

## АВТОРСКА СПРАВКА

ЗА ПРИНОСНИЯ ХАРАКТЕР НА ТРУДОВЕТЕ НА ХИМ. Д-Р ДИМИТЪР АЛЕКСАНДРОВ ПАНАЙОТОВ  
ПРЕДСТАВЕНИ ЗА УЧАСТИЕ В КОНКУРС ЗА ЗАЕМАНЕ НА АКАДЕМИЧНАТА ДЛЪЖНОСТ „ДОЦЕНТ”,  
ПО ПРОФЕСИОНАЛНО НАПРАВЛЕНИЕ 4.2 „ХИМИЧЕСКИ НАУКИ“ И НАУЧНА СПЕЦИАЛНОСТ  
„ХИМИЧНА КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ”, ОБЯВЕН В ДВ БР. 42 ОТ 10.05.2013

Общият брой публикации на кандидата е 51, от които 39 са публикувани в списания, включени в базата данни на ISI. Общият брой на забелязаните цитати (без автоцитати на всички автори) е 1044. Кандидатът участва в конкурса с 26 публикации, като всички 26 са публикувани в списания, включени в базата данни на ISI. Броят на забелязаните цитати, върху публикациите включени в конкурса, е 838. Н-индексът на кандидата е 16, въз основа на всички публикации, а при отчитане само на работите, с които кандидатът участва в конкурса, 13.

Трудовете, представени от кандидата за участие в конкурса, са посветени на изследвания чиито приноси в по-голямата си част имат **фундаментален характер**, т.е. придобитите знания допринасят за изясняване природата на различни материали и на процесите в които те проявяват ефективно каталитично или фотокаталитично действие. **Приложният характер** на приносите се определя от значимостта на придобитите знания за каталитичното или фотокаталитично поведение на материали в процеси за почистване на отпадни газове от бита и индустрията, отработени газове от двигатели с вътрешно горене, и, силно токсични пари на бойни отровни вещества.

Публикациите са представени чрез номерата им в списъка на публикациите, с които кандидатът участва в този конкурс и са групирани тематично в следните раздели:

1. Оксиди на преходни метали, самостоятелни и нанесени върху високо-дисперсни носители. Окислително-редукционни реакции с молекули NO, CO и O<sub>2</sub>;
2. Наночастици на родий нанесени върху високо-дисперсни носители, процеси при взаимодействието им с въглероден оксид и водород;
3. Наночастици на полупроводников титанов диоксид, TiO<sub>2</sub>. Окислително разграждане на симулант на бойни отровни вещества:
  - 3.1. Термично активирани процеси;
  - 3.2. Фотолично активирани процеси.

**1. Оксиди на преходни метали, самостоятелни и нанесени върху високо-дисперсни носители. Окислително-редукционни реакции с молекули NO, CO и O<sub>2</sub>; (публикации 1-2, 6 -11)**

Изследванията в публикациите представени в този раздел са фокусирани върху изучаване каталитичните свойства на оксидни системи в процеси на очистване на вредни отпадни и отработени газове.

**1.1. Роля на модифициращото въздействие на реакционните газове**

Обект на изследванията в публикации 1 и 2 е смесен оксид на медта и кобалта, CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, който има шпинелна структура и проявява каталитична активност за редукция на азотни оксиди с въглероден оксид още при ниски температури, ~ 373 К. В публикация 1 чрез комбиниране на *in situ* трансмисионна ИЧ спектроскопия в газов поток, термо-програмирана десорбция (ТПД) и термо-програмирани реакции (ТПР) с масспектрометричен анализ в условия на висок вакуум, бе изследвано взаимодействието на NO, CO и смес NO + CO върху масивен CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и такъв нанесен на носител □-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Беше установено, че при температури близки до стайната NO и CO взаимодействат с повърхностния кислород на CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, при което се образуват следи от нитро-нитрито и карбонато подобни структури, съответно. Образоването на повърхностни структури от нитро-нитрито и карбонатен тип драматично нарастна, когато двата газа присъстват едновременно в газовата смес, т.е. NO + CO. Очевидно, адсорбцията на двата газа е взаимно промотирана и най-вероятно води до образуване на комплекс (NO<sub>a</sub>.CO<sub>a</sub>)\*. Този комплекс се явява междинно съединение за образуване на регистрираните продукти, N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>, десорбцията на които не е скорост-лимитираща. При повишаване температурата над 450 К, екстракцията на повърхностен кислород от оксида се активира и взаимодействието на NO с CO протича чрез последователни стадии на редукция и окисление.

