

**Софийски университет „Св. Климент Охридски”  
Факултет по Химия и Фармация  
Катедра Обща и Неорганична Химия**

**Нина Веселинова Кънева**

**Синтез и охарактеризиране на чист и модифициран  
наноразмерен ZnO за фотокаталитични приложения**

**Автореферат**

представен за присъждане на образователната и научна степен „ДОКТОР” по  
професионално направление 4.2 “Химически науки” (неорганична химия)

Научни ръководители: **доц. д-р Каролина Папазова**  
**д-р Ася Божинова**

София, 2016

Дисертацията съдържа 145 страници, 101 фигури и 9 таблици.

Цитирани са 218 литературни източника.

## Увод

Хетерогенната фотокатализа е обещаващ метод за пречистване на вода от замърсители в ниски концентрации. Тя използва наноразмерни полупроводникови метални оксиди ( $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $WO_3$  и др.), които могат да прекъснат дългите вериги на сложни органични молекули (обикновено токсични), довеждайки ги до прости минерални оксиди и вода.

В настоящата дисертационна работа сме използвали хетерогенната фотокатализа за пречистване на вода от реални замърсители – две багрила (*Малахитово Зелено* и *Реактивно Черно 5*) и два фармацевтични продукта (*Парацетамол* и *Хлорамфеникол*). Те са представители на големи класове съединения и намират широко приложение – багрилата се използват в текстилната, хартиената и кожарската промишленост, а лекарствата са традиционно прилагани антипиретик и антибиотик.

Наличието на багрила и лекарства в реките и моретата, дори и в ниски концентрации, оказва вредно въздействие върху живите организми. Акумулирайки се в тях тези съединения представляват сериозен проблем, тъй като са трудно биоразградими, химически стабилни и имат токсични ефекти.

С цел максимално наподобяване на природните условия в част от фотокаталитичните експерименти е използвана Черноморска вода (Аркутино).

Дисертационният труд съдържа три основни направления на изследвания. Първото се отнася за модифициране на  $ZnO$  прахове с редкоземни елементи (La, Ce, Eu), второто до оптимизиране на условията за получаване на фотокаталитични филми от  $ZnO$  по зол-гел метод и третото – до модифициране на филми от  $ZnO$  със златни наночастици. Получените фотокатализатори са успешно приложени за минерализация на органични замърсители.

## I. Експериментална част

### *1. Методи за синтез*

#### *1.1. Модифициране на $ZnO$ прахове ( $ZnO/La$ , $ZnO/Ce$ , $ZnO/Eu$ )*

Три серии от  $ZnO/RE$  композитни прахове са получени по хидротермален метод. За приготвянето на La модифицирани фотокатализатори е необходимо  $La_2O_3$  да се прибави към  $ZnO$  комерсиален прах (в подходящи количества) в стъклен съд. Веществата се хомогенизират в етанол. Получената смес се обработва с ултразвук в продължение на 30 min и след това се суши при  $100^\circ C$  за 1 h, за да се получат  $ZnO/La$  прахове, необходими за фотокаталитични тестове.

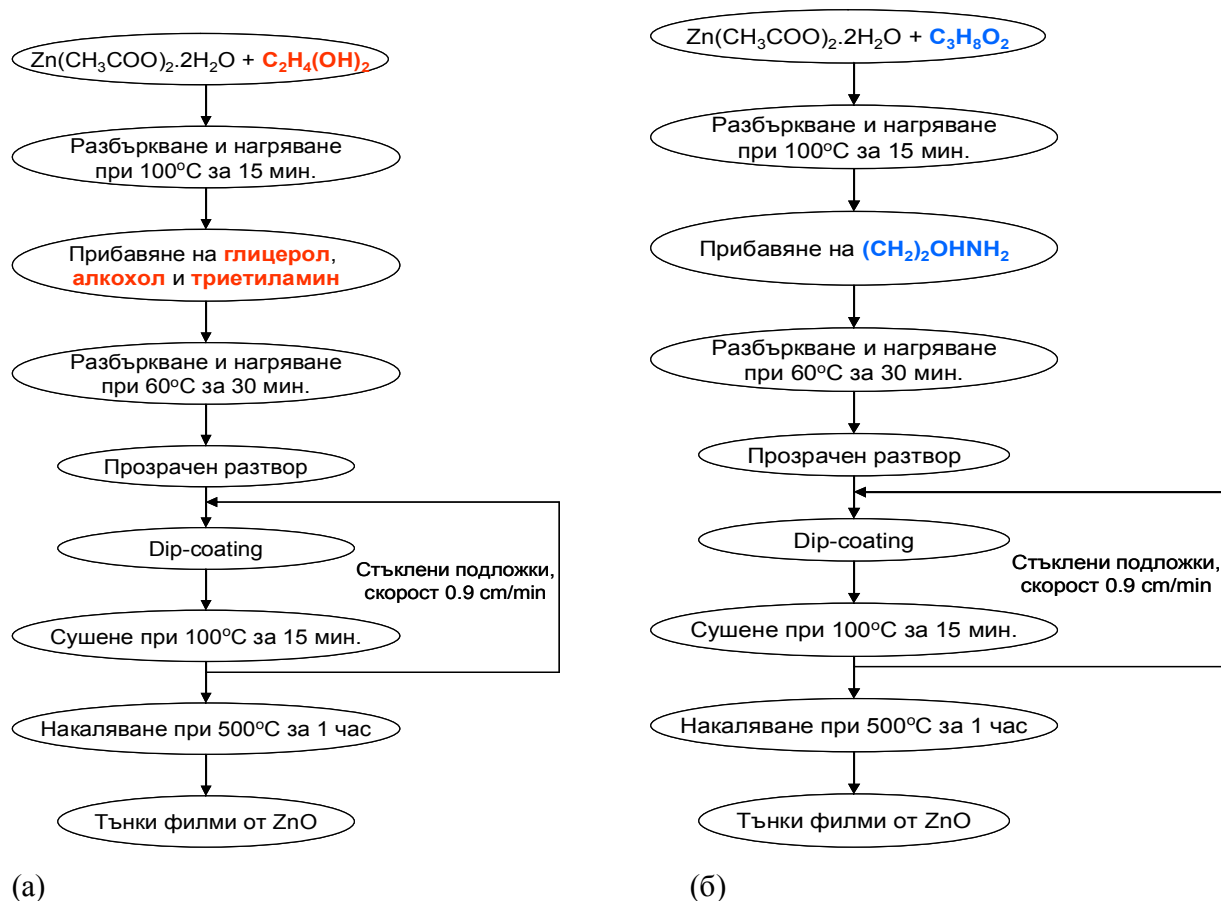
Експериментално е установено, че оптималната концентрация на редкоземните елементи е 2 mol% за разграждането на органични замърсители. Останалите катализатори се получават при

