

## АВТОРСКА СПРАВКА

за приносния характер на трудовете на доц. д-р Александър Елияс Елияс

представени за участие в конкурс за заемане на академична длъжност "професор"

по професионално направление 4.2. "Химически науки" и научна специалност "Химична кинетика и катализ" за нуждите на Лаборатория "Съвременни окислителни процеси" по тематично направление "Фотокаталитични процеси за опазване на околната среда", обявен в Държавен вестник брой 97 от 06.12.2016 г

### НАУЧНИ ПРИНОСИ

**I.** Изследвано е **окислението на мравчена киселина**  $\text{HCOOH}$  над два различни типа катализатори  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  Heraeus **в режим на осцилации (Tr1)**. Установено е при какви експериментални условия се появяват осцилации в реактор - проточен калориметър от типа на Крал чрез вариране на следните параметри на каталитичната реакция: тегло на катализаторния слой, едрина на катализаторните частици, вариране на времето на контакт по  $\text{HCOOH}$ , вариране на съотношението  $\text{O}_2 : \text{HCOOH}$  във входящата реакционна смес и температура на катализаторния слой. Определена е общата специфична повърхност по БЕТ метода ( $380 \text{ m}^2/\text{g}$  и  $272 \text{ m}^2/\text{g}$ ), както и повърхността на металните паладиеви частици ( $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$  и  $0.95 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Размерите на Pd частици в двата образца бяха пресметнати теоретично чрез апроксимиране към кубична форма с дължина на ръба - за първия образец  $42 \text{ \AA}$ , което по-късно бе потвърдено експериментално чрез рентгенова дифракция (под  $50 \text{ \AA}$ ) и трансмисионен електронен микроскоп  $12 - 50 \text{ \AA}$ . За втория образец бе получен теоретичен размер  $22 \text{ \AA}$  (XRD -  $28 \text{ \AA}$ , TEM  $8\text{-}35 \text{ \AA}$ ). Изчислена беше стойността на **Критерия на Weisz - Prater**  $C_{wp} = 1.9$ , която показва, че при нашите специфични експериментални условия скоростта на реакцията на повърхността е съизмерима със скоростта на вътрешна дифузия. Пресметнат бе и **Критерият на Mears**  $C_M = 3,5 \cdot 10^3$ , на базата на коефициента на масопренос (см/с), който показва, че забавящият ефект на външната дифузия е много силен. Предложена е хипотеза, която обяснява **честотния спектър** на осцилациите, който е интерпретиран в светлината на представите за бял шум, цветен шум и детерминистичен хаос (**Tr4**). Наблюдаваните **блокови осцилации** бяха обяснени с **дифузионно забавяне** на каталитичната реакция, изчерпване на реагентите в дълбочина на катализаторния слой и след ново насищане следва отново стартиране на каталитичната реакция (**Tr7**).

**II.** Изследвано бе окислението на **сулфиден йон  $\text{S}^{2-}$**  до елементна сяра във воден разтвор върху катализатор **кобалтов фталоцианин  $\text{CoPc}$** , нанесен върху активен въглен. Целта бе да се реши проблем при технологичния процес на бактериална очистка на отпадни води, съдържащи серни съединения - отравянето на бактериалния шам от токсичния ефект на  $\text{S}^{2-}$  йоните. Проблемът се решава успешно чрез въвеждането на предварителна каталитична очистка, предхождаща бактериалната очистка (**Tr2, Патент 60810 B1**).

**III.** Изследван е ефектът на нови типове носители на катализатори (влакнест тип), предназначени за **хидродесулфуриране на нефтени фракции** с оглед сравняване на измерените каталитична активност и селективност със съответните показатели на класическите кобалт-молибденови и никел-молибденови катализатори върху носител алуминиев оксид (**Tr3**). Изследвана е също така и тяхната устойчивост по отношение на деактивация на фона на най-новите достижения в световен мащаб в това направление (**Tr5**). Направено е и теоретично моделиране на обемите на нормални-парафинови молекули от хомоложния ред, предвид на това, че те се получават в технологичния процес на хидродесулфуриране на нефтени фракции и след това претърпяват хидроизомеризация и хидрокрекинг. Пресметнати са стойностите на **равновесните адсорбционно-десорбционни константи** като функция от молекулния обем в случая на зеолитни катализатори, използвани в промишлеността за тези процеси. Приложени са както полу-емпирични, така и *ab-initio* квантово-механични методи и е установено наличието на стерични ефекти (**Tr6**). Предложено е уравнение за температурната зависимост на адсорбционните равновесни константи на ароматни съединения (бензол, толуол, ксилол) върху NaY зеолити (**Tr12**).

**IV.** Новото тематично направление, започнало с получаването на финансиране по линия на Програмата "Наука за мир" на НАТО (**Договор NATO SfP 977986**) бе развивано в две насоки - **фотокаталитично почистване** на отпадни води и на замърсен въздух (**Tr8, Tr10**). Първоначално ударението бе поставяно върху  $\text{TiO}_2$  с различен фазов състав т.е. различно съотношение анатаз: рутил или чиста фаза, в сравнение с  $\text{TiO}_2$  модифициран с различни добавки. При почистването на води като моделен замърсител бе използвано или азобагрилото Кисело метало-комплексно хромено черно (**Acid Black 194**), което е особено устойчиво не само на видима, но и на УВ-светлина или безцветни органични замърсители като **4-хлорфенол** (**Tr9** не е включен за участие в конкурса). Предимството на използването на азобагрила за тестване на фотокаталитичната активност на различни образци е възможността за проследяване на хода на фотокаталитичната реакция спектрофотометрично по степента на обезцветяване на оцветения воден разтвор при определена дължина на вълната на максимално поглъщане ( $\text{AB 194 } \lambda_{\text{макс}} = 570 \text{ nm}$ ), определена предварително при заснемане на целия спектър. При тези измервания не се изразходва разтвора - той се връща след измерване на екстинкцията обратно във фотокаталитичния реактор и така експериментът протича при постоянен обем т.е. минимална експериментална грешка. Тук могат да се посочат два приноса - разработването на **полу-статичен фотореактор**. От една страна той е статичен, защото еднократно се зарежда определен обем от замърсената вода и количеството суспендиран наноразмерен фотокатализатор във водата е постоянно. От друга страна, обаче, реакторът е проточен, защото предвид на непрекъснатото подаване на поток от въздух с компресор. При това се постига насищане на водата с разтворен кислород, подаван през две фрити симетрично от двете страни на УВ-лампата за диспергиране на потока на малки мехурчета с по-голяма междуфазна повърхност вода-въздух. В този случай се опростява значително

**моделирането на кинетиката** на реакцията - именно в това се състои втория принос, тъй като бимолекулната реакция на окисление на багрило с кислород се разглежда като реакция, описвана от кинетично уравнение от псевдо-първи порядък. Следователно разглежда се само изразходването (разграждането) на багрилото и хода на реакцията се описва само по степента на обезцветяване. Приема се, че концентрацията на разтворения кислород е постоянна и тя е в голям стехиометричен излишък и нейната стойност влиза в стойността на т.нар. **ефективна скоростна константа  $k$** . Тя се определя по наклона на праволинейната графична зависимост в логаритмичен вид  $-\ln(C/C_0) = kt$ , където  $t$  е времеви интервал на осветяване на суспензията (**Тр13**). Суспензионният реактор е с висока ефективност като суспензията се поддържа чрез магнитното разбъркване и барботажа на въздушния поток. Друг принос е разработването на **методика за получаването на тънкослойни покрития от  $TiO_2$**  с използването на хроматографски плаки TLC Merck. Така получените покрития могат да се използват както във водния реактор за очистването на тънък слой от замърсена вода, така и за очистването на въздух от органични замърсители - първоначално етилен (индустриален замърсител на въздуха), а по-късно и от пари на толуол.