Тези резултати инициираха изследванията в публикация 2. Фокус на тези изследвания бе ролята на повърхностната редукцията на CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> за: (1) селективността на непълната (до N<sub>2</sub>O) и пълна (до N<sub>2</sub>) редукция на NO; (2) активността в присъствие на O<sub>2</sub>. Присъствието на O<sub>2</sub> в реалните условия на очистване на газове е едно от най-големите предизвикателства за очистването на NO<sub>x</sub>. В тези и редица други изследвания (включени в

общия списък на публикациите) беше приложен Методът на преходния отклик (оригинално приложен от М. Кобаяши), който бе въведен от кандидата в експерименталните каталитични изследвания на Лаборатория Химични проблеми за опазване на околната среда (ХПОС). Чрез използване на компютъризиран, непрекъснат анализ на газовия поток и контролирана смяна на газови потоци с различен състав, се получава ценна количествена информация за адсорбцията и десорбцията на реагентите и продуктите от реакцията, за динамиката на взаимодействие с кислород от повърхността на оксида, за скорост-лимитиращият етап, и от там, за механизма на каталитичния процес. Беше установено, че при температури над 340 К протича вторичен процес на редукция на повърхността на оксида в поток на стехиометрична смес NO+CO. Оценката за ефективната степен на редукция на оксида показва, че тя достига еквивалента на 5 монослоя екстрахиран решетъчен кислород при 510 К. Редуцираният повърхностен слой служи като резервоар на центрове за по висока степен на каталитична редукция на NO до N<sub>2</sub>O и N<sub>2</sub> и предотвратяване загубата на активност при окислителни условия.

В **публикация 6** бе проверена хипотезата от статия **1**, че главно медните йони участват в реакционната верига на CO. Бе изследван масивен CuO с метода на преходния отклик. Действително, беше установено че при температури над 400 К, взаимодействието на CO с решетъчен кислород от CuO е скорост-лимитиращ етап за редукцията на NO. В присъствие на O<sub>2</sub>, NO се конкурира с O<sub>2</sub> за адсорбция върху редуцирани центрове Cu<sup>0</sup> и Cu<sup>1+</sup>. Следователно, за ефективна редукция на NO върху оксиден катализатор е необходим втори активен компонент, например кобалт или манган, който да осигури реакционната верига на NO. Беше установено в други публикации (статии 13 и 18 от общия списък на публикациите), че най-висока активност по отношение на NO + CO реакцията притежава смесеният Cu-Co оксид, Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>, в който съдържанието на Cu и Co е близко до стехиометричното в шпинела CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

### ***1.2. Ролята на състава на активната фаза***

В **публикация 8**, валидността на тази зависимост на каталитичната активност от състава на смесени оксиди с шпинелна структура бе проверена за шпинелната система, Cu<sub>x</sub>Mn<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>/□-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Действително, най-висока активност за редукция на NO до N<sub>2</sub> (в смеси NO+CO) беше измерена за шпинел със състав Cu<sub>1.01</sub>Mn<sub>1.99</sub>O<sub>4</sub>, в който съдържанието

на металните йони е близко до стехиометричното. Беше установено че формирането на повърхностен редуциран слой, и по-специално върху стехиометричния шпинел, води до запазване на каталитичната активност за редукция на NO до N<sub>2</sub> в присъствие на кислород.

### **1.3. Ролята на носителя**

Практическото приложение на каталитични системи с носител  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показва, че с времето на експлоатация те се деактивират, главно поради взаимодействие на Cu компонент с носителя при екстремални термични режими. В **публикация 9** бе изследван алумо-силикатен носител, (90 wt% бьомит (псевдо-бьомит) + 10 wt% активиран бентонит), който е устойчив при температури до 1500 K. Най-висока специфична активност (отнесена за грам активна фаза) за редукция на NO с CO бе измерена за Cu-Co шпинел нанесен върху алумо-силикатен носител накален при 1420 K. Тези резултати бяха патентовани съвместно с колеги от ХТМУ, патент **3** от общия списък на публикациите.

В **публикация 11** беше изследвана нова система носител, тънки филми от La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> нанесени електрохимично върху неръждаема стомана. Беше патентован методът (**патент 4**) за получаване на тази сложна каталитична система CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> съвместно с колеги от Института по физикохимия на БАН. Тази система притежава висока каталитична активност за редукцията на NO<sub>x</sub> с CO и за окисление на CO с O<sub>2</sub>.

Системата Co/ZrO<sub>2</sub> е подходяща за селективна каталитична редукция (SCR) на азотни оксиди с въглеводороди тъй като Co има склонност да образува редица повърхностни съединения с азотни оксиди. В **публикация 10**, бе определена дисперсността на Co нанесен върху ZrO<sub>2</sub> носител с помоща на XPS и AAS, ИЧ-спектроскопия и ТПД (ТПР). Беше определена също и термичната стабилност на различните комплекси на NO образувани върху повърхността на Co/ZrO<sub>2</sub>.

