



ПЛОВДИВСКИ УНИВЕРСИТЕТ „ПАИСИЙ ХИЛЕНДАРСКИ“

Химически факултет

**Ванина Василева Колчева**

*Синтез и каталитична активност на индивидуални и композитни оксиди на Co, Bi и Mg за окислително разграждане на багрила във водни разтвори*

## **АВТОРЕФЕРАТ**

на дисертационен труд

за присъждане на образователната и научна степен „доктор“

Област на висше образование 4. Природни науки, математика и информатика  
Професионално направление 4.2. Химически науки  
Докторска програма Химична кинетика и катализ

**Научен ръководител:**

доц. д-р Мария Стоянова

Пловдив, 2020

Дисертационният труд съдържа 148 страници и включва 53 фигури, 16 таблици и 4 схеми. Цитирани са 307 литературни източника.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита на заседание на разширения катедрен съвет на катедрата по Физикохимия към Химическия факултет, ПУ „Паисий Хилендарски”, проведено на 21.02.2020 г.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на ..... от .....часа в .....зала на ПУ „Паисий Хилендарски“, на заседание на Научно жури.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в Централната библиотека на ПУ „Паисий Хилендарски“.

## I. Въведение

Контролът, управлението и опазването на околната среда са едни от основните приоритети на съвременното общество. Мерките, които се прилагат в тази насока са основен индикатор за стремежа на обществото към устойчиво развитие от екологична гледна точка и са основополагащи за човешкото здраве и качеството на живота. Замяряването на природните водоеми с разнообразни по състав, стабилност и токсично действие вещества в основна степен е резултат от бързото развитие на индустриалния, селскостопанския и технологичен сектори, изискващо използване на нови материали, технологии и химични вещества с неустановени здравни рискове. Днес водата вече не се счита за неизчерпаем ресурс, поради което пречистването на природните и питейни води от органични замърсители, резултат от човешката дейност, е все по-актуален проблем на съвременното общество.

Едни от най-разпространените и трудно податливи на разграждане замърсители във води са органичните багрила, които широко се използват в текстилната, хартиената и кожарската промишленост, при производството на пластмаси, храни, козметични продукти, в книгопечатането и др. В световен мащаб ежегодно се произвеждат над 700 000 тона от близо 10 000 вида багрила и пигменти, от които близо 20% се губят в процеса на багрене и се изхвърлят в промишлените отпадъчни води.

Прилагат се различни методи за пречистване на водите от багрила, като физична адсорбция, биоразграждане, химично окисление, озониране, мембранна филтрация и др., които имат предимства и недостатъци. В повечето случаи конвенционалните методи за пречистване на замърсени води не са достатъчно ефективни и често предизвикват вторични замърсявания. През последните години едно от най-динамично развиващите се направления на хетерогенната катализа е свързано с приложението ѝ за намаляване замърсяването на околната среда.

Като алтернативи на класическите методи са разработени широк спектър от съвременни окислителни процеси, известни като Advanced oxidation processes (AOP's), които се характеризират с редица предимства, като постигане на пълно разграждане на органичните замърсители при стайна температура и атмосферно налягане и генериране на по-безвредни крайни продукти (неорганични киселини). AOP's се основават на *in-situ* генериране на силно реактивоспособни радикалови частици (хидроксидни  $\cdot OH$ , сулфатни  $SO_4^{\cdot-}$ , пероксидни  $O_2^{\cdot-}$ ) вследствие активиране на окислителни под въздействие на UV светлина, ултразвук или подходящи катализатори, които лесно разграждат органичните молекули. През последното десетилетие обект на особен изследователски интерес е получаване на високо активни и стабилни оксидни наноматериали като катализатори за активиране на несиметричния пероксид пероксимоносулфат (PMS) до сулфатни радикали, сред които оксидите на кобалта (масивни и нанесени върху различни носители) демонстрират най-висок потенциал. Стремежът към повишаване на пероксид-активационно действие на  $Co_3O_4$  насочи вниманието ни към дотирането му с базични оксиди, както и модифициране на въглеродни материали ( $g-C_3N_4$ ) с Co, Bi и Mg оксиди.

## II. Цел и задачи на изследването

Целта на настоящото изследване е получаване на катализатори на основата на  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , модифициран с оксиди на  $\text{Bi}$  и  $\text{Mg}$  и диспергиран в матрицата на  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  с подобрена PMS-активационна способност за ефективно разграждане на органични багрила във водни разтвори.

За реализирането на поставената цел са формулирани следните изследователски задачи:

1. Синтез на индивидуални и композитни оксиди на  $\text{Co}$ ,  $\text{Bi}$  и  $\text{Mg}$  и на техни аналози, интегрирани в слоестата структура на  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Физикохимично охарактеризиране на получените материали по отношение на фазов състав, структура, морфология.

2. Изследване на каталитичната активност на синтезираните катализатори за разлагане на PMS с генериране на радикалови частици с оглед ефективно окислително разграждане на моделни органични багрила във водни разтвори. Изясняване ролята на модифициращите оксиди и на  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  върху PMS-активационното действие на образците.

3. Идентифициране на доминиращите радикалови частици, образувани в резултат на каталитичното разлагане на окислителя чрез използване на специфични радикал-улавящи агенти. Изясняване на предполагаемия механизъм на хетерогенно-каталитично окисление на тестваните багрила.

4. Изследване влиянието на различни операционни параметри (концентрация на катализатора и окислителя, рН на средата, температура, йонна сила на разтвора) върху ефективността на окислителния процес с цел неговото оптимизиране.

5. Проучване на стабилността на каталитичните образци по отношение разтварянето на активната фаза в хода на окислителния процес с оглед потенциала им за многократно използване.

## III. Експериментална част

### III.1. Получаване на катализаторите

За синтезата на композитните  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MgO}$  катализатори бе приложен конвенционалният метод на утаяване (за индивидуалните оксиди) и съутаяване (за композитните материали) с последваща термична обработка. Като изходни соли са използвани кобалтов динитрат хексахидрат ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ), бисмутов тринитрат пентахидрат ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ) и магнезиев динитрат хептахидрат ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ), а като утайтел – натриева основа (0.8 M NaOH). Количеството на металните нитрати в изходния разтвор, използван за синтеза на композитните оксидни системи, е изчислено съобразно необходимото за постигане на съответното съдържание (в тегловни %) на  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$  в крайния катализатор. При синтезата на  $\text{Co-Bi}$  оксидните системи изходният разтвор на солите се подкислява с  $\text{HNO}_3$  за да се предотврати хидролизата на  $\text{Bi}^{3+}$  катиони и образуването на малко разтворим  $\text{BiONO}_3$ .

Разтворът се разбърква на магнитна бъркалка в продължение на 15 минути, след което се прибавя бавно (на капки), при непрекъснато разбъркване към 100 ml 0.8M NaOH (pH=10) воден разтвор, предварително нагрят до 60°C. След прибавяне на цялото количество разтвор, формираната суспензия се разбърква 30 минути при 60°C, след което утайката се филтрува и промива неколkokратно с дестилирана вода и етанол до достигане на неутрално pH на промивните води. Утайката се суши при 105°C в продължение на 24 часа, след което се налява при 500°C в продължение на 4 часа в програмирана електрическа пещ LM312.11C със скорост на нагряване 2°C/min. Синтезирани са шест композитни катализатора, означени в текста като x%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и x%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MgO, където x съответства на съдържанието на кобалтовия оксид в образците (20, 50 и 80 wt.%). Аналогична процедура бе приложена за получаването на индивидуалните оксиди на кобалта, бисмута и магнезия.

Чистият g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> е синтезиран чрез термична кондензация на меламина. Спазена бе следната синтезна процедура: 12 g меламина се разтваря в 100 cm<sup>3</sup> метанол (MeOH) при 60°C и се разбърква в продължение на 10 минути, след което се суши при 60°C. Сухата маса се прехвърля в тигел и се налява в продължение на 2 часа при 550°C със скорост на нагряване 10°C/min, при което се получава жълто оцветен g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Протонираният g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (обозначен като g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (pm)) е получен съгласно следната процедура: 12 g меламина се разтварят в 100 cm<sup>3</sup> метанол (MeOH) при 60°C и се разбърква в продължение на 10 минути. Към получената суспензия се добавя определено количество от 0,2 M HNO<sub>3</sub> на капки при непрекъснато разбъркване. Получената бяла утайка се отделя чрез филтруване, промива се трикратно с MeOH и се суши при 60°C в продължение на 10 часа, при което се получава прекурсор на протониран меламина. Последният се налява за 2 часа 550°C (10°C/min).

Модифицираните образци Co-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Co-Mg-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и Co-Bi-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> са синтезирани чрез едностепенен метод на термична поликондензация на чист и HNO<sub>3</sub>-протониран меламина (като прекурсор на g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) в присъствие на соли на съответните метали. Количеството на металните нитрати в изходния разтвор, използван за синтеза на каталитичните системи, е изчислено съобразно необходимото за достигане на 5 тегловни % Co, Bi или Mg в крайния катализатор. Определените количества метални соли се разтварят в 50 cm<sup>3</sup> MeOH и полученият разтвор се прибавя към необходимото количество меламина (протониран и непротониран, съответно) при непрекъснато разбъркване. Суспензията се разбърква непрекъснато при 50°C до изпаряването на MeOH. Получената твърда маса се суши при 60°C в продължение на 10 часа с последващо наляване за 2 часа налява при 550°C. До употреба всички синтезирани образци се съхраняват в ексикатор. В изложението на дисертационната работа за синтезираните образци ще използваме следните означения:

**Таблица 1. Синтезирани катализатори.**

<i>№</i>	<i>Катализатор</i>
1	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
2	20% Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	50% Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4	80% Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

5	20%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -MgO
6	50%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -MgO
7	80%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -MgO
8	Co-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
9	Co-Bi-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
10	Co-Mg-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
11	Co-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (pm)
12	Co-Bi-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (pm)
13	Co-Mg-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (pm)

### ***III.2. Методи за физико-химично охарактеризиране на катализаторите***

Синтезираните катализатори бяха охарактеризирани с помощта на оптична емисия с индуктивно свързана плазма (ICP-OES), рентгенофазов анализ (XRD), трансмисионна електронна микроскопия (TEM), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) и Инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация (FT-IR). Специфичната повърхност на образците на основата на g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> е определена по метода на BET (BET).

### ***III.3. Изследване на каталитичната активност на синтезираните образци***

Окислителното разграждане на моделните багрила кисело оранжево 7 (AO7) и Метиленово синьо (MB) се провеждаше при стайна температура (23±2°C) в стъклени лабораторни реактори с обем 400 ml при непрекъснато разбъркване с помощта на магнитна бъркалка (400 оборота). Третирани са водни разтвори на органичните багрила с обем 200 ml при изходна концентрация 50 mg/l за AO7 и 20 mg/l за MB. Като окислител беше използвана тройната сол 2KHSO<sub>5</sub>.KHSO<sub>4</sub>.K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с търговско наименование оксон (Oxone, Aldrich), която е източник на калиевия пероксимоносулфат (PMS). При всички експерименти беше следвана следната процедура: към разтвора на багрилото се прибавя определено количество оксон (твърд), необходимо за постигане на желаното молно съотношение окислител:багрило. След разтваряне на окислителя (при интензивно разбъркване) към системата се прибавя определено количество катализатор, с което се инициира каталитичният процес. Прибавянето на окислителя към небуфериран разтвор на багрилото предизвиква известно понижаване на рН, поради което експериментите в кисела среда (рН=3.0) се провеждаха без предварителна корекция на рН. При експериментите с цел изследване влиянието на този параметър върху ефективността на окислителната деструкция на AO7, рН е коригирано както с използване на буфери (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> /KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> за рН=7.0 и NaHCO<sub>3</sub>/NaOH за рН=10.0), така и с 0.5M разтвори на NaOH и NaHCO<sub>3</sub>. През определени времеви интервали са взимани аликвотни проби (4 ml), към които са прибавяни 0.2 ml метанол с цел прекъсване на окислителния процес. Пробите се центрофугират в продължение на 1 минута при 4000 оборота за отделяне на катализатора от разтвора, след което филтратите се анализират за определяне на остатъчното съдържание на субстрата.

Ефективността на окислителния процес е оценявана по степента на обезцветяване на багрилото ( $\alpha$ ,%), изчислена по уравнение (1) и по скоростната

константа ( $k, \text{min}^{-1}$ ), определена по кинетично уравнение на реакции от първи порядък (2):

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C} 100 \quad (1) \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \quad (2)$$

където:  $C_0$  – начална концентрация на разтвора на багрилото, mg/l;  $C$  – концентрация на разтвора в момент  $t$ , mg/l.

Изменението на концентрацията на багрилата в хода на окислителния процес се следеше чрез UV – Vis спектрален анализ ( $\lambda_{\text{max, AO7}} = 486 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{max, MB}} = 665 \text{ nm}$ ). В част от експериментите пробите са анализирани с високоефективна течна хроматография (HPLC) за проследяване на степента на минерализиране и идентифициране на получените интермедиати.

## IV. Резултати и дискусия

### IV.1. Охарактеризиране на каталитичните системи

**Таблица 2.** ICP-OES резултати за количеството на Co, Bi и Mg в синтезираните композитни катализатори

Катализатор	Съдържание на $\text{Co}_3\text{O}_4$ в композитите, wt. %
20% $\text{Co}_3\text{O}_4$ -MgO	21.6±0.2%
50% $\text{Co}_3\text{O}_4$ -MgO	47.1±0.4%
80% $\text{Co}_3\text{O}_4$ -MgO	74.3%±1.3%
20% $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$	23.8±0.4%
50% $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$	45.1±0.1%
80% $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$	79.2±0.2%

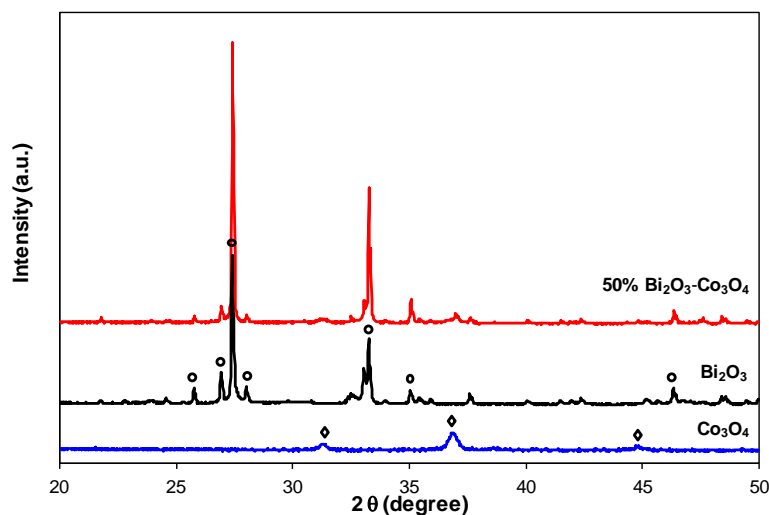
Данните за елементния състав на композитните катализатори и образците на основата на g- $\text{C}_3\text{N}_4$  показват добро съответствие между заложеното в синтезната процедура и експериментално определеното съдържание на съответните метали в получените катализатори (Таблица 2, Таблица 3).

**Таблица 3.** ICP-OES резултати за съдържанието на Co, Bi и Mg в синтезираните катализатори

Катализатор	Съдържание на метал, wt. %		
	Co	Bi	Mg
5% Co-g- $\text{C}_3\text{N}_4$	4.90 ± 0.05	–	–
5% Co-5% Bi-g- $\text{C}_3\text{N}_4$	4.80 ± 0.04	5.00 ± 0.03	–
5% Co-5% Mg-g- $\text{C}_3\text{N}_4$	5.00 ± 0.03	–	5.00 ± 0.05
5% Co-g- $\text{C}_3\text{N}_4$ (pm)	5.00 ± 0.05	–	–
5% Co-5% Bi-g- $\text{C}_3\text{N}_4$ (pm)	5.00 ± 0.04	5.00 ± 0.03	–
5% Co-5% Mg-g- $\text{C}_3\text{N}_4$ (pm)	4.80 ± 0.04	–	5.06% ± 0.03

Дифрактограмите на масивните  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  образци показват наличие на монофазен оксиден материал (Фиг. 1). В рентгеновия спектър на  $\text{Co}_3\text{O}_4$  се наблюдават дифракционни максимуми при  $2\theta = 31.2^\circ$ ,  $36.9^\circ$  и  $44.7^\circ$ , съответстващи на отраженията от (220), (311) и (400) кристални равнини на  $\text{Co}_3\text{O}_4$  фаза с кубична шпинелна структура. В рентгенограмата на индивидуалния бисмутов оксид се регистрират високо интензивни дифракционни линии при  $2\theta = 26.93^\circ$  (111),  $27.40^\circ$  (120) и  $33.26^\circ$  (200),

характерни за моноклинен  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Дифрактограмата на композитния катализатор  $50\%\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$  показва наличието на две основни фази в пробата - моноклинен  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . По-слабо интензивните и уширени дифракционни пикове на  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в спектъра на образеца е доказателство за присъствието на финодисперсни оксидни частици на шпинела. Това се потвърждава от почти два пъти по-малкия размер на частиците на  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в композитния образец в сравнение с индивидуалния кобалтов оксид (Таблица 4). Въз основа на рентгенографските данни може да се направи заключение, че в получените Co-Bi композити двата оксида са представени като отделни фази (не се наблюдава образуване на съединение от типа  $\text{Co}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$ ).