При очистването на води може да се посочи като принос провеждането на **комбиниран експеримент** - едновременното проследяване на хода на реакцията както спектрофотометрично (**CamSpec M501**), така и с използването на анализатор за общ органичен въглерод (**TOC Shimadzu VCSH**). При този подход се разкрива възможност да се разграничи степента на парциално окисление (степен на обезцветяване CamSpec M501) от степента на пълно окисление (TOC Shimadzu VCSH). Комбинираният експеримент показва, че разликата между тези две величини може да бъде много голяма - 90% степен на обезцветяване на азобагрилото Acid Black 194 отговаря на едва 10% степен на пълно окисление. Тази голяма разлика може да се обясни по следния начин - парциалното окисление (степен на обезцветяване) представлява загуба на един  **$\pi$ -електрон** от молекулата на багрилото (при поглъщане на фотон или отдаване на електрон на кислородната молекула). В този случай се прекъсва дългата верига от спрегнати прости C-C и двойни C=C връзки и диазо мостове между бензолните или нафталинови ядра, придаваща цвета на багрилото, дължащ се на делокализирането на  **$\pi$ -електрони** из целия въглероден скелет на молекулата. Отдаването на единичен електрон предизвиква загуба на цвета на багрилото, но въглеродния скелет остава практически непроменен и TOC анализаторът го детектира като органичен въглерод, следователно степента на пълно окисление е много по-ниска. Пълното окисление на органичната молекула до  $CO_2$  изисква по-дълго време на осветяване на вече обезцветения разтвор. Предвид на намаляването на обема на работния разтвор при използването на TOC анализатора, което внася грешка, би може да се работи и само спектрофотометрично като се заснема, обаче, целия УВ-видим спектър, а не само екстинкцията при  $\lambda_{max}$  - степента на разграждане на багрилото може да се проследи по намаляването на пиковете на диазо групата, а също и пиковете, характерни за заместителите в бензолно / нафталиново ядро и да се работи при постоянен обем.

V. При експериментите по фотокаталитично почистване на въздух бяха използвани две различни конфигурации на въздушния фотокаталитичен реактор - **проточна и проточно-циркуляционна конфигурация (Tr28)**. И в двата случая фотокаталитичният материал бе нанасян върху тънкослойни хроматографски плаки TLC Merck като покритие с различна дебелина. Установена бе **дифузионна област при работа с покрития с голяма дебелина** - оптималната дебелина бе установена при покритие  $1 \text{ mg TiO}_2/\text{cm}^2$ . Пресмятането на стойностите на **Критерия на Рейнолдс** показва ламинарен поток и реактор с идеално изместване (**Plug Flow Reactor PFG**) при проточната конфигурация. При включването на газова циркуляционна помпа в кръгъл контур с плоския плочест фотокаталитичен реактор се постига идеално смесване на компонентите на газовата реакционна смес (етилен, кислород, азот, водни пари) - **Ideal Mixing Reactor**. При оптималната дебелина на слоя  $1 \text{ mg TiO}_2/\text{cm}^2$  фотокаталитичната реакция на пълно окисление на етилен протича в **кинетичната област**, което бе доказано прилагайки **Критерия на Коригън** и в този режим се получава най-високата степен на пълно окисление на етилена и се измерва максималната работоспособност на фотокаталитичното покритие - главен принос от гледна точка на разработването на газофазни фотокаталитични реактори за почистване на въздух. По **метода на Валд-Волфовиц** бе установено, че времеви интервал за достигане на **стационарно състояние** е около 30 мин при постоянни дебити на реагентите. При промяна на дебитите преходния режим трае около 30 мин, след което се установява новото стационарно състояние. Чрез вариране на концентрацията на водните пари в газовата реакционна смес на вход във фотореактора бе установено, че **оптималната влажност**, нужна за фотогениране на хидроксилни радикали  $\text{HO}^\bullet$ , които са активните частици при индиректното окисление на молекулите на замърсителя на разстояние от повърхността на фотокаталитичното покритие, е около **30% относителна влажност**. Тази стойност е пресметната като съотношение на дебита на азот през конструирания барботажен воден сатуратор към сумарния дебит етилен +  $\text{O}_2$  + сух  $\text{N}_2$  + влажен  $\text{N}_2$ . По-високата влажност води до дезактивиране на фотокаталитичното покритие, а отсъствието на водни пари води до пълна липса на фотокаталитична активност поради липса на ф радикали. В последния случай, ако се използва като моделен замърсител трихлоретилен или тетрахлоретилен възниква опасност от фотогениране на карбонил хлорид  $\text{COCl}_2$  (бойно отровно вещество - фосген). Чрез вариране на разстоянието на осветяване от светлинния източник до повърхността на покритие бе установено, че максимална конверсия на етилен се постига при нулево разстояние, когато **интензитетът на осветяване е максимален  $0.14 \text{ mW}/\text{cm}^2$  УВ-С светлина** (две TUV лампи от по 4 вата) и отражател. В режим на високо натоварване на фотокаталитичния реактор при концентрация  $10\ 000 \text{ ppm C}_2\text{H}_4$  (превишаваща десетократно най-високата измерена концентрация на етилен във въздуха в района на НХК Бургас) бе постигната степен на превръщане на етилена 40% при максималното време на контакт на етилен 4 мин, оптимална влажност 30%, подаване на голям стехиометричен излишък кислород при нулево разстояние на осветяване и съответно максимален светлинен интензитет  $0.14 \text{ mW}/\text{cm}^2$  УВ-С светлина (двете TUV лампи от по 4 вата са положени върху кварцовия

прозорец на плочестия реактор) и в проточно-циркуляционен режим с дебелина на  $\text{TiO}_2$  покритието  $1\text{mg}/\text{cm}^2$ .