Методът на преходния отклик и ТПД (ТПР) изследвания бяха приложени в **публикация 7** за изследване на една необичайна за катализа система: аморфен прах от Fe-Co-B. Чрез използване на Мьосбауерова и XPS спектроскопия беше установено че образуването на В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и/или В(ОН)<sub>3</sub> върху повърхността на частиците Fe-Co-B съпътства адсорбцията на азотен оксид (кислород) и неговата активация за редукция с CO.

## 2. Наночастици на родий нанесени върху високо-дисперсни носители, процеси при взаимодействието им с въглероден оксид и водород; (публикации 3 – 5)

Системата родий нанесен на високодисперсен носител привлича вниманието на изследователите в продължение на десетки години, дори и в наши дни, отчасти поради факта че както и останалите благородни метали, родият участва като активен каталитичен компонент на каталитични системи за широк спектър от приложения: редукция на азотни оксиди в автомобилни газове, хидрогениране на CO, хидроформиране на олефини и др. Фокус на представените тук изследвания е фундаменталният въпрос: *каква е природата на процесите водещи до разграждане на родиеви наночастици нанесени върху носител до изолирани родиеви йони при адсорбция на въглероден оксид?* Изолираните родиеви частици адсорбират две молекули CO с образуване на повърхностен дикарбонил комплекс,  $Rh^I(CO)_2(a)$ . Двадесет години след описанието на този експериментален факт от Yang и Garland през 1957 г., учените все още не знаеха природата на това окислително разграждане на Rh частици при адсорбция на CO. Макар някои колективи да бяха много близо до разкриване същността на това явление, откритието бе направено в лабораторията на проф. John Yates от Университета на Питсбърг, САЩ. Кандидатът за този конкурс имаше привилегията да бъде част от колектива направил това откритие, на което са посветени публикации 3 и 4. В **публикация 3** чрез приложение на ИЧ-спектроскопия бе установено, че специфични (OH)<sub>a</sub> групи от повърхността на носителя (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или SiO<sub>2</sub>) се консумират при адсорбция на CO върху Rh частици, при която се образуват  $Rh^I(CO)_2(a)$ . Така процесът на разграждане на Rh частици при адсорбция на CO бе дефиниран като окислителен процес с участие на изолирани, несвързани с водородна връзка, хидроксилни групи от повърхността на носителя. Така беше потвърден установения (почти по същото време) от лабораторията на проф. Solymosi факт, че дехидроксилирането на носителя силно намалява възможността за образуване на дикарбонил комплекс. Сравнително кинетично изследване с (OH)<sub>a</sub> и (OD)<sub>a</sub>, показва че скорост-лимитиращият етап за образуването на  $Rh^I(CO)_2(a)$  комплекси не проявява измерим кинетичен изотопен ефект. В **публикация 4** в повече детайли бе изследван обратния процес на реагрегиране на изолираните Rh йони с Rh наночастици. Този процес се извършва под въздействието на водород в газовата фаза (в отсъствие на CO) и е директно свързан с възстановяването на повърхностните

хидроксилни групи. Превръщането на  $\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})_2(\text{a})$  комплексите в  $\text{Rh}^0_{\text{x}}$  частици е активиран и се извършва при температури по-високи от 200 К.

В **публикация 5** беше изследван друг фундаментален аспект на системата  $\text{CO} + \text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , а именно **дали адсорбцията на CO върху Rh частици е дисоциативна и дали повърхностните комплекси на CO(a) могат да участват в изотопен обмен с газовата фаза**. Този аспект е от съществено значение за каталитичните приложения на Rh катализатори. С използване на изотопна газова смес  $^{12}\text{C}^{18}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  и маспектрометричен анализ, бе установено че CO не диспропорционира и не се дисоциира върху Rh частици на  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Когато Rh частици представляват съществена част от нанесения Rh (за образец с 2.2 тегл.% Rh), изотопният обмен протича с ниска енергия на активация, 10.8 ккал/мол. Върху  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  с ниско съдържание на Rh (0.2 тегл.%), където Rh е преобладаващо във вид като изолирани йони, изотопният обмен е силно инхибиран.

### **3. Наночастици на полупроводников титанов диоксид, $\text{TiO}_2$ . Окислително разграждане на симуланти на бойни отровни вещества; (публикации 12 – 26)**

Титановият диоксид, в двете си полиморфни форми анатаз и рутил, е една от най-интензивно изучаваните оксидни системи в последните десетилетия, главно поради факта че  $\text{TiO}_2$  проявява забележителни фотокаталитични свойства. Наночастици от  $\text{TiO}_2$  са химически стабилни в условията на широка гама от приложения и  $\text{TiO}_2$  се е превърнал в своего-рода стандарт за изучаване структурните, полупроводникови, фотокаталитични и други свойства на оксидни системи. Възможността за получаване на добре дефинирани монокристали от  $\text{TiO}_2$  позволява изучаването на тази система при условията на свръх висок вакуум (UHV), т.е. при особено чисти условия, където влиянието на странични фактори е сведено до минимум. Едно от перспективните приложения на  $\text{TiO}_2$ -базирани системи е фотокаталитичното разграждане на вредни и отровни вещества, в частност разграждане на бойни отровни вещества. Фокус на публикациите обединени в този раздел е изучаването на термично и фотолитично активирани реакции на симуланти на бойни отровни вещества върху материали базирани на титанов диоксид.