същите условия и оптималната концентрация на редкоземните йони (Ce и Eu) е 2 mol% - тип 2. Третият вид катализатори (RE модифициран ZnO) се накалява в продължение на 1 h при различни температури: 100, 200, 300, 400 и 500°C, за да се изследва ефектът на температурата върху фотокаталитичната активност.

### 1.2. Получаване на наноструктурирани филми

**Първият зол-гел синтез (Метод А)** на ZnO се получава от цинков ацетат дихидрат, етилен гликол, алкохол, глицерол и триетиламин (Фиг. 1а). Етилен гликолът и цинковият ацетат дихидрат се смесват в облодънна колба, разбъркват се и се загряват при 100°C за 15 min. Сместа се оставя да престои известно време на стайна температура и към нея се прибавя глицерол и триетиламин. Полученият хомогенен разтвор се разбърква при 60°C за 30 min и се използва като зол за получаване на ZnO филми.

За получаването на ZnO филми върху стъклени подложки по **втория зол-гел метод (Метод Б)**, прекурсорният разтвор се синтезира като се използват цинков ацетат дихидрат, 2-метоксиетанол и моноетаноламин (Фиг. 1б).



Фиг. 1. Принципна схема за получаване на тънки филми от ZnO по (а) **Метод А** и (б) по **Метод Б**.

**Нанокмпозитните ZnO/Au филми** се получават чрез следните етапи: (i) Приготвяне на суспензия от ZnO, използвайки комерсиален цинков оксид на прах, етанол и полиетиленгликол; (ii) Добавяне на златни наночастици с различен размер във всеки съд. След смесването на ZnO и Au наночастици, полученият разтвор се соникира за 15 min, докато суспензията стане хомогенна; (iii) От синтезираният ZnO/Au разтвор се приготвят тънки филми по метода на потапящата се подложка (dip-coating), след което следва сушене и изпичане на материала. Получава се серия от шест цветни филма, съдържащи златни наночастици с размер от 20 nm (взети в избрани интервали от време по време на синтеза – 5, 10, 15, 20 и 30 min). Крайната проба се взема 30 min след началото на цитратния синтез и се концентрира 5 пъти чрез изпаряване.

Процесът за получаване на филми от ZnO се състои от няколко процедури: потапяне на стъклената подложка в зола и отлагане на материала чрез dip-coating. Могат да бъдат направени различен брой потапяния в зола, в зависимост от желаната дебелина на филма. Следващите етапи за направата на филми са сушене и наляване. Скоростта на потапяне и изтегляне на стъклената подложка в зола е постоянна 0.9 cm/min. Крайните зол-гел филми се наляват до 500°C за 1 h. След изпичането им се оставят да изстинат до стайна температура, за да могат да се използват за фотокаталитични тестове. Масата на ZnO, отложен върху филма с едно, пет и седем покрития е 2.9 mg ( $\pm 11\%$ ), 5.2 mg ( $\pm 8\%$ ) и 7.8 mg ( $\pm 6\%$ ). Площта на филма е около 14.5 cm<sup>2</sup> от всяка страна на стъклената подложка.

Методите, приложени за изследване на структурата, състава и свойствата на съответните фотокаталитизатори са както следва: сканираща електронна микроскопия (SEM), трансмисионна електронна микроскопия (TEM), енергиен дисперсионен анализ (EDS), рентгенова дифракция (XRD), инфрачервена спектроскопия (FTIR) и специфична повърхност (BET).

## 2. Фотокаталитични експерименти

Фотокаталитичната активност на филми и прахове от ZnO е изследвана при фотокаталитично разграждане на багрила и фармацевтични продукти във воден разтвор.

