H_2O_2 and vanillin was investigated. The developed electrodes exhibited a sensitive and reproducible response for quantitative determination of H_2O_2 at applied potentials of 0.2, 0.25 and 0.3 V (vs. Ag/AgCl, 3 M KCl). Constant potential amperometry studies with AgNPs/CS/GE showed sensitive response to H_2O_2 ($115.2 \mu\text{A mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$) up to 6.6 mM at 0.3 V, and to vanillin ($56.8 \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}\text{cm}^{-2}$) up to 0.5 mM with detection limit of $8.4 \mu\text{M}$ at 0.58 V. The results obtained from the quantitative electrochemical measurements of H_2O_2 and vanillin offer potential applications of the graphite electrodes modified with the biosynthesized AgNPs in electrochemical sensor devices for monitoring of these analytes.

Резюме. Сребърните наночастици (AgNPs) са синтезирани чрез редукция на Ag-йони с четири екстракта от отпадъци от *Rosa damascena*: пресова вода (PW), воден екстракт (WE), 30% (30 EE) и 70% (70 EE) етанолови екстракти. Етаноловите екстракти са богати на полифеноли и особено на катехин и епикатехин (съответно $1388,01 \pm 2,27$ и $677,47 \pm 2,03 \mu\text{g mL}^{-1}$), докато водните екстракти са богати на редуциращи захари, протеини и пектинови вещества (за WE $254,21 \pm 1,26$, $296,89 \pm 2,01$ и $242,14 \pm 1,38 \mu\text{g mL}^{-1}$, и за PW $185,72 \pm 1,47$, $298,30 \pm 1,57$ и $181,78 \pm 1,39 \mu\text{g mL}^{-1}$ съответно). Морфологията на AgNPs е охарактеризирана с трансмисионна електронна микроскопия и изчисленият среден размер на AgNPs, синтезирани с помощта на WE и PW, е съответно $25,8 \pm 11,5$ nm и $11,5 \pm 8,4$ nm. Рентгеновият дифракционен анализ предполага наличието на сребърна фаза, която кристализира в стеноцентрирана кубична пространствена група Fm-3m с параметър на елементарна клетка $4,085 (2) \text{ \AA}$ и среден размер на кохерентния домен $10,9 (3) \text{ nm}$. Биосинтезираните AgNPs бяха отложени върху спектроскопичен графитен електрод (GE), като се прилагат две различни процедури и се стабилизира с помощта на хитозан за изграждане на модифицирани електрод-катализатори. Електрохимичните характеристики на модифицираните електроди AgNPs/GE и AgNPs/CS/GE бяха изследвани с помощта на циклична волтметрия (CV), диференциална импулсна волтметрия (DPV) и хроноамперометрия при pH 7,0 и тяхната приложимост за амперометрично откриване на H_2O_2 и ванилин. Разработените електроди показват чувствителен и възпроизводим отговор за количествено определяне на H_2O_2 при приложени потенциали от 0,2, 0,25 и 0,3 V (срещу Ag/AgCl, 3 M KCl). Амперометричните изследвания с постоянен потенциал с AgNPs/CS/GE показват чувствителен отговор към H_2O_2 ($115,2 \mu\text{A mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$) до 6,6 mM при 0,3 V и към ванилин ($56,8 \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}\text{cm}^{-2}$) до 0,5 mM с граница на откриване от $8,4 \mu\text{M}$ при 0,58 V. Резултатите, получени от количествените електрохимични измервания на H_2O_2 и ванилин, предлагат потенциални приложения на графитните електроди, модифицирани с биосинтезирани AgNPs, в електрохимични сензорни устройства за мониторинг на тези аналити.

Bulgarian Chemical Communications

19. Biosynthesized silver nanoparticles: electrochemical application

Y. L. Lazarova, T. M. Dodevska, A. M. Slavov, D. B. Karashanova, B. C. Georgieva

¹Department of Organic Chemistry and Inorganic Chemistry, University of Food Technologies, 26 Maritza Blvd., Plovdiv 4002, Bulgaria

²Institute of Optical Materials and Technologies, Bulgarian Academy of Sciences, 109 Academic Georgi Bonchev Str., Sofia 1113, Bulgaria

Abstract. In this research, a fast, simple, “green” method for synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) using flower water extracts of *Achillea millefolium* and *Lavandula angustifolia* wastes as reducing agents was demonstrated. The morphology and phase composition of the biosynthesized AgNPs were determined by Transmission Electron Microscopy (TEM) and Selected Area Electron Diffraction (SAED). AgNPs were deposited onto a spectroscopic graphite surface, applying two different procedures, and stabilized using chitosan to build modified electrodes-catalysts for reduction of hydrogen peroxide (H_2O_2). The electrochemical performance of the modified electrodes was studied by means of cyclic voltammetry and chronoamperometry at pH 7.0 and their applicability for amperometric detection of H_2O_2 was demonstrated. The modified electrodes exhibited a rapid, sensitive and reproducible response for quantitative determination of H_2O_2 at applied potentials of -0.2 V and -0.3 V (vs. Ag/AgCl , 3M KCl). It was established that the electrocatalytic activity of the electrodes modified with biosynthesized AgNPs significantly depends on the nature of the used plant extract. In the target reaction (electroreduction of H_2O_2) the electrode based on AgNPs, synthesized using *Achillea millefolium* waste, possesses significantly higher catalytic activity in comparison with the modified electrode based on AgNPs, synthesized using *Lavandula angustifolia* waste.

Резюме. В това изследване е демонстриран бърз „зелен“ метод за синтез на сребърни наночастици (AgNPs), като са използвани водни екстракти от отпадъци на цветовете от *Achillea millefolium* и *Lavandula angustifolia* като редуциращи агенти. Морфологията и фазовият състав на биосинтезираните AgNPs се определят чрез трансмисионна електронна микроскопия (TEM) и електронна дифракция от избрана област (SAED). Сребърните наночастици се отлагат върху спектроскопична графитна повърхност, като се прилагат две различни процедури, и се стабилизират с помощта на хитозан за изграждане на модифицирани електроди-катализатори за редукция на водороден пероксид (H_2O_2). Електрохимичните характеристики на модифицираните електроди са изследвани с помощта на циклична волтметрия и хроноамперометрия при pH 7.0 и е демонстрирана тяхната приложимост за амперометрично откриване на H_2O_2 . Модифицираните електроди показват бърз, чувствителен и възпроизводим отговор за количествено определяне на H_2O_2 при приложени потенциали от $-0,2\text{ V}$ и $-0,3\text{ V}$ (спрямо Ag/AgCl , 3M KCl). Установено е, че електрокаталитичната активност на електродите, модифицирани с биосинтезирани AgNPs, значително зависи от естеството на използвания растителен екстракт. При целевата реакция (електроредукция на H_2O_2) електродът на базата на AgNPs, синтезиран с отпадъци от *Achillea millefolium*, притежава значително по-висока каталитична активност в сравнение с модифицирания електрод на базата на AgNPs, синтезиран с помощта на отпадъци от *Lavandula angustifolia*.