### 3.1. Термично активирани процеси

Титановият диоксид е полупроводник с широка забранена зона,  $\sim 3 - 3.2$  eV, която е малко по-голяма за анатаз полиморфната структура на  $\text{TiO}_2$ . При термична активация,  $\text{TiO}_2$  губи част от решетъчния си кислород, което води до създаване на донорни нива в зоната на проводимост. Според предишни изследвания с електрон парамагнитен резонанс (ЕПР) и ултравиолетова фотоелектронна спектроскопия (UPS) както и според редица теоретични пресмятания, донорните нива свързани със създадени кислородни ваканции (дефекти) се намират дълбоко,  $\sim 1$  eV, в зоната на проводимост. Дефектите (в частност кислородни ваканции) са естествени центрове (с висока свободна енергия) за адсорбция и активиране на молекули при каталитични превръщания. Изучаването на термично активирани реакции върху  $\text{TiO}_2$  е важно както от гледна точка на специфичните приложения, така и поради факта, че такива реакции са естествена част от процесите извършващи се при фотостимулирани превръщания на различни молекули при стайна и по-висока температура.

#### 3.1.1. Функционални групи и центрове за адсорбция на молекули

##### 3.1.1.1. Адсорбция на 2-CEES, симулант на иприт

В **публикация 13** бе изследвано взаимодействието на молекулата 2-хлороетил етил сулфид (2-CEES), симулант на бойното отровно вещество иприт или mustard gas, с повърхността на  $\text{TiO}_2$ . Предишни изследвания бяха предположили за най-вероятно свързването на  $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}$  молекулата чрез образуване на водородна връзка  $\text{R}-\text{Cl}\dots\text{HO}-(\text{TiO}_2)$ . В спектъра на адсорбирания 2-CEES обаче се наблюдават две ивици за вибрации на ОН групи свързани с водородна връзка: при  $3530\text{ cm}^{-1}$  и при  $3375\text{ cm}^{-1}$ . Чрез сравнение на този спектър със спектри на други симуланти,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  (EC) и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$  (DEC), адсорбирани върху  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  беше установено, че действително Н-връзка  $\text{R}-\text{Cl}\dots\text{HO}-(\text{TiO}_2)$  се осъществява за Cl-съдържащите молекули и за нея е характерна ивицата при  $3530\text{ cm}^{-1}$ . Едновременно с Cl-група, Н-връзка се образува и с -S-функционалната група от S-съдържащите молекули, за която е характерна вибрацията при  $3375\text{ cm}^{-1}$ . Различното отместване на ивицата на свободните ОН групи (наблюдавана при  $3700-3650\text{ cm}^{-1}$ ) бе обяснено с различната електронна структура на връзките Cl – C и S – C в молекулата 2-CEES. Хибридният характер на връзката S–C води до образуването на по-

здрава водородна връзка с повърхностните хидроксилни групи и от там до по-голямо отместване на  $\square(\text{OH})$ . Тези резултати ни дадоха основание да предположим, че молекулата иприт, която съдържа две Cl-групи, ще образува още по-здрава връзка с повърхността на  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  и други системи съдържащи активни хидроксилни групи. Тези изводи бяха подкрепени от по-късни теоретични пресмятания на други автори.

### 3.1.1.2. Адсорбция на DMMP, симулант на зарин

В **публикация 24** бе изследвано взаимодействието на молекулата диметил-метил фосфонат (DMMP),  $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ , симулант на бойното отровно вещество зарин, с повърхността на  $\text{TiO}_2$ . С ИЧ спектроскопия бе установено, че DMMP се адсорбира в молекулна и дисоциативна форма. Молекулната форма се образува чрез водородна връзка,  $-\text{P}\dots\text{HO}-$ , с изолирани хидроксилни групи. При реактивната хемосорбция, богатата на електрони фосфорилна група ( $\text{P}=\text{O}$ ) се свързва към координационно ненаситен  $\text{Ti}^{4+}$  център (Люисов тип киселинен център) а една от метокси групите чрез H-връзка към повърхностна OH група. Нуклеофилна атака на повърхностен кислород (Люисов тип базисен център) води до разкъсване на една връзката  $\text{P}-\text{OCH}_3$  и образуване на  $\text{CH}_3\text{P}(\text{OTi})_2(\text{OCH}_3)$  и  $\text{Ti}-\text{OCH}_3$  частици. Тази реактивна хемосорбция води до покриване на  $\text{TiO}_2$  повърхност с различни междинни съединения, продукти на окисление в отсъствие на кислород, които блокират Люисовите центрове за по-нататъшна адсорбция и реакция. Термичната реактивация на образеца във вакуум възстановява центрoвете за молекулна адсорбция на DMMP, но не и центрoвете за реактивна хемосорбция. Силно свързани, нелетливи окислени фосфорни съединения остават на повърхността и блокират хемосорбция. По-долу, при дискусия на публикация 25 ще се върнем към този проблем.

