

Авторска справка

за приносния характер на трудовете на доц. д-р Веселин Иванов Илиев представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „професор”, по професионално направление 4.2 „Химически науки” и научна специалност 01.05.16 „Химична кинетика и катализ”, направление «Фотокатализ и УОП», обявен в ДВ бр. 6 от 20.01.2012 г.

Научни приноси

I. Електронната структура и междумолекулните взаимодействия в поликристални хелатни комплекси на Cu (II)

Чрез ЕПР, ЕНДОР, ИЧ-спектроскопия и рентгеноструктурен анализ са изследвани структурните промени и изменението на спиновата плътност в бис-хелатни комплекси на мед (II), както и възможностите за възникване на слаби междумолекулни взаимодействия между съседни молекули на хелатните комплекси разположени в кристалната решетка (тр. 3, 6).

От нормалния кординатен анализ базиращ се на ИЧ-спектроскопските изследвания на $M(Me_2dtp)(Me_2dte)$ смесено-лигандните комплекси е установено, че силовите константи са с по-ниски стойности от тези, изчислени за $M(Me_2dtp)_2$ и $M(Me_2dte)_2$ и се дължат на удължаване на M-S връзките в смесените комплекси без нарушаване на планарността на хелатния цикъл – тр. 6.

Чрез ЕПР и ЕНДОР спектроскопия в магнитно разреждения $Cu(Me_2dtp)(Me_2dte)$ комплекс бе регистрирано супер-свърх фино (ССФ) разцепване от едно ^{31}P ядро с константа на ССФ разцепване по-ниска от тази на $Cu/Ni(Me_2dtp)_2$ комплекса, което потвърждава получаването на смесено-лигандния комплекс и удължаването на M-S връзките в него –тр. 6. Установено бе също реализирането на междумолекулен пренос на спинова плътност от парамагнитните $Cu(Me_2dtp)(Me_2dte)$ върху диамагнитните $Ni(Me_2dtp)(Me_2dte)$ молекули разположени в кристалната решетка за което свидетелстват регистрираните ЕНДОР преходи с ниски константи на изотропно ССФ разцепване от ^{31}P и 1H ядра – тр. 6.

При използване на ЕНДОР и рентгеноструктурен анализ при $Cu(II)(R_2dtp)_2$ (дитиофосфатни комплекси) бе установено, че пренос на спинова плътност към молекулите от диамагнитната матрица се реализира само в случаите, когато $Cu(II)(R_2dtp)_2$ хелатния комплекс е включен в кристална решетка от матрица, съдържаща една молекула в елементарната клетка ($Z = 1$). В този случай сравнително близкото разстояние между атоми от съседните парамагнитни и диамагнитни молекули способства за преноса на спинова плътност върху ^{31}P и 1H ядра на последната. Константите на ССФ разцепване са с висока стойност на изотропна компонента, което показва диполния характер на междумолекулните взаимодействия – тр. 3.

II. Катализатори за отстраняване на меркаптани от нефтени фракции (Мерокс процес) и алкални сулфиди от отпадни води.

II.1. Фталоцианинови комплекси закрепени върху активен въглен

Проведени бяха изследвания върху създаване на нови каталитични системи (тр. 1, 2, 4, 5, 7, 9 - 12, 14 - 16) различаващи се от съществуващите, базирани на сулфонирани фталоцианинови комплекси на $Co(II)$ закрепени върху активен въглен. Изследванията са в две насоки: 1) - синтез на нови класове катализатори на основата на кобалтови фталоцианинови комплекси и синтез на катализатори на базата на метални халкогениди (тр. 2, 4, 5, 12, 14-16) и 2) - закрепяне на катализаторите върху носители различни от активен въглен (тр. 1, 7, 9-12, 14-16).

Синтезирани бяха нови класове кобалтови фталоцианинови комплекси с периферни заместители (фенокси или трет. бутилови групи) при които поради стерично запречване от заместителите, агрегацията и кристализацията дължаща се на π - π електронни взаимодействия между фталоцианиновите макроцикли е затруднена (тр. 2, 4). Фталоцианиновите комплекси

са закрепени върху активен въглен в отсъствие и присъствие на адитиви - органични електронно-акцепторни молекули или люисови бази, способстващи за понижаване на възможността за агрегация между фталоцианиновите молекули. Чрез ЕПР изследвания бе показано, че дисперсността (степен на мономеризация) на фталоцианиновите комплекси (CoPc(OPh)_4) и $\text{CoPc}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_4$) закрепени върху активен въглен е многократно по-висока от тази при несубституиран кобалтов фталоцианинов комплекс (CoPc). В присъствие на люисови бази или органични електронни акцептори мономерната форма на CoPc(OPh)_4 и $\text{CoPc}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ допълнително нараства (тр. 2, 4).

Налюдавана бе много добре изразена корелация между дисперсността (мономерното разпределение) на фталоцианиновите комплекси закрепени върху активен въглен и скоростите на окисление на тиоли или алкални сулфиди. Така при окисление на тиоли или алкални сулфиди, катализирано от $\text{CoPc}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ закрепен върху активен въглен скоростите на окисление нарастват приблизително 8 пъти спрямо тези регистрирани при несубституиран кобалтов фталоцианинов комплекс (CoPc) (тр. 4). При закрепяне на CoPc(OPh)_4 и $\text{CoPc}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ върху активен въглен в присъствие на адитиви, скоростите на каталитично окисление на тиоли или алкални сулфиди нарастват допълнително приблизително 3 пъти в случая и на двата фталоцианинови комплекса (тр. 2, 4).

Кобалтовите фталоцианинови комплекси (CoPc(OPh)_4), методите за получаване и закрепяне върху активен въглен както и съотношенията катализатор-носител бяха патентовани като катализатори за окисление на меркаптани в нефтени фракции (тр. 5). Катализаторите показват значително по-висока каталитична активност и на порядък по-висока производителност при превръщането на меркаптани до дисулфиди от патентно известните такива.

II.2. Фталоцианинови комплекси интеркалирани в хидроталкити или инкорпорирани в суперклетката на зеолити NaX

Изследванията са провеждани с цел повишаване на дисперсността на кобалтови фталоцианинови комплекси (CoPc , $\text{CoPc(SO}_3\text{H)}_4$ и CoPc(COOH)_4), което би повлияло върху тяхната ефективност като хетерогенни катализатори за окисление на сярасъдържащи и други съединения – тр. 1, 7, 9, 10, 11.

Кобалтови фталоцианинови комплекси (CoPc) бяха инкорпорирани в суперклетката на зеолит NaX (диаметър $\sim 12 \text{ \AA}$) чрез директен синтез. Поради специфичната структура на суперклетката на зеолита в нея остават включени основната част от фталоцианиновите молекули (една молекула CoPc в клетка) – тр. 1, 10, 11.

Чрез ИЧ спектроскопия бе установена слаба деформация на CoPc молекулата разположена в суперклетката на зеолит NaX, което се отдава на пространствени фактори. Чрез рентенова дифракция на прахообразни проби бе установено, че не настъпват значителни промени в кристалната структура и параметрите на решетката на зеолита. Чрез ЕПР и УВ-Вид дифузно-отражателна спектроскопия бе показано високо мономерно разпределение на хетерогенизирания фталоцианинов комплекс, особено когато резултатите се сравняват с тези получени за закрепен CoPc върху SiO_2 . Паралелно с мономерната форма на CoPc , с двата метода бе установено наличието на минимално количество димерна и агрегирана форма както и кристали от комплекса.