Част от фотокаталитичните експерименти са проведени с Черноморска вода (Аркутино), за да се симулират реални условия. Съставът на Черноморската вода, използвана във фотокаталитичните експерименти с RE/ZnO е даден на Табл. 1.

Табл. 1. Характеристика на Черноморската вода, използвана във фотокаталитичните експерименти [<sup>191</sup>]

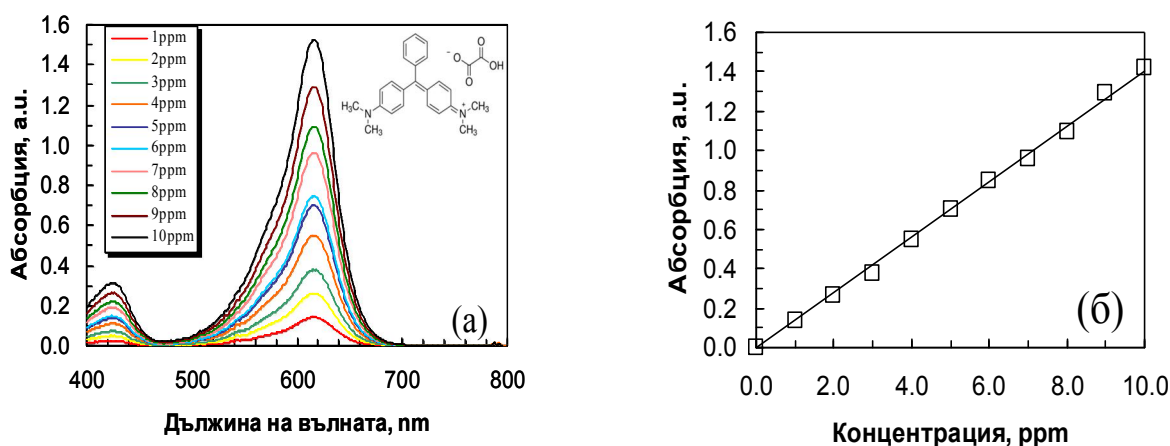
| pH      | [Na <sup>+</sup> ],<br>M | [K <sup>+</sup> ],<br>mM | [Ca <sup>2+</sup> ],<br>mM | [Mg <sup>2+</sup> ],<br>M | [Cl <sup>-</sup> ],<br>M | [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ],<br>M | [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ],<br>mM | [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ],<br>μM | [HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ],<br>μM |
|---------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------|--|---|--|--|
| 7.9-8.3 | 0.24                     | 0.026                    | 5.8                        | 0.02                      | 0.27                     | 0.015                                  | 5.1                                     | 9                                      | 0.1-0.5                                  |

Концентрацията на замърсителите във воден разтвор след облъчването и оптичните абсорбционни спектри са измерени със спектрофотометър Evolution 300 UV-VIS (Thermo Scientific, 50-60Hz, 150 VA) с дължина на вълната в областта от 400 до 800 nm (за MG) и от 200 до 500 nm (за PCA и CA).

За осъществяването на фотокаталитичната реакция се използва електромагнитна бъркалка, върху която се поставя стъклен цилиндричен съд с обем 150 ml (за филми) и 200 ml (за прахове), снабден с магнитна бъркалка (въртенето се контролира със стробоскоп) и лампа. Ползваните в експериментите източници на осветление са както следва: UVA лампа (Sylvania 18W BLB T8, излъчваща главно в региона 315-400 nm) и линейна TUNGSRAM лампа 500 W K1R7s (9700 Lm) за видима светлина. Разграждането на замърсителите по време на фотокаталитичния процес е изследвано спектроскопски. Всички фотокаталитични тестове са проведени при постоянна скорост на разбъркване (500 rpm) и при стайна температура ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Концентрацията на багрилото  $C(t)$  в разтвора се изчислява от измерената абсорбция в определен момент  $t$  чрез линейна зависимост, показана в раздела „Резултати и обсъждане“.

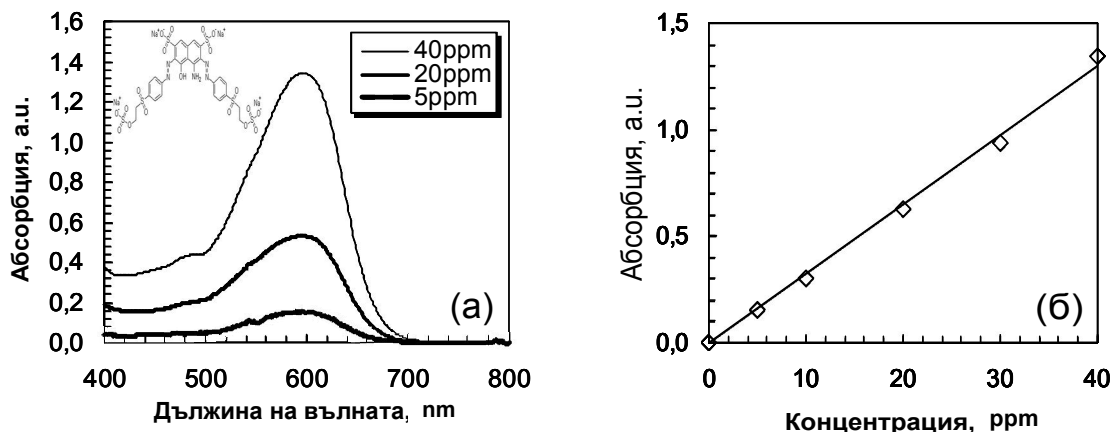
#### Определяне на работните концентрации на замърсителите