**Фигура 1.** Прахови рентгенограми на синтезираните каталитични образци

**Таблица 4.** Фазов състав и кристалографски свойства на изследваните проби

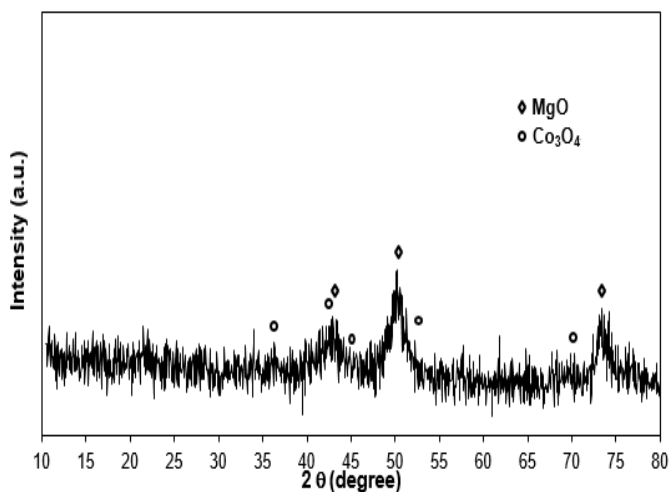
Образец №	Фазов състав	Съдържание (%)	Параметри на елементарната клетка (Å)	Среден размер на кристалитите (nm)*
1	$\text{Co}_3\text{O}_4$	100	$a = 8.083(2)$	27
2	$\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$	96	$a = 5.8477(1)$ $b = 8.1675(2)$ $c = 7.5107(2)$	180
	$\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$	4	$a = 8.5934(9)$ $b = 23.299(2)$ $c = 5.5291(6)$	117
3	$\text{Co}_3\text{O}_4$	47	$a = 8.0878(3)$	16
	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	50	$a = 5.8491(1)$ $b = 8.1646(2)$ $c = 7.5103(4)$	210
	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	3	$a = 3.858(2)$ $c = 13.78(2)$	33

\* по Дебай-Шерер

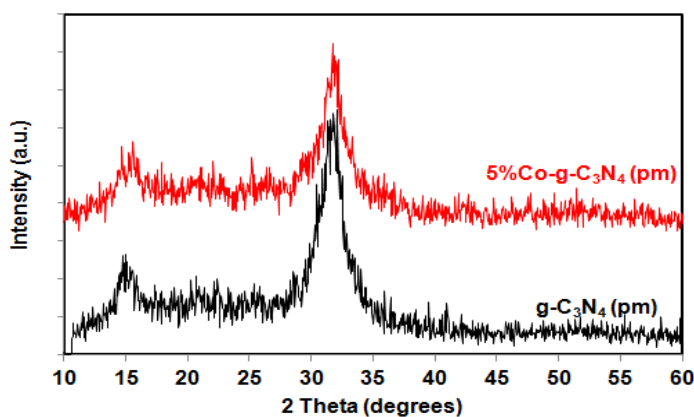
Анализът на профила на дифракционните линии на образец  $50\%\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MgO}$  разкрива формирането на две оксидни фази с относителна ниска степен на кристалност (Фиг. 2). Дифракционните пикове, характерни за  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , са с нисък интензитет и



уширени линии, поради което са трудно различими и причината вероятно е високата дисперсност на частиците на шпинела.



**Фигура 2.** Прахова рентгенограма на образец 50%  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MgO}$

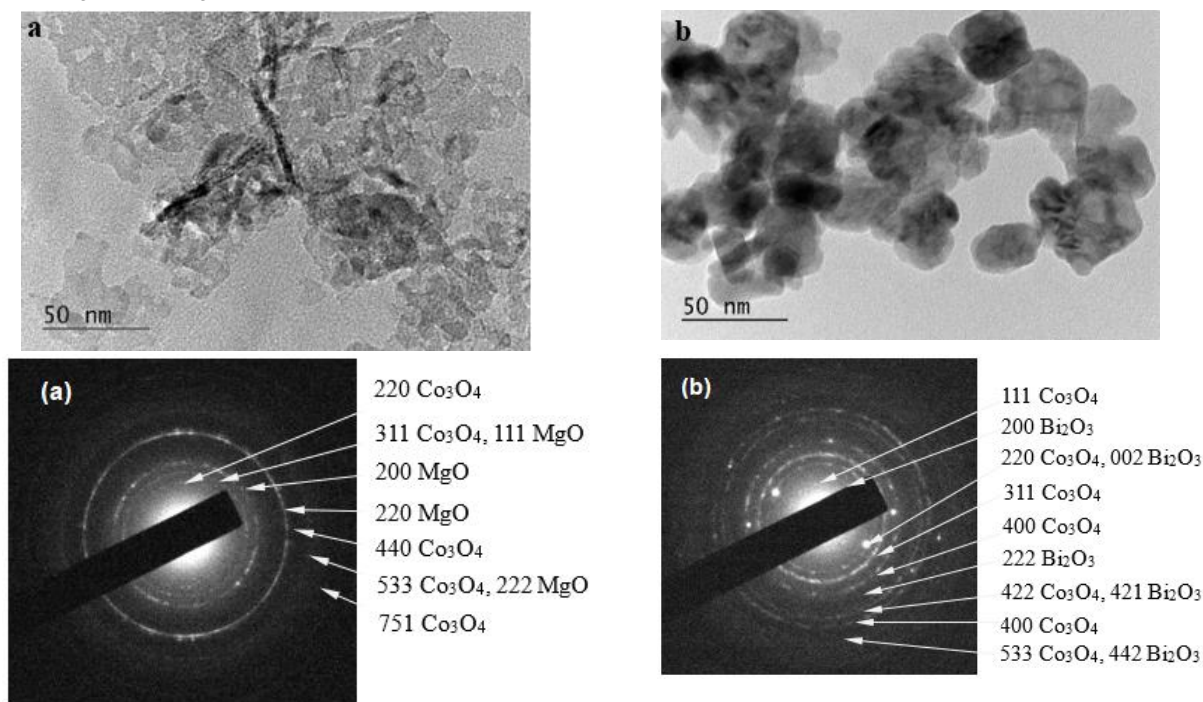


**Фигура 3.** Рентгенови дифрактограми на изследваните образци

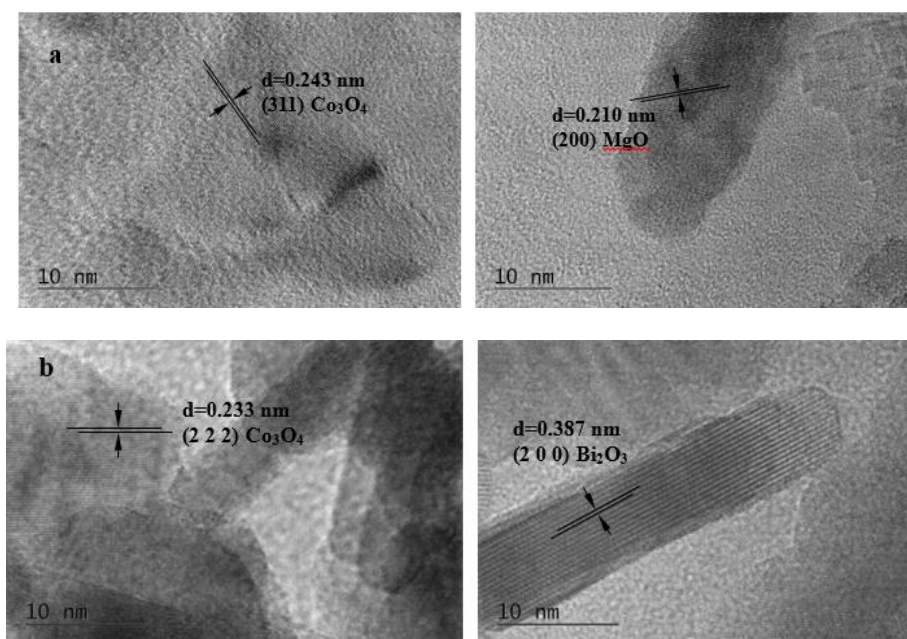
В рентгенограмата на  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (pm) (Фиг. 3) се регистрират дифракционни линии при  $2\Theta=15.2^\circ$  и  $32.2^\circ$  (по-интензивна), съответстващи на отраженията от (100) и (002) кристални равнини на  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  фаза и потвърждаващи графито-подобната слоеста структура на  $\text{C}_3\text{N}_4$  с планарно подреждане на s-хептазиновите структурни единици. XRD спектърът на модифицирания с 5wt.% Co  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (pm) показва

аналогичен профил, без отместване на двата пика, но рефлексът (002) е с по-голяма полуширина и по-нисък интензитет в сравнение с немодифицирания  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (pm), което предполага, че присъствието на фаза  $\text{Co}_3\text{O}_4$  потиска растежа на частиците на въглеродния нитрид. Отсъствието на рефлексии, характерни за каталитично активната фаза  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , вероятно се дължи на високата дисперсност и ниското съдържание на Co. Резултатите от TEM анализите на образци  $50\%\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MgO}$  и  $50\%\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$  потвърждават наличието на добре изкристализирани наночастици, които и в двете изследвани проби преимуществено са плоски, с близка до правоъгълната форма в равнината на снимката и вероятно паралелепипед като обемна структура (Фиг.4). Данните от електронна дифракция от избрана област на изображения (SAED), получени чрез TEM, показват наличието на две фази във всеки катализатор, което е в съответствие с данните от рентгенофазовия анализ. Заснети са и изображения на високо разделяне (HRTEM) (Фиг.5). Пресметнатите въз основа на регистрираните линии на високо разделяне междуплоскостни разстояния от 0.243 и 0.233nm, съответстващи на

равнини (311) и (222) на  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , са доказателство за формиране на шпинелна фаза с кубична структура в двата композита. Наличието на самостоятелни фази от  $\text{MgO}$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в изследваните проби се регистрира от измерените разстояния от 0.210 и 0.387 nm, съответно за равнини (200) на  $\text{MgO}$  и (200) на  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Определеният среден размер на кристалитите е  $10.05 \text{ nm} \pm 4.06 \text{ nm}$  за образец  $20\% \text{Co}_3\text{O}_4\text{-MgO}$  и  $13.7 \text{ nm} \pm 5.86 \text{ nm}$  за  $20\% \text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

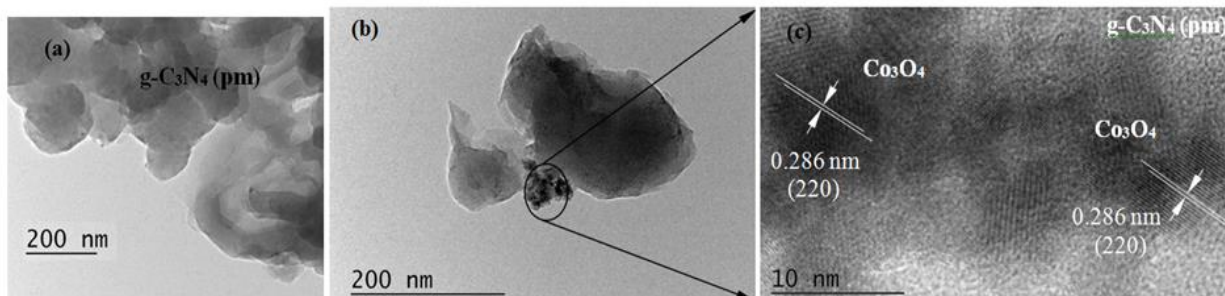


Фигура 4. TEM изображения и електронно-дифракционни картини от избрана област на образци  $50\% \text{Co}_3\text{O}_4\text{-MgO}$  (a) и  $50\% \text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (b)



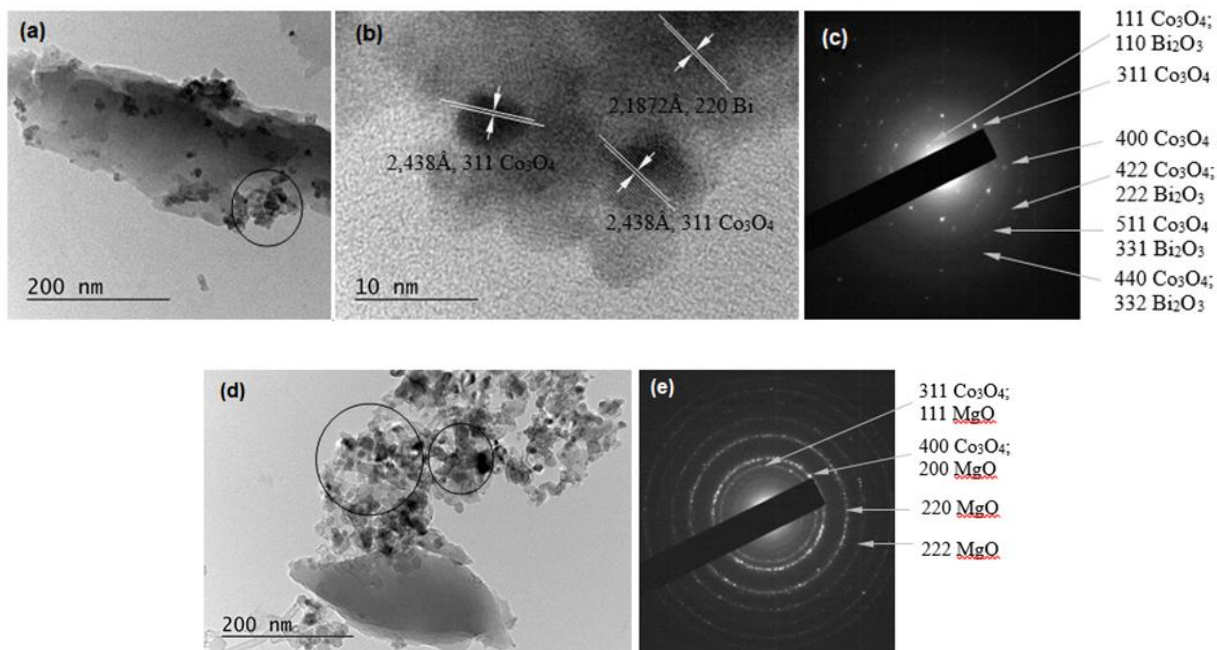
Фигура 5. Електронно-микроскопски снимки на високо разделяне на образци  $50\% \text{Co}_3\text{O}_4\text{-MgO}$  (a) и  $50\% \text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (b)

Микрофотографиите, представени на Фигура 6, потвърждават характерната за  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  слоестата структура с планарни агрегати, както и наличието на добре изкристализирани наночастици от  $\text{Co}_3\text{O}_4$  фаза в образец  $\text{Co-g-C}_3\text{N}_4$  (pm) с форма, близка до сферичната и размер от 10 до 25 nm, разпределени между слоевете на  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ .



**Фигура 6.** TEM изображения на образци  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (pm) [a] и  $\text{Co-g-C}_3\text{N}_4$  (pm) [b] и SAED дифракционна картина от избрана област на образец  $\text{Co-g-C}_3\text{N}_4$  (pm) [c]

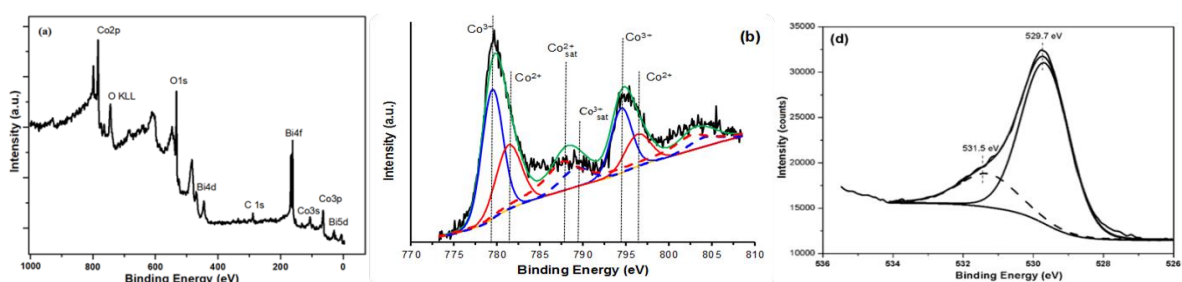
Електронно-микроскопските снимки на образци  $\text{Co-Bi-g-C}_3\text{N}_4$  (pm) и  $\text{Co-Mg-g-C}_3\text{N}_4$  (pm), както и данните от електронната дифракция от избрана област на изображения, получени чрез TEM (Фиг. 7) потвърждават присъствието на две самостоятелни оксидни фази във всяка от изследваните проби.