Скоростите на каталитично окисление на етантиол и етилбензен в присъствие на CoPc/NaX катализатора са с 2 - 3 порядъка по-високи от тези на незакрепеният комплекс – тр. 1. При каталитично окисление на 2-меркаптоетанол активността на CoPc/NaX е с 40% по-висока от тази на CoPc закрепен върху повърхността на SiO_2 . Активността на катализаторите не се променя съществено при продължителното им използване (в рамките на последователно провеждани каталитични цикли)

Кобалт (II)–тетракарбокси-фталоцианинови (CoPc(COOH)_4) и кобалт (II) – тетрасулфо-фталоцианинови ($\text{CoPc(SO}_3\text{H)}_4$) комплекси бяха интеркалирани в междуслойните пространства на слоести двойни хидроксиди (ХТ) чрез анионен обмен (тр. 7, 9, 11, 12, 14). Целта бе да се повиши дисперсността на кобалтовите фталоцианинови комплекси чрез

интеркалация и да се получат високоефективни катализатори за окисление на меркаптани, Na_2S и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Чрез ЕПР спектроскопия бе показано, че при ниски изходни концентрации на CoPc комплексите при интеркалиране, мономолекулното им разпределение в/върху хидроталкита е по-високо. Паралелно с мономерното разпределение на фталоцианиновите комплекси бе регистрирано също наличие на кристална структура от фталоцианиновите комплекси, вероятно върху външната повърхност на ХТ.

Установено бе, че активността на катализаторите (имобилизирани чрез интеркалация кобалтови фталоцианинови комплекси) се понижава с нарастване на количеството на субституираните CoPc комплекси. Намаляването на ефективността на катализаторите се дължи както на агрегация и кристализация на фталоцианиновите комплекси върху външната повърхност на носителя, така и на възможността за образуване на нискоактивни като катализатори μ -пероксо комплекси между съседни интеркалирани фталоцианинови молекули. Поради силно изразената хидрофилност на хидроталкита, коадсорбцията на водните молекули в междуслейното пространство затруднява дифузията на реагентите до интеркалираните фталоцианинови молекули. Това е основната причина за по-ниската каталитична активност (~1.7 пъти) на металните хелатни комплекси, интеркалирани в НТ в сравнение с тази в хомогенна фаза (тр. 8, 11). При хидрофобно модифициране на НТ скоростта на окисление на сярасъдържащите съединения се повишава поради по-лесният дифузионен достъп на сярасъдържащите съединения и кислорода до интеркалираните фталоцианинови молекули. В сравнение с кобалтови фталоцианинови комплекси закрепени върху SiO_2 , каталитичната активност на интеркалираните е 3 пъти по-висока – тр. 11, което показва, че мономеризацията на каталитично активния компонент доминира пред влиянието на дифузионните фактори.

II. 3. Катализатори за окисление на сярасъдържащи съединения на базата на метални халкогениди.

Микрокристални образци от халкогениди на преходни метали: MoS_2 , композити CoS/MoS_2 и NiS/MoS_2 , литий- или калий-интеркалиран MoS_2 и никел фосфорен трисулфид (NiPS_3) са изследвани като катализатори за окисление на органични и неорганични сярасъдържащи съединения (тр. 12, 14 - 16). Получаването на литий- или калий-интеркалиран MoS_2 и NiPS_3 образците и формирането на кристална структура в тях се потвърждават от рентгеновите дифрактограми на изследваните системи.

Изследвана бе активността на катализаторите в реакции на окисление на 2-меркаптоетанол, Na_2S и натриев тиосулфат (тр. 12, 14, 16) в прахообразно състояние или закрепени върху активен въглен, хидроталкит, Al_2O_3 и SiO_2 . Активността на катализаторите от халкогениден тип е сравнена с тази на кобалтови фталоцианинови комплекси закрепени върху хидроталкит (тр. 12, 14) и активен въглен (тр. 16). Установено бе, че кобалтовите фталоцианинови комплекси притежават най-висока каталитична активност при окисление на сярасъдържащи съединения (2-меркаптоетанол и сулфиден йон). Висока каталитична активност проявяват също литий- или калий-интеркалирания MoS_2 както и NiPS_3 . Окислението на сярасъдържащите съединения катализирано от халкогенидните катализатори, включително и от фталоцианиновите комплекси не протича пълно. Така основните крайни продукти от каталитичното окисление на алкални сулфиди са смеси от полисулфиди, сяра и тиосулфати, а при меркаптоетанол се получават дисулфиди.

Началният стадий на редокс процесите протичащи в присъствие на катализатори от халкогениден тип се осъществява чрез координация на меркапидния йон към металните халкогениди съпроводено с последващ пренос на електрон, а молекулата на кислорода окислява катализатора, при което каталитичният цикъл се затваря.

III. Фотокаталитични редокс процеси

III.1 Хомогенно-каталитично фотоокисление на органични и неорганични съединения при облъчване с видима светлина.

При облъчване с видима светлина на фталоцианинови комплекси съдържащи централен метален йон със запълнени електронни слоеве или d орбитали е възможно генерирането на синглетен кислород $^1\text{O}_2^*$, проявяващ много по-висока реакционна способност

от супероксидния радикал (O_2^{\bullet}). Проведени бяха изследвания в две насоки (**тр. 8, 13, 17-20**): 1 - върху възможността за използване на фталоцианинови комплекси като фотокатализатори за деструкция на органични и неорганични съединения в хомогенна фаза и 2 - върху синтезиране на нови класове фталоцианинови комплекси, проявяващи по-висока активност в изследваните редокс процеси.

Водоразтворими фталоцианинови комплекси: $ZnPc(SO_3Na)_4$, $ZnPc((COONa)_4$, $AlPc(COOH)_4$ и $Pc(SO_3Na)_4$ бяха изследвани като фотокатализатори за окисление на Na_2S , K_2SO_3 , $Na_2S_2O_3$, 2-меркаптоетанол и 2-меркаптобензтиазол в хомогена фаза -**тр. 8, 13, 19**. От абсорбционите УВ-Вид спектри на комплексите бе установено, че съществува равновесие между мономерна и димерна форма във воден разтвор. Бяха проведени изследвания за повишаване на мономерната форма на комплексите, тъй като при образуване на димерната и агрегираната форма на комплексите може да възниква гасене на възбудените триплетни състояния (триплет-триплетна анихилация), съпроводено с понижаване на квантовия добив на $^1O_2^*$. Чрез UV-Vis спектроскопски изследвания бе показано, че в присъствие на обемисти катиони като тетрабутиламониев хлорид, степента на мономеризация нараства няколкократно.

Установено бе, че изследваните фталоцианинови комплекси са активни фотокатализатори за пълно окисление на сулфиди, сулфити и тиосулфати до сулфати, а при 2-меркаптобензтиазол до съответните сулфонови киселини. Показано бе, че ефективността на фотокатализаторите зависи от времената на живот на възбудените триплетни състояния на съответните фталоцианинови комплекси като скоростта на фотокаталитично окисление се променя в зависимост от тях от 2 до 3.5 пъти – **тр. 8**.

Доказано, бе образуването на $^1O_2^*$ при фотовъзбуждане на фталоцианиновите комплекси, на който се дължи пълното окисление на изследваните съединения. Установено бе, че ефективността на изследваните фотокатализатори силно зависи от агрегацията на фталоцианиновите комплекси. Влияние върху нарастването на агрегираната форма на комплексите оказва също вискозитета на средата, поради проявата на т. н. „клетъчен ефект” – **тр. 13**. При повишаване на мономерната форма на фталоцианиновите комплекси скоростта на фотокаталитично окисление нараства. Така например скоростта на каталитично фотоокисление на $Na_2S_2O_3$ се повишава 9 пъти. Показано е, че стабилността към фотодеструкция на фталоцианиновите комплекси също нараства от 2-7 пъти при увеличаване на мономерната форма на комплексите.