Багрилото – *Малахитово Зелено* притежава два максимума на абсорбция при 405 nm и 615 nm. За целта на измерванията се използва вторият максимум, тъй като той е много по-добре изразен и по този начин проявява по-добра чувствителност на откриване. Изследват се абсорбционните спектри при различни концентрации на багрилото, както може да се види на Фиг. 2а. След това се плотират получените данни (Фиг. 2б), за проследяване зависимостта между абсорбционния максимум на пика  $A$  (615 nm) и концентрацията на багрилото  $C$  в разтвора (ppm). Началната концентрация на багрилото е 10 ppm.



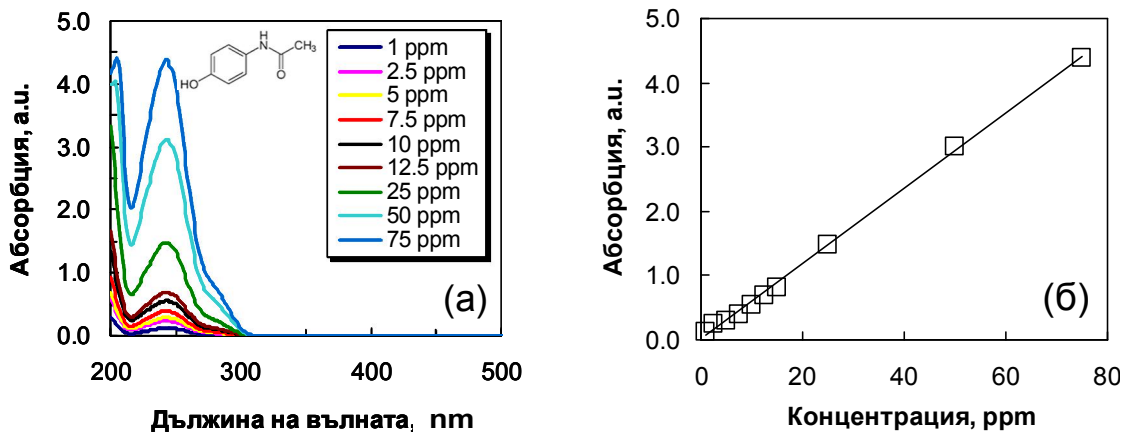
Фиг. 2. Абсорбционен спектър на *Малахитово Зелено* във воден разтвор при различни концентрации (а) и калибровъчна крива с абсорбционният максимум при 615 nm дължина на вълната спрямо концентрацията на багрилото (б).

Багрилото – *Реактивно Черно 5* притежава един максимум на абсорбция при 597 nm. Фиг. 3а показва абсорбционните спектри при различни концентрации на замърсителя. Получените данни от абсорбционните спектри се плотират. Така може да се проследи зависимостта между абсорбционния максимум и концентрацията на багрилото в разтвора. Началната концентрация на замърсителя е 20 ppm.

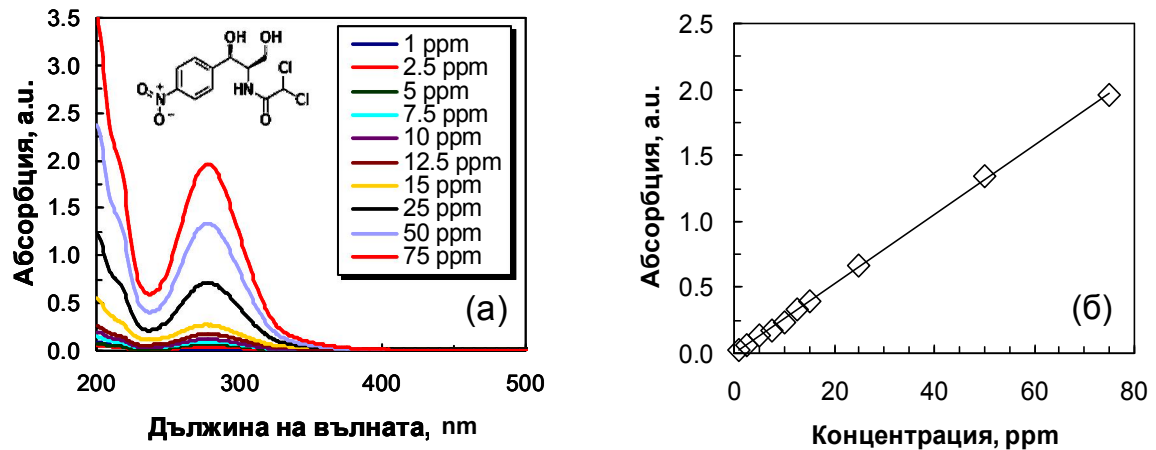


Фиг. 3. Абсорбционен спектър на *Реактивно Черно 5* във воден разтвор при различни концентрации (а) и калибровъчна крива с абсорбционният максимум при 597 nm дължина на вълната спрямо концентрацията на багрилото (б).