### 3.1.2. Термична редукция на $\text{TiO}_2$

Един от основните приноси на изследванията представени в **публикации 12, 17 и 19** бе установяването на факта, че термично създадените кислородни ваканции имат поведение на плитки донорни нива. Беше установено че електроните населяващи тези донорни нива могат да бъдат възбудени при облъчване с ИЧ светлина и да преминат в зоната на проводимост на  $\text{TiO}_2$ . Свободните електрони в зоната на проводимост също така взаимодействат с фотони ИЧ радиация. В резултат ИЧ спектър на термично редуциран



TiO<sub>2</sub>, показва силно нарастване на поглъщането на ИЧ светлина в целия среден диапазон на ИЧ радиация. Електронният характер на тези преходи, свързани с поглъщане на ИЧ светлина, бе доказан експериментално чрез адсорбция на кислород, публикация 12. Кислородът поради електрон-акцепторните си свойства образува O<sub>2</sub><sup>-</sup> и предизвиква намаляване на електронния сигнал; нивото на поглъщане на ИЧ светлина се възстановява до това измерено преди термичната редукция на TiO<sub>2</sub>.

### 3.1.3. Взаимодействие на симуланти на иприт с термично редуциран TiO<sub>2</sub>

Друг принос на изследванията в **публикации 12 и 19** е установяването на преход на електрони от редуцирания TiO<sub>2</sub> към електрофилна функционална група на адсорбата. Електрони от плитките донорни нива в редуцирания TiO<sub>2</sub> се трансферират към адсорбата, което води до намаляване на електронния сигнал, ефект аналогичен на този наблюдаван при адсорбция на кислород. Експерименти с (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)S(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Cl (2-CEES), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl (EC) и (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)S(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (DEC), симуланти на иприт, показаха че само първите две молекули проявяват електрон-акцепторни свойства, което бе логично поради електрофилния характер на C-Cl функционалната група. Чрез изследване кинетиката на преход на електрони от TiO<sub>2</sub> към молекулата на адсорбата, в **работа 19** беше показана възможността за проследяване динамиката на постепенното проникване на молекулата на адсорбата в слоя на адсорбента TiO<sub>2</sub>.

### 3.1.4. Термично разлагане на 2-CEES, симулант на иприт,

В **публикация 17** бе изучен механизма на термично разлагане на 2-CEES върху повърхността на анатаз и рутил. ИЧ спектроскопските изследвания на наночастици от двата полиморфа бяха комбинирани с UHV изследване на монокристален образец рутил TiO<sub>2</sub>(110). Адсорбцията, десорбцията и разграждането на 2-CEES молекулата бе проследено при повишаване на температурата от 250 K до 900 K. Разкъсването на връзката C-S се активира при ~ 360 K и води до образуване на ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-Ti и CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-O-Ti. Тези фрагменти се акумулират върху повърхността на TiO<sub>2</sub> при температури до 550 K. При температури над 550 K, решетъчният кислород от TiO<sub>2</sub> се активира и участва в окислително разграждане на фрагменти до карбоксилатни и карбонатни повърхностни

комплекси. Важно е да се отбележи, че не бяха регистрирани съществени различия в поведението на анатаз и рутил.

### 3.1.5. Термично разлагане на DMMP, симулант на зарин

В **публикация 25** бе установено че в ниско-температурния интервал 295 – 400 К разлагането на адсорбиран  $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$  се контролира от нуклеофилна атака на кислород от повърхността, която води до образуване на частици  $\text{Ti}-\text{OCH}_3$  и  $\text{P}-\text{O}_x$ . От построената Арениусовата зависимост, бе оценена енергия на активация,  $\sim 48 \text{ kJ mol}^{-1}$ , за превръщането на фосфорилна група ( $\text{P}=\text{O}$ ) в  $\text{P}-\text{O}_x$  частица. Над 400 К, решетъчен кислород от  $\text{TiO}_2$  атакува повърхностните метокси групи  $\text{Ti}-\text{OCH}_3$ . Екстракцията на решетъчен кислород води до създаване на донорни нива в забранената зона на  $\text{TiO}_2$ , т.е. акумулиране на локализирани и делокализирани електрони, което бе регистрирано чрез силно нарастване ИЧ поглъщането на  $\text{TiO}_2$ . На базата на този електронен сигнал бе оценена енергията на активация за екстракция на решетъчен кислород,  $\sim 33 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,

скорост-лимитиращ етап за разлагане на  $\text{Ti}-\text{OCH}_3$  в температурния интервал 400 – 600 К.