С цел понижаване на агрегацията на хомогенните фотокатализатори и респективно повишаване на фотокаталитичната им активност бе синтезиран цинков фталоцианинов комплекс с крайни периферни заместители - 8-хинолин-5-сулфонова киселина ($ZnPc(QnSO_3H_4)_4$ – **тр. 13**). Чрез адсорбционна УВ-Вид спектроскопия във водна среда бе показано, че в сравнение с $ZnPc(SO_3Na)_4$ и $ZnPc((COONa)_4$ комплексите, мономерната форма при $ZnPc(QnSO_3H_4)_4$ е много по-висока поради факта, че периферните заместители са извън равнината на хелатния макроцикъл и възпрепятстват π - π електронните взаимодействия (образуване на сандвичеви структури).

По-високата степен на мономеризация при $ZnPc(QnSO_3H_4)_4$ води до нарастване на скоростите на фотокаталитично окисление на 2-меркаптоетанол и $Na_2S_2O_3$. Прямо $ZnPc((COONa)_4$, в присъствие на $ZnPc(QnSO_3H_4)_4$ комплекса скоростите на фотокаталитично окисление на 2-меркаптоетанол и $Na_2S_2O_3$ се повишават ~ 8 пъти. Установено бе, че в случая на фотокатализ в присъствие на $ZnPc(QnSO_3H_4)_4$ скоростите на фотокаталитичните редокс процеси нарастват при увеличаване на вискозитета на средата поради повишената вероятност за взаимодействие в обема на клетката между реагентите и генерирания синглетен кислород – **тр. 13**.

Синтезирани бяха специален клас водоразтворими полиядрени фталоцианинови комплекси: $[ZnPc(COOH)_n]_{\text{поли}}$, $[AlPc(COOH)_n]_{\text{поли}}$ и $[Pc(COOH)_n]_{\text{поли}}$ ($n \approx 4$) с цел получаване на високо ефективни фотокатализатори за окисление на 2-меркаптоетанол, Na_2S , $Na_2S_2O_3$, фенол и р-бензохинон – **тр. 17, 18, 20**. Отсъствието на батохромно отместване в електроните преходи при полиядрените комплекси по отношение на техните моноядрени аналози е указание за

ниска π - π електронна делокализация във възбудено състояние между фталоцианиновите единици в тях.

Фотокаталитичната активност на полиядрените фталоцианинови комплекси също се базира на генериране на $^1\text{O}_2^*$ от фотовъзбудените катализатори (доказано чрез D_2O). Установено бе, че скоростта на фотокаталитично окисление на феноли в присъствие на полиядрените комплекси е 2-8 пъти по-висока от тази регистрирана за съответните моноядрени комплекси. Скоростта на фотокаталитично окисление на фенол силно зависи от рН на средата. При рН = 13 скоростта е на порядък по-висока от тази регистрирана при рН = 7. Установено е, че при фотокаталитична деструкция на фенол крайните продукти от каталитичния редокс процес са смеси от малеинова, фумарова и мравчена киселини както и алкални карбонати, а в случая на 2-меркаптоетанол – алкилсулфонови киселини –**тр. 20**.

При фотокаталитично окисление на сярасъдържащи съединения скоростта на редокс процесите, катализирани от полиядрените фталоцианинови комплекси е 2-5 пъти по-висока от тази регистрирана за съответните моноядрени катализатори. Крайните продукти от фотокаталитично окисление на Na_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ са сулфати, а в случая на 2-меркаптоетанол – алкилсулфонови киселини –**тр. 17, 18**.

С влиянието основно на два фактора бе обяснена високата фотокаталитична активност на полиядрените фталоцианинови комплекси. Първият е свързан с нарастването на квантовият добив на синглетен кислород, резултат от обменните взаимодействия протичащи по механизма на Декстър между фталоцианиновите единици в полиядрените фталоцианинови комплекси. Вторият се дължи на по-високата вероятност за взаимодействие на $^1\text{O}_2^*$ със субстратите поради повишената им локална концентрация, резултат от адуктообразуване върху по-големия брой централни метални атоми в полиядрените фталоцианинови комплекси. Това е една от причините несъдържащия метален йон полиядрен фталоцианинов комплекс ($[\text{Pc}(\text{COOH})_n]_{\text{поли}}$) да проявява по-ниска фотокаталитична активност.

III.2. Хетерогенно-каталитично фотоокисление на органични и неорганични съединения при облъчване с видима светлина

Изследвания върху получаването на хетерогенни катализатори за фотокаталитично окисление на органични и неорганични съединения са провеждани в две насоки: 1) - закрепяне на фталоцианинови комплекси на молекулно ниво върху носители с диелектрични свойства и подходяща структура- зеолити и хидроталкити (**тр. 9, 10, 11, 12, 14**) и 2) – закрепяне на халкогениди на преходни метали в кристално състояние върху оксидни носители – хидроталкити, зеолити и Al_2O_3 (**тр. 12, 14, 15**). Фотокаталитичните процеси протичащи в присъствие на фталоцианинови комплекси, закрепени върху носители на молекулно ниво се базират на възможността за генериране на синглетен кислород $^1\text{O}_2^*$, а тези катализирани от метални халкогениди на факта, че те са фотокатализатори с полупроводникови свойства с тясна забранена зона, възбуждащи се при облъчване с видима светлина.

Получени са интеркалирани в слоести двойни хидроокиси (ХТ) или инкорпорирани в суперклетката на зеолит NaX следните фталоцианинови комплекси : ZnPc , $\text{ZnPc}(\text{COONa})_4$ и Zn(II)-SALEN (SALEN – тетрадентатна шифова база).

Чрез ЕПР и дифузно-отражателната УВ-Вид спектроскопия е показано, че основната част от фталоцианиновите комплекси, интеркалирани в междуслойното пространствено на ХТ или инкорпорирани в суперклетката на зеолит NaX са под формата на мономерни фталоцианинови молекули–**тр. 9 - 11**. Малка част от фталоцианиновите комплекси са отложени върху повърхността на двата носителя под формата на асоциати и микрокристали. И с двата метода е показано, че количеството на мономерната форма на цинковия фталоцианинов комплекс при използване на ХТ като носител е много по-високо от случаите на закрепяне на комплекса върху SiO_2 –**тр. 9, 11**. Установено бе, че с увеличаване на изходната концентрация на $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4$ при интеркалация, количеството на агрегираната и кристална форма на цинковия комплекс нарастват за сметка на мономолекулното разпределение. Изводите за степента на мономолекулно разпределението на цинковите фталоцианинови комплекси закрепени в/върху ХТ и NaX зеолитите е от съществено значение

за ефективността им като фотокатализатори тъй като то пряко рефлектира върху триплет-триплетна анихилация във агрегираните фталоцианинови молекули и понижаването на квантовия добив на синглетен кислород ($^1O_2^*$) - **тр. 9 - 12, 14**.