**VI.** Успоредно с работата по договора НАТО продължи и работата по теоретичното моделиране на влиянието на различни наноструктури и техния принос за формирането на активните центрове при нанасяне на активния компонент върху носител - сътрудничество между ИК-БАН и ИОХ-РАН "Н.Д. Зелинский"р Москва (**Тр20**). Установено бе влиянието на **степената на диспергиране** на активната фаза под формата на наноразмерни острови (кълъстери), както и ролята на координационното разнообразие при активните центрове, възникващо в резултат на тяхното различно местоположение - вътре в дадена фаза или на междуфазната граница. Това води до разлики в свободната енергия и в адсорбционния афинитет и съответно улесняване или затрудняване на различните **реакционни маршрути при бифункционални катализатори**. Разгледано е и влиянието на съпътстващото **коксообразуване** и отлагане върху активните центрове. Това повишава селективността спрямо реакциите, протичащи върху интерфейсни центрове. Показано е приложението на различни **критерии за оптимизиране** на условията на работа на фотокаталитични реактори при използването на наноразмерни оксидни полупроводникови частици (**Тр23**). Пресметнат бе квантовия добив (**фотонната ефективност**) въз основа на данните от радиометъра Cole Parmer не само за УВ, но и за видима светлина. Разработена бе **методика** за определяне на процента на повърхностно покритие на  $\text{SiO}_2$  плаката с  $\text{TiO}_2$  въз основа на отнемването на XPS сигнала на  $\text{O}1s$  с  $3.4\text{ eV}$  в зависимост от това дали идва от  $\text{SiO}_2$  ( $\text{BE}=533.1\text{ eV}$ ) или от  $\text{TiO}_2$  ( $\text{BE}=529.7\text{ eV}$ ), която подпомага получаването на по-равномерни покрития върху по-голяма площ. Проведено е сравнително изследване на два различни подхода към моделиране на кинетиката на промишлени процеси на хидроизомеризация и хидрокрекинг на нефтени фракции в сътрудничество с екипа от Университета на град Гент, Белгия - Лабораторията по нефтохимични технологии (**Тр14**). Единият подход кинетиката на групите (Lumped Kinetics), а другият е кинетиката на елементарните актове (Single Event Kinetics) върху бифункционални Pt-зеолитни катализатори, използвани в реактори с псевдокипящ слой (Fluid Bed Catalytic Cracking). Показано е предимство на втория подход, но и сложността на кинетичната схема при него. **Българският принос е детектирането на стерични ограничения при дифузията** на въглеродородни молекули с голям кинетичен диаметър, представляващи кондензирани ароматни ядра (пирен, бензпирен, хризен, коронен) в супер-клетките на US-Y ултрастабилни Y-зеолити - размера на отворието, през което молекулата прониква в суперклетката е  $7.4\text{ \AA}$ . Отпадането на тези молекули от кинетичната схема значително улеснява моделирането на кинетиката. В това тематично направление е работено също така и съвместно с руските учени (ИОХ-РАН Москва) за установяване на наноразмерни ефекти в кинетиката на реакции, протичащи върху зеолитни катализатори (**Тр15**), както и изследването на ефекти на дезактивация при мултифункционални катализатори (**Тр17**) при различни типове активни центрове с различна наноразмерна структура. Друг български

принос е моделирането на адсорбцията след дифузионно проникване в наноразмерни зеолитни канали, което представлява подобрене на досега прилагания подход (Тр16).

**VII.** Работата по втория договор NATO SfP 982835 по фотокаталитично почистване на вода и въздух продължи в насока **комбиниране на два полупроводникови метални оксида** в композитен материал. Предвид на широката забранена зона на анатаз  $\text{TiO}_2$  (3.2 eV отговарящо на  $\lambda_{\text{макс}} = 389$  nm) като втори полупроводников оксид бе използван  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (хематит) с по-тясна забранена зона (2.2 eV), който се активира не само от УВ-светлина (както в случая на анатаз), но и от видима светлина, която съставлява 50% от диапазона на слънчевата радиация, в сравнение с УВ-светлината, която възлиза само на 4%. Световните тенденции в разработването на композитни фотокаталитични материали са в тази посока. Новост при нашите изследвания с този композит бе въвеждането на **ултразвукова обработка** за диспергиране на агломератите при използването на суспензионен воден фотокаталитичен реактор, както и за получаване на по-равномерно покритие върху плаките за въздушния фотореактор (Тр22). Освен образеца  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  беше синтезиран и изследван образец  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ , предвид на по-тясната забранена зона на  $\text{WO}_3$  (2.8 eV), активиращ се и с видима светлина. Ефективността на тези два образеца бе подобрена значително чрез ултразвуковата обработка непосредствено преди тестването на тяхната фотокаталитична активност във водния суспензионен реактор (Тр26). Ултразвуковото диспергиране на агломератите увеличава свободната повърхност, налична за адсорбция на молекулите на моделните замърсители и намалява ефекта на вътрешно-дифузионно забавяне на скоростта на фотокаталитичната реакция на окисление за молекули с голям кинетичен диаметър и от друга страна, същевременно подобрява е степента на осветеност на общата външна повърхност.

**VIII.** В сътрудничество с екип от Пловдивски университет (ФНИ ВУХ 1105) беше изследвана фотокаталитичната активност на образци  $\text{Au/TiO}_2$ , синтезирани и тествани във фотокаталитични реакции на окисление на замърсители 4-хлорфенол (анализатор ТОС Shimadzu) и азобагрилото Acid Black 194 (спектрофотометрично) (Тр18, Тр19). Същите образци бяха тествани и за почистване на въздух от етилен в газофазния фотокаталитичен реактор (Тр90) в проточен и проточно-циркуляционен режим, съответно в дифузионната и кинетичната област. Най-висока фотокаталитична активност бе измерена с образеца **1.3% Au/TiO<sub>2</sub> MirKat 400** (EuroSupport), получен по метода отлагане-утаяване с урея (Пловдивски у-тет) в присъствие на магнезиев цитрат, накален при 300°C. Предложено е обяснение за тази най-висока активност, базиращо се на данните от физико-химичното охарактеризиране с рентгенофазен анализ и ЕСХА (ИК-БАН), отчитащо действието на няколко фактора едновременно, но преди всичко дължащо се на най-високата специфична повърхност по БЕТ на образците **TiO<sub>2</sub> MirKat 400** (хидротермален метод EuroSupport), които значително превъзхождат търговския фотокатализатор Дегуса Р25 (газофазна пламъкова синтеза) в това отношение.

**IX.** Изследвани са свойствата на многофункционален материал, дотиран с нанодисперсен  $\text{SiO}_2$  и текстил, предназначен за военна екипировка. Нанодисперсият  $\text{SiO}_2$  е получен по плазмохимичен метод на плазмена инсталация (**Tr24**) по Договорите Ф"НИ" ДО-02-199/2008 (2009-2011 г) и Ф"НИ" ДТК-02/66/2009 (2010-2013).

**X.** Получен бе композитен фотокаталитичен материал  $\text{V}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  с процентно съдържание на  $\text{V}_2\text{O}_3$  1% и 2% (**Tr29**) чрез импрегниране на  $\text{TiO}_2$  с воден разтвор на  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  и той бе охарактеризиран чрез SEM/EDS, TEM, XRD и BET метод. Използвани бяха **титанатни нано-тръбички**, които след накаляване дават наноразмерни  $\text{TiO}_2$  частици, които имат два пъти по-голяма площ на специфичната повърхност в сравнение с търговския  $\text{TiO}_2$  фотокаталитичен материал на фирмата Дегуса (Degussa  $\text{TiO}_2$  P25), използван за сравнение с нашите образци. Рентгенофазовият анализ установи наличие на **карелианит ( $\text{V}_2\text{O}_3$ )** и рутилова фаза на  $\text{TiO}_2$  – при накаляване 4 часа при  $450^\circ\text{C}$  анатазът е преминал изцяло в рутил – изследването бе проведено съвместно с **Института по Кристалография и Минералогия**. При тестването на фотокаталитичната активност при осветяването с УВ-светлина йоните  $\text{V}^{5+}$  са се редуцирали до  $\text{V}^{3+}$ . При осветяване с видима светлина  $\text{V}_2\text{O}_3$  фаза проявява фотокаталитична активност и по тази причина системата  $\text{V}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  е по-ефективна на видима светлина в сравнение с предишните изследвани системи  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  и чист  $\text{TiO}_2$  за почистване на въздух от етилен (1000 ppm), но за почистване на вода от азобагрила системата  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  е по-високо ефективна. При облъчване с УВ-светлина чистият  $\text{TiO}_2$  превъзхожда значително всички композитни образци.