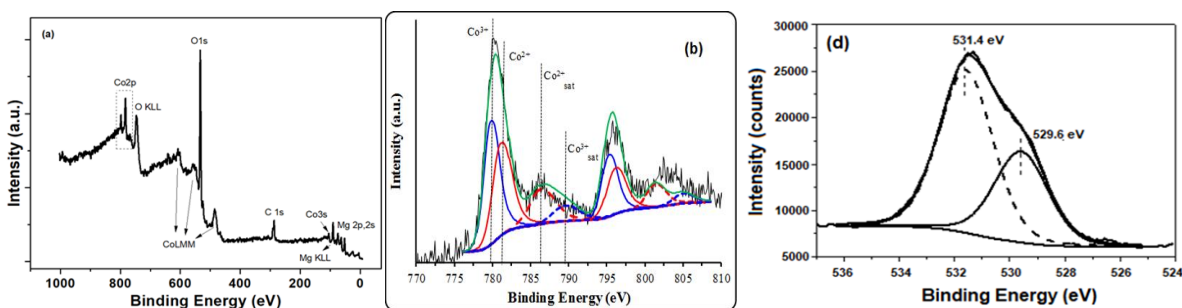
**Фигура 7.** TEM изображения и SAED картини на образци  $\text{Co-Bi-g-C}_3\text{N}_4$  (pm) [a,b,c] и  $\text{Co-Mg-g-C}_3\text{N}_4$  (pm) [d,e]

Фотоелектронните спектри на избрани  $\text{Co-Bi}$  и  $\text{Co-Mg}$  композитни оксиди се регистрират фотоелектронни пикове, доказващи наличието на елементите  $\text{Co}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{Bi/Mg}$  върху повърхността на композитите (Фиг.8, Фиг.9). Наблюдаваната асиметричност на  $\text{Co}2p_{3/2}$  и  $\text{Co}2p_{1/2}$  пиковете и при двата образца показва едновременно присъствие на различни кобалтови частици. Това предположение се потвърждава след разлагане на

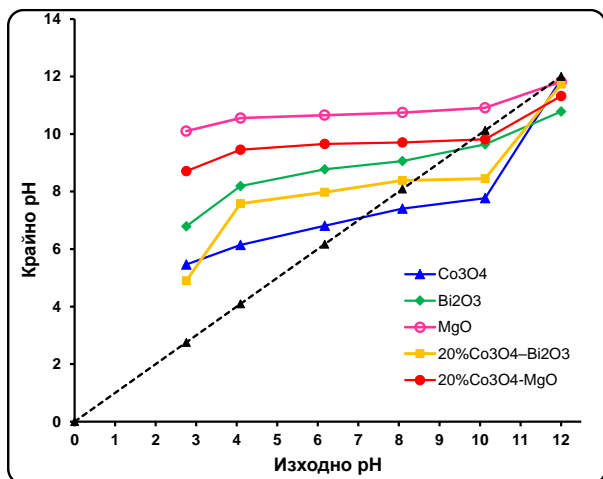
пиковите на два компонента със свързващи енергии в диапазона 779.5 - 779.8 eV (за основния  $\text{Co}2p_{3/2}$  пик) и 794.2 - 795.1 eV (за  $\text{Co}2p_{1/2}$  сигнала), характеристични за  $\text{Co}^{3+}$  йони в октаедричната подрешетка, и в граници 781.1 - 781.4 eV (за  $\text{Co}2p_{3/2}$ ) и 796.2 - 796.4 eV (за  $\text{Co}2p_{1/2}$ ), свързани с  $\text{Co}^{2+}$  йони, локализиращи в тетраедричните позиции в шпинелната структура на  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Изчисленото атомно съотношение  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  за образец 50% $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{Vi}_2\text{O}_3$  е 1.93, характерно за  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Количествените данни от XPS анализа на 50% $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{MgO}$  показват по-голям дял на  $\text{Co}^{2+}$  йоните ( $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+} = 1.6$ ), което предполага присъствие на  $\text{CoO}$  фаза върху повърхността на образца.  $\text{O}1s$  пиковите са широки, с ясно изразена асиметрия пик от страна на по-високите енергии на свързване и могат да се представят като сума от две отделни компоненти. Последното се потвърждава при разлагането на ивицата на два пика с максимуми при 529.4 eV (решетъчни  $\text{O}^{2-}$ -йони) и 531.1 eV (кислород в  $\text{OH}$  групи). Изчисленото на базата на площите на двата пика съотношение между хидроксилните и оксидни групи в образца модифициран с  $\text{MgO}$  е 64:36, което показва, че повърхността на  $\text{MgO}$  е преимуществено покрита с  $\text{OH}$  групи. Съдържанието на повърхностни хидроксилни групи в  $\text{Co-Vi}$  композита е по-ниско  $\sim 22\%$  от общия кислород, но надвишава 2 пъти определеното за индивидуалния  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (11%). По-високото съдържание на хидроксилни групи в композитите в сравнение с немодифицирания кобалтов оксид създава предпоставка за облекчено образуване на повърхностните  $\text{Co(II)-OH}$  комплекси, които имат основен принос в разлагането на окислителя с генерирането на радикалови частици.



**Фигура 8.** Фотоелектронни спектри на 50% $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{Vi}_2\text{O}_3$ : (a) пълно сканиране; (b) ивица  $\text{Co}2p$ ; (c) ивица  $\text{Bi}4f$ ; (d) ивица  $\text{O}1s$

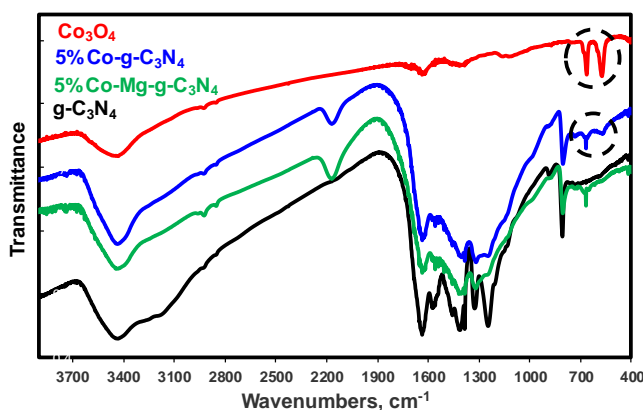


**Фигура 9.** Фотоелектронни спектри на 50% $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{MgO}$ : (a) пълно сканиране; (b) ивица  $\text{Co}2p$ ; (c) ивица  $\text{Mg}2p$ ; (d) ивица  $\text{O}1s$

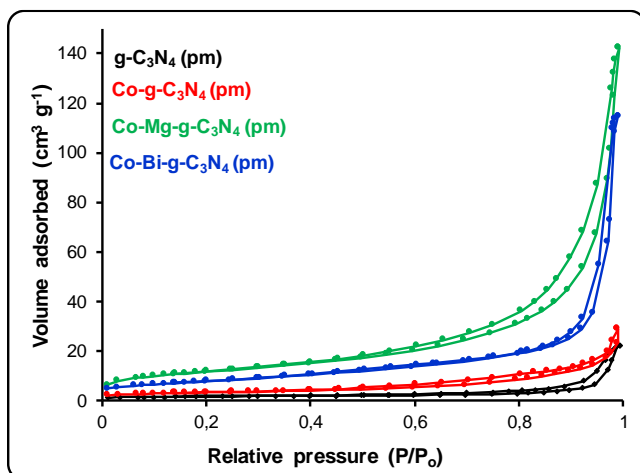


**Фигура 10.** Експериментални криви за определяне на  $pH_{pzc}$  на образците

В ИЧ-спектъра на  $g-C_3N_4$  (pm) (Фиг.11) се регистрира интензивна ивица при  $809\text{ cm}^{-1}$ , дължаща се на извънравнинните вибрационни трептения на три-*s*-триазиновите пръстени, както и ивици в областта от  $1250\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ , обуславени от вибрационните трептения на C-N хетероциклите.



**Фигура 11.** FTIR- спектри на изследваните катализатори



В съответствие с тези данни са и резултатите, получени при прилагане на pH-drift метода, въз основа на който са определени точките на нулев заряд ( $pH_{pzc}$  стойностите) за индивидуалните оксиди на Co, Bi и Mg и на композитните  $20\%Co_3O_4-Bi_2O_3$  и  $20\%Co_3O_4-MgO$  образци (Фиг.10). От фигурата е видно, че при промотиране на  $Co_3O_4$  с  $Bi_2O_3$  и MgO  $pH_{pzc}$  нараства от 7.1 до 8.4 и 9.6, съответно, което предполага по-високо съдържание на повърхностни хидроксидни групи в композитните катализатори, източник на които са  $Bi_2O_3$  и MgO, характеризиращи се с високи стойности на нулевия повърхостен заряд ( $pH_{pzc}$  9.2 и 11.8, съответно).

В спектъра на модифицирания с 5wt.% Co  $g-C_3N_4$  (pm) не се наблюдава спектрално отместване на посочените ивици, което показва, че структурата на  $g-C_3N_4$  не се променя в резултат на модифицирането с Co. В спектъра на Co  $g-C_3N_4$  (pm) се регистрират две нови абсорбционни ивици при  $571$  и  $667\text{ cm}^{-1}$ , дължащи се на вибрационните трептения на Co-O връзките, което потвърждава образуването на  $Co_3O_4$  оксид с шпинелна структура.

Нискотемпературните изотерми на адсорбция-десорбция на азот на немодифицирания  $g-C_3N_4$  (pm) и на дотирания с оксиди на Co, Bi и Mg са показани на Фиг. 12. Адсорбционните изотерми могат да се опишат като тип IV по класификацията на IUPAC, която е типична за мезопорести материали, с добре изразен хистерезис от H2 тип.

**Фигура 12.**  $N_2$ - адсорбционни изотерми на синтезираните образци

В Таблица 5 са представени данните за специфичната повърхност ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ), общия обем на порите с диаметър 17 - 3000 Å ( $V_{\text{tot}}$ ) и средния диаметър на порите ( $D_{\text{av}}$ ). Данните от измерванията показват, че получените материали са с порозна структура и съдържат мезопори. Почти двукратно увеличената специфична повърхност на g- $C_3N_4$  след модифицирането му с Co би могло да се отдаде на високата дисперсия на  $Co_3O_4$  между слоевете на g- $C_3N_4$ . Забелязва се, че допълнителното дотиране с оксиди на Bi или Mg проби показват значително по-голяма специфична повърхност и порьозност.

**Таблица 5.** Текстурални характеристики на синтезираните катализатори

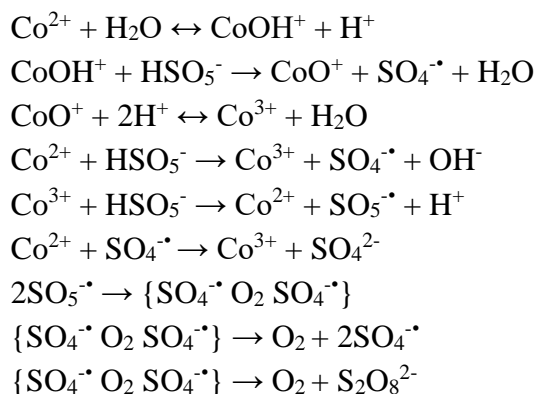
Катализатор	$S_{\text{ВЕТ}}, m^2/g$	$V_{\text{tot}}, cm^3/g$	$D_{\text{av}}, \text{Å}$
g- $C_3N_4$ (pm)	5.8	0.044	134
Co-g- $C_3N_4$ (pm)	11.7	0.085	92
Co-Bi-g- $C_3N_4$ (pm)	28.1	0.179	141
Co-Mg-g- $C_3N_4$ (pm)	41.7	0.221	132

#### **IV.2. Каталитична активност на синтезираните кобалт-съдържащи оксидни системи в реакция на окисление на органични багрила с PMS във водни разтвори**

Каталитичните свойства на синтезираните образци са изследвани за разграждане на органичните багрила Acid Orange 7, AO7 (анионно) и Methylene Blue, MB (катионно) във водни разтвори при меки условия (стайна температура и атмосферно налягане) с използване на калиев пероксимоносулфат (PMS) като окислител. Ефективната деструкция на моделните замърсители се базира на каталитичното действие на синтезираните материали за хетерогенно разлагане на окислителя PMS до силно реакционноспособни радикалови частици, способни лесно да атакуват и да разграждат бионеразградими органични съединения.

PMS е несиметричен моносулфо заместен водороден пероксид с висок стандартен редукционен потенциал, надвишаващ този на  $H_2O_2$  ( $\varphi_{HSO_5^-/HSO_4^-}^0 = +1.82V$ ;  $\varphi_{H_2O_2/H_2O}^0 = +1.76V$ ). Въпреки това, самостоятелно PMS показва ограничена способност да окислява органични вещества във водни разтвори. Окислителното му действие се проявява след активиране, което най-ефективно се постига под каталитичното действие на йони на преходни метали в качеството им на активни електронодонори. В зависимост от природата и степента на окисление на използвания като катализатор преходен метал, при разлагането на PMS е възможно получаване на три вида радикалови частици – сулфатни ( $SO_4^{\bullet-}$ ), хидроксидни ( $\bullet OH$ ) и пероксимоносулфатни ( $SO_5^{\bullet-}$ ) радикали. От посочените радикалови частици сулфатните анион-радикали притежават най-силни окислителни свойства ( $\varphi_{SO_4^{\bullet-}/SO_4^{2-}}^0 = 2.5 - 3.1V$ ). Следователно, ефективното използване на PMS за окислително разграждане на органични замърсители във водни разтвори определя целесъобразността от подбор на подходящи катализатори, които да промотират разлагането на PMS до сулфатни радикали. Сред йоните на преходните метали Co(II)

йоните демонстрират най-висок PMS – активационен потенциал, при това с висока селективност до сулфатни радикали. Предложен е следният вероятен механизъм на Co(II) – катализирано активиране на PMS в хомогенна среда с последващо разграждане на органични субстрати:



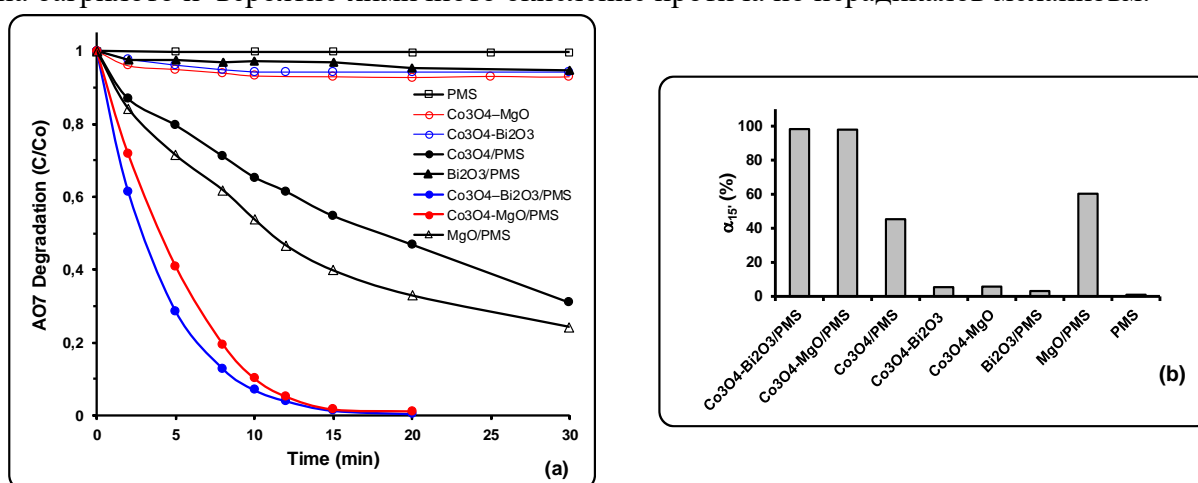
Формирането на Co(II)-OH<sup>+</sup> комплексите е лимитиращ етап на активирането на PMS. Чрез образуването на тези лабилни комплекси се облекчава преносът на електрон от Co(II) йоните към PMS, водещо до генерирането на силно реакционноспособните сулфатни анион-радикали SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> и протичането на серия от верижни реакции. Хомогенните катализатори обикновено са по-ефективни от хетерогенните, но

вторичното замърсяване на водите с метални катиони и особено потенциалната опасност за здравето, обусловена от токсичността на разтворените кобалтови йони ограничават практическото използване на хомогенната система Co(II)/PMS и насочват изследователския интерес към активиране на PMS с хетерогенни кобалт-съдържащи катализатори. Перспективни катализатори за тази цел могат да бъдат оксиди на кобалта със шпинелна структура (масивни и нанесени върху различни носители). Литературна справка, обаче показва, че окислението на органичните замърсители, катализирано от масивен Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> протича с ниска скорост, основна причина, за което е кинетично ограниченият етап на регенериране на повърхностните функционални комплекси Co(II)-OH, образуването на които е скоростоопределящ етап за активирането на окислителя. Изследователският ни интерес бе насочен към търсене на решения за повишаване на пероксид-активационната функционалност на Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – чрез промотирането му с метални оксиди с базичен характер, каквито са MgO и Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, което би способствало за модифициране на повърхностните свойства на кобалтовия оксид чрез създаване на базични центрове – повърхностни OH групи върху катализаторната повърхност, облекчаващи формирането на повърхностни Co(II)-OH комплекси.

През последните няколко години, в търсенето на иновативни подходи за активирането на PMS, са разработени нов клас катализатори на основата на въглеродни материали. В научната литература се съобщава, че включването на хетероатоми в структурата на C-съдържащите материали, като N атоми, подобрява каталитичните им свойства поради електрон-донорните свойства на азотните атоми. Това от своя страна облекчава електронния трансфер за активирането на PMS. Сред азот-съдържащите въглеродни материали с най-високо съдържание на N<sub>2</sub> (около 70%) се откроява графитеният въглероден нитрид (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). В научната литература се съобщава, че независимо от високото съдържание на азот, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> е неефективен за активиране на PMS с генериране на радикалови частици. Един от начините за подобряване на каталитичната PMS-активационна способност на g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> е модифицирането с метални оксиди, който подход бе използван и в настоящото изследване.