При облъчване с видима светлина имобилизираните цинкови фталоцианинови комплекси върху хидроталкит или зеолит NaX запазват способността си да генерират синглетен кислород, които взаимодейства с изследваните реагенти В присъствие на хетерогенизираните фталоцианинови комплекси бе установено протичането на пълно окисление на Na_2S и $Na_2S_2O_3$ до сулфати и на 2-меркаптоетанола до съответната сулфонова киселина. Поради повишената степен на мономеризация на цинковите фталоцианинови комплекси инкорпорирани в зеолит NaX или интеркалирани в ХТ фотокаталитичната им активност е по-висока от тази, регистрирана при цинковите фталоцианинови комплекси закрепени върху SiO_2 . С увеличаването на изходната концентрация на $ZnPc(COOH)_4$ при интеркалация, активността на фотокатализаторите намалява поради повишената агрегация на комплексите, водеща до понижаване на квантовия добив на $^1O_2^*$. Поради високата хидрофилност на ХТ и NaX зеолита коадсорбцията на вода в галериите и кухините на носителите затруднява дифузията на реагентите (сярасъдържащи съединения и кислород) до цинковите фталоцианинови комплекси, което ги прави по-малко активни от същите в хомогенна фаза- **тр. 9, 10**. При хидрофобна модификация на НТ и NaX зеолит (**тр. 9, 10**), достъпът на сяр-съдържащите съединения и кислорода до интеркалираните или инкорпорирани фталоцианинови молекули се увеличава при което нараства и скоростта на фотокаталитичните процеси. Така при окисление на 2-меркаптоетанол фотокатализирано от $ZnPc/NaX$ при добавянето на 3% моларни на тетрабутиламониев хлорид към водния разтвор води до осемкратно повишаване на скоростта на фотокаталитичния процес – **тр. 10**. Стабилността към фотодеструкция на имобилизираните върху ХТ и NaX зеолита цинкови фталоцианинови комплекси е няколкократно по-висока от тази при провеждане на процесите в хомогенна фаза и се отдава на дезактивация на $^1O_2^*$ до триплетен кислород върху стените на носителите.

Вторият тип катализатори изследвани при фотокаталитично окисление на сяр-съдържащи съединения при облъчване с видима светлина са на базата на метални халкогениди- полупроводникови катализатори с тясна забранена зона ($MoS_2 = 1.75$ eV; $NiPS_3 = 1.6$ eV и $CdS = 2,4$ eV). При тях не протича окислително разпадане на водата до HO^* радикали, тъй като енергиите на валентите зони на халкогенидните полупроводникови катализатори са по-високи от 2.3 eV (спрямо NHE) – потенциалът на окислително разпадане на водната молекула. В първия стадий на фотокаталитичния процес върху фотовъзбудените полупроводници протича окисление на сяр-съдържащите съединения върху дупката на валентната им зоната и пренос на електрон от зоната на проводимост върху адсорбираната O_2 молекула с образуване на $O_2^{\bullet-}$ радикал. Така в присъствие на този тип фотокатализатори не протича окисление на $Na_2S_2O_3$, който е междинен продукт при окислението на Na_2S до сулфати –**тр.14**.

Синтезирани и изследвани с физични методи са микрокристални образци от халкогениди на преходни метали: MoS_2 , композити CoS/MoS_2 и NiS/MoS_2 , литий- или калий-интеркалиран MoS_2 , никел фосфорен трисулфид ($NiPS_3$) и CdS (**тр. 12, 14, 15**). Получаването на литий- или калий-интеркалиран MoS_2 и $NiPS_3$ и формирането на кристална им структура се потвърждават от рентгеновите дифрактограми на изследваните системи.

Установено бе, че фотокаталитичната активност на литий и калий интеркалираните MoS_2 фотокатализатори е по-висока от тази на поликристалния MoS_2 – **тр. 12, 14**. Най-висока фотокаталитична активност при фотокаталитично окисление на Na_2S показва $NiPS_3$ фотокатализатора - **тр.14**. В поликристално състояние активността на фотокатализаторите от халкогениден тип при фотоокисление на Na_2S се променя в реда: $NiPS_3 > K/MoS > MoS > CdS$. При закрепяне на катализаторите от халкогениден тип върху носители фотокаталитичната им активност нараства поради повишаване на дисперсността им – **тр. 12, 15**.

Показано бе, че фотокорозията на катализаторите от халкогениден тип (трансформацията им в окси-халкогениди и оксиди) намалява ефективността им –**тр. 12, 15**. В

присъствие на сулфидни йони и редуциращи агенти, като сулфити и тиосулфати, стабилността на фотокатализаторите нараства поради частично възстановяване на повърхностната им структура и химически състав.

Активността на MoS₂ фотокатализатора се повишава при образуване на композити от типа: NiS/MoS₂ и CoS/MoS₂. При фотокаталитично окисление на сулфиден йон се наблюдава синергичен ефект при процесите катализирани от двукомпонентния NiS/MoS₂ катализатор – **тр. 15**.

Сравнителното изследване на закрепени фотокатализатори на базата на фталоцианинови комплекси и такива от халкогениден тип показват, че в присъствие на първите протича пълно окисление на сярасъдържащите съединения и фотокаталитичната им активност е значително по-висока от тази на последните.

III. 3. Хетерогенни фотокаталитични процеси протичащи с участие на сдвоени катализатори с полупроводникови свойства (сенсibiliзиран фотокатализ)

При облъчване с видима светлина е изследвано хетерогено-каталитичното фотоокисление на феноли и сярасъдържащи съединения във водна среда - **тр. 21–24, 26**. Сдвоени фотокатализатори състоящи се от молекулни полупроводници (фталоцианинови комплекси) закрепени върху повърхността на оксиди на преходни метали с полупроводникови свойства са използвани при провеждане на фотокаталитичните процеси. Фталоцианиновите комплекси в кристално състояние са с тясна забранена зона ~ 2 eV и се възбуждат при облъчване с видима светлина, докато при оксидните полупроводникови носители това е невъзможно поради широките им забранени зони (~ 3.2-3.6 eV). Задължително условие при сенсibiliзирания фотокатализ е енергиите на зоните на проводимост на фталоцианиновите комплекси да са по-високи (по катодни, спрямо NHE) от тези на оксидните полупроводници. При фотовъзбуждане на фталоцианиновите комплекси допълнително се осъществява електронен пренос от зоната на проводимост на фталоцианинови полупроводникови частици върху зоната на проводимост на оксидните носители при което се увеличаването на времето на живот на фотовъзбудения електрон в резултат на разделяне на зарядите, както и възможността за допълнително генериране на O₂^{•-} радикали

Фталоцианинови комплекси: Pc, Pc(OPh)₄, ZnPc(OPh)₄, CuPc(OPh)₄, CuPc и CoPc са закрепени върху носители с диелектрични свойства (Al₂O₃) и върху такива с полупроводникови свойства (TiO₂, SnO₂ и WO₃). Концентрациите на закрепените фталоцианинови комплекси са в интервала 1-8 % тегл. на гр. носител. Структурата, фазовия състав, размерът на частиците на оксидните носители и специфичната им повърхност са охарактеризирани чрез сканираща електронна микроскопия, рентгеноструктурен анализ и ВЕТ. Чрез ЕПР спектроскопия бе показано, че основното количество от фталоцианиновите комплекси върху носителите е под формата на микрокристали, т.е. формирани са молекулни полупроводници.

За да може да се проследи влиянието върху фотокаталитичната активност на носителите с полупроводникови свойства в сдвоените Pc/носител катализатори, т.е. ефекта от сенсibiliзирания фотокатализ, във всички изследвания – **тр. 21–24, 26** е провеждано паралелно фотокаталитично окисление на изследваните замърсители на води в присъствие на фталоцианинови комплекси закрепени върху носители с диелектрични свойства.