### 3.1.6. Взаимодействие на $\text{H}_2\text{O}$ с термично редуциран $\text{TiO}_2$

Водата неминуемо присъства в околния въздух, освен това тя е продукт от окислително разграждане на органични вещества. В **публикация 21** бе изследвано взаимодействието на водни пари с повърхността на термично активиран (дефектен)  $\text{TiO}_2$ . Това взаимодействие представлява фундаментален интерес за ролята кислородните ваканции върху химичните и фотохимични отнасяния на  $\text{TiO}_2$ . Чрез едновременно ИЧ спектроскопско проследяване на спектъра на акумулираните електрони в донорни нива и в зоната на проводимост на  $\text{TiO}_2$  и на вибрационния спектър на адсорбираната вода бе установено че водните молекули екстрахират акумулираните електрони от  $\text{TiO}_2$  при адсорбция. Трансферът на електрони се блокира напълно при достигане на монослойно покритие от  $\text{H}_2\text{O}$ . Този резултат бе в пълно съгласие с резултати публикувани от други

автори, установяващи силно нарастване на отделителната работа на електрона за втория слой адсорбирана вода, т.е. зарядите в  $\text{TiO}_2$  се екранират от монослоя  $\text{H}_2\text{O}$ .

### *3.1.7. Взаимодействие на атомарен водород със стехиометричен $\text{TiO}_2$*

Въпросът за присъствието на лесноподвижен водород в полупроводникови материали (interstitial hydrogen) е от практически интерес, поради експериментално установения факт че той променя функционалните характеристики на такива материали, например проводимоста. Експерименталните доказателства за наличие на подвижен водород в  $\text{TiO}_2$ , датират от края на 60-те години на 20 век. Теоретични пресмятания, 40 години по-късно, предсказват че склонността на водород да образува донорен тип дефекти, т.е. чрез формиране на O–H връзки, ще контролира взаимодействието на атомарен водород с полупроводникови оксиди. В **публикация 23** ние изследвахме взаимодействието на атомарен водород с  $\text{TiO}_2$  чрез директно измерване ИЧ абсорбцията на електрони локализиращи в донорни нива. Както се очакваше, полученият ИЧ-електронен сигнал наподобяваше този наблюдаван при термична редукция на  $\text{TiO}_2$ . Кинетиката на процеса показва ниска енергия на активация за дифузията на водород (0.09 eV), т.е. действително водородът в  $\text{TiO}_2$  е лесноподвижен. Отсъствието на  $\square(\text{OH})$  ивици в спектъра на n-дотирания  $\text{TiO}_2$  е предмет на публикация, която се подготвя в момента. Една характерна, широка ивица на поглъщане с максимум  $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ , която се появява върху непрекъснатия, експоненциално нарастващ към малките вълнови числа, спектър на свободните електрони бе приписана на електрони локализиращи в донорни нива. Ние ще се върнем отново към природата на тази ивица в разглеждането на публикация 26.

### **3.2. Фотолично активирани процеси**

Както бе посочено в предишния раздел, термично активирани процеси на химични превръщане на адсорбата протичат в слоя от наночастици  $\text{TiO}_2$  при температури близки до стайната. За да получим информация за фотоактивирани процеси, без тя да бъде повлияна от вторични термично активирани такива, изследванията за фотокаталитичното

поведение на  $\text{TiO}_2$  бяха проведени при ниски температури ( $\sim 150 - 250$  K). Тъй като ширината на забранена зона на  $\text{TiO}_2$  е  $\sim 3.0$  eV, фотостимулирана генерация на  $(e^-)(h^+)$  двойка, може да се осъществи при облъчване с ултравиолетова светлина (УВ) с енергия  $\geq 3$  eV. В тези изследвания ние използвахме УВ светлина с енергия  $\sim 2.5 - 5$  eV.

### 3.2.1. Фотостимулирана окислителна деградация на 2-CEES

В **публикация 14** бе изследвана адсорбцията и окислителното разграждане на 2-CEES върху смесен  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  материал с висока специфична повърхност. Изолаторът  $\text{SiO}_2$  имаше ролята да осигури висока повърхностна концентрация на адсорбата. Беше установено че деградацията на 2-CEES при 200 K достига 40 – 50 % от първоначалното повърхностно покритие. Сравнителното изследване фотоокислението на диетилсулфид (DES), който не притежава C-Cl функционална група, показва че присъствието на тази група не контролира фотокаталитичния процес.