Лекарствените вещества – *Парацетамол* и *Хлорамфеникол* притежават по един максимум на абсорбция съответно при 243 nm и 278 nm. Изследвани са абсорбционните спектри при различни концентрации на замърсителите (Фиг. 4 и 5а). След това данните са плотирани за проследяване на зависимостта между абсорбционния максимум на пика *A* и концентрацията на багрилото *C* в разтвора. Началната концентрация на *Парацетамол* и *Хлорамфеникол* при провеждането на фотокаталитични тестове с прахове е 50 и 25 ppm. Изходните концентрации за експериментите с филми са по-ниски, съответно 15 и 8 ppm.



Фиг. 4. Абсорбционен спектър на *Парацетамол* във воден разтвор при различни концентрации (а) и калибровъчна крива в абсорбционният максимум при дължина на вълната 243 nm спрямо концентрацията на лекарството (б).



Фиг. 5. Абсорбционен спектър на *Хлорамфеникол* във воден разтвор при различни концентрации (а) и калибровъчна крива с абсорбционният максимум при 278 nm дължина на вълната спрямо концентрацията на лекарството (б).

Калибрационните графики (Фиг. 2б, 3б, 4б и 5б) показват линейна зависимост между оптичната абсорбция и концентрацията на багрилото, т.е. може да използваме модела на Лангмюир за определяне на изменението на концентрацията в хода на фотокатализата.

Концентрацията на багрилото  $C$  се определя по следната формула, получена в предишни изследвания:

$$C/C_0 = (1 - B)e^{-k_1 t} + Be^{-k_2 t} = e^{-k_2 t} [B + (1 - B)e^{(k_2 - k_1)t}] \quad (1)$$

където  $k_1$  е скоростната константа на адсорбция на багрилото върху повърхността на катализатора, чиято реакция се отнася към кинетика от псевдо първи порядък;  $k_2$  е скоростна константа на фотокатализата, разграждане на багрилото (при това  $k_2 \ll k_1$ );  $B$  е спомагателна константа, която постоянно отчита приноса на двете реакции. В действителност,  $B$  съответства на съотношението между концентрациите на разтворено и адсорбирано багрило при уравнение.

Когато  $B \approx 1$ ,  $k$  придобива израза  $k \approx k_2$  (чист катализатор) и  $a \approx 0$ , израза придобива вида:

$$\ln(C/C_0) = -kt \quad (2)$$

където  $C_0$  е първоначалната концентрация на багрилото,  $C$  е концентрацията в момента от време  $t$  и  $k$  е реакционната скоростна константа. Стойностите на  $k$  са изчислени от наклона на логаритмичната линейна скала чрез фитване на експерименталните данни.

Фотокаталитичната ефективност на разграждане  $D$  (%) е установена със следната зависимост:

$$D = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (3)$$



където  $C_0$  е началната концентрация на багрилото, а  $C$  е моментната концентрация на багрилото при определени интервал от време на облъчване с ултравиолетовата светлина.

## II. Резултати и обсъждане

Пречистването на отпадните води от органични замърсители в околната среда се превръща в сериозен екологичен проблем, поради техният неприемлив цвят и ниска концентрация, както и устойчивостта им към различни методи на разграждане - химични, фотохимични и биологични. Затова ние избрахме фотокаталитично разграждане на *Малахитово Зелено* и *Реактивно Черно 5* (като представители от групата на багрилата), *Парацетамол* и *Хлорамфеникол* (като представители на фармацевтичните продукти) в присъствието на ZnO катализатор като моделна система за пречистване на отпадни води. По този начин ще бъде оценено влиянието на фотокатализаторите.

Фотокаталитичната активност на проби от цинков оксид за разграждане на органични замърсители е изследвана в присъствие на прахове. Праховете са три типа – ненакалени, накалени и модифицирани с редкоземни елементи.

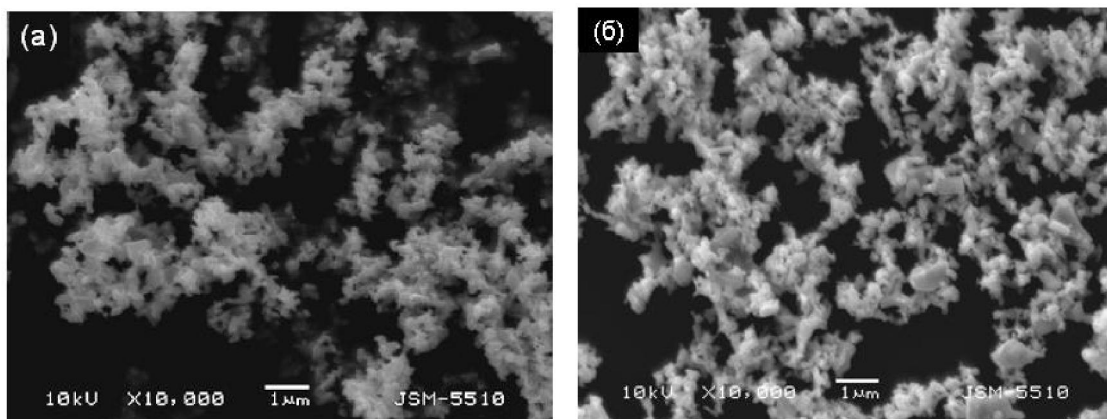
Резултатите са възпроизводими. Всяка експериментална точка представлява средната стойност от поне 3 независими измервания.