При облъчване с видима светлина е изследвано фотокаталитичното окисление на сярасъдържащи съединения - Na₂S или Na₂S₂O₃ (**тр. 23, 24**) и на феноли и техните междинни продукти при фотокаталитично окисление – фенол, 4-хлорфенол и p- бензохинон (**тр. 21, 22, 26**). Установено бе, че на тъмно фталоцианиновите комплекси закрепени върху носители с диелектрични или полупроводникови свойства не проявяват каталитична активност. Изключение правят закрепените кобалтови фталоцианинови комплекси, при които се наблюдава слаба каталитична активност, дължаща се на малка част от тях, мономолекулно разпределени върху носителите. При облъчване с видима светлина фотокаталитичната активност на изследваните фталоцианинови комплекси закрепени върху носители с диелектрични свойства (Al₂O₃) нараства значително – **тр. 21–24, 26**. Така при облъчване с видима светлина скоростта на фотокаталитично окисление на феноли, катализирано от

фталоцианинови комплекси закрепени върху Al_2O_3 нараства 2-6 пъти (тр.21, 22, 26), а при фотоокисление на сярасъдържащи съединения - до 10 пъти – тр. 23, 24. Облъчването с видима светлина на микрокристалните фталоцианинови частици е съпроводено с пренос на електрон от валентната зона на зоната на проводимост на молекулните полупроводникови катализатори. Феноксидните или хидросулфидни аниони се окисляват на формирания електронен дефицит на валентната зона, а от адсорбираните върху повърхността на молекулния полупроводник кислородни молекули, в резултат на електронен пренос от зоната на проводимост върху тях се образуват супероксидни йон радикали - $O_2^{\bullet-}$. Това е първият етап от протичането на каталитичните процеси при закрепени молекулни полупроводници върху носители с диелектрични свойства, с което се обяснява повишаването на активността на катализаторите при облъчване с видима светлина.

При облъчване с видима светлина фотокаталитичната активност на фталоцианиновите комплекси закрепени върху носители с полупроводникови свойства (TiO_2 , SnO_2 и WO_3), при окисление на сярасъдържащи съединения и феноли, е значително по-висока от тази в случаите на Pc/Al_2O_3 – тр. 21–24, 26. Така при фотокаталитична деструкция на феноли тя нараства 2-4 пъти – тр. 21, 22, 26, а в случаите на сярасъдържащи съединения – 2.5 до 3 пъти – тр. 23, 24.

С възможността за протичане на допълнителен електронен пренос от зоната на проводимост на фотовъзбудените фталоцианинови полупроводници към зоната на проводимост на оксидните носители с полупроводникови свойства се обяснява многократното повишаване на активността на фотокатализаторите в този случай. Допълнителното генериратне на $O_2^{\bullet-}$ радикали на зоната на проводимост на оксидните носители както и по-ефективното разделяне на зарядите в сдвоените катализатори - Pc /полупроводник способства за повишаване на фотокаталитичната им ефективност – тр. 21-24, 26.

Установено бе, че крайните продукти при фотокаталитична деструкция на феноли са смеси от фумарова, малеинова и мравчена киселини, както и алкални карбонати, а при деструкция на сярасъдържащите съединения се получават смеси на тиосульфати и сульфати. Р-бензохинона и тиосульфатите са междинни химически съединения, образуващи се при окисление на алкални сулфиди и феноли и тяхното индивидуално изследване в процесите на фотокаталитична деструкция внася допълнителна информация за дълбочината на фотокаталитично окисление. Показано бе, че значително по-високата степен на деструкция сярасъдържащите съединения и фенолите се дължи на междинно образуване на HO^{\bullet} радикали, възникващи по описан механизъм в хода на фотокаталитичните процеси при взаимодействие на $O_2^{\bullet-}$ с молекулите на водата – тр. 24, 26. Образуването на HO^{\bullet} качествено бе доказано чрез използване на гасители на този тип радикали. Установено бе, че с увеличаване на квантовия добив на редокс процесите нараства количеството на съединенията, претърпели пълна деструкция (получаване на сульфати или алкални карбонати) - тр. 21, 23, 26. Изследвана бе също склонността към деструкция на молекулните полупроводникови фотокатализатори. Показано бе, че тя нараства с увеличаване на способността на фотокатализаторите да генерират $O_2^{\bullet-}$ и HO^{\bullet} радикали -тр. 21, 23.

III. 4. Фотокатализ с неорганични оксиди с полупроводникови свойства

III. 4. 1. Фотокатализ с неорганични оксиди с полупроводникови свойства при възбуждането им с ултравиолетова светлина.

С цел повишаване на ефективността на фотокатализатори на базата на TiO_2 при деструкция на органични и неорганични съединения са проведени изследвания в две направления. Първото цели понижаване вътрешно-обемните дефекти в TiO_2 и предотвратяване на възможността за рекомбинация на фотогенерираните на повърхността на оксида заряди (електрон-дупка) чрез вътрешно-обемно гасене в резултат на миграция. С вторият подход се цели увеличаване на времето на живот на фотогенерираните повърхностни заряди в TiO_2 чрез разделянето им посредством повърхностно модифициране на титановия диоксид с уловители на електрони (наночастици от благородни метали). Времето на живот на двойката електрон-дупка в TiO_2 определя вероятността за окисление на адсорбираните водни молекули върху валентната зона с образуване на HO^{\bullet} радикали, на които се дължи високата

ефективност на този тип фотокатализатори при протичане на редокс процеси водещи до пълна деструкция на органични и неорганични замърсители на води

С цел понижаване на ефекта на **вътрешно-обемните дефекти** в кристалната решетка на TiO_2 върху ефективността на фотокатализатора, поликристални наноразмерни смесени $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ прахове (съотношение $\text{Ti}/\text{Si} = 1:4$) са получени по зол-гел метода –**тр. 27**. Като прекурсори са използвани съответните титанови и силициеви етоксиди- $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Образувания се ксерогел е накаляван в температурния интервал $400^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C}$ с цел формиране кристалните решетки на двата оксидни компонента.

Чрез рентгеноструктурен анализ бе установено, че при бикомпонентния $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ образец, при накалявания до 700°C , титановия диоксид е под формата на чиста анатазова фаза, за разлика от TiO_2 получен и калциниран при същата температура в отсъствие на SiO_2 , където фазата от рутил е преобладаваща. Високата термична стабилност по отношение на прехода анатаз - рутил в композитния $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ образец се дължи на екраниране на TiO_2 от SiO_2 . При съвместно използване на данните от XRD и SEM изследвания бе установено, че TiO_2 наночастиците получени по зол-гел метода са с размер ~ 3 пъти по-малък от този на TiO_2 P25, а специфичната им повърхност по BET е два пъти по-висока. Чрез XPS изследвания на композитния $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ бе потвърдено също получаването на кристални фази от SiO_2 и TiO_2 (по свързващите енергии на O1s характерни за O-Si и O-Ti обкръжение), както и полуколичествено бе оценено процентното съдържание на двата оксидни компонента.

Скоростната константа на фотодеструкция на 4-хлорфенол катализирана от закрепеният върху подложка $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ катализатор (калциниран при 700°C) е ~ 4 пъти по-висока от тази на закрепения TiO_2 -Дегуса P25. Много по-високата фотокаталитична активност на $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ катализатора спрямо тази на TiO_2 -P25 се дължи на факта, че полученият материал представлява чиста фаза анатаз, с по-малък размер на кристалитите и по-висока специфична повърхност, и с частично елиминирани обемни дефекти, водещи до рекомбинация между електрон и формираната дупка във фотовъзбудения TiO_2 . При фотокаталитично окисление 4-хлорфенола претърпява пълна деструкция (минерализация) до CO_2 и HCl –**тр. 27**.