**XI.** През 2011 г започна успешно сътрудничество с Института по Геотехника, Кошице (Словашка Академия на Науките) - (**Tr32, 33, 34,35,38,40,41,42,49,61,66,75,80,81,89,93**). Вниманието бе насочено към други класове полупроводникови съединения – сулфида, селениди, смесени оксиди и някои отпадъчни материали. Изследвана бе не само тяхната фотокаталитична активност, но също и тяхната адсорбционна активност, както и тяхната цитотоксичност с оглед тяхното приложение не само като фотокаталитичен материал, но и като противоракови следства и понижаване на тяхната токсичност чрез комбинирането им с други нетоксични съединения ( $\text{ZnS}$ ). Приложеният метод за синтез бе механохимичен – в лабораторна планетарна топкова мелница Pulverisette (Fritsch) във високоенергетичен режим, разработен от словашките партньори (ДНТС Словакия 01/3), базиращ се на доказаните предимства на твърдофазните реакции, протичащи при стайна температура в отсъствие на замърсяващи органични темплейти. Бяха изследвани следните съединения: **CdS, CdSe** (почистване на водни разтвори от азобагрила **Tr32**, почистване на въздух от етилен **Tr34**), смесен оксид  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  (или цинков ферит **Tr33, Tr35**), ганит  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  – както под формата на тънкослойни покрития в газофазния реактор, така и във водния суспензионен реактор. **CdSe** проявява значителна фотокаталитична активност при активиране с видима светлина (степен на превръщане на етилена 23%), докато  $\text{TiO}_2$  няма активност в тази област. Установено бе, че комбинацията от два сдвоени полупроводника  $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  се преобразува в цинков ферит  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  под действието на УВ-светлина и

след това бива сравняван с механичната смес  $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  при осветяване вече с видима светлина. Механохимично бе синтезиран ганит  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (Tr38) и бе установена корелация между неговите фотокаталитични свойства и размера на нанокристалните частици при очистване на води от Кисело металокомплексно хромено черно (AB 194). Ширината на забранената зона е 3.8 eV, отговаряща на 327 нм дължина на вълната (най-голямата дължина на вълната  $\lambda_{\text{max}}$  при която фотоните все още притежават достатъчна енергия за да избият електрон от валентната зона до зоната на проводимост т.е. така наречената „абсорбционна граница” absorption edge). При прилагане на едностадийния вариант на механохимичната синтеза  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  достига почти същата степен на превръщане като тази на стандартния реферативен фотокаталитичен материал  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 (3.2 eV, отговаря на  $\lambda_{\text{max}}=388$  нм) при облъчване с УВ-светлина. Тестването а фотокаталитичната активност на  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  в газофазния реактор (Tr40) показва, че той отстъпва на  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 по своята фотонна ефективност при облъчване с монохроматична UV-C светлина (254nm). Това вероятно се дължи на по-малката специфична площ на повърхността при  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (38 м<sup>2</sup>/г в сравнение с 50 м<sup>2</sup>/г при  $\text{TiO}_2$  Degussa P25).

Получени бяха смесени оксиди  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  чрез механохимична активация (Tr41) при използване на хематит и вюрцит като изходни материали и вариране на тяхното съотношение. Резултатите показаха, че както съотношението, така и размера на кристалитите влияят на оптичните свойства. Охарактеризирането бе осъществявано с помощта на рентгенова дифракция, БЕТ метод, ИЧ-спектроскопия и дифузно-отражателна спектроскопия. Нанокompatитните материали показаха наличие на две абсорбционни граници – както в ултравиолетовата, така и във видимата област. Добавянето на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  към  $\text{ZnO}$  полупроводник дава в резултат по-тясна забранена зона (band gap) с червено отместване при нанокompatита в сравнение с чистия  $\text{ZnO}$ .

Използуван бе илменит ( $\text{FeTiO}_3$  – руден концентрат), често прилаган като суровина за получаването на рутил  $\text{TiO}_2$ , по няколко различни метода. Механичната активация (високо-енергетично смилане в мелница) води до повишаване на химичната реактивоспособност на илменита (Tr42) и улеснява неговото разтваряне.  $\text{FeTiO}_3$  представлява антиферомагнитен полупроводник с по-тясна забранена зона (2.5 eV –  $\lambda_{\text{max}}=496$  nm) в сравнение с анатаз  $\text{TiO}_2$ , което го прави потенциално приложим като фотокатализатор за видима светлина. Кристалната структура на образците бе охарактеризирана с XRD, вибрационни спектри (Nicolet 6700 FTIR), измерване на специфичната повърхност (БЕТ). Тестването на фотокаталитичната активност на образците бе във суспензионен полустатичен воден реактор (AB 194 моделен замърсител). Получените резултати показаха, че с увеличението на времевия интервал на смилането намалява размера на кристалитите и постепенно характеристичната ИЧ ивица на илменита при 440 см<sup>-1</sup> намалява и изчезва, а тази при 525 см<sup>-1</sup> се отмества към 575 см<sup>-1</sup>. Ефектът от механичното активиране се заключава в енергизиране на полупроводниковите частици, което повишава тяхната реактивоспособност спрямо азобагрила като моделни замърсители



на води. Това се дължи на **увеличаване на броя на дефектите** (катионен безпорядък), които се явяват активни адсорбционни центрове. Ефектът се запазва с течение на времето при съхранение при стайна температура и тестване на активността (също при стайна температура) – този ефект е необратим и не се наблюдава релаксация.

Изследвани са и **текстурните свойства** на  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  (**Тр49**) както на изходните оксиди (хематит и рутил), така и на механохимично синтезираните смесени оксиди – специфичните повърхности са в интервала 3-6  $\text{m}^2/\text{g}$  и обемът на порите е 0.002 – 0.005 – тези показатели са твърде ниски предвид приложението на тези оксиди като фотокатализатори. **Дифузно-отражателните спектри** проявяват пик при 260 нм, отнесен към изолирани  $\text{Fe}^{3+}$  катиони, физически свързани към външната повърхност на  $\text{ZnO}$ . Втората ивица при 350 нм отговаря на малки олигонуклеарни  $(\text{FeO})_n$  частици. При по-високо съдържание на желязо се наблюдава още един пик при 520 нм, показващ присъствие на обемна фаза железен оксид.

Охарактеризирани са адсорбционните свойства на **отпадъчен биоматериал** от птицевъдството – смляни черупки от кокоши яйца (**Тр61**) в планетарна мелница при различни времеви интервали на смилане с цел получаването на нано-размерен адсорбент. Изследван е **адсорбционния капацитет** на материала спрямо моделния замърсител Acid Black 194 предвид на големия кинетичен диаметър на неговата молекула, съотнесен към размера на порите. Оказа се, че **порьозната структура**, както и **функционалните групи** на повърхността на материала, които са силно реактивоспособни, правят този материал подходящ адсорбент за очистване на разтвори на азобагрила. Инертната вътрешна мембрана на яйчната черупка проявява добри адсорбционни характеристики спрямо азобагрила, които имат нитро-групи и сулфо-групи като заместители в нафталиновите ядра (4 нафталинови ядра в Acid Black 194). Мембрана представлява омержена структура от полизахаридни влакна и колаген като протеинова съставка съдържаща хидроксилни групи, аминок- и амидо-групи, които встъпват във взаимодействие с азобагрилото. Най-висок адсорбционен капацитет бе проявен от мембраната, активирана в продължение на 5 мин.