#### IV.2.1. Изследване на каталитичните свойства на $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MgO}$ композити за окислително разграждане на Кисело Оранжево 7 багрило (AO7) с PMS във водни разтвори

За да се потвърди целесъобразността от активиране на окислителя чрез внасяне на катализатор към системата багрило – PMS, първоначално беше проведен експеримент на химично окисление на AO7 (без катализатор) (Фиг.13). Установи се, че в отсъствие на катализатор разграждането на багрилото протича с много ниска скорост – при условията на експеримента регистрираната степен на обезцветяване на разтвора на AO7 е под 1% след 8 часа продължителност на окислителния процес. Тези резултатите показват, че без катализатор PMS не претърпява саморазпад с образуване на радикалови частици, които да предизвикат разграждане на хромофорната структура на багрилото и вероятно химичното окисление протича по нерадикалов механизъм.



Фигура 13. (а) Кинетични зависимости на адсорбция и окислително разграждане на AO7 с PMS в различни системи; (б) Сравнителни данни за степента на обезцветяване на разтвора на AO7 в 15 минута [50 mg/l AO7;  $C_{\text{кат}}=0.1$  g/l; 23°C; PMS:AO7=6:1; pH 3]

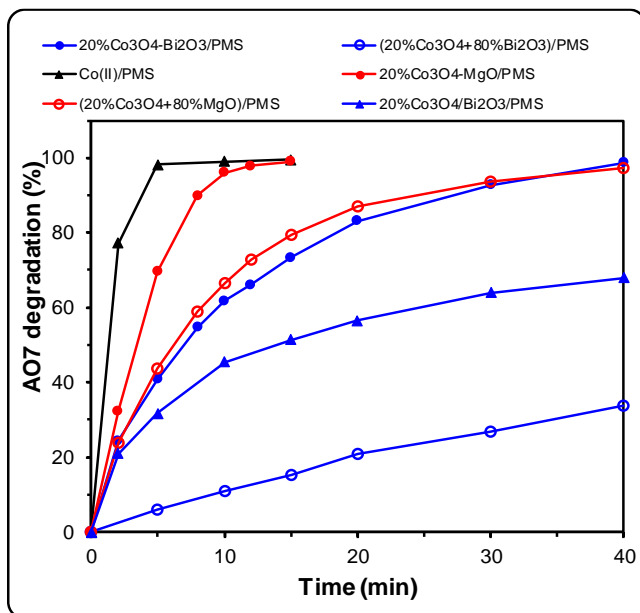
За да се оцени ролята на процеса на адсорбция на молекулите на багрилото върху повърхността на композитните катализатори за неговото извличане из разтвора, бяха проведени експерименти без прибавяне на окислител към водните суспензии катализатор-багрило. При адсорбционните експерименти, проведени с  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$  композити се наблюдава бързо установяване на адсорбционно равновесие (~10 мин.), но се постига само 5 – 6 % степен на обезцветяване на разтвора на багрилото, независимо от съдържанието на допанта. При същите условия модифицираните с MgO катализатори демонстрират по-висок адсорбционен капацитет, като степента на адсорбция на AO7 нараства от 5 до 15% при увеличаване съдържанието на MgO от 20 до 80wt.%, но същевременно се удължава и времето за достигане на адсорбционно равновесие (10-30 мин.). Тези данни потвърждават хетерогенната природа на окислителния процес. Каталитичната активност на композитите с най-ниско съдържание на  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и MgO е съпоставена с тази на немодифицирания  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и на допантите  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и MgO. Чистият  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  не проявява каталитична активност в изследваната реакция – регистрираното намаление на концентрацията на AO7 (под 4% в 15 мин.) е съизмеримо със степента на адсорбция на багрилото върху оксида в отсъствие на окислител. Различно е поведението на окислителната системата MgO/PMS



– за същото време концентрацията на багрилото намалява с 60%. Това предполага, че магнезиевият оксид е способен да активира PMS, вероятно разлагайки го до хидроксидни радикали, чиито редукционен потенциал е по-нисък от този на сулфатните, и до слабо активните пероксимоносулфатни радикали по реакцията:



Много слаба активност в изследваната реакция демонстрира немодифицираният  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (100% активна фаза). Използването му като катализатор за активирането на PMS индуцира само 45% разграждане на AO7 за реакционен период от 15 минути, а пълно обезцветяване на разтвора се постига за 90 минути. Резултатите от каталитичните тестове потвърждават очакванията за съществено подобряване на PMS-активационната способност на  $\text{Co}_3\text{O}_4$  при модифицирането му с базичните оксиди  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$ . Под каталитичното действие на композитните оксиди, съдържащи 20wt.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ , пълно разрушаването на хромофорната структура на AO7 се постига за кратък реакционен период от 15 минути при ниска концентрация на катализатора (0.10 g/l) и меки условия. Още в 5-та минута над 60% от багрилото е деструктурирано, което е доказателство за бързо протичащ процес на радикалообразуване вследствие каталитичното активиране на PMS върху композитните образци. Вероятна причина за наблюдавания синергичен ефект е модифициране на повърхностните свойства на кобалтовия оксид вследствие дотирането му с оксиди с високо съдържание на повърхностни хидроксидни групи, което благоприятства образуването на функционалните  $\text{Co(II)-OH}^+$  комплекси и облекчава последващото активиране на окислителя PMS. От друга страна, по-малкият размер на кристалитите на каталитично активната кобалтооксидна фаза в композитите, обуславящ по-голям брой достъпни активни центрове за ефективно разлагане на окислителя също допринася за повишеното PMS-активационно действие на композитите.



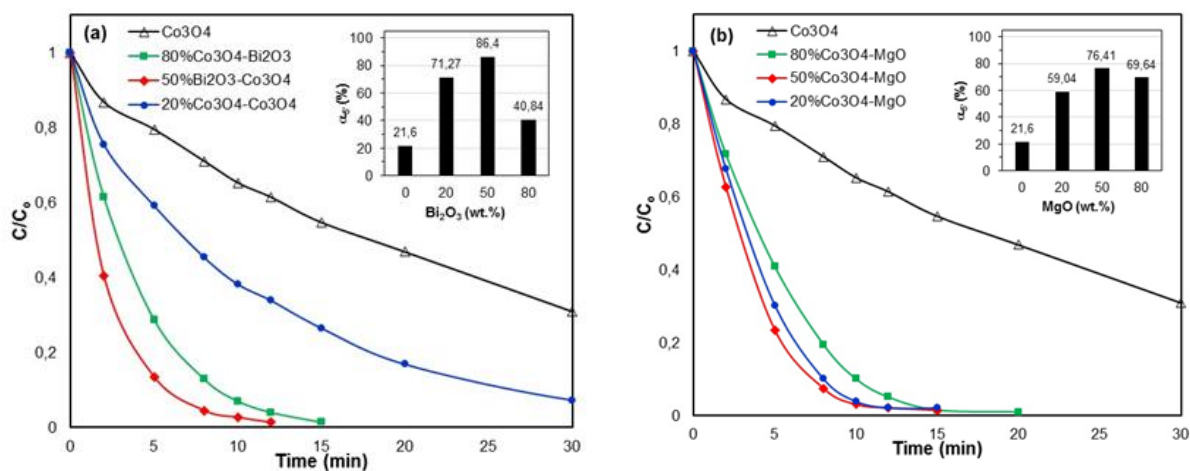
**Фигура 14.** Сравнителна кинетика на хомогенно и хетерогенно-каталитично окисление на AO7 [50 mg/l AO7;  $C_{\text{кат}}=0.1$  g/l; 23 °C; PMS:AO7=6:1; pH=3]

Определящото значение на близкия контакт между частиците на активната фаза и тези на промоторите се потвърждава и от резултатите, получени при изследване активността на механични смеси от съответния промотор и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , взети в количества, равни на съдържащите се в композитните проби, за окислително разграждане на AO7. От представените на Фиг. 14 експериментални данни е видно, че каталитичната ефективност на механичните смеси е съществено по-ниска от тази на модифицираните каталитични образци, въпреки че количеството на каталитично-активния оксиден компонент в двата типа катализатори е еднакво.

В допълнение, измерванията на каталитичната активност на образци, получени чрез нанасяне на  $\text{Co}_3\text{O}_4$  върху  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ , също показват по-ниска ефективност на разграждане на АО7.

Каталитичните отнасяния на композитните катализатори бяха съпоставени и с тези на хомогенния катализатор –  $\text{Co(II)}$  йони, внасяни в реакционната смес като разтвор на  $\text{Co(NO}_3)_2$  в количество, еквивалентно на съдържанието на  $\text{Co}$  в композитния образец. От Фиг. 14 е видно, че в условията на хомогенно-каталитично окисление разтворът на багрилото е напълно обезцветен за кратък реакционен период от 5 минути. Незначителният принос на хомогенно-каталитичното окисление, предизвикано от преминалите в развора  $\text{Co}$  йони, бе потвърден и от резултатите от допълнителни експерименти, проведени с филтрат след обезцветяване на развора, използван за повторно активиране на окислителя и окисление на багрилото. Установи се пренебрежимо малко изменение на концентрацията на багрилото – под 4% степен на разграждане на АО7 за реакционен период от 60 минути. Тези резултати потвърждават хетерогенната природа на окислителния процес.

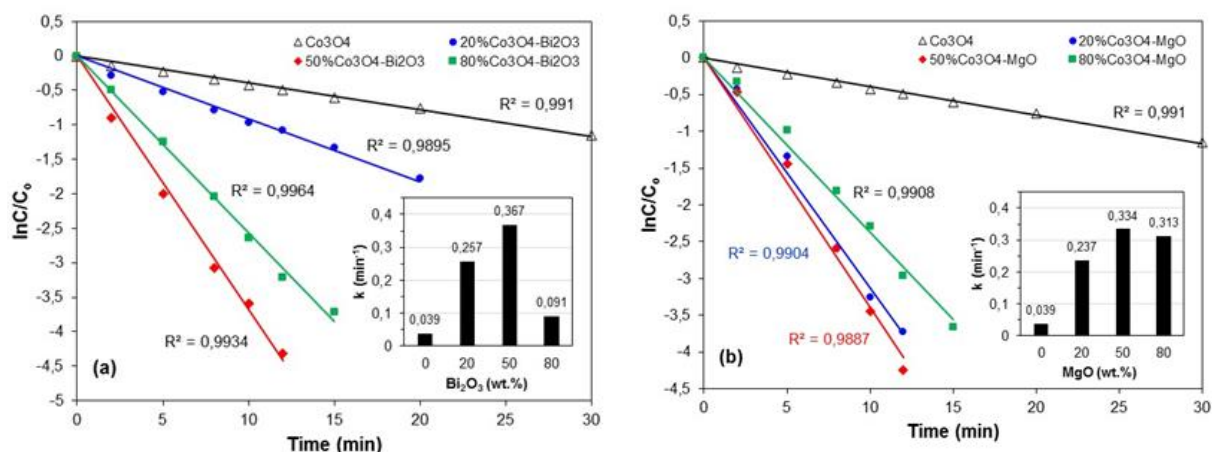
Проучено бе влиянието на количеството на  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$  в композитите върху каталитичното им поведение, оценявано по степента на обезцветяване на багрилото ( $\alpha$ , %) и по скоростната константа на процеса (Фиг.15). Резултатите показват, че и при двата композитни катализатора се наблюдава сходна тенденция на изменение на ефективността на разграждане на багрилото при вариране съдържанието на дотиращите оксиди. В проучвания интервал от концентрации на  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$  каталитичната активност на композитите първоначално нараства, достигайки максимум при 50% образци, след което намалява но със запазване на висока крайна ефективност (пълна деструкция на хромофорната азо-група в молекулата на багрилото).



**Фигура 15.** Влияние на количеството на  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (a) и  $\text{MgO}$  (b) в композитните образци върху каталитичната им ефективност за разграждане на АО7 [50 mg/l АО7;  $C_{\text{кат}}=0.1$  g/l; 23 °C; PMS:АО7=6:1; pH=3]

Линейният ход на зависимостите  $\ln C/C_0 = f(t)$  (Фиг. 16), независимо от разликата в химичния и масов състав на образците, показва, че хетерогенно-каталитичното окисление на багрилото в тези системи се подчинява на кинетичните

закономерности на реакции от първи порядък по отношение на АО7. Установеният кинетичен модел е основание да се приеме, че процесът на каталитично разграждане на багрилото не се контролира от етапа на взаимодействие на PMS с активните каталитични центрове, водещ до генериране на реактивоспособните радикалови частици, а от последващата радикалова деструкция на молекулите на багрилото. Стойностите на скоростните константи за различните окислителни системи, определени от наклона на получените прави линии, са обобщени в Таблица 6.



Фигура 16. Кинетични зависимости  $\ln C/C_0 - t$  за изследваните катализатори

Таблица 6. Скоростни константи на каталитично окисление на АО7 с PMS

Катализатор	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
$\text{Co}_3\text{O}_4$	0.039	0.991
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.002	0.9681
MgO	0.059	0.9856
20% $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.091	0.9895
50% $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.367	0.9934
80% $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.257	0.9964
20% $\text{Co}_3\text{O}_4$ -MgO	0.313	0.9904
50% $\text{Co}_3\text{O}_4$ -MgO	0.334	0.9887
80% $\text{Co}_3\text{O}_4$ -MgO	0.237	0.9908

Въз основа на стойностите на скоростните константи на процеса в различните окислителни системи бе определена степента на синергично взаимодействие между двете окисидни компоненти на композитните катализатори ( $\Lambda$ , %) с цел количествена оценка на синергичния ефект между тях за разграждането на АО7:

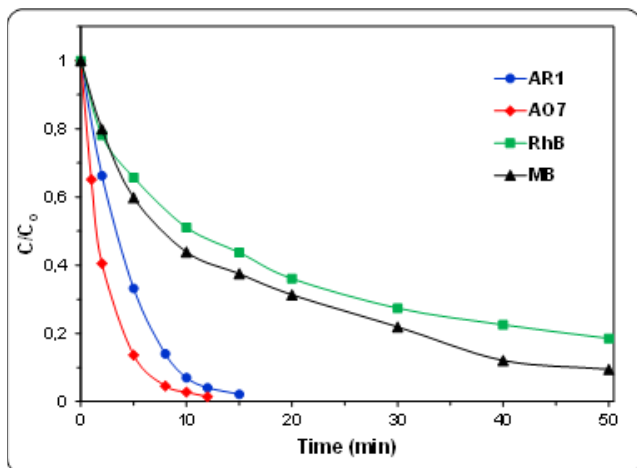
$$\Lambda (\%) = \frac{k_{\text{комп.}} - (k_{\text{Co}_3\text{O}_4} + k_{\text{МО}})}{k_{\text{комп.}}} \times 100$$

В горното уравнение  $k_{\text{комп.}}$  е скоростната константа на разграждане на АО7 в системата композитен катализатор/PMS, а  $k_{\text{Co}_3\text{O}_4}$  и  $k_{\text{МО}}$  са скоростните константи на процеса с участие на индивидуалните оксиди  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ . Както се вижда от Таблица 7, изчислената степен на синергизъм за синтезираните композитни катализатори е по-висока от нула за всички масови състави, а най-висока стойност се наблюдава за композитите, съдържащи 50 wt.% от дотиращите оксиди.

**Таблица 7.** Влияние на природата и количеството на дотиращия оксид върху степента на синергично взаимодействие

Катализатор	$\Delta$ (%)
20% $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$	54.9
50% $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$	88.8
80% $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$	84.9
20% $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MgO}$	68.7
50% $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MgO}$	70.7
80% $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MgO}$	58.6

Каталитичната активност на образец 50% $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$  бе допълнително оценена за разграждане на различни по химична структура багрила: кисело червено 1 (Acid Red 1, AR1) – анионно азобагрило; родамин В (Rhodamine B, RhB) – катионно багрило, представител на трифенилметановия клас багрила; метиленово синьо (Methylene Blue, MB) – катионно багрило, представител на тиазиновия клас органични багрила.



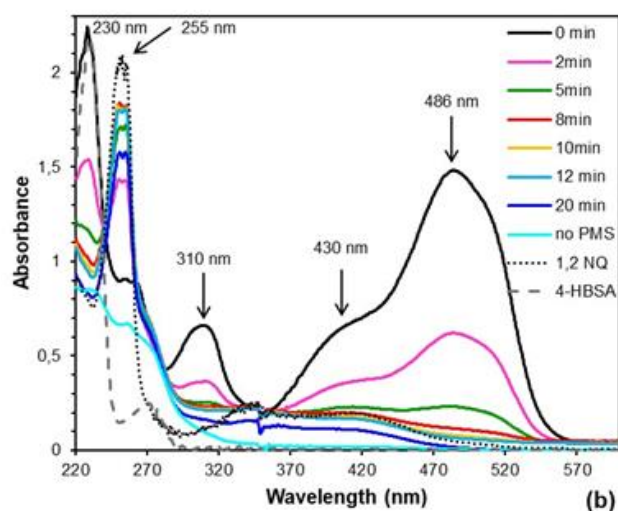
**Фигура 17.** Сравнителна кинетика на окислително разграждане на различни багрила върху 50%  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$  [50 mg/l багрило; 0.10 g/l катализатор; PMS:AO7=6:1; 23°C; pH=3.04]

Експерименталните резултати от изследванията, представени на Фиг. 17 показват, че скоростта на разграждане на багрилата се повлиява съществено от химичната им природа, но въпреки това се постига пълното им разграждане. По-бавната кинетика на деструкция на катионните багрила вероятно се дължи на по-слабо изявената им сорбция върху положително заредената при изследваните условия повърхност на суспендираните катализаторни частици в сравнение с AO7 и AR1.