### 1. ZnO фотокатализатори под формата на прах – чисти и модифицирани (La, Ce, Eu)

През последното десетилетие голямо внимание привличат фотокатализатори модифицирани с редкоземни елементи, като по този начин се подобрява тяхната фотокаталитичната ефективност за разграждане на фармацевтични продукти и органични багрила. В това изследване са охарактеризирани и сравнени фотокаталитичните свойства на ZnO фотокатализатори под формата на прах – чисти комерсиални (накалени и ненакалени) и модифицирани (La, Ce, Eu) за разграждането на *Парацетамол*, *Хлорамфеникол* и *Реактивно Черно 5*.

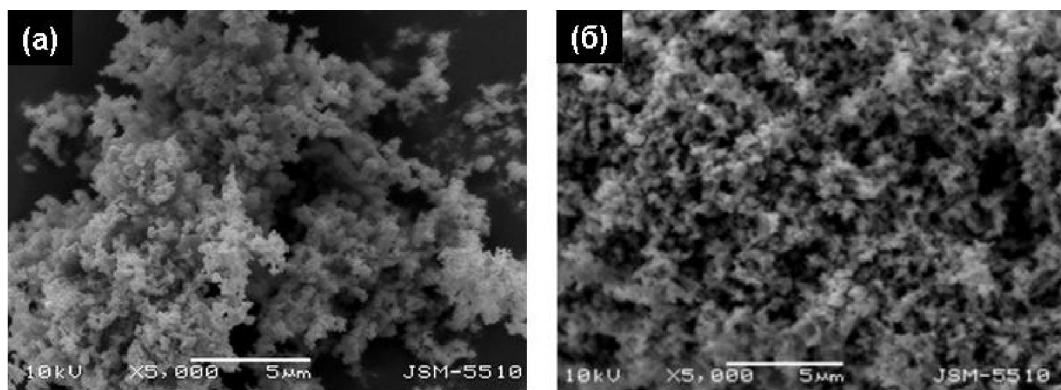
С цел да се види морфологията, състава и структурата на изследваните от нас чисти и модифицирани прахове от ZnO (получени при различни температури – 100 и 500°C) са направени снимки със сканиращ електронен микроскоп.

Първоначално са изследвани ненакалени и накалени прахове при 100°C за един час. Морфологията им е показана на Фиг. 6. Данните от SEM показват разнородни по вид частици. С нарастване на температурата на отгряване се наблюдава спичане (уплътняване) на частиците от цинков оксид и се увеличава делът на големите агломерати от порядъка 0.4 – 0.6  $\mu\text{m}$ .



Фиг. 6. SEM изображения на чист (а) ненакален ZnO и (б) накален ZnO прах при 100°C.

Повърхностната морфология на La – модифицирани ZnO проби, накалини при 100° и 500°C е показана на Фиг. 7. Установено е и тук, че размерът на частиците на ZnO/La прахове се увеличава с повишаване температурата на наляване. От SEM изображенията ясно се виждат частиците от La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с по-светъл цвят, разположени върху ZnO. Последното се потвърждава и от TEM анализ.

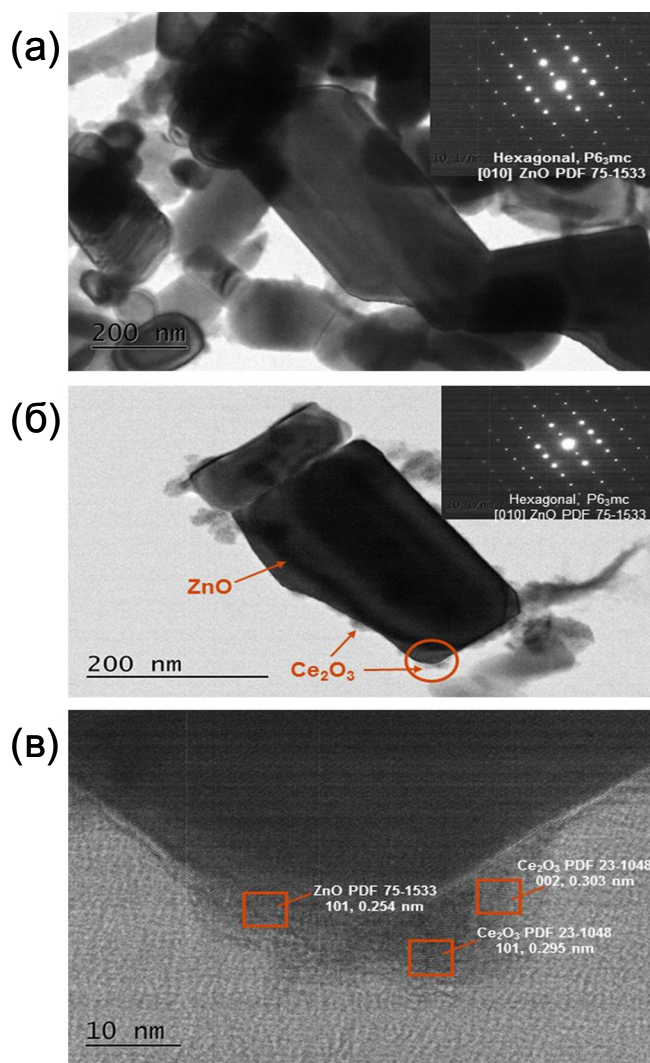


Фиг. 7. SEM изображения на ZnO/2 mol% La получен при (а) 100°C и (б) 500°C.