Продължиха изследванията върху **механично активирания илменит** и получения от него  $\text{TiO}_2$  след обработка със сярна киселина в автоклав (т.нар. „избелване” т.е. **извличане на  $\text{FeO}$** ) – (**Тр66**). Този път фотокаталитичните свойства бяха изпитани с друго багрило – в окислителната реакция на фотообезцветяване на воден разтвор на **Метил Оранжев**. Механичното активиране ускорява разтварянето на  $\text{FeTiO}_3$  в сярната киселина поради намаления размер на кристалитите на илменита и разкриването на вътрешна повърхност, която става достъпна за контакт с молекулите на киселината. По този начин бе получена добре изкристализирала фаза от анатаз  $\text{TiO}_2$  с ниско съдържание на онечистващи примеси. Измерена бе специфичната площ на повърхността на този анатаз (28  $\text{m}^2/\text{g}$ ), която е по-ниска в сравнение с тази на реферативния търговски фотокатализатор  $\text{TiO}_2$  Дегуса P25 (50  $\text{m}^2/\text{g}$ ), който по тази причина има и малко по-висока фотокаталитична активност, а вероятно също така и поради съдържанието на рутил в  $\text{TiO}_2$  Дегуса P25 и

проявяването на синергетичен ефект при едновременното наличие на двете фази във фотокатализатора.

Получени бяха нано-композитни материали **CdS/ZnS (Tp75)** чрез **двустадийна твърдотелна механохимична синтеза**. CdS би приготвен от прекурсори кадмиев ацетат и натриев сулфид като първи стадий на синтезата. Полученият кубичен CdS (hawleyite) след това бе смесен, във втория стадий на синтезата, с кубичен ZnS (сфалерит), синтезиран механохимично от аналогични прекурсори (цинков ацетат и натриев сулфид). Размерът на кристалитите на така получения нано-композит, пресметнат на базата на XRD данните, бе 3-4 нм и за двете фази. Наночастиците бяха охарактеризирани с трансмисионен електронен микроскоп с висока разделителна способност (HRTEM) и микро-фотолуминесцентна спектроскопия ( $\mu$ PL). Емисионните  $\mu$ PL пикове се дължат на рекомбинация на носителите на заряди – положително заредените дупки (във валентната зона) и фотовъзбудените електрони (в зоната на проводимост). Този процес протича в дълбочина (в обема) на кристалитите и той е свързан с Cd, Zn ваканции и сяра в междувъзлиято. Фотокаталитичната активност бе изследвана с багрило Метил Оранж във воден разтвор чрез измерване на степента на обезцветяване при  $\lambda_{\text{max}} = 463$  нм. Фотоокислителната реакция протича по-бързо върху CdS/ZnS нанокомпозит в сравнение с чистия монофазен CdS, който има по-ниска фотокаталитична ефективност. Това корелира съответно с по-ниската цитотоксична активност на CdS/ZnS нанокомпозит, съпоставен с чистия монофазен CdS спрямо ракови клетки. В последния случай концентрацията на кадмиеви йони  $\text{Cd}^{2+}$  преминали поради разтваряне във физиологичния разтвор е 53 микрограма на милилитър, докато при CdS/ZnS нанокомпозит тази концентрация варира между 2.5 и 5.0  $\mu\text{g/mL}$  т.е. тя е много по-ниска и съответно цитотоксичността е много по-ниска (процента на оживелите клетки – физиологичният разтвор симулира естествената среда налична в човешкия организъм). Получените квантови точки (quantum dots) от CdS, нанесени върху ZnS биха могли да намерят приложение като съпътстващ медикамент в противоракови лекарства за в бъдеще – те имат потенциал за тераностично приложение.

Осъществен бе механохимичен синтез на **CdS/TiO<sub>2</sub>** композит за фотокаталитично очистване на отпадни води при облъчване с видима светлина (**Tp80**). Приложена бе едностадийната механохимична синтеза и охарактеризиране с XRD и DRS. Специфичната площ на повърхността на CdS/TiO<sub>2</sub> композит е с 50% по-висока от тази на TiO<sub>2</sub> Дегуса P25. DRS спектрите дават ясна индикация за синьо отместване на абсорбционната граница на CdS/TiO<sub>2</sub> в сравнение с TiO<sub>2</sub>. CdS има много по-тясна забранена зона отколкото TiO<sub>2</sub> (анатаз). Дори видима светлина може да генерира двойки дупка-електрон и да възбуди електрони от валентната зона (ВЗ) в зоната на проводимост (ЗП), тъй като ЗП на CdS е по-отрицателна (-0.2 В отрицателен потенциал). Фотогенерираните електрони преминават от ЗП на CdS към ЗП на TiO<sub>2</sub>, докато дупките остават в ВЗ на CdS. Това подобрява разделянето на носителите на заряди и удължава живота на окислителните центрове (дупките). ВЗ на CdS и ВЗ на TiO<sub>2</sub> са до голяма степен раздалечени, между тях няма

припокриване и затова миграцията на дупки е невъзможна. Термодинамично възможен е само прехода на електрони от ЗП на CdS към ЗП на TiO<sub>2</sub> и това обяснява наблюдаването на **синергизъм между двете фази**.

Същите образци **CdS/TiO<sub>2</sub>** са изследвани и от гледна точка на фотокаталитичната им активност за почистване на въздух, замърсен с етилен (**Tr81**). Направеният извод за наличие на синергизъм между двете фази CdS и TiO<sub>2</sub> се потвърждава и в този случай с едно допълнение: образеца CdS/TiO<sub>2</sub> съдържащ рутил има по-висока активност в сравнение с другия образец, съдържащ анатаз, при облъчване с видима светлина. Това се дължи на по-тясната забранена зона на рутила. Това се явява втори фактор, който също оказва влияние, освен наличието на синергизъм.

Изследвани са механохимично получени образци TiO<sub>2</sub> – активен въглен (**Tr89**). Активният въглен (10% спрямо TiO<sub>2</sub>) има много висока специфична площ на повърхността и предоставя наличие на голям брой адсорбционни центрове имащи сродна химична природа с тази на азобагрилата (в случая бе изследван Метил Оранж като моделен замърсител във вода) – наличие на бензолни и нафталинови ядра както във въглена, така и в азобагрилата. Адсорбционното взаимодействие се дължи на Ван дер Ваалсово привличане между плоските ароматни ядра. Изследван е също и композитен образец с дотиране на сребро Ag/TiO<sub>2</sub>-AC – идеята за синтезиране на такъв образец произтича от известния факт, че сребърните наночастици действуват като акцептори на фотовъзбудените електрони удължавайки живота на двойките електрон-дупка, при което се удължава живота на окислителните центрове (положително заредените дупки, оставащи след избиването на фотовъзбудения електрон). Този образец Ag/TiO<sub>2</sub>-AC има още по-висока активност в сравнение с бинерния TiO<sub>2</sub>-AC образец и чистия TiO<sub>2</sub> – той е подходящ за приложение както за почистване на отпадни води, така и за въздух в затворени помещения.