#### IV.2.1.1. Реакционен път на каталитично разграждане на AO7 с участие на $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MgO}$ композити

Обезцветяването на разтвора на AO7 е доказателство единствено за разрушаване на хромофорната азовръзка в молекулата му. Изследванията относно окислителното разграждане на багрилото (хомогенно или хетерогенно) посочват широк спектър от междинни продукти, включващи 4-хидроксибензенсулфонова киселина (4-HBSA), 1,2-нафталендион (1,2-нафтохинон, 1,2-NQ), кумарин, фталов анхидрид, карбоксилни киселини и др. Идентифицирането на междинните съединения, образувани в резултат на каталитичното окисление на AO7 бе осъществено както чрез анализ на промените, наблюдавани в електронния абсорбционен спектър на изходния разтвор на AO7 в хода на каталитичния процес (Фиг.18), така и с помощта на високоефективна течна

хроматография (Фиг.19). От представените UV-Vis спектри е видно, че в хода на каталитично разграждане на багрилото интензитетът на характеристичната абсорбционна ивица при 486 nm, отразяващо разкъсването на N–N и/или C=N връзките в молекулата на АО7, до пълното ѝ изчезване при обезцветяване на разтвора. Паралелно с разрушаването на хромофорната структура се регистрира и намаление на абсорбцията в UV областта, което е показателно и за деструкция на спрегнатата  $\pi$ -система на бензеновия и нафталеновия пръстени. Не се наблюдава батохромно отместване на ивицата при 230 nm, което изключва вероятността за образуване на токсични ароматни амини. От друга страна, още във втората минута от началото на окислителния процес се регистрира нов абсорбционен максимум при  $\sim 255$  nm, чийто интензитет първоначално нараства паралелно с редукцията на поглъщането във видимата област и при обезцветяване на разтвора започва да намалява.



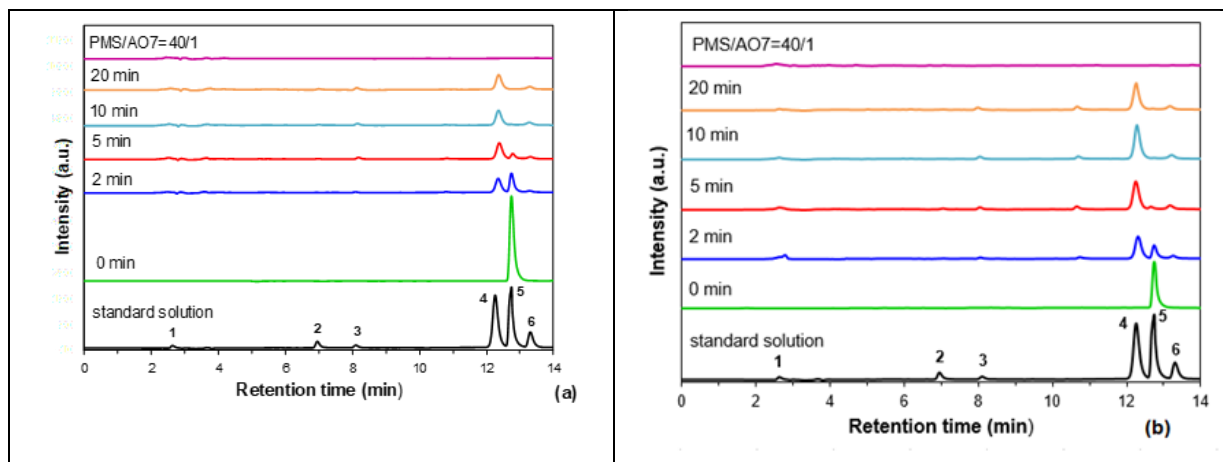
**Фигура 18.** Изменение в абсорбционните спектри на АО7 с времето при каталитично окисление 50%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [50 mg/l АО7; Скат=0.1 g/l; 23 °C; PMS:АО7=6:1; pH=3]

предполагаемите основни междинни продукти от окислението на багрилото потвърждава образуването на 1,2-нафталендион (ивицата при 255 nm), но не е основание да се направи категорично заключение за образуване на 4-хидроксibenzenсулфонова киселина поради припокриване на абсорбционния му максимум с ивицата на АО7 при 230 nm. За по-детайлно идентифициране на междинните съединения от окислението на багрилото, разтворите бяха анализирани и с помощта на HPLC (Фиг. 19).

Хроматограмата на изходния разтвор на АО7 показва единичен пик с време на задържане  $t_R$  в 12.75 минута, чийто интензитет драстично намалява в хода на каталитичния процес и почти изчезва в 10 мин. При разграждането на багрилото се регистрират шест междинни съединения, идентифицирани като 4-хидроксibenzenсулфонова киселина HBSA ( $t_R=2.6$  мин.), фталов анхидрид ( $t_R=7.08$  мин.), фталимид ( $t_R=8.1$  мин.), 1,2-нафталендион (1,2-NQ) ( $t_R=12.3$  мин.), кумарин ( $t_R=13.3$  мин.) и неидентифициран продукт с  $t_R$  при 11.2 минута. Междинният продукт 1,2-NQ се отличава от останалите по най-високия си интензитет по време на целия процес, както и по най-добре изразените промени в интензитета. Постепенно

Наблюдаваните спектрални промени в ултравиолетовия регион вследствие разрушаването на хромофора са индикативни за образуване на междинна структура, съдържаща бензенов или нафталенов фрагмент, която също претърпява по-нататъшно разграждане. При изчерпване на окислителя спектърът на разтвора показва остатъчна абсорбция в UV-областта, което предполага наличие на остатъчно количество недоокислени интер-медиати. Сравняването на UV-Vis спектрите на разтвора на АО7, заснети в хода на каталитичния процес със спектрите на свидетели -

количеството му нараства до 10 минути, след което плавно започва да намалява, в съгласие с резултатите от спектрофотометричния анализ. При провеждане на процеса при моларно съотношение на PMS/AO7=40:1, съответстващо на стехиометричното за минерализация на багрилото, се наблюдава и пълно разграждане на интермедиатите.



**Фигура 19.** HPLC хроматограми на стандартен разтвор и на разтвори на AO7 в хода на каталитично окисление върху 50%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MgO (a) и 50%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (1) 4-HBSA, (2) фталов анхидрид, (3) фталимид, (4) 1,2-нафталендион, (5) AO7, (6) кумарин.

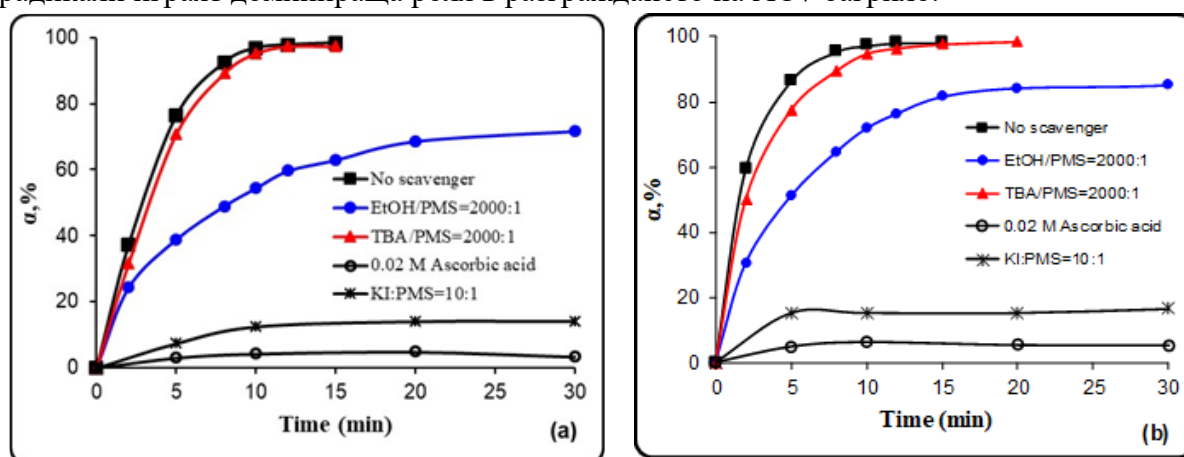
Резултатите от хроматографския анализ потвърждават високата скорост на активиране на PMS върху композитните катализатори, което обуславя не само бързото разрушаване на хромофорната структура на AO7 и съответно, бързото обезцветяване на разтвора, но също така и постепенно разграждане на образуваните интермедиати, поглъщащи в ултравиолетовата област.

#### IV.2.1.2. Идентифициране на радикаловите частици, образувани в резултат на каталитичното активиране на PMS върху синтезираните композитни образци

С цел потвърждаване на радикаловия механизъм на процеса на каталитично разграждане на AO7 върху синтезираните композитни катализатори, както и идентифициране на доминиращите радикалови частици, образувани в резултат на хетерогенното активиране на PMS, бяха проведени експерименти с добавяне на различни радикал-улавящи агенти (трапери) към реакционната смес: етанол (EtOH), третичен бутилов алкохол (ТВА), аскорбинова киселина и калиев йодид. Конкуреннтното взаимодействие на траперите с образуваните радикалови частици би предизвикало инхибиране на процеса на разграждане на целевия субстрат. Разликата в реактивоспособността и скоростта на взаимодействие между потенциалните радикалови частици и специфичния радикал-улавящ агент позволява тяхното разграничаване. ТВА реагира 1000 пъти по-бързо с <sup>•</sup>ОН радикалите и проявява радикал-улавяща активност не само по отношение на <sup>•</sup>ОН радикалите, дифундиращи в обема на реакционната система, но и към повърхностно-свързаните хидроксидни радикали, поради хидрофобния му характер.

Кинетичните данни от експериментите с добавяне на радикал-улавящи агенти към реакционната система AO7-PMS-катализатор са илюстрирани на Фиг. 20, а регистрираните промени в скоростта на разграждане на AO7 в тяхно присъствие са отразени в Таблица 8. Установи се, че с добавянето на 0.02 М аскорбинова киселина

скоростта на разграждане на АО7 рязко намалява до 3–5%, което е близко до елиминирането на багрилото без PMS (Фиг. 20). Почти пълното инхибиране на окислителния процес в присъствие на аскорбинова киселина е основание да се заключи, че радикаловите частици играят основна роля при катализираното от композитните образци разграждане на АО7. Прибавянето на етанол към реакционната система оказва по-слаб инхибиращ ефект върху ефективността на окислителния процес – при изразходване на PMS се постига само 85.2 % ( $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ) и 71.6% ( $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MgO}$ ) степен на обезцветяване на разтвора на багрилото. Крайната ефективност на окислителния процес не се повлиява от добавянето на ТВА, но се наблюдава известно забавяне на процеса. Напр., скоростната константа на процеса с участие на 50% $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$  намалява от  $0,367 \text{ min}^{-1}$  (без ТВА) до  $0,271 \text{ min}^{-1}$  при съотношение ТВА/PMS 2000/1. Съпоставянето на въздействието на EtOH и ТВА върху кинетиката и крайната ефективност на окислителния процес води до заключението, че композитните  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MgO}$  катализатори преимуществено активират PMS с генериране на силно реактивоспособните сулфатни радикали. Резултатите от експериментите с добавяне на KI са основание да се заключи, че повърхностно свързаните сулфатни радикали играят доминираща роля в разграждането на АО7 багрило.



**Фигура 20.** Влияние на радикал-улавящи агенти върху окислението на АО7 с 50% $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MgO}$  (a) и 50% $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (b) [ $50 \text{ mg/l}$  АО7;  $C_{\text{кат}}=0.1 \text{ g/l}$ ;  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ ; PMS:АО7=6:1;  $\text{pH}=3$ ]

Чрез сравняване на скоростните константи на разграждане на багрилото с и без добавяне на трапер на  $\cdot\text{OH}$  радикалите може да се оцени относителния принос на  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  (Таблица 8):

$$\text{SO}_4^{\cdot-} (\%) = \frac{k_{(\text{АО7}+\text{ТВА})/\text{PMS}}}{k_{\text{АО7}/\text{PMS}}} \times 100$$

**Таблица 8.** Скоростни константи на процеса на окисление на АО7 с PMS с и без добавка на радикал-улавящи агенти

Катализатор	Скоростна константа ( $k$ , $\text{min}^{-1}$ )			Относителен принос на $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (%)
	контрола	с EtOH	с ТВА	
80% $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$	0.257	0.107	0.203	78.9
50% $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$	0.367	0.131	0.271	73.8
20% $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$	0.091	0.043	0.077	84.6

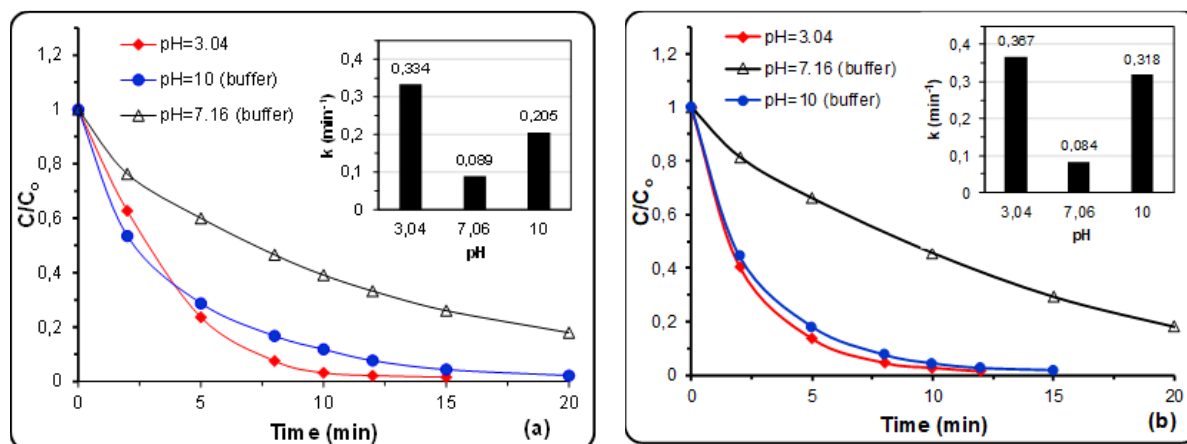
80% $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MgO}$	0.237	0.050	0.201	84.8
50% $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MgO}$	0.334	0.090	0.290	86.8
20% $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MgO}$	0.313	0.070	0.265	84.7

#### IV.2.1.3. Изследване влиянието на основни операционни параметри върху ефективността на процеса на разграждане на АО7

Експериментите бяха проведени с образците, показали най-висока каталитична активност при кинетичните тестове - 50% $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$  и 50% $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MgO}$ .

##### Влияние на киселинността на средата (pH)

В отпадните води от текстилната индустрия наред с остатъчни количества багрила, нефиксирани в крайния продукт, обикновено присъстват и други компоненти (повърхностно-активни вещества, метални йони, соли и др). Тяхното съдържание може да варира в широки граници, което би довело до различна киселинност на отпадните води и съответно да повлияе върху ефективността на прилагания пречиствателен процес. За целта бе изследвана кинетиката на каталитично окисление на АО7 с PMS при три различни pH на разтвора - 3.04, 7.16 и 10 (Фиг. 21). Неутралните и алкални условия на средата бяха постигнати с помощта на водороден фосфатен буфер  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  (pH=7.16) и водороден карбонатен буфер-  $\text{NaHCO}_3/\text{NaOH}$  (pH=10), съответно.



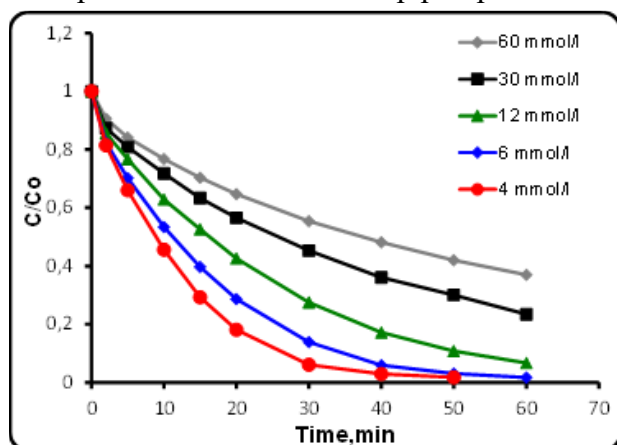
**Фигура 21.** Каталитична активност на 50% $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MgO}$  (a) и 50% $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (b) при различно pH разтвора [50 mg/l АО7; 0.10 g/l катализатор; PMS:АО7=6:1; 23°C;]

Данните показват висока и относително съизмерима скорост на разграждане на багрилото в кисела и алкална среда, като максимална скорост на процеса се наблюдава при pH=3.04. Значително по-ниска скорост на окислително разграждане на багрилото се регистрира, когато pH на изходния разтвор на АО7 се повиши до 7.16 с използване на 4 mM фосфатен буфер. Напр., в буферираната система времето за пълно разграждане на АО7 с участието на 50% $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$  се удължава 5 пъти (1 час срещу 12 минути при pH=3.04), а скоростната константа намалява 4.3 пъти. Независимо от дългия реакционен период, необходим за пълно разрушаване на хромофорната структура на багрилото в неутрална среда, получените резултати потвърждават приложимостта на синтезираните катализатори за широк диапазон на pH, който е характерен за природните и за отпадните води от редица производства.