С цел увеличаване на времето на живот на фотогенерираните **повърхностни** (електрон-дупка) **заряди** в TiO_2 , оказващи съществено влияние върху квантовия добив, респективно върху ефективността им като фотокатализатори, бяха получени катализатори на базата на TiO_2 (Дегуса P25), повърхностно модифицирани с наноразмерни частици от благородни метали (Ag, Au, Pd, Pt) – **тр. 25, 28-31, 36**. Закрепянето на благородни метали върху повърхността на TiO_2 (0.05%-1% тегл.) бе провеждано по методите на отлагане чрез фоторедуция (**тр. 25, 28-31, 36**), отлагане чрез утаяване (**тр. 30**) или отлагане чрез фоторедуция в присъствие на допълнителен редуциращ агент (**тр. 25**) при използване като прекурсори на следните водоразтворими соли на благородни метали: AgNO_3 , HAuCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$. За по-пълното и бързо протичане на процесите на отлагане чрез фоторедуция на благородните метали бяха използвани „жертвени донори”, органични съединения окисляващи се на валентната зона на фотовъзбудения TiO_2 по-лесно от молекулите на водата. Изследвано бе също влиянието на рН на средата върху процесите на фоторедуция, особено при закрепяне на златни наночастици върху повърхността на TiO_2 –**тр. 30**.

От свързващите енергии на XPS пиковете съответстващи на благородните метали (Pd, Pt, Au, Ag) се стига до извода, че образуващите се наночастици от тях върху повърхността на TiO_2 са съставени от метални атоми - M^0 , т.е прекурсорите са претърпели пълна редукция –**тр. 25, 28-31, 36**. По относителното изменение на интензитета на XPS пиковете за Au ($4f_{5/2}$, $4f_{7/2}$) качествено бе доказано формирането на различни по размер наночастици от благороден метал върху повърхността на TiO_2 в зависимост от концентрацията на металния прекурсор или от промяната на рН на средата при фоторедуция на златната сол - **тр. 29, 30**. Оценяването на размера на наночастиците от благородни метали закрепени върху повърхността на TiO_2 с TEM потвърждават горния извод и показват, че в зависимост от условията на закрепяне (рН,

концентрация на прекурсора и др.), размерът на златните наночастици варира в интервала от 4 нм до 18 нм - **тр. 25, 28-31, 36.**

Установено бе, че специфичната повърхност по ВЕТ на повърхностно модифицираният с наночастици от благородни метали TiO_2 не се променя спрямо тази на чистия TiO_2 . По отношение на адсорбционната способност на повърхностно модифицираните образци спрямо моделните съединения изследвани във фотокаталитичните процеси (ксиленолоранж и оксалова киселина) с увеличаване на количеството на закрепен благороден метал върху повърхността на TiO_2 адсорбционната им способност намалява- **тр. 25, 28-31, 36.** Така спрямо чист TiO_2 , при закрепяне на 1% тегл. благороден метал върху него, адсорбционната способност на субстратите намалява 2 - 3 пъти - **тр. 25, 28-31, 36.**

Енергията на забранената зона на TiO_2 повърхностно модифициран с наноразмерни частици от благородни метали е ~ 3.2 eV, поради което фотокаталитичните процеси на деструкция на органични молекули могат да протичат само при облъчване с ултравиолетова светлина. Показано бе, че при повърхностно модифициране на TiO_2 с наночастици от благородни метали, скоростните константи на деструкция на моделните замърсители (ксиленолоранж и оксалова киселина) нарастват от два до три пъти -**тр. 25, 28-31, 36.** Нарастването на фотокаталитичната активност на TiO_2 при повърхностно модифициране с наночастици от благородни метали се дължи на по-високия квантов добив на процесите на фотодеструкция в резултат на формирането на Шотки бариери на контакта метал-полупроводник, които служат като ефективни уловители на електрони, предотвратяващи рекомбинацията на зарядите. С увеличаване времето на живот на фотовъзбудените състояния нараства вероятността за протичане на редокс процеси върху валентната зона и зоната на проводимост на фотокатализаторите с реагентите и преди всичко способства за образуване на HO^\bullet радикали, с генерирането на които се свързва минерализацията на изследваните замърсители на води.

Установено бе, че размерът на наночастиците от благородни метали, закрепени върху повърхността на TiO_2 оказва съществено влияние върху фотокаталитичната им активност. Така при едно и също количество на злато закрепено върху TiO_2 (1% тегл.) с намаляването на размера на наночастиците (от 18 нм до 4 нм), скоростните константи на фотокаталитична деструкция на оксалова киселина се увеличават повече от два пъти –**тр. 30.**

Показано бе, че върху ефективността на фотокатализаторите оказват влияние два фактора, действащи в противоположни посоки: а) ролята на металните наночастици при разделяне на зарядите и б) намаление на адсорбционния капацитет на TiO_2 в резултат на частично блокиране на повърхността му. Така в случая на повърхностно модифициран с различни тегловни количества злато TiO_2 , закрепен върху подложка (кварцови тръби), бе показано, че съществува оптимум между тези два фактора, при който скоростната константа на деструкция на моделното съединение е най-висока - –**тр. 29.**

Установено бе също, че химическата природа на благородния метал, закрепен върху повърхността на TiO_2 не оказва влияние върху ефективността на фотокатализаторите. Така при еднакви по размер нано-частици от благородни метали (≈ 5 нм), закрепени върху повърхността на TiO_2 , скоростните константи на деструкция на замърсители на води са приблизително еднакви (в рамките на експерименталната грешка на фотокаталитичния експеримент). Това е обяснимо предвид фотофизичните изследвания на системи титанов диоксид – благороден метал, където във формиращите се квази-ферми нива разположени енергетически близко до нивото на проводимост на TiO_2 и във времената на живот на възбудените състояния няма съществени различия – **тр. 36.**

III. 4. 2. Неорганични оксиди с полупроводникови свойства – фотокатализатори за оползотворяване на слънчева светлина

Фотокаталитичните процеси протичащи в присъствие на класическите фотокатализатори на основата на TiO_2 и други оксиди с широка забранена зона се реализират при облъчване с ултравиолетова светлина. С цел получаване на фотокатализатори способни да се възбудят едновременно при облъчване с ултравиолетова и видима светлина бяха получени два типа фотокатализатори на базата на TiO_2 и бе изследвана фотокаталитичната им активност.

Първите са сдвоени композити от два оксида, съответно с широка и тясна забранена зона – **тр. 32, 35**, а вторите са получени чрез дотиране на TiO_2 с азот (замяна на кислородни атоми от кристалната решетка на TiO_2 с азотни чрез анионна субституция) – **тр. 33, 34**.

Синтезирани са сдвоени оксидни фотокатализатори – WO_3/TiO_2 чрез повърхностно закрепяне на наноразмерни кристални частици от WO_3 (4% и 8% тегловни) върху повърхността на TiO_2 по описан метод (**тр. 32, 35**) при използване като прекурсор H_2WO_4 . Кристалната структура на WO_3 върху повърхността на TiO_2 се формира след калциниране при подходяща температура. Образците - TiO_2 , WO_3 и композитния WO_3/TiO_2 допълнително са модифицирани повърхностно със златни наночастици (0.4% тегл.) по метода на фоторедукция.