Чрез механохимичен синтез бяха получени и нанокристални прахове от ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и CdSe (Словакия) и те бяха нанесени като тънкослойни покрития върху търговски хроматографски плаки имащи покритие от силикагел SiO<sub>2</sub> по капилярния метод с насочваща въздушна струя, разработен в ИК-БАН специално за целите за тестване в газофазен реактор (**Tr93**). При тази серия от експерименти като моделен замърсител на въздух бе избран толуол – чрез специално конструирания за целта капилярен сатуратор се подават пари на толуол и кондензацията им се предотвратява чрез термостатиране на системата (циркуляционен термостат) и електро-нагревателни ленти. Разходът на толуола се следи по намалението на нивото на течния толуол в градуираната капиляра, а също и с газ-анализатор по концентрацията на общ въглеродород C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>. Установено бе, че цинковият алуминат има ниска фотокаталитична активност дори при осветяване с УВ-светлина, докато кадмиевия селенид има значителна активност дори и под облъчване с видима светлина. Наблюдаван бе ефект на деактивация с времето, дължащ се вероятно на кондензация на пари на толуол и блокиране на активни центрове. Като бъдеща задача се очертава изследване на кинетиката на деактивация и евентуалното установяване на коксообразуване.

**ХИ.** През 2012 г стартира успешно Договор BG051PO001-3.3.06-0050 „Създаване на висококвалифицирани специалисти по съвременни материали за опазване на околната среда: от дизайн до иновации” по Оперативна Програма „Развитие на човешките ресурси” (ОП”РЧР”) към Министерството на Образованието, Младежта и науката (МОМН) с финансиране от Европейския Социален Фонд (ЕСФ) в сътрудничество между Института по Обща и Неорганична Химия – БАН (бенефициент) и партньори Института по Катализ-БАН и Факултета по Химия и Фармация към СУ „Кл. Охридски” (2012 – 2015г). Неговото изпълнение създаде отлични възможност за младите учени, докторанти и пост-докторанти да придобият познания и повишат своята професионална квалификация чрез посещаване на няколко цикъла от лекции по различните модули и да придобият и развият презентационни умения на 3 международни конференции и симпозиуми през всяка от трите години ( 1 конференция в чужбина и 2 в страната). На основата на изнесените лекции бе оформен и учебник за докторанти и пост-докторанти, озаглавен „Експериментални методи в изследванията на материали с приложение за опазване на околната среда” – Авторски колектив с Ръководител Чл.-кор.дхн Константин Хаджииванов и Редактор доц.д-р Георги Кадинов ISBN 978-619-90429-1-5, Издателство “Наутилус Дизайн”, София 2015 г. Аз бях поканен да напиша една глава в учебника, обобщаваща цикъла от лекции, които изнесох пред участниците от целевата група (общо 38 души от ИОНХ-БАН, ИК-БАН и ФХФ-СУ): „Методи за изследване на активността на хетерогенни катализатори”- Глава 7, страници 145 – 176, доц. Александър Елияс, ИК-БАН (**Tr92**).

По време на изпълнение на този договор и в продължение на още една година след неговото приключване бяха публикувани много голям брой статии в съавторство между мен и участници от целевата група поради големия брой конференции, които те посетиха, а също и поради факта, че заплащането на таксите правоучастие на тези конференции със средства от този договор даваше право на младите учени, докторанти и пост-докторанти да публикуват статии в сборници с трудовете на конференциите или в списание, посочено от организаторите на тези конференции. Това са следните трудове, с които аз участвам в обявения конкурс за професор: Нина Кънева – докторант ФХФ-СУ – **Tr45, 51, 52, 98**; Владимир Георгиев – пост-докторант ИК-БАН – **Tr47, 59, 60, 94**; Геноева Атанасова – пост-докторант ИОНХ-БАН - **Tr94**; Йорданка Каракирова – пост-докторант ИК-БАН – **Tr47, 68, 70, 71**; Катерина Захаријева – пост-докторант ИК-БАН – **Tr24, 55, 58, 65, 70, 71, 76, 77, 79, 84, 85, 86, 97, 98**; Катя Миленова - пост-докторант ИК-БАН – **Tr43, 53, 55, 56, 57, 58, 65, 67, 68, 69, 70, 71, 73, 76, 77, 79, 82, 84, 85, 86, 87, 96, 97**; Николай Велинов – пост-докторант ИК-БАН – **Tr33, 35, 39, 42, 66**; Христо Колев - пост-докторант ИК-БАН – **Tr18, 19, 90**; Петя Петрова-Щерева - пост-докторант ИК-БАН – **Tr47, 72**; Тодор Батаклиев - пост-докторант ИК-БАН – **Tr47, 59, 60, 94**; Мая Шопска - пост-докторант ИК-БАН – **Tr33, 35, 41, 42, 61**; Мария Шипочка – млад учен ИОНХ-БАН – **Tr37, 43, 51, 59, 62, 64, 69, 82, 87, 91, 96**; Кремена Колева – докторант ИК-БАН – **Tr39**; Иван Богоев пост-докторант ИК-БАН – **Tr47** – общо 14 съавтори - участници в целевата група и общо 47 публикации.

Една част от приносите в тези съвместни публикации вече бе пояснена в предишните раздели - Принос VIII (**Tr18, 19, 90**) участието на Христо Колев като специалист по ЕСХА при анализа на образците от Пловдивски университет, а моето участие бе в изследването на фотокаталитичната активност за очистване на води и въздух. Принос IX представлява съвместен труд между мен и Катерина Захариева - изследване на плазмо-химично получени наноразмерни материали с военно приложение (**Tr24**). Принос XI обхваща съвместните трудове между мен и други участници в целевата група: Николай Велинов и Мая Шопска, с които съвместно изследвахме фотокаталитични образци, синтезирани в Словакия по механохимичния метод - (**Tr33, 35, 41, 42, 61, 66**).

Най-голямата част от останалите съвместни публикации между мен и участниците в целевата група бяха посветени на изследване на активността на фотокаталитични образци на базата на **цинков оксид** - чист или дотиран с промотиращи добавки, синтезирани по различни методи и приложени като суспензия или покрития, получени по различен начин. Според нашите експериментални данни цинковият оксид е не по-малко перспективен като фотокаталитичен материал в сравнение с титановия оксид. Тук също така трябва да посочим и другите предимства на тези две съединения - широкото им разпространение в природата, ниската им цена и тяхната безвредност. От друга страна, обаче, те страдат от общия недостатък - широката забранена зона на анатаза (3.2 eV) и на сфалерита (3.3 eV), активиращи се само с ултравиолетова светлина (само 4% от слънчевото лъчение). Това налага тяхното модифициране с различни добавки, които или създават електронни нива в забранената зона, или се получава композитен материал от два полупроводника - единият е с широка забранена зона, а другият с по-тясна забранена зона, който се активира и от видима светлина и по този начин се получава синергетичен ефект между двете фази и се разширява диапазона на поглъщане на светлинна енергия. В случая на титановия оксид освен анатаза има и втора фаза от  $TiO_2$  - рутил и при тези изследвания бе постигнат успех по линията на изследване на влиянието на различни изходни съединения - прекурсори на титановия оксид (титанов изотетрапропоксид и титанов тетрахлорид) за постигане на максимална фотонна ефективност и активиране с видима светлина - **Tr37**. Тънкослойни наноразмерни покрития от  $TiO_2$  върху алуминиево фолио, получени по метода на спрей-пиролизата, се оказаха аморфни и се наложи термично третиране при 400°C за получаването на кристална фаза (анатаз) - по-активни се оказаха слоевете, получени от прекурсор титанов тетрахлорид - фотокаталитично **очистване на вода**.