TEM изображения на две отделни фази (ZnO и Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) са представени на Фиг. 52. Те са получени чрез термален синтез и наляване при 100°C за 1 h. Наночастици от цинков оксид с хексагонална вюрцитна структура и с добре оформени стени на кристала са показани на Фиг. 8а. Фиг. 8б представя Ce– модифициран ZnO прах. От фигурата се виждат ясно оформени, големи и тъмни ZnO частици, които са заобиколени от много по-малки светли частици от Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Фиг. 8в показва повърхността (избрана от Фиг. 8б – очертана с кръг) между две фази посредством високо-резолюционно TEM (HRTEM) изображение. Непрекъснатите атомни равнини (002 и 101, Фиг. 8в) съответстват на равнините на монокристали от Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (002 и 101, PDF 23-1048). Вмъкнатите снимки на Фиг. 8а и б са получени от TEM снимки и потвърждават резултатите от рентгеновата дифракция – хексагонална вюрцитна структура на ZnO. От тях не се наблюдават

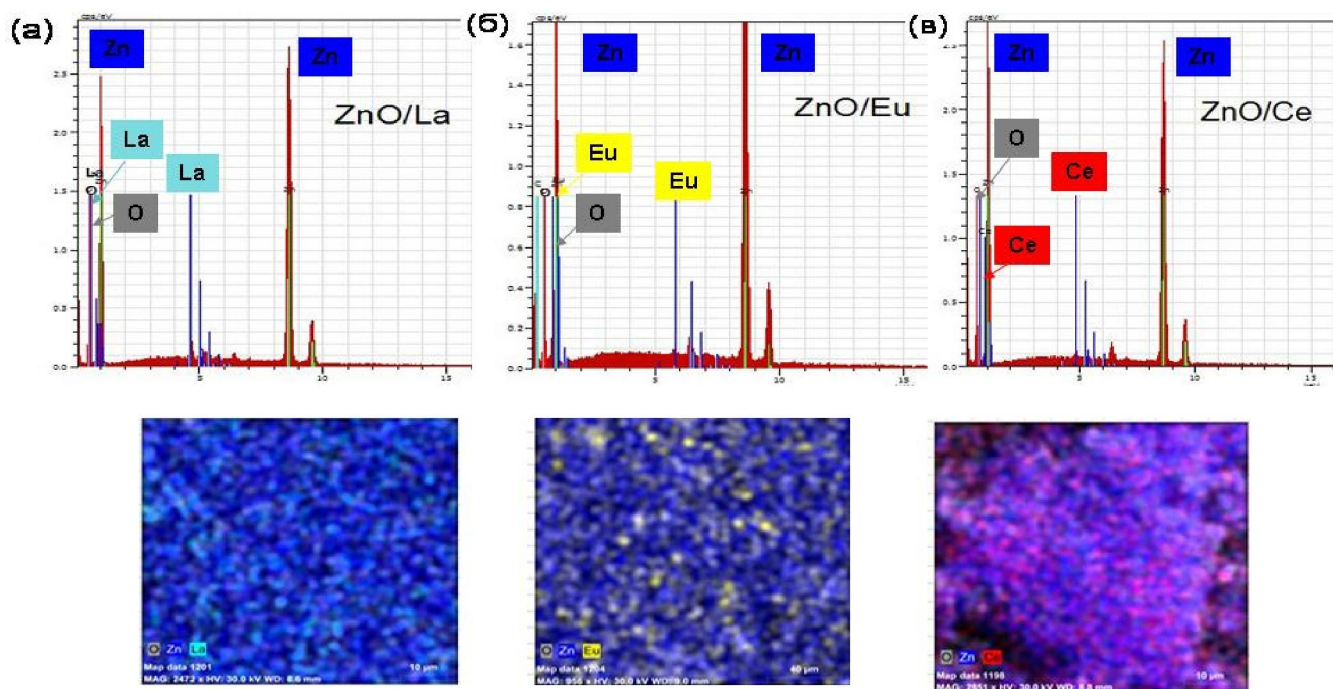
промени в междуплоскостното разстояние в кристалната решетка катализаторите – чисти и модифицирани ( $d_{001} = 0.5226$  nm,  $d_{100} = 0.290$  nm,  $d_{101} = 0.254$  nm).



Фиг. 8. TEM характеризиране: Bright field изображение на (а) чист и (б) модифициран ZnO, (в) HRTEM снимка на ZnO/Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> прах. Вмъкнатите снимки в (а) и (б) съответстват на SAED модели.

Фиг. 9 представя морфологията на чист и редкоземно–модифициран ZnO композитни наноструктури (SEM) с техните EDS анализи (Фиг. 9). Средният размер на частиците е 0.25  $\mu$ m за ZnO и около 0.4 – 0.45  $\mu$ m за Ln – модифицираните проби, определен от изображенията. Трите проби са получени при една и съща температура на наляване (100°C), с различен редкоземен елемент – La, Eu и Ce. Типът на редкоземен елемент не оказва влияние върху морфологията – изображенията на трите проби са подобни. Получените EDS резултати потвърждават наличието на редкоземни елементи (La, Eu и Ce), както и тяхното равномерно разпределение върху

повърхността на катализаторите (както се вижда на Фиг. 9). Не се наблюдават допълнителни пикове в нито един от EDS спектрите, което показва че в катализаторите няма други примеси.