Установено бе, че специфичната повърхност на синтезирания WO_3 е ниска, което е характерно за този оксид. Чрез рентгеноструктурен анализ бе доказано получаването на кристален моноклинен WO_3 . Чрез фотоелектронна спектроскопия от свързващите енергии и обкръжението за $W4f_{7/2}$ също бе потвърдено образуване на WO_3 с вероятна кристална структура. От свързващите енергии за Au ($4f_{5/2}$, $4f_{7/2}$) се стига до заключение, че повърхностно закрепените златни наночастици са формирани от метални атоми (Au^0). Чрез ТЕМ бе установено, че средния размер на наночастиците от WO_3 върху повърхността на TiO_2 е ~ 20 нм, а тези от благороден метал са ~ 5 нм. Чрез дифузно-отражателна УВ-видима спектроскопия бе регистрирано батохромно отместване в спектъра на WO_3/TiO_2 образца показващо понижаване на енергията на забранената зона в сдвоения катализатор. Поради ниското количество на закрепено злато (0.4% тегл.) върху повърхността на катализаторите адсорбционния им капацитет не се променя по отношение на окисляемите субстрати.

Изследванията с физични методи показват получаването на фотокатализатори отговарящи на всички изисквания за успешното им прилагане при деструкция на замърсители на води, а именно: формирана наноразмерна кристална структура на оксидите, наноразмерен напълно редуциран благороден метал, чието количество не повлиява съществено върху адсорбционните свойства на фотокатализаторите (TiO_2 и WO_3).

Фотокаталитичната активност на композитните WO_3/TiO_2 катализатори бе изследвана при деструкция на 4-хлорфенол и оксалова киселина при облъчване с видима – **тр. 32, 35** и ултравиолетова и комбинирана ултравиолетова-видима светлина – **тр. 35**. Фотокаталитичното окисление и на двата замърсителя протича пълно до тяхната минерализация – образуване на CO_2 , H_2O и HCl . Забранената зона на TiO_2 е ~ 3.2 eV поради което той се възбужда само при облъчване с ултравиолетова светлина, докато тази на WO_3 е ~ 2.8 eV и той се възбужда при облъчване с видима светлина или с такава с фотонна енергия $E_{\text{hv}} \geq$ на енергията на забранената зона на полупроводника.

Установено бе, че при облъчване с ултравиолетова светлина скоростните константи на деструкция на оксалова киселина са много по-високи от тези, регистрирани при облъчване с видимата светлина. При облъчване с видима светлина WO_3 и композита WO_3/TiO_2 не показват висока активност поради ниската специфична повърхност на WO_3 и малкото му количество (4% тегловни) – **тр. 35**.

При облъчване с ултравиолетова или видима светлина скоростните константи на деструкция на оксалова киселина или 4-хлорфенол фотокатализирани от WO_3/TiO_2 са по-високи от тези регистрирани за индивидуалните оксиди, което се отдава на по-ефективното разделяне на повърхностните заряди, респективно повишаване на квантовия добив на образуване на HO^\bullet радикали върху валентните зони на двата компонента в композитния фотокатализатор. Така при облъчване с УВ светлина скоростната константа на процеса на деструкция на оксалова киселина е ~ 1.5 пъти по-висока от тази на чист TiO_2 (**тр. 35**), а при фотоокисление на 4-хлорфенол при облъчване с видима светлина тя е 2.5 пъти по-висока от тази на чист WO_3 .

Повърхностното модифициране с Au наночастици на изследваните полупроводникови материали води до няколкократно нарастване на скоростните константи на деструкция на 4-хлорфенол или оксалова киселина както при облъчване с УВ така и с видима светлина. Увеличената фотокаталитична активност в случая се дължи на по-ефективното разделяне на

зарядите, генерирани при облъчване и увеличаване на квантовия добив на образуване на HO• радикали. Особено ефективно е разделянето на зарядите в случая на Au/WO₃/TiO₂ фотокатализатора при облъчване с UV или комбинира UV-видимата светлина, където скоростните константи на деструкция на оксалова киселина са приблизително 1.7 пъти по-високи от тази на процеса, катализиран от Au/TiO₂ и 3 пъти по-високи от тези, катализирани от чист TiO₂ (**тр. 35**). При фотокаталитична деструкция на 4-хлорфенол протичаща при облъчване с видима светлина скоростната константа на процеса катализиран от Au/WO₃/TiO₂ е 3 пъти по-висока от тази на процеса катализиран от WO₃ (**тр. 32**)

По описани в **тр. 33, 34** методи при използване на зол-гел технология е синтезиран азот дотиран TiO₂ (N-TiO₂). Като прекурсор за формирането на титан съдържащия ксерогел е използван – тетраетилортотитанат, а заместването на кислородни атоми с азотни в кристалната решетка на TiO₂ е извършвано при калциниране на ксерогела в присъствие на карбамид (при термично разпадане се отделя амоняк). Всички изследвани фотокатализатори, включително и N-TiO₂ допълнително са модифицирани повърхностно със златни наночастици (1% тегл.) по метода на закрепяне чрез фоторедукция.

Чрез изследвания с физични методи: ВЕТ, рентгенова дифракция (XRD), фотоелектронна спектроскопия (XPS), SEM, TEM и адсорбция на моделните замърсители на тъмно върху фотокатализаторите е установено следното. Изследванията чрез XRD на получените по зол-гел метода TiO₂ и N-TiO₂ показват формирането на кристална фаза от анатаз и в двата случая (калциниране при 420⁰ C). Регистрирането на XPS пикове за N 1s свидетелства за това, че кислородни атоми от кристална решетка на TiO₂ са заместени с азотни атоми. От относителните интензитети на XPS пиковете за N 1s и Ti 2p_{3/2} бе оценено, че атомната концентрация на азотните атоми в кристалната решетка на TiO₂ е ≈ 1.2%. От свързващите енергии за XPS пикове за Au (4f_{5/2}, 4f_{7/2}) се стига до заключение, че повърхностно закрепените златни наночастици са формирани от метални атоми (Au⁰). Чрез изследвания с трансмисионен електронен микроскоп (TEM) бе установено, че средният размер на наночастиците от TiO₂ е ~ 20 нм, на тези от N-TiO₂ - ~ 16 нм и на златните наночастици ~ 5 нм – **тр. 33, 34**. Поради високото количество на закрепено злато (1% тегл.) върху повърхността на катализаторите адсорбционния им капацитет се понижава почти двойно по отношение на окисляемите субстрати – 2-пропанол и оксалова киселина.

Фотокаталитичната деструкция на 2-пропанол и оксалова киселина в присъствие на TiO₂, N-TiO₂ и повърхностно модифицираните със Au наночастици фотокатализатори са изследвани при облъчване с UV, видима и комбинирана UV-видима светлина - **тр. 33, 34**. Установено бе, че в резултат на фотокаталитичните процеси настъпва пълно окисление (минерализация) на окисляемите субстрати, което се дължи преди всичко на образуващите се HO• радикали.

Способността на азот-дотирания TiO₂ да се възбужда едновременно при облъчване с UV и видима светлина се дължи на факта, че при заместване на кислородни атоми от кристалната решетка на TiO₂ с азотни се формират нови примесни нива разположени близко до валентната зона на титановия диоксид. С формирането на допълнителна забранена зона в N-TiO₂, с пониска енергия, се обяснява възможността за едновременното възбуждане на фотокатализаторите при облъчване с UV и видима светлина.