Интересни опитни резултати се получиха при изследване на фотокаталитичните свойства на наноразмерни цинк-никелови феритни частици  $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$  - **Tr39** - при фотокаталитичното **очистване на въздух**. Те бяха получени чрез съутаяване и последваща механохимична обработка - много сполучлива комбинация от два различни подхода. Оказа се, че чистият цинковият ферит превъзхожда цинк-никеловия ферит като фотокаталитичен материал и това се обяснява със затруднено мигриране на фотовъзбудените електрони в

зоната на проводимост, дължащо се на по-високата асиметрия в обкръжението на железните йони в случая цинк-никелов ферит.

Опитите да се промотира активността на ZnO фотокатализатор (45-49 нм размер на кристалитите) чрез дотиране на медна добавка (0.2 - 1%) по метода на утаяването не дадоха очаквания по литературни данни резултат. Оказа се, че медната добавка е под формата на изолирани  $\text{Cu}^{2+}$  йони (XPS) локализирани на повърхността на ZnO частици. Чистият ZnO показва най-висока фотокаталитична активност при облъчване с УВ светлина за почистване на воден разтвор на багрилото Reactive Black 5 1 в сравнение с мед-дотирани образци (**Тр 43**).

Изследвана бе активността на композитна система ZnO/TiO<sub>2</sub>, по зол-гел метода, под формата на двуслойно покритие върху стъклена подложка като долния подслой бе от TiO<sub>2</sub> (компактен или порьозен слой в зависимост от начина на сушене - микровълнов или конвенционален). Над него бе нанасян слой от ZnO (вюрцит според XRD) - **Тр45**. Микровълновото облъчване дава в резултат по-ниска степен на кристалност и по-малки кристалити формиращи грапава повърхност, водеща до по-висока фотокаталитична активност (обезцветяване на воден разтвор на Малахитово Зелено) в сравнение с конвенционалния метод на третиране. Постижението при това изследване бе установеното влияние на морфологията на долния слой от TiO<sub>2</sub> - по висока активност има компактният слой (получен чрез микровълново облъчване) в сравнение с порьозния слой и освен това този подход е и енерго-спестяващ в сравнение с налягането, прилагано за получаване на по-висока степен на кристалност, но даващ в резултат по-едри кристалити и по-ниска активност. Методът е особено подходящ за приложение в случаите, когато е налице по-ниска термична стабилност на долния подслой. Изследвано бе и влиянието на полимерна модифицираща добавка (**Тр51**) при прилагане на метода спрей-пиролиза. Съдържанието на TiO<sub>2</sub> в разтвора за напръскване на подложката влияе върху степента на кристализация и размера на получените кристалити - новост тук бе наблюдаваното образуване на хексагонални нанопръчици върху повърхността на ZnO. Количеството на повърхностните хидроксилни групи нараства, а с това нараства и фотокаталитичната активност. В сравнение недотирания слой от ZnO има твърде ниска порьозност и по-малко ОН групи. При 50% съдържание на TiO<sub>2</sub> се постига най-висока активност за разграждане на багрилото Малахитово Зелено.

Наред с фотокаталитичната активност с петима от участниците от целевата група (Иван Богоев, Петя Петрова, Владимир Георгиев, Тодор Батаклиев и Йорданка Каракирова) бе осъществено изследване и на класически термо-каталитичен процес - конверсия на въглероден оксид с водна пара (КВОВП) - **Тр47**. Целта на процеса е каталитичното получаване на водород - тази тема придобива особена актуалност предвид на бъдещото изграждане на центрове за върхови постижения и по конкретно "Центъра по Мехатроника и Чисти Технологии". Водородът ще бъде използван като екологично чисто гориво за зареждане в движение на акумулаторите на електромобили чрез горивни клетки. За целта бе синтезиран от участниците в целевата група Pt/CeO<sub>2</sub> катализатор по нов начин: екстракция и пиролиз. Чрез температурно-програмирана редукция бе показано, че присъствието на платинови частици повишава степента на редукция на цериевия оксид. Чрез ЕПР изследване бе показано, че взаимодействието метал-носител повишава мобилността на кислородните аниони в кристалната решетка. При вариране на съдържанието на платината бе установено, че максималната каталитична активност се постига при нанасяне на 1.2т.% Pt - достигната бе 98% степен на превръщане на CO.

Продължи изследователската работа с Катя Миленова и Катерина Захаријева от целевата група по фотокаталитичната активност на ферити - изследвани бяха прахообразни образци от кобалтови ферити във фотоокислителното разграждане на Реактивно Черно 5 като моделен замърсител във воден разтвор - **Тр58**. Образците са получени чрез съутаяване или комбиниране на съутаяване и механохимична обработка. Механохимично активирания кобалтов ферит има по-висока активност поради по-малкия размер на наночастиците и по-голямата специфична повърхност.

Съвместно с Кънева, Шипочка, Миленова и Захаријева бе осъществена серия от 8 изследвания, в които обект бе отново ZnO полупроводникови материали, модифицирани с по различен начин с различни добавки - **Тр51, Тр52, Тр53, Тр55, Тр56, Тр57, Тр65, Тр71**. Модифициращите добавки бяха метални йони или кълстери - Mn, Co, Ni, Cu, Ag, La (чрез импрегниране), а също така и полимерни добавки и комплексообразователи, както и втори полупроводников оксид - цериев оксид и отново титанов оксид - **Тр74**. Най-доброто постижение от тази серия изследвания бе докладвано от Катя Миленова в Испания (Алмериа) на Третата Европейска Конференция по Приложение на Окислителни Процеси за Опазване на Околната Среда и бе публикувано в престижното международно списание с висок импакт фактор Environmental Science and Pollution Research (Springer) - **Тр53**. Изненадващ момент в това изследване бе, че най-добрият образец бе не този дотиран със сребро (според предварителни очаквания с оглед на литературните данни), а образца дотиран с мед. В този случай беше наблюдавано образуването на твърд разтвор - указание за това бе установеното наличие на дефекти и нестехиометричността (данните от XRD и XPS). Cu<sup>2+</sup> йоните заместват Zn<sup>2+</sup> йоните в кристалната решетка на ZnO - тук роля играе валентното състояние и йонния радиус. По тези причини сребърните йони не образуват такъв твърд разтвор. Данните с композитния материал от два полупроводниковия оксида TiO<sub>2</sub>-ZnO също бяха публикувани в престижно списание с импакт фактор - Materials Science in Semiconductor Processing - **Тр51**.