Влиянието на киселинността на средата върху кинетиката на окислителния процес може да се обясни при едновременно отчитане на въздействието на pH върху



повърхностния заряд на катализаторните частици и преобладаващите йонни форми на багрилото и окислителя в разтвора. В кисела и неутрална среда повърхността на катализаторите е положително заредена, а PMS ( $pK_a=9.4$ ) и AO7 ( $pK_{a2}=10.6$ ) присъстват в разтвора в моноанионните си форми, т.е., налице са условия за силно електростатично привличане между положително заредената повърхност на катализатора и анионните частици на PMS, което облекчава активирането му и последващата деструкция на AO7. В алкална среда процесът се забавя слабо, въпреки еднакъв заряд (отрицателен) на повърхността на катализаторите и йоните на PMS, което отслабва електростатичното привличане между тях. Вероятно обяснение за бързо протичащия процес на разграждане на багрилото в алкална среда е едновременното хомогенно активиране на PMS под въздействието на  $HCO_3^-$  и NaOH, влизащи в състава на използвания буфер, водещо до генерирането на множество радикалови частици ( $SO_4^{\bullet-}$ ,  $\bullet OH$  и  $O_2^{\bullet-}$ ). В окислителната система  $NaHCO_3/NaOH/PMS$ , макар и бавно, хромофорната структура на багрилото се разрушава за реакционен период от 60 минути, докато в присъствие на катализатор пълно обезцветяване на разтвора на багрилото се постига за 4 пъти по-кратък период. Въпреки че хидрогенфосфатните аниони  $HPO_4^{2-}$  съдържат два нуклеофилни O атоми, които могат да атакуват пероксидната O-O връзка на PMS и го активират с генериране на радикалови частици, без прибавяне на катализатор разграждането на багрилото при  $pH=7.16$  протича



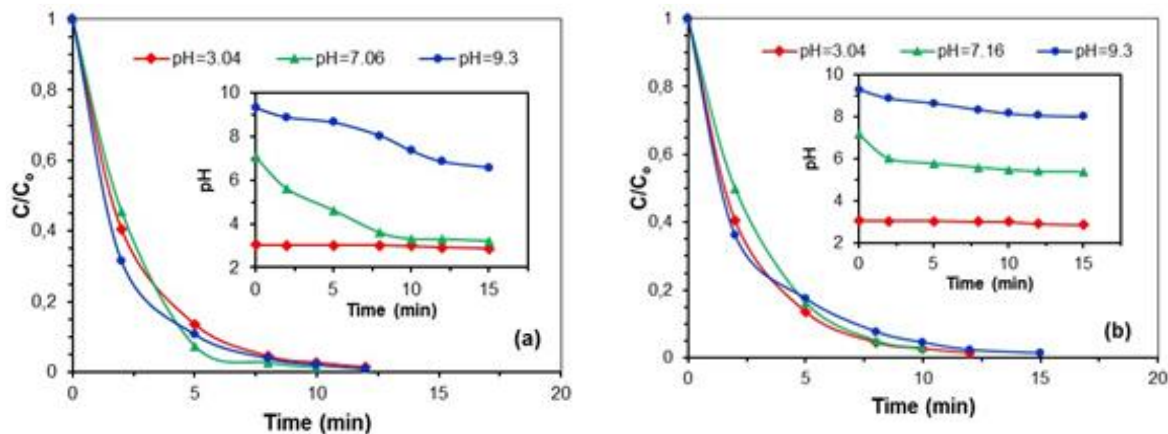
**Фигура 22.** Влияние на концентрацията на  $HPO_4^{2-}$  йоните върху ефективността на разграждане на AO7 [50 mg/l AO7; 0.1 g/l  $50\%Co_3O_4-Bi_2O_3$ ; 23 °C; PMS:AO7=6:1]

с много ниска скорост – за 60 минути се постига само 49% степен на обезцветяване на разтвора.

Наблюдаваното забавяне на каталитичния процес в неутрална среда може да се обясни с конкурентно взаимодействие на  $HPO_4^{2-}$  анионите със  $SO_4^{\bullet-}$ , при което се образуват по-слабо реактивоспособни радикалови частици. Представените на Фиг. 22 данни ясно показват засилване на пречещото влияние на  $HPO_4^{2-}$  анионите върху кинетиката на процеса на каталитично окисление на AO7.

Скоростта и крайната ефективност на процеса на разграждане на AO7 не се повлиява в измерима степен от промяната в киселинността на средата, когато корекцията на началното pH на разтвора се постига с помощта на 0.5M разтвори на NaOH и  $NaHCO_3$  (Фиг. 23). Проследяването на стойностите на pH по време на процеса обаче показва различие. Както е видно от инсетите на Фиг. 23, pH на разтвора с първоначална стойност 3.04 се поддържа почти непроменена във времето, но постепенно намалява при неутрални и алкални условия на провеждане на окислителния процес. Понижението на pH е по-силно при манипулиране на киселинността на

средата с NaOH. Наблюдаването може да се дължи на отделянето на протони по време на разлагането на PMS, както и на образуването на междинни продукти с киселинен характер. Тъй като хидрогенкарбонатните йони обикновено присъстват в отпадните води от текстилната индустрия, получените резултати определят потенциала на синтезираните композитни катализатори за ефективно обезвреждане на тези ефлуенти.

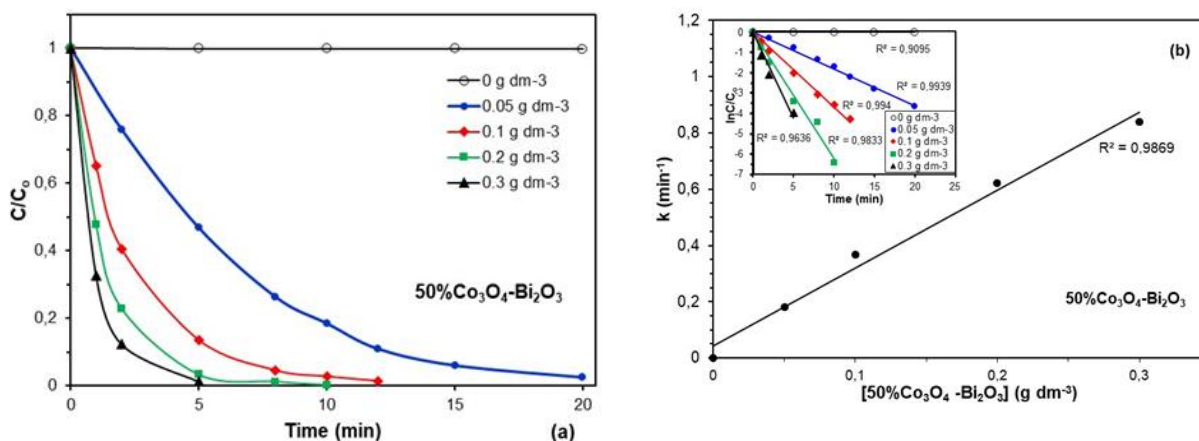


**Фигура 23.** Влияние на киселинността на средата (без буфери) върху каталитичната ефективност на окислителната система  $50\% \text{Co}_3\text{O}_4 - \text{Bi}_2\text{O}_3 / \text{PMS}$ : корекция на pH с NaOH (a) и  $\text{NaHCO}_3$  (b) [50 mg/l AO7; 0.10 g/l катализатор; PMS:AO7=6:1; 23°C]

#### Влияние на количеството на катализатора

Влиянието на масата на катализатора върху ефективността на окислителния процес бе оценено чрез провеждане на експерименти с четири различни концентрации на  $50\% \text{Co}_3\text{O}_4 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $50\% \text{Co}_3\text{O}_4 - \text{MgO}$  - 0.05 g/L, 0.10 g/L, 0.20 g/L и 0.30 g/L при постоянно молно съотношение PMS/AO7=6/1.

Увеличаването на количеството на катализатора в третираните суспензии води до ускоряване на окислителния процес поради по-големия брой достъпни активни центрове за едновременно активиране на по-голям брой PMS аниони, вследствие на което нараства количеството на генерираните за единица време активни радикали (Фиг. 24). Тези резултати потвърждават определящата роля на катализатора за активиране на PMS и последващото разграждане на AO7. Скоростните константи нарастват линейно с увеличаване количеството на катализатора, което предполага отсъствие на конкуренция между молекулите на багрилото и на окислителя за адсорбция/активиране върху повърхностните каталитични центрове.

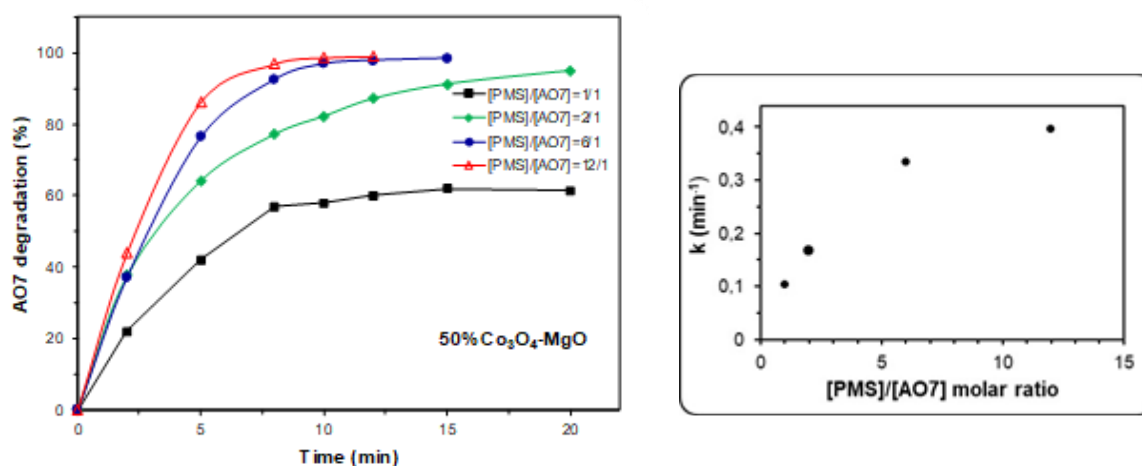


**Фигура 24.** Влияние на количеството на  $50\%Co_3O_4-Bi_2O_3$  върху ефективността на разграждане на AO7 (a) и кинетиката на процеса (b) [50 mg/l AO7; PMS:AO7=6:1; 23°C; pH=3.04]

#### Влияние на концентрацията на PMS

Скоростта на генериране на радикалови частици при каталитичното активиране на PMS, което е определящо за ефективното разграждане на AO7, съществено се повлиява и от количеството на прибавения окислител. PMS е източникът на радикаловите частици, чието количество се очаква да нараства с увеличаване на концентрацията на окислителя и да обезпечи по-висока скорост и крайна ефективност на разграждане на багрилото. От друга страна е възможно конкурентно взаимодействие на PMS с генерираните  $SO_4^{\bullet-}$  и  $\bullet OH$  радикали, водещо до образуване на много по-слабо реакционноспособните  $SO_5^{\bullet-}$  радикали ( $HSO_5^- + SO_4^{\bullet-} \rightarrow SO_5^{\bullet-} + SO_4^{2-} + H^+$ ;  $\bullet OH + HSO_5^- \rightarrow SO_5^{\bullet-} + H_2O$ ).

Влиянието на количеството на PMS върху ефективността на окислителния процес в присъствие на композитните катализатори беше изследвано чрез вариране на моларното съотношение PMS/AO7 от 1/1 до 12/1 при еднаква начална концентрация на AO7 и фиксирано количество на катализатора (Фиг. 25).



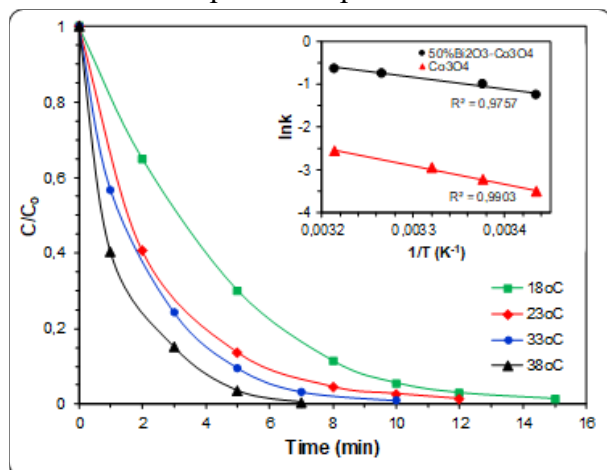
**Фигура 25.** Влияние на концентрацията на PMS върху кинетиката и ефективността на каталитично разграждане на AO7 [50 mg/l AO7; 0.10 g/l катализатор; 23°C; pH=3.04]

Еквимоларното съотношение PMS/AO7 не е достатъчно за пълното обезцветяване на разтвора и ~39% от багрилото не претърпява деструкция поради изчерпване на окислителя. С нарастване на съотношението PMS/AO7 до 6/1 скоростта

на каталитичния процес и крайната му ефективност (изразена чрез степента на разграждане на АО7) нарастват, но при по-нататъшното увеличаване на концентрацията на PMS не се наблюдава измеримо ускоряване на процеса. При високи концентрации на PMS се засилва конкуренцията между молекулите му за контакт с лимитирания брой повърхостни каталитични центрове, поради което фиксираната маса на катализатора постепенно се превръща в лимитиращ процеса фактор и съответно, скоростта на образуване на радикалите става почти независимо от концентрацията на PMS. Регистрира се обаче по-висока степен на доокисление на образуваните междинни продукти до пълното им разграждане при провеждане на експериментите със стехеометрично количество на PMS за минерализация на АО7 (Фиг. 19).

#### Влияние на реакционната температура

Повишаването на температурата оказва положителен ефект върху скоростта на окисление на багрилото, което може да се отдаде на ускоряване на разлагането на PMS до активни радикали вследствие термичното активиране (Фиг. 26). При 18°C разтворът на багрилото е напълно обезцветен в рамките на 15 минути, докато при 38°C същата степен на разграждане на АО7 се постига за 7 минути. Съответно, скоростната константа на процеса нараства от 0.283 до 0.530 min<sup>-1</sup>.

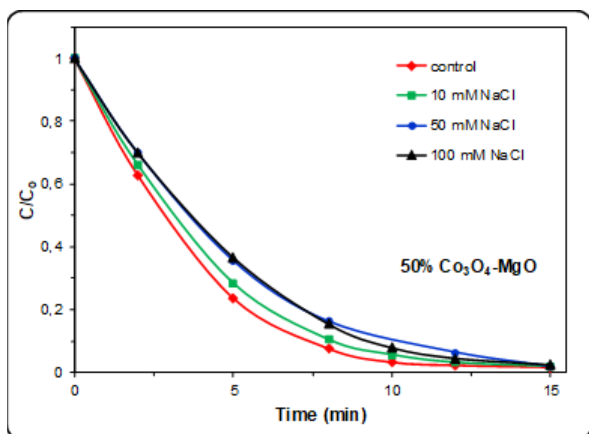


Фигура 26. Влияние на температурата върху каталитичното разграждане на АО7

#### Влияние на йонната сила на разтвора

Характерно за текстилните отпадни води е присъствието на различни по химична природа съединения, сред които и неорганични соли, в резултат на което йонната им сила може да варира в широки граници. С цел да се установи дали активирането на PMS с последващо генериране на радикалови частици е в резултат от комплексообразуване с повърхостните Co(II) йони бяха проведени експерименти с добавяне към реакционната смес на NaCl, което би повлияло йонната сила на разтвора. Изборът на NaCl е направен, защото, от една страна, се използва при фиксирането на багрилата в производствения процес, а от друга страна хлоридните йони биха могли да инхибират окислителния процес поради действието им като ефективни  $SO_4^{\bullet-}$  - трапери.

Определената стойност на  $E_a$  на каталитично разграждане на АО7 с 50%  $Co_3O_4-Bi_2O_3$  (22,7 kJ mol<sup>-1</sup>) е значително по-ниска от изчислената с участие на немодифициран  $Co_3O_4$  (35.5 kJ mol<sup>-1</sup>). И двете стойности на  $E_a$  са по-високи от енергията на активиране на дифузионно контролирани реакции (10–13 kJ mol<sup>-1</sup>) и показва, че процесът на каталитично разграждане на АО7 се контролира от скоростта на химичната реакция, извършваща се върху повърхността на катализаторите.

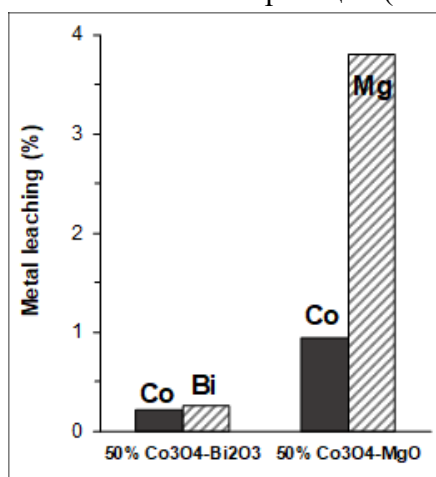


**Фигура 27.** Влияние на йонната сила на разтвора върху ефективността на процеса на каталитично разграждане на АО7

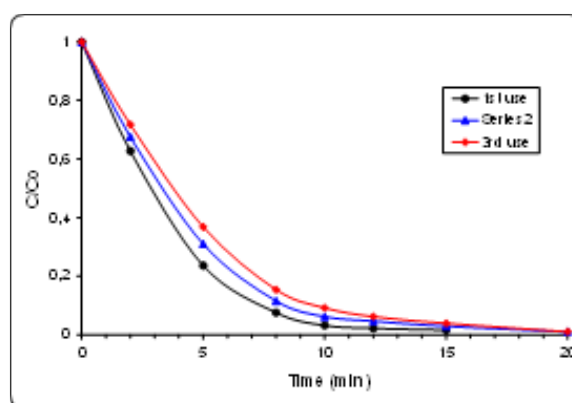
Установи се, че кинетиката на окислителния процес се повлиява в незначителна степен при увеличаване концентрацията на NaCl от 10 до 100 mM (Фиг. 27). Въз основа на тези данни може да се предположи, че активирането на PMS върху синтезираните композитни катализатори е резултат от здраво свързване или комплексобразуване на отрицателно заредените PMS йони с повърхностните Co(II) активни центрове, което облекчава електронният обмен между тях и генерирането на радикалови частици.