По отношение на фотокаталитичната активност на азот дотираните катализатори бе установено следното:

1. При облъчване с ултравиолетова светлина, фотонната ефективност на N-дотирания TiO₂ е много по-висока (на порядък) от тази регистрирана при облъчване с видима светлина - **тр. 33, 34**. Това се дължи на ниското съдържание на азотни атоми, включени в кристалната решетка на TiO₂ (≈ 1.2%) и на факта, че при провеждане на фотокаталитичните процеси на деструкция при облъчване с UV светлина могат да се реализират електронни преходи и във двете забранени зони в N-TiO₂.

2. Скоростните константи на деструкция на оксалова киселина регистрирани в присъствие на злато модифицирани N-TiO₂ фотокатализатори нарастват приблизително два пъти при облъчване с UV или видима светлина - **тр. 33, 34**. По-високата скорост на протичане на

фотокаталитичните процеси в този случай се дължи на по-ефективно разделяне на зарядите във фотовъзбудените катализатори.

3. При облъчване с комбинирана УВ-видима светлина скоростните константи на деструкция на оксалова киселина са приблизително равни с тези регистрирани при облъчване с ултравиолетова светлина. Това се отдава на факта, че още при възбуждане с УВ светлина настъпва фотовъзбуждане и на двете формиранни забранени зони в N-TiO₂.

III.4.3. Повишаване на ефективността на фотокаталитични процеси протичащи с участие на озон.

С цел повишаване ефективността на процесите на фотокаталитична деструкция на органични молекули (замърсители на води), катализирани от полупроводникови фотокатализатори са проведени изследвания протичащи в присъствие на смес O₂ – O₃ - **гр. 37, 38.**

По описани в раздел III.4.1 и III.4.2 методи са получени и охарактеризирани следните фотокатализатори с полупроводникови свойства: TiO₂, WO₃/TiO₂, Ag/TiO₂, Au/TiO₂ и Au/WO₃/TiO₂. Специално внимание бе отделено на адсорбционните свойства на WO₃/TiO₂ катализатора по отношение на 2, 4, 6 – тринитротолуол (TNT), където бе показано, че количеството на адсорбирания TNT (на тъмно) е с 13% по-високо от това върху чист TiO₂. Повисокият адсорбционен капацитет на WO₃/TiO₂ спрямо TNT се отдава на увеличаващите се Брьонстедови и Люисови киселинни центрове върху повърхността на WO₃/TiO₂ композитния материал. Адсорбцията на TNT и локалната му концентрация в близост до фотокатализатора са от съществено значение за ефективното протичане на фотокаталитичните процеси на деструкция, тъй като HO[•] радикала притежава кратко време на живот, т.е. ефективни взаимодействия с TNT протичат на повърхността или в най-близкото обкръжение на фотокатализатора.

Катализаторите са изследвани при фотокаталитична деструкция във водна среда на оксалова киселина (**гр. 37**) и 2, 4, 6 – тринитротолуол (**гр. 38**) при облъчване с УВ (UV-A или UV-C) и видима светлина в присъствие на O₂ или смес O₂ – O₃. В изследванията се прави паралел между ефективността на фотокаталитичните процеси протичащи в присъствие на O₂ с тези които се осъществяват с участие на озон. Фотокаталитичната деструкция на двата субстрата протича до пълно разрушаване на органичната им структура с образуване на CO₂, H₂O и NO³⁻.

Установено бе, че в отсъствие на осветяване озона не реагира директно с оксалова киселина, а в случая на TNT се регистрира деструкция с много ниска скоростна констата, дължаща се на образуването на HO[•] радикали, резултат от бавното разпадане на O₃ във водна среда при рН 7.

При облъчване с ултравиолетова или видима светлина в присъствие на O₃ скоростните константи на деструкция на окисляемите реагенти са много по-високи от тези, регистрирани в случай на процеса, провеждан в присъствие на O₂ и зависят от енергията на източника на УВ светлина. Това се дължи както на допълнителното генериране на HO[•] радикали от озона върху зоната на проводимост на TiO₂ така и на фотолизата на O₃ при облъчване с UV-C светлина (механизмите са описани в **гр. 37, 38**). Така например при облъчване с ултравиолетова светлина в присъствие на смес O₂ - O₃ скоростните константи на фотоокисление на TNT, катализирани от Au/WO₃/TiO₂ са 6 пъти по-високи, докато при облъчване с видима светлина, те са 11 пъти по-високи от тези за процесите, протичащи в присъствие само на кислород – **гр. 38**. Аналогична тенденция на увеличаване на скоростните константи (4 – 14 пъти по-високи) се наблюдава и при фотокаталитична деструкция на оксалова киселина – **гр. 37**. При облъчване с UV-A, UV-C или видима светлина бе установено допълнително нарастване на скоростните константи на деструкция на TNT в присъствие на O₃, дължащо се на проява на синергичен ефект, произходът на който е обяснен в **гр. 38**.

Ефективността на процесите на деструкция на TNT протичащи в присъствие на O₃, фотокатализирани от WO₃/TiO₂, Au/TiO₂, Ag/TiO₂ и Au/WO₃/TiO₂ е значително по-висока от тези, регистрирана в присъствие на чист TiO₂. Така при облъчване с UV-A, UV-C и видима светлина в присъствие на O₃ скоростните константи на фотоокисление на TNT, катализирани

от Au/WO₃/TiO₂ са съответно 2.1, 1.4 и 6.2 пъти по-високи от тези регистрирани с чист TiO₂ - **гр. 38**. Повишаването на активността се дължи на по-ефективното разделяне на зарядите във фотовъзбудените катализатори, а в случая на композитните WO₃/TiO₂ и Au/WO₃/TiO₂ и на допълнителната адсорбция както на окисляемия реагент така и на молекули или междинно образуващи се частици, O₂⁻, H₂O и HO[•] върху фотокатализаторите, поради увеличаването на Брьонстедовите и Люисови киселинни центрове върху повърхността им.

По-високите скоростни константи на деструкция на оксалова киселина или TNT в присъствие на повърхностно модифицираните с наночастици от благородни метали фотокатализатори се дължи на по-ефективното разделяне на зарядите във тях при фотовъзбуждане. При фотокаталитичните процеси протичащи с участие на озон с нарастване на времето на живот на фотовъзбудения електрон върху зоната на проводимост на катализатора, нараства вероятността за преноса му върху адсорбираната O₃ молекула, с което се увеличава квантовия добив на генериране на HO[•] радикали –**гр. 37, 38**. При облъчване с УВ или видима светлина ефективността на фотокаталитичните процеси в присъствие на модифицираните катализатори е 1.5 – 3 пъти по-висока от тази при немодифицираните катализатори.

Научно-приложни приноси и иновационна дейност

Във връзка с изпълнение на международни договори по програма „Наука за мир и сигурност” НАТО SfP – 977986, (2002 -2006) и НАТО SfP – 982835, (2007-2010) с участие на малки и средни предприятия от българска страна като крайни потребители бяха разработени и предложени за производство и внедряване на следните устройства и технологии:

1. Разработени са фотокаталитични модули и устройства за очистка на въздух в затворени помещения (SKR-01 и SKR-02) по ефективност превъзхождащи световно известните образци – краен потребител АтароКлима – Пловдив (**Приложение 6. 1 и 6. 2**).

2. Технология и прототип на инсталация за почистване на отпадни води от хранително-вкусовата промишленост - краен потребител “Преста Инжинеринг” – София (**Приложение 6. 3**)

Във връзка с изпълнение на Проект с Изпълнителна агенция за насърчаване на малките и средни предприятия, МИЕ, 2009-2011: „Озоногенериращи Системи” бе взето участие в:

1. Разработване на технология и устройства за разлагане на озон – краен потребител „ПЛАСТКОМ» ЕООД, Габрово (**Приложение 6. 4**).