В **публикации 15 и 16** бяха изследвани два по-скоро инженерни аспекта от приложението на фотокаталитично разлагане върху  $\text{TiO}_2$ : (1) дифузията на симуланта 2-CEES и на окислителния агент  $\text{O}_2$  през тънък защитен слой от инертен  $\text{C}_9\text{F}_{20}$  перфлуороалкан; и (2) блокиращото въздействие на продуктите от фоторазлагането върху центровете за реадсорбция и фотокатализ. В **работа 15** беше установено че 2-CEES и  $\text{O}_2$  ефективно дифундират при 255 K през перфлуороалканен слой и взаимодействат с генерираните електрони локализиращи в донорни нива в образец  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . В **работа 16** установихме, че при ниски температури (200 K) продуктите от фотоокисление на 2-CEES блокират центровете за реадсорбция. Частична реактивация на  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  за адсорбция се постига при 300 K, но пълно възстановяване на адсорбционния капацитет се постига след третиране при 400 K. Пълно регенериране на фотоактивността, обаче, не се постига.

Механизмът на фоторазлагане на 2-CEES беше по-детайлно изучен в **публикация 18**. Беше използван подходът от работа 17, т.е. сравнително изследване на монокристален  $\text{TiO}_2$  и прахообразен  $\text{TiO}_2$  с наноразмерни частици. Във втория случай, в допълнение към ИЧ спектроскопските изследвания, бяха проведени и такива с газ-хроматографски (GC) анализ на продуктите. Беше установено, че в отсъствие на  $\text{O}_2$  в газовата фаза, фотостимулирано разграждане на 2-CEES се осъществява за сметка на решетъчен

кислород от  $\text{TiO}_2$ . С ИЧ спектроскопия бе регистрирано образуването на повърхностни структури, алдехиди, карбоксилати и карбонати, а чрез GC анализ бе регистрирано образуване на множество летливи междинни продукти. Предложен бе механизъм на образуване на свободни радикали, иницииран от индиректен пренос на заряди (електрони или дупки от  $\text{TiO}_2$ ) към фрагментите на адсорбата 2-CEES или към междинни повърхностни комплекси. Директно фотогенериране на заряди в 2-CEES не бе наблюдавано.

### 3.2.2. Фото-индуцирано генериране на заряди в наночастици $\text{TiO}_2$

Въпросът за разделната локализация на фото-генерираните заряди в облъчен с УВ светлина  $\text{TiO}_2$ , която локализация предотвратява почти мигновеното им рекомбиниране, е с фундаментално значение за фотокаталитичните приложения на  $\text{TiO}_2$ . В **публикация 20** бяха изследвани състоянията на фотогенерираните заряди,  $(e^-)(h^+)$ , в анатаз чрез приложение на ЕПР и ИЧ спектроскопия. Първият метод регистрира локализираните състояния на зарядите, докато вторият е чувствителен към делокализираните (свободни) електрони. Беше установено, че при непрекъснато облъчване с УВ радиация с малка мощност (в обхвата на  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), част от фотогенерираните електрони в окислен  $\text{TiO}_2$  се локализируют в дълбоки донорни нива в забранената зона и се наблюдават като  $\text{Ti}^{3+}$  парамагнитни центрове с ЕПР. Част от фотогенерираните електрони остават делокализираните в зоната на проводимост на  $\text{TiO}_2$  и се наблюдават като непрекъснато ИЧ поглъщане ( $4000 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) нарастващо към малките вълнови числа. При ниски температури (90 K), локализираните и делокализираните състояния на електроните са стабилни в продължение на часове. Фотогенерираните дупки от своя страна също са локализираните в дълбоки акцепторни нива в забранената зона и се наблюдават като  $\text{O}^-$  парамагнитни частици. Тези частици се образуват от решетъчните  $\text{O}_2^-$  йони. След повишаване на температурата до 140 K, локализираните състояния на електрони и дупки не се регистрират; единствено, делокализираните електрони в зоната на проводимост се наблюдават в ИЧ спектъра. По-нататъшно повишаване на температурата до 300 K, води до пълно неутрализиране на зарядите, т.е. те рекомбинират по радиативен или нерадиативен път. При 140 K, добавянето на електрон-акцептор  $\text{O}_2$  води до пълна загуба на делокализираните електрони (ИЧ) и образуване на повърхностни  $\text{O}_2^-$  частици (ЕПР) с

много дълъг живот. Последните частици са асоциирани с различни повърхностни катионни центрове. Редуциран  $\text{TiO}_2$  проявява значително по-ниска ефективност за локализиране на фотогенерирани заряди, което предопределя и по-ниската му фотокаталитична активност.