#### IV.2.1.4. Изследване на каталитичната активност на синтезираните композитни материали при многократно използване

Стабилността на каталитичните образци по отношение разтварянето на активната фаза в хода на окислителния процес, с оглед потенциала им за многократно използване, беше изследвана с помощта на ICP-OES. За целта, разтвори след каталитичните измервания бяха анализирани за определяне количеството на разтворените метални йони. Получените данни (Фиг.28) показват много ниска разтворимост на кобалтоксидната фаза в композитните катализатори, варираща от 0,21% разтворен кобалт (0.072 mg/L) за модифицирания с Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50 wt.%) образец до 0.94% за модифицирания с MgO катализатор (0.34 mg/l). Композитите, модифицирани с 50wt.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO показаха устойчива активност при последователно трикратно участие в каталитичната реакция (Фиг. 29).



**Фигура 28.** Разтворимост на композитните образци след участие в каталитичния тест



**Фигура 29.** Кинетика на разграждане на АО7 върху 50%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MgO при три последователни теста

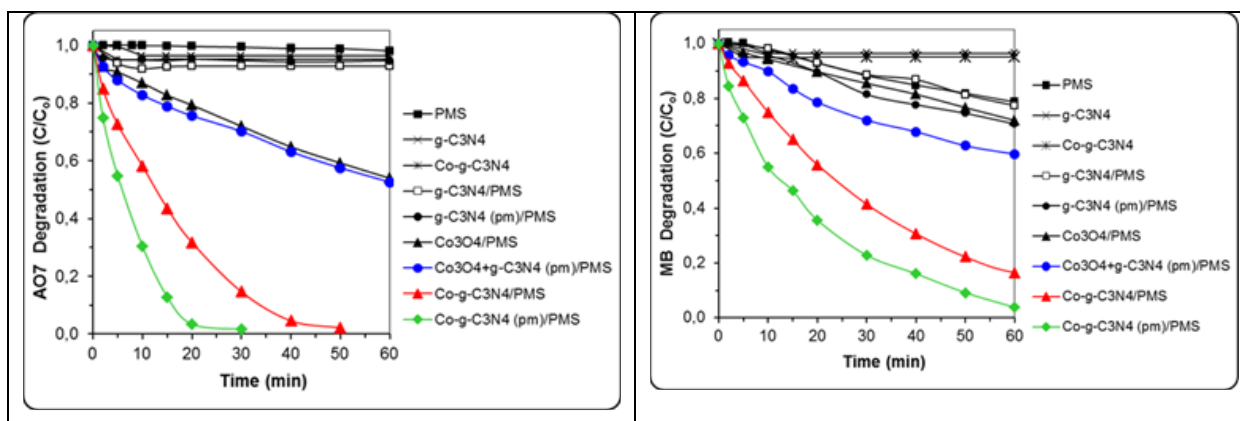
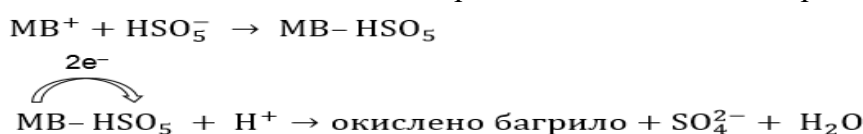
Тези резултати са основание да се заключи, че синтезираните композитни катализатори, наред с високата си PMS-активационна активност, не се дезактивират след участие в окислителната реакция.

#### IV.2.2. Каталитични изпитания на образци на основата на g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, модифициран с Co, Co-Vi и Co-Mg за окислително разграждане на Кисело Оранжево 7 багрило (AO7) и Метиленово синьо багрило (MB) с PMS във водни разтвори.

Въпреки високото съдържание на азот, без облъчване с видима светлина g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> е неефективен за активиране на PMS с генериране на радикалови частици. Един от начините за подобряване на каталитичната PMS-активационна способност на g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> е модифицирането с метални оксиди, който подход бе използван и в настоящото изследване.

Резултатите от сравнителното изследване на каталитичната активност на чист и модифициран с Co g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, синтезиран от непротониран/HNO<sub>3</sub>- протониран меламина за окислително разграждане на AO7 и MB багрила с PMS са представени на Фигура 30.

Анализът на данните показва, че докато разграждането на AO7 без прибавяне на катализатор протича с много ниска скорост (под 1% степен на обезцветяване на разтвора за 60 минути), химичното окисление на MB протича с по-висока скорост- за 60 минути концентрацията на MB в разтвора намалява с 21%. По-високата реактивоспособност на MB в сравнение с AO7 може да се отдаде на факта, че във воден разтвор MB съществува в катионна форма (MB<sup>+</sup>), докато AO7 е анионно багрило. Активният компонент на PMS е пероксимоносулфатният анион HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>, в резултат на което между двата противоположно заредени йони (MB<sup>+</sup> и HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>) възниква силно електрично взаимодействие. Двухелектронният пренос от молекулата на MB към PMS води до окислението на MB по нерадикалов механизъм по реакцията:



Фигура 30. Кинетика на адсорбция и окислително разграждане на AO7 (a) и MB(b) с PMS в различни системи [50 mg/L AO7/20 mg/L MB; 0.5 g/l катализатор; 20°C; PMS:dye=10:1; pH 3]

Немодифицираните g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (pm) не проявяват каталитична активност в изследваните реакции. Регистрираното намаление на концентрацията на AO7 е ~ 7% за реакционен период от 60 минути, а степента на каталитично разграждане на MB е съизмерима с достигнатата при химичното окисление. Използването на Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> като катализатор за активиране на PMS индуцира 46% и 28% степен на разграждане на AO7 и MB за 60 минути реакционно време, съответно. Независимо от сравнително ниската каталитична активност на чистия Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и отсъствието на такава при g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, техният

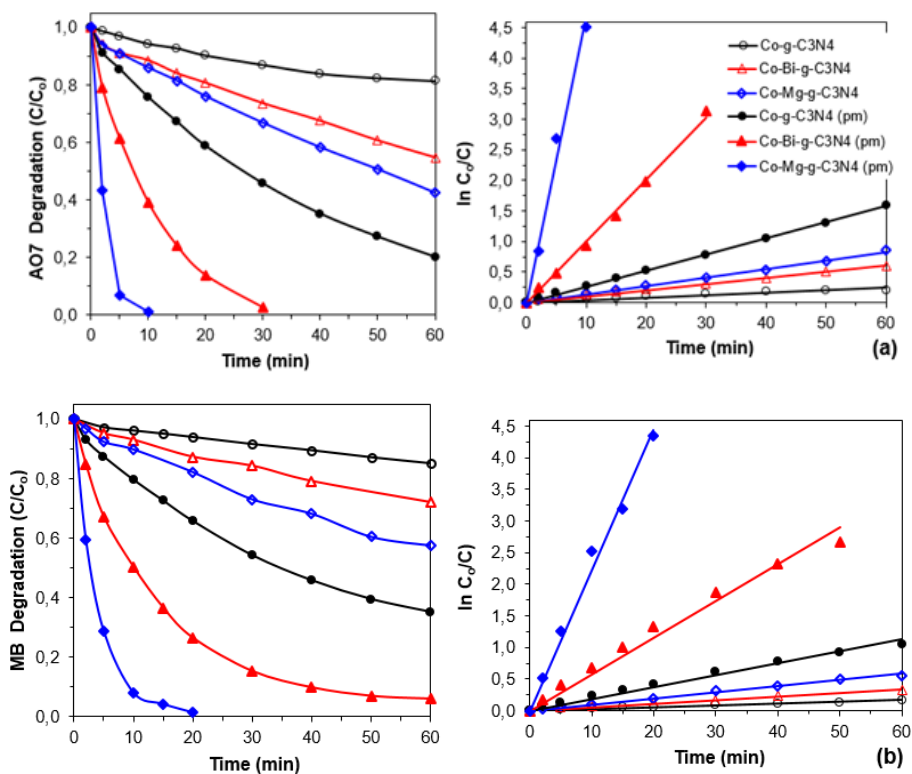
хибрид (Co-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) показва съществено подобро каталитично поведение по отношение активирането на PMS. Тези резултати ясно показват наличие на синергично взаимодействие между Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Вероятна причина за наблюдавания синергичен ефект е облекчаване на редукционното превръщане на Co(III) йоните, обезпечаващо регенерирането на двувалентните кобалтови йони, с участието на делокализираните електрони от триазиновите единици на g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Това доказва ключовата роля на близкия контакт между Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в композитния катализатор, което се потвърждава от много по-ниската ефективност на окислителния процес, катализиран от механична смес на двата компонента. С най-добри каталитични свойства се откроява модифицираният с Co g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, получен от протониран меламина (Co-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (pm)) - пълно разрушаване на хромофорната структура на багрилата се постига за реакционен период от 30 минути за АО7 и 60 минути за МВ. По-бързата кинетика на разграждане на багрилата, катализирана от Co-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (pm), може да се отдаде на по-голямата специфична повърхност на образеца (11.7 m<sup>2</sup>/g) в сравнение с тази на Co-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (5.7 m<sup>2</sup>/g), осигуряваща по-голям брой достъпни активни центрове, върху които се извършва активирането на PMS. Влиянието на протонирането на меламина върху специфичната повърхност на образците би могло да се обясни с по-високата степен на кондензация на amino групите в HNO<sub>3</sub>-протонираните прекурсори вследствие облекченото отделяне на NH<sub>3</sub> молекули при пиролизата на меламина.

Окислителното разграждане на АО7 и МВ върху изследваните катализатори се подчинява на кинетиката на реакции от първи порядък по отношение на АО7 и МВ, потвърждение за което са линейните зависимости  $\ln C_0/C = f(t)$ . Стойностите на скоростните константи, определени от наклона на получените прави линии, както и ускорението на каталитичния процес в сравнение с провеждането му в окислителната система Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PMS са дадени в Таблица 9.

**Таблица 9.** Скоростни константи на хетерогенно-каталитично окисление на АО7 и МВ с PMS

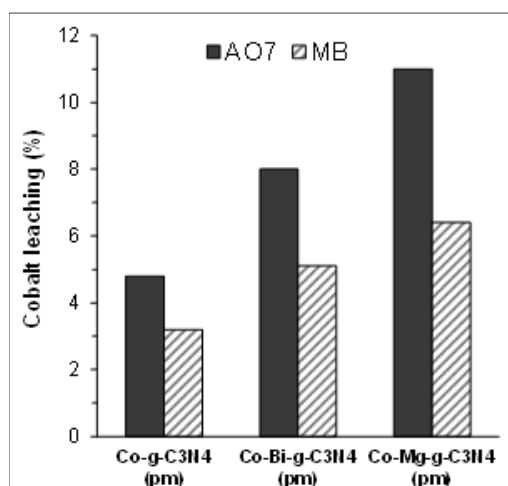
<b>Катализатор (0.5 g/L)</b>	<b>АО7</b>		<b>МВ</b>	
	<b><i>k</i> (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>Нарастване на <i>k</i></b>	<b><i>k</i> (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>Нарастване на <i>k</i></b>
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0109	1	0.0053	1
Co-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0.0646	5.9	0.0297	5.6
Co-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (pm)	0.1391	12.7	0.0481	9.1

Композитните катализатори бяха допълнително промотирани с базични оксиди - MgO и Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с цел облекчаване на процеса на формиране на функционалните Co(II)-OH<sup>+</sup> комплекси и последващото генериране на радикалови частици. Представените на Фиг. 31 кинетични зависимости на разграждане на багрилата ясно показват промотирация ефект на допантите MgO и Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> върху каталитичните свойства на Co-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, като влиянието на MgO е по-силно изразено.



**Фигура 31.** Кинетика на каталитично разграждане на AO7 (a) и MB (b) с  $g-C_3N_4$ , модифициран с Co, Co-Mg и Co-Bi [50 mg/L AO7/20 mg/L MB;  $C_{кат.}=0.1$  g/l; 20°C; PMS: dye=10:1; pH 3]

Напр., под каталитичното действие на Co-Mg-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (pm) скоростта на разграждане на AO7 и MB нараства 17 и 12 пъти, съответно и пълно обезцветяване на разтворите на багрилата се постига за 10/20 минути при много ниска концентрация на катализатора (0.10 g/L). За същия реакционен период само 24% от AO7 и 34 % от MB са разградени при използване на Co-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (pm) като катализатор.



Данните от ICP-OES показаха, че след пълното обезцветяване на разтворите на багрилата количеството на разтворения кобалт е най-голямо при най-активния катализатор Co-Mg-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (pm) - 11% и 6.4% при окисление на AO7 и MB, съответно (Фиг. 32), но концентрацията на Co(II) йоните не надвишава пределно допустимата за тези йони в отпадни води (ПДК= 1 mg/l).

**Фигура 32.** Разтворимост на изследваните катализатори след участие в каталитичния тест

Стойностите на скоростните константи на разграждане на AO7 и MB, катализирано от модифициран с Co, Co-Mg и Co-Bi  $g-C_3N_4$  са обобщени в Таблица 10.

**Таблица 10.** Скоростни константи на каталитично окисление на AO7 и MB с PMS

Катализатор (0.1 g/l)	AO7		MB	
	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
Co-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0.0047	0.9805	0.0028	0.9750



<i>Co-Bi-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></i>	0.0101	0.9864	0.0057	0.9820
<i>Co-Mg-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></i>	0.0139	0.9955	0.0097	0.9905
<i>Co-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (pm)</i>	0.0264	0.9988	0.0188	0.9849
<i>Co-Bi-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (pm)</i>	0.1012	0.9961	0.0580	0.9799
<i>Co-Mg-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (pm)</i>	0.4666	0.9868	0.2219	0.9891

*IV.2.2.1. Идентифициране на радикаловите частици, образувани в резултат на каталитичното активизиране на PMS върху синтезираните образци*

Резултатите от експериментите, проведени с добавяне на етанол и третичен бутилов алокохол към реакционната система багрило–PMS-модифициран *g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>* катализатор, са представени в Таблица 11.

*Таблица 11. Влияние на C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH и C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH върху ефективността на каталитично разграждане на АО7 и МВ с *g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*, модифициран с Co, Co-Mg и Co-Bi [50 mg/L АО7/20 mg/L МВ; 0.1 g/l катализатор; 20°C; PMS:dye=10:1; алкохол:PMS=1000:1; pH 3]*

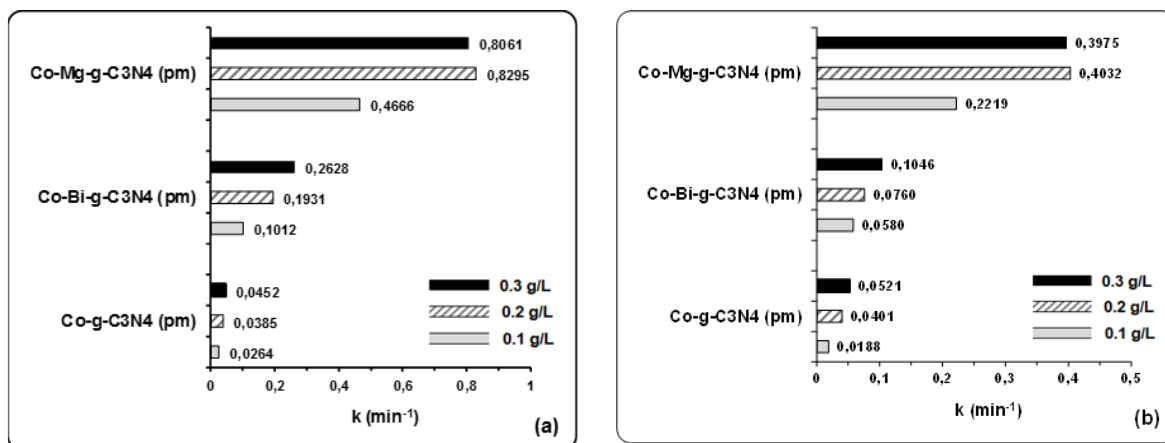
<i>Катализатор</i>	<i>АО7</i>			<i>МВ</i>		
	$\alpha$ (%)	Понижение на $\alpha$ (в %)		$\alpha$ (%)	Понижение на $\alpha$ (в %)	
		<i>EtOH</i>	<i>ТВА</i>		<i>EtOH</i>	<i>ТВА</i>
<i>Co-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (pm)</i>	99.0 (90 min)	60	4	99.0 (110 min)	48	5
<i>Co-Bi-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (pm)</i>	99.8 (30 min)	40	1	98.4 (60 min)	51	2
<i>Co-Mg-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (pm)</i>	99.9 (10 min)	46	0.8	99.6 (20 min)	52	1.5

Независимо от химичната природа на багрилото, близо половината от изходното количество не претърпява окислително разграждане при наличие на етанол в реакционната смес. Регистрираната по-ниска степен на обезцветяване на разтворите в присъствие на EtOH потвърждава хипотезата, че под действието на изследваните катализатори PMS се активира с генериране на SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> и/или <sup>•</sup>OH радикали, при това една значителна част от тях не взаимодействат с целевия субстрат. За разлика, внасянето на ТВА към реакционната смес повлиява в незначителна степен крайната ефективност на окислителния процес. Тези резултати позволяват да се заключи, че доминиращите радикалови частици, които са отговорни за трансформацията на молекулите на АО7 и МВ са силнореактивоспособните сулфатни радикали.