Съвместно с други двама участници от целевата група - Батаклиев и Георгиев бяха проведени две изследвания на каталитично разлагане на озон над сребърни катализатори нанесени над различни носители - перлит и  $\alpha$ -алуминиева оксид - **Тр59, Тр60**. Вторият тип катализатори се прилагат в промишлеността за селективно окисление на етилен до етиленов окис - постижението на това изследване е показването на възможността предлаганите търговски марки сребърни катализатори за етиленов окис да намерят второ и не по-малко ценно приложение - разлагане на токсичния озон на изход от реакторите за озониране т.е. неговото обезвреждане.

Бяха осъществени две съвместни изследвания с Мария Шипочка - участничка в целевата група - **Тр62, Тр64** - ефектът от модифицирането с цериеви и хромни добавки върху трибологичните свойства на покрития от наноразмерни TiO<sub>2</sub> частици. Това изследване има потенциална значимост при фотокаталитичните реактори за почистването на въздух, в които фотокаталитичния материал - покрития от TiO<sub>2</sub> - трябва да бъде устойчив при пропускането на струя въздух над неговата повърхност т.е. да не се отнасят малки наноразмерни частици от въздушната струя, които биха могли да повредят сензорите на използвания газ-анализатор. Показано бе също така, че от друга страна фотокаталитичната ефективност на такива покрития - слоеве от TiO<sub>2</sub> може да бъде повишена чрез киселинно активиране (**Тр73**), провеждано след синтезата, водещо до функционализиране на повърхността.

Серията от съвместни изследвания с Миленова и Захаријева на различни фотокатализаторни образци на основата на цинков оксид бе успешно представена на 5-ти Национален Кристалографски Симпозиум в 2014 г и в последствие публикувани в Bulgarian Chemical Communications (IF 0.329) - **Тр67, Тр68** - а също и в Доклади на БАН (Comptes rendus de l'Academie bulgare des Sciences - **Тр69**, както и на 3-та Конференция на Научно-техническите Съюзи, публикувани в издаваното от тях списание **Тр70, Тр71**. Съвместно с Петя Петрова - участничка в целевата група и гостуващ докторант от Испания Франсиско Тенладо бе публикувано изследване фотокаталитичните свойства на образци от фотокатализатори Au/TiO<sub>2</sub>, предоставени от Испания, за очистване както на води, така и на въздух - **Тр72** - Bulgarian Chemical Communications (IF 0.329).

Не на последно място са съвместните фотокаталитични изследвания с Миленова, Захаријева и Шипочка на образците синтезирани в Института по Обща и Неорганична Химия (ИОНХ-БАН) като партньор в Оперативната Програма "Развитие на Човешките Ресурси" или предоставени от Института по Геотехника на Словашката Академия на Науките (САС), които бяха представени на Конференцията на Българското Трибологично Дружество в Созопол, 2015 г (BULTRIB'2015) - **Тр76, Тр77, Тр78, Тр79, Тр80** - публикувани в списанието на това дружество Tribological Journal BULTRIB Vol.5, No.5, 2015. Не бива да пропуснем и публикацията - **Тр91**- Journal of the Balkan Tribological Association, представена преди това на Балканската Трибологична Конференция в Синая, Румъния. Голям брой презентации бяха представени на XI Международен Симпозиум по хетерогенен катализ, Варна, 2015 г - **Тр81, Тр82, Тр83, Тр84, Тр85, Тр86** - Bulgarian Chemical Communications Vol.47, Special Issue C (2015).

Важен аспект е и подкрепата за българското научно списание по модерната тематика на нанотехнологиите: Nanoscience and Nanotechnology, издавано от Националния Координационен Съвет по Нанотехнологии (НКСНТ) - БАН. Списанието излизаше първоначално като конферентна серия веднъж годишно и по тази причина не получаваше импакт фактор. С усилията на НКСНТ, в който и аз членувам, както и на Редакцията Колегия на списанието, на която също съм член, бе постигнато издигане на конферентната серия в ранг на международно научно списание, което излиза вече 2 години - 2015 и 2016г двукратно през годината в две книжки през юни и декември - постигната бе международна регистрация ISSN 1313-8995 и бе създаден Интернет уеб-сайт на списанието, който приема ръкописи целогодишно, а не само трудовете представени на НАНО конференциите. В това отношение отново трябва да се изтъкне приноса на младите учени, докторанти и пост-докторанти от целевата група, с които аз публикувах съвместно в Nanoscience and Nanotechnology целейки укрепването на статута и реномето на списанието - **Тр87, Тр88, Тр89, Тр90**. Като научен принос тук може да се посочи разработения подход на хидротермално третиране и полимерно-промотирано утаяване на оксидни полупроводникови прахове (**Тр87**), оптимизирането и стандартизирането на оперативните условия на тестване на фотокаталитична активност в газофазния реактор за очистването на въздух (**Тр88**), съвместния принос със словашките партньори за комбиниране на ефектите на титановия диоксид и на активния въглен имащ голяма адсорбционна повърхност (**Тр89**) и вече установения във водна фаза синергичен ефект на златни кълстери върху TiO<sub>2</sub> повърхност, който бе потвърден също и в газова фаза за очистване на въздух (партньорство с Пловдивския университет) (**Тр90**). Изследването на системата Au/TiO<sub>2</sub> бе разширено с участието на Софийски университет и на ИОНХ - БАН (**Тр95**) със сполучливото и информативно включване на трансмисионен електронен микроскоп. Съществен принос на партниращия екип от СУ бе и изследването на фотокаталитичната



ефективност на цинков оксид, активиран термично или механохимично, в разграждането на лекарствени субстанции в отпадни води с решаващия принос на Нина Кънева и Катерина Захариева от целевата група на ОП"РЧР" - **Тр98**.

Както вече бе казано по-горе като мой личен принос в обучението на млади учени, докторанти и пост-докторанти от целевата група на ОП"РЧР" може да се изтъкне и написването на глава от учебника за докторанти и пост-докторанти (**Тр92**).

Продължи и съвместното изследване с другите двама участници от целевата група - Батаклиев и Георгиев - каталитично разлагане на озон над никелови и сребърни катализатори нанесени на активен въглен - **Тр94**.

Съвместен труд със словашките партньори бе представен на конференция в Краков, Полша (INCOME-2014 8th International Conference on Mechanochemistry & Mechanical Alloying) - механохимично синтезирани наноразмерни кристали  $ZnAl_2O_4$  и CdSe като фотокаталитични материали. Кадмиевият селенид има по-тясна забранена зона и се активира и с видима светлина и следователно представлява по-подходящ фотокатализатор в сравнение с цинковия алуминат с широка забранена зона, активиращ се само с ултравиолетова светлина - **Тр93** - организаторите на конференцията публикуваха трудовете в Acta Physica Polonica.

С голямо закъснение излезе от печат съвместния труд по хидротермално активиране на цинков оксид с Миленова и Шипочка в Научните трудове на Пловдивски университет - **Тр96** - очистване на води замърсени с текстилни багрила.

В заключение бих искал да изтъкна и приетата в последния момент за публикуване през 2017г наша съвместна статия (Миленова, Захариева, Елияс) в списанието на ХТМУ - Journal of Chemical Technology and Metallurgy Vol.52, issue 1, **Тр97**, което има SJR (Science Journal Ranking). Изследвани бяха три индивидуални полупроводникови оксида и тяхната тройна комбинация с изключително висока фотокаталитична активност  $TiO_2-CeO_2-ZnO$  в окислителната реакция на фотокаталитично разграждане (обезцветяване) на багрилото Метил Оранж във воден разтвор.