### *3.2.3. Фото-индуцирана хидрофилност на $\text{TiO}_2$*

Явлението фото-индуцирана хидрофилност на  $\text{TiO}_2$ , при облъчване с УВ радиация на въздух, е предмет на значителен брой изследвания. Това е така както поради фундаменталния интерес към природата на това явление, така и поради изключителната важност на проблема за практиката. При УВ облъчване на водна капка поставена върху  $\text{TiO}_2$  повърхност и експонирана на околния въздух, се наблюдава спонтанно пълно омокряне на повърхността, т.е. ъгълът на омокряне става равен на  $0^\circ$ . Една от хипотезите обяснява това явление с фотокаталитичното отстраняването на тънкия хидрофобен органичен филм формиращ се върху  $\text{TiO}_2$  при експониране на въздух, в който неминуемо присъстват органични замърсители. Според друга от хипотезите, фото-облъчването създава дефекти върху повърхността на  $\text{TiO}_2$ , които разлагат адсорбирана вода с образуване на повърхностни хидроксилни групи, т.е. хидрофилността на  $\text{TiO}_2$  се пресъздава. В **публикация 22** бе показано, че втората хипотеза е несъстоятелна: продължителното експониране на хидроксилиран  $\text{TiO}_2$  (наноразмерни частици) на УВ радиация в присъствие на кислород или във вакуум не води до промени в ИЧ-спектъра на хидроксилните групи, т.е. хидроксилни групи не могат да бъдат генерирани в  $\text{TiO}_2$  при облъчване с УВ светлина. Детайлни експерименти с монокристален  $\text{TiO}_2$  и органични замърсители потвърдиха състоятелността на първата хипотеза: фотокаталитичното окисление премахва хидрофобния органичен слой и възвръща хидрофилността на  $\text{TiO}_2$  повърхност.

### *3.2.4. Анализ на комплексния характер на електронния сигнал наблюдаван в ИЧ спектъра на n-допиран $\text{TiO}_2$*

Както бе дискутирано в предишни раздели, в ИЧ спектъра на  $\text{TiO}_2$  подложен на термична редукция във вакуум, облъчване с УВ светлина, взаимодействие с органичен

адсорбат или атомарен водород, се наблюдава интензивно ИЧ поглъщане, експоненциално нарастващо към малките вълнови числа. Такъв вид ИЧ поглъщане бе описано в публикации на други автори за  $\text{TiO}_2$  облъчен с УВ радиация. ИЧ абсорбцията на делокализирани електрони в полупроводници бе описана още през 50 години на 20 век. В **публикация 26** бе наблюдаван силно интензивен и комплексен спектър на  $\text{TiO}_2$  частици покрити с метанол при облъчване с УВ радиация при стайна температура. Електронната природа на този ИЧ-сигнал бе потвърдена чрез адсорбция на  $\text{O}_2$ . Наблюдаваният комплексен ИЧ-спектър съдържа широка интензивна ивица с максимум  $2000 - 1800 \text{ cm}^{-1}$  и нехарактерно, експоненциално нарастващо ( $4000 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) поглъщане, характерно за делокализирани електрони. Интензивността на тези две ИЧ-поглъщания нараства с няколко порядъка след продължително облъчване на образеца. В нашия анализ на този сложен спектър, широката ивица с максимум на поглъщане при  $2000 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ , бе приписана на директен преход на електрони от локализирани донорни нива към зоната на проводимост. Тези донорни нива са локализирани  $0.12 - 0.3 \text{ eV}$  под границата на зоната на проводимост. За описанието на тези преходи бе използван моделът на Т. Koda и съавтори, според който преходите на електрон между двете зони (забранена зона – зона на проводимост) се описват на базата на апроксимацията за ефективната маса и  $k$ -пертурбацията. Енергията на прехода за  $1s$  електрон от донорно ниво в зоната на проводимост се описва от суперпозиция на енергията на вертикалния оптичен преход (Franck–Condon тип преход) и енергията за термичната релаксация на системата след прехода. От друга страна, непрекъснатия спектър, чиято интензивност нараства експоненциално към малките вълнови числа, се описва като индиректен преход на електрони в зоната на проводимост (непрекъснатост от състояния). Теорията на полупроводниците (описана преди това) предсказва, че тези преходи са индиректни, т.е. извършват се с промяна на  $k$ -векторът, и се осъществяват чрез куплиране на електроните с акустични или оптични фонони за запазване импулса на движение. Както бе показано в работа (26), адитивното прилагане на двата модела, т.е. тези за локализираните и за делокализираните състояния, описва кохерентно наблюдавания комплексен ИЧ електронен сигнал за  $n$ -дотиран  $\text{TiO}_2$ .