*IV.2.2.2. Влияние на основни реакционни параметри върху ефективността на хетерогенно-каталитичното разграждане на АО7 и МВ със синтезираните катализатори*

*Влияние на количеството на катализатора*

Изследванията се проведоха с три различни концентрации на изследваните катализатори - 0.10 g/L, 0.20 g/L и 0.30 g/L при постоянни други условия. Получените резултати са илюстрирани на Фиг. 33.



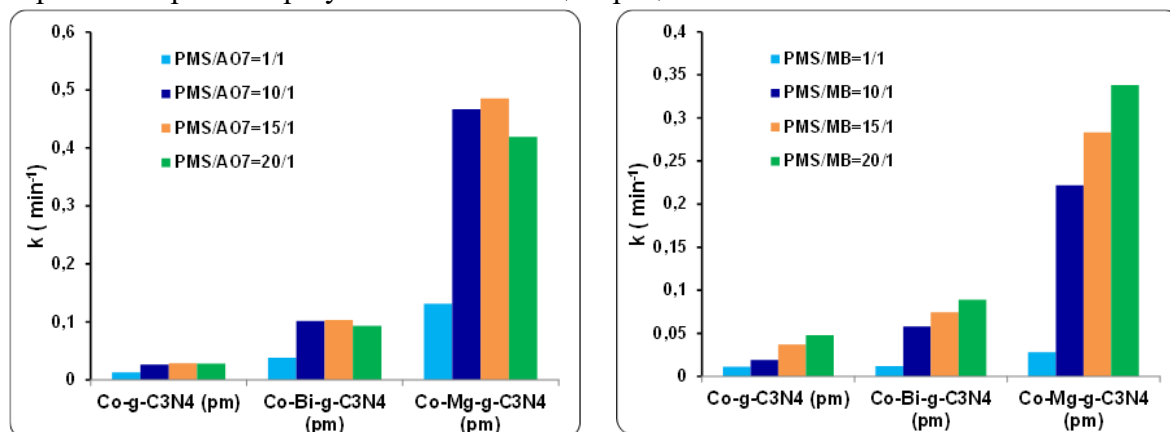
**Фигура 33.** Влияние на количеството на катализаторите върху кинетиката на разграждане на AO7 (a) и MB (b) [50 mg/L AO7/20 mg/L MB; 20°C; PMS:dye=10:1; pH 3]

От представените данни е видно, че независимо от вида на катализатора увеличаването на количеството му в третираните суспензии води до ускорена кинетика на разграждане на багрилата. Напр., при двукратно увеличаване на количеството на най-активния катализатор Co-Mg-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (pm) (от 0.10 g/L до 0.20 g/L) времето за пълно обезцветяване на разтворите на двете багрилата се съкращава близо два пъти. При това, още във втората минута от началото на процеса ~ 96% от AO7 и 62% от MB са напълно разградени. За разлика от останалите изследвани образци, при по-нататъшно увеличаване на масата на Co-Mg-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (pm) (0.3 g/L) се наблюдава слабо забавяне на процеса. Наблюдаваното отклонение в поведението на този катализатор може да се свърже с конкурентно протичащи взаимодействия между (i) PMS и образуваните SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> и •OH радикали, водещо до трансформирането на част от тях в много по-слабо реактивоспособните SO<sub>5</sub><sup>•-</sup> частици; (ii) самите сулфатни радикали с образуване на S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>. В резултат на това част от образуваните радикали се изразходват неефективно преди да атакуват молекулите на багрилото. В допълнение, при високи концентрации на катализатора (голям брой активни центрове) фиксираното количество PMS вероятно става лимитиращ скоростта параметър.

#### Влияние на концентрацията на PMS

Вариането на стойностите на скоростните константи на каталитичните процеси, проведени с участие на трите изследвани образци при различни концентрации на PMS може да се проследи на Фиг. 34. Сравняването на данните за двете багрила показва известно различие по отношение въздействието на количеството на окислителя върху кинетиката на каталитичния процес. Скоростната константа нараства в най-голяма степен при увеличаване на молното съотношение PMS/AO7 от 1/1 до 10/1 (от 2 пъти с образец Co-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (pm) до 3.5 пъти с участие на Co-Mg-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (pm)), но по-нататъшното увеличаване на количеството на окислителя не води до измеримо ускоряване на процеса, дори се наблюдава известно забавяне при експериментите с най-висока концентрация на PMS. За разлика от установеното при каталитичното разграждане на AO7, скоростните константи на процеса на окисление на MB нарастват с увеличаване количеството на PMS. Като вероятна причина за наблюдаваната тенденция може да се посочи паралелно протичащото по нерадикалов механизъм

химично окисление MB с PMS, чийто принос към общата степен на разграждане на багрилото нараства при увеличаване концентрацията на окислителя.

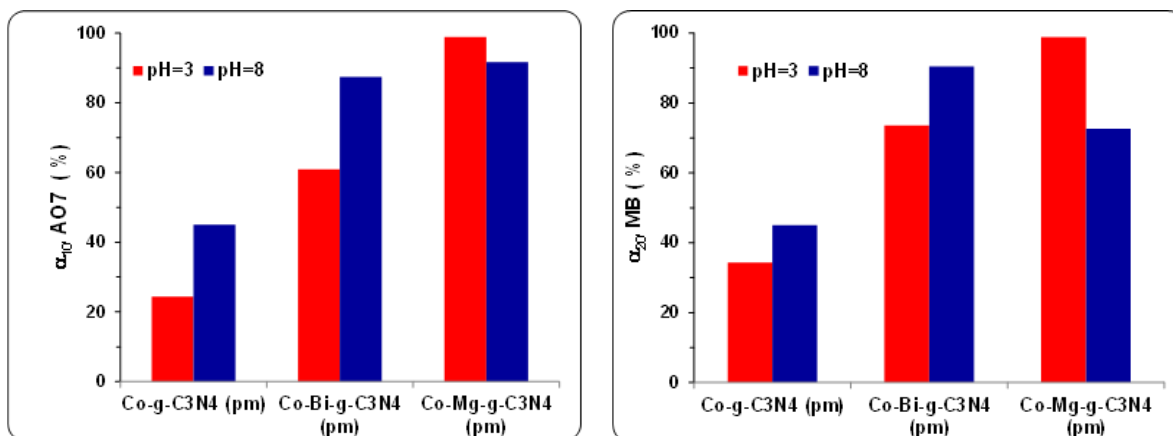


**Фигура 34.** Влияние на количеството на PMS върху кинетиката на разграждане на AO7 и MB [50 mg/L AO7/20 mg/L MB; 0.10 g/l катализатор; 20°C; pH 3]

#### Влияние на киселинността на средата (pH)

Проведени бяха експерименти при pH=3 (без корекция на pH) и при pH=8 (коригиране с 1M NaOH) с използване на g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (pm), модифициран с Co, Co-Bi и Co-Mg, резултатите от които са представени на Фиг. 35.

Под каталитичното действие на модифицирания с Co и с Co-Bi g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(pm) и при двете багрила се наблюдава ускоряване на процеса при нарастване на pH. Напр., при pH 8 времето за обезцветяване на разтвора на AO7 върху образец Co-Bi-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (pm) се съкращава 3 пъти. Със същия катализатор разтворът на MB е напълно обезцветен за 40 минути в слабо алкална среда, докато при pH=3 се регистрира само 12% понижение на степента на обезцветяване. Очакваното отслабване на електростатичното привличане между отрицателно заредената повърхност на катализаторните частици и PMS анионите при pH=8, което би рефлектирало негативно върху скоростта на каталитично разлагане на окислителя до радикалови частици, не се съгласува с експерименталните данни. Вероятна причина за по-високата скорост на окислителния процес при pH=8 е паралелно протичащото хомогенно активиране на PMS от NaOH, благоприятстващо генерирането на по-голямо количество радикалови частици за единица време. За разлика, в присъствие на най-активния образец Co-Mg-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(pm) се наблюдава известно забавяне на каталитичните процеси при понижаване на киселинността на средата, което може да се отдаде на конкурентно взаимодействие между PMS и големият брой генерирани SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> и <sup>•</sup>OH радикали с образуване на много по-слабо реактивоспособните пероксимоносулфатни радикали.



**Фигура 35.** Влияние на рН на средата върху върху кинетиката на разграждане на АО7 и МВ [50 mg/L АО7/20 mg/L МВ; 0.10 g/l катализатор; PMS:dye=10:1; 20°C]

Представените резултати са основание да се заключи, че синтезираните катализаторни образци демонстрират висока активност в реакции на нискотемпературно течнофазно окисление на органичните багрила АО7 и МВ с PMS при ниско съдържание на каталитично-активен компонент, което е предпоставка за практическото им използване за пречистване на води от органични багрила.

## V. ИЗВОДИ

1. Синтезирани са нови Со-съдържащи каталитични материали с подобро PMS-активационно действие, обуславящо ефективното каталитично разграждане на органичните багрила кисело оранжево 7 и метиленово синьо при атмосферно налягане и стайна температура, без светлинно облъчване.

2. Установено е съществено увеличение на каталитичната активност на  $\text{Co}_3\text{O}_4$  вследствие модифицирането му с базичните оксиди  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$ . Високата активност е резултат от формирането на наноразмерна шпинелна кобалтоксидна фаза в композитните катализатори и повишеното съдържание на повърхностни хидроксидни групи, което облекчава образуването на функционалните  $\text{Co(II)-OH}^+$  комплекси, играещи основна роля при хетерогенното разлагане на PMS до радикалови частици.

3. Синергичното взаимодействие между двата оксидни компонента на синтезираните Со-Bi и Со-Mg композитни катализатори се потвърждава от подчертано по-ниската каталитична активност на техните механични смеси и на съответните индивидуални оксиди.

4. Най-добри каталитични отнасяния показват композитните образци с 50wt.% съдържание на допант ( $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ ). Под каталитичното им действие в ниски концентрации (0.10 g/l) пълна деструкция на хромофорната азовръзка в молекулата на АО7 се постига за кратък реакционен период от 10-15 минути, без образуване на токсични ароматни амини като междинни продукти от окислението на багрилото. Катализаторите запазват високата си активност след няколко цикъла на работа в кисела среда, което определя потенциала им за пречистване на води, замърсени с текстилни багрила.

5. Въвеждането на малки количества  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (5wt.% съдържание на Со) в структурата на g- $\text{C}_3\text{N}_4$  чрез едноетапна ко-пиролиза на меламин и кобалтов нитрат води до проява на висока каталитична активност от получения хибрид за окислително

разграждане на багрилата АО7 и МВ с PMS без UV-облъчване. Подобни данни не са намерени в достъпната ни литература. Ясно изразеният синергичен ефект може да се свърже с участието на делокализираните електрони на триазиновите единици на g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при регенерирането на двувалентните кобалтови йони. Синтезираният от протониран меламина катализатор (Co-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (pm)) демонстрира по-висока PMS-активационна способност в резултат на подобрени текстурни характеристики.

6. Допълнителното промотиране на Co-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с MgO и Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5wt.% съдържание на метал) води до силно повишаване на каталитичната му активност. Образец Co-Mg-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (pm) демонстрира по-добри каталитични свойства, но стабилността му по отношение разтваряне на фаза Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в хода на каталитичния процес е по-ниска в сравнение с Co-Bi-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (pm).

7. Каталитичното разграждане на АО7 и МВ върху изследваните катализатори протича по радикалов механизъм и се подчинява на кинетичните закономерности на реакции от първи порядък, което доказва, че активните радикали се образуват с много по-висока скорост от тази, с която атакуват и деструктират молекулите на багрилата.

8. Сулфатните радикали са доминиращите радикалови частици, които се образуват при каталитичното разлагане на PMS и предизвикват трансформация на молекулите на багрилата.

9. Ефективността на процеса на каталитично разграждане на багрилата се повлиява от операционните параметри:

– Скоростната константа нараства линейно с увеличаване количеството на катализаторите, което предполага отсъствие на конкуренция между молекулите на багрилото и на окислителя за адсорбция/активиране върху повърхностните каталитични центрове. Отклонение се наблюдава само при Co-Mg-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (pm), приложен в концентрации над 0.2 g/L;

– Увеличаването на концентрацията на PMS над определени стойности не повлиява измеримо кинетиката на процеса на разграждане на АО7 поради едновременното доокисление на образуваните междинни продукти. При окислението на МВ не се регистрира забавяне на процеса при високи концентрации на PMS в резултат на паралелно протичащо по нерадикалов механизъм химично окисление МВ;

– Синтезираните катализатори проявяват каталитична активност в широк диапазон от рН стойности, независимо от разликата в кинетиката на окислителния процес при промяна на рН, по-силно изразена при Me-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> образците.

### Списък на публикациите, включени в дисертацията

1. Vanina V. Ivanova, Stoyanka G. Christoskova, Silviya Trankova, Maria K. Stoyanova, " Heterogeneous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MgO composite catalysts for oxidative degradation of Acid Orange 7 dye in water by sulfate radicals based Advanced Oxidation Technology ", *Journal of International Scientific Publication Ecology & Safety*, 9, 316-329, 2015.
2. V.V.Ivanova-Kolcheva, M.K. Stoyanova, "Enhancing the PMS activation ability of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by doping with Bi and Mg", *Bulg. Chem. Comm.*, 50, Special Issue H, 144 – 150, 2018.

3. V.V. Ivanova-Kolcheva, M.K. Stoyanova, "Catalytic activation of PMS by  $\text{Co}_3\text{O}_4$  modified g-  $\text{C}_3\text{N}_4$  for oxidative degradation of the azo dye Acid Orange 7 dye in aqueous solutions", *Bulg. Chem. Comm*, 51, Special Issue D, 158 – 164, 2019.
4. V. Ivanova-Kolcheva, Labrini Sygellou, M. Stoyanova, "Enhanced catalytic degradation of Acid Orange 7 dye by peroxymonosulfate on  $\text{Co}_3\text{O}_4$  promoted by  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ", *Acta Chimica Slovenica*, 2020, приета за публикуване.

**Публикация № 1 е цитирана от:**

Y Kobayashi, Y Iwasaki, "Fabrication of Macroporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -MgO Composite Catalysts for Methylene Blue Degradation Using Oxone as an Oxidant", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 50 (11) (2017)821-826 2017.

**Участия в научни форуми:**

**Устни доклади:**

1. В. Иванова, С. Трънкова, Ст. Христоскова, М. Стоянова\*, "Хетерогенно-каталитично окисление на Кисело Оранжево 7 багрило с участие на  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  композитни материали", II Научна конференция за студенти и докторанти "Предизвикателства в химията", 21-22 ноември, 2014, ПУ "Паисий Хилендарски, Пловдив, България
2. В.В.Иванова-Колчева, М.К.Стоянова, „Каталитична активност на  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -MgO композити за окислително разграждане на Кисело Оранжево 7 багрило с  $\text{KHSO}_5$ ” 17-та Национална конференция по химия за студенти и докторанти, 16-18 май 2018, София, България.

**Постери:**

1. Vanina V. Ivanova, Silviya M. Trankova, Stoyanka G. Christoskova, Maria K. Stoyanova\*, "Activation of Oxone by  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  composite catalysts for oxidative degradation of Acid Orange 7 dye in aqueous solutions", "Дни на науката 2014 година", 31 октомври-1 ноември, 2014, СУБ-Пловдив, България
2. V. Ivanova, S. Trankova, St. Christoskova, M. Stoyanova, "Sulphate radical induced degradation of azo dye Acid Orange 7 in aqueous solution using  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  catalysts and peroxymonosulfate", Семинар:"СЪВРЕМЕННИ МЕТОДИ ЗА ХИМИЧЕСКИ АНАЛИЗ И КОНТРОЛ", 20.05.2015, Пловдив, България.
3. Vanina V. Ivanova, Stoyanka G. Christoskova, Maria K. Stoyanova\*, Silviya M. Trankova, "Heterogeneous  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -MgO composite catalysts for oxidative degradation of Acid Orange 7 in water by sulfate radicals based advanced oxidation technology", 24RD INTERNATIONAL CONFERENCE "Ecology and Safety", 4-8 June 2015, ELENITE HOLIDAY VILLAGE, BULGARIA.

4. Vanina V. Ivanova, Stoyanka G. Christoskova, Maria K. Stoyanova, "Enhancing the PMS activation ability of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  by doping with Bi and Mg", 15-та Национална Конференция по катализ и Осма научна сесия по катализ за студенти, докторанти и млади научни работници, 30.11.2017, София, България.
5. V.Ivanova, M. Stoyanova, "Effective activation of PMS by Co, Bi and Mg doped g- $\text{C}_3\text{N}_4$  for organic dyes oxidative degradation", 11 Chemistry Conference, 11-13 October 2018, Plovdiv, Bulgaria.