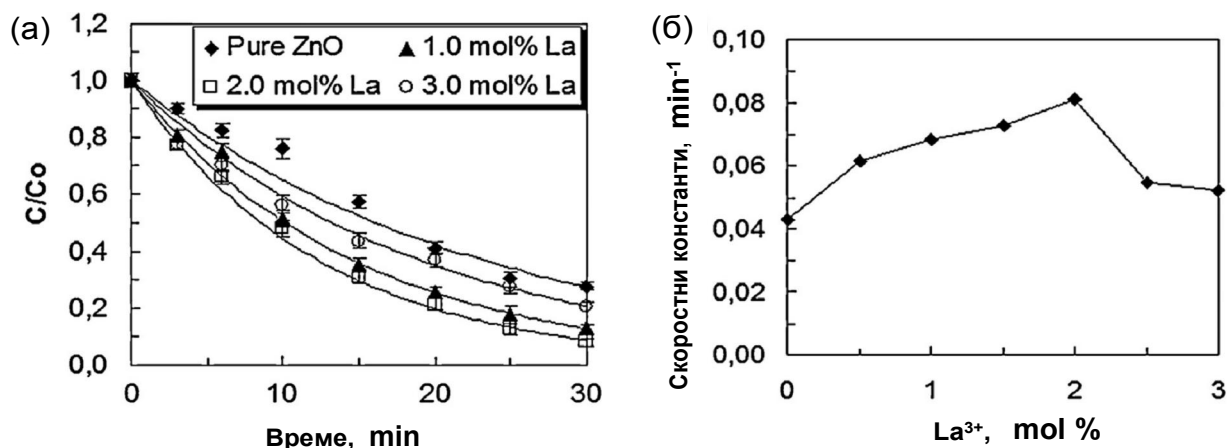


Фиг. 9. EDS спектри на ZnO прахове модифицирани с различни редкоземни йони, 2 mol%: (а)  $\text{La}^{3+}$ , (б)  $\text{Eu}^{3+}$  и (в)  $\text{Ce}^{3+}$ .

Проведени са няколко типа експерименти, за да се изследва влиянието на различни параметри върху фотокаталитичната активност на чисти и Ln – модифицирани прахове от ZnO. Целта е да се постигне максимално разграждане на багрилото, *Реактивно Черно 5*. Проведени са фотокаталитични тестове в зависимост от основните реакционни параметри: (i) mol% на Ln йони, (ii) вид на редкоземния елемент, (iii) температура на наляване и (iv) вид на разтворителя – дестилирана или морска вода.

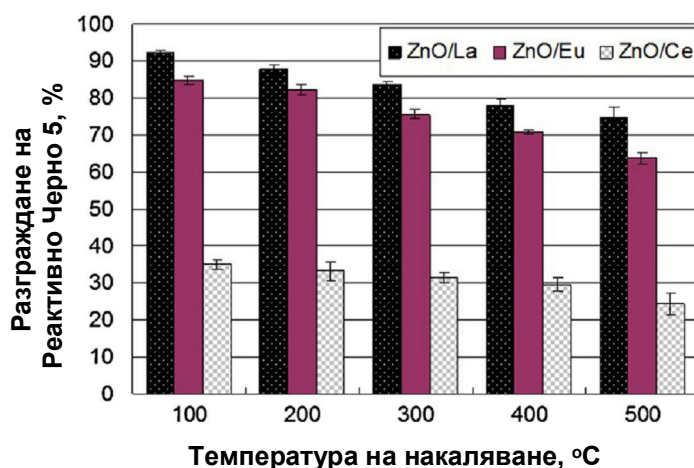
Експерименталните резултати показват, че ZnO/La фотокатализатори проявяват по-висока ефективност в сравнение с немодифицирания цинков оксид. Фотокаталитичните свойства на La-модифицираните ZnO прахове (0, 1, 2 и 3 mol%  $\text{La}^{3+}$  концентрация) са показани на Фиг. 10а. По време на фотокаталитичният процес (продължителност 30 min) се установява, че La модифицираните проби притежават различна фотокаталитична активност в зависимост от тяхната концентрация:  $2 > 1 > 3 > 0$  mol%. Установена е оптималната концентрация на ZnO/La прахове – 2 mol%. Тези фотокатализатори проявяват най-висока фотокаталитична ефективност и най-бързо разграждат багрилото, разтворено в дестилирана вода. Експериментално установените данни се потвърждават и от стойностите на скоростните константи (Фиг. 10б) на La – модифицирания

цинков оксид. Най-високата стойност на скоростна константа има пробата с концентрация 2 mol% ( $k = 0.0796 \text{ min}^{-1}$ ).



Фиг. 10. Фотокаталитична активност на ZnO модифициран с различна La концентрация (а) и скоростни константи на фотокатализа (б). Началната концентрация на *Реактивно Черно 5* е 20 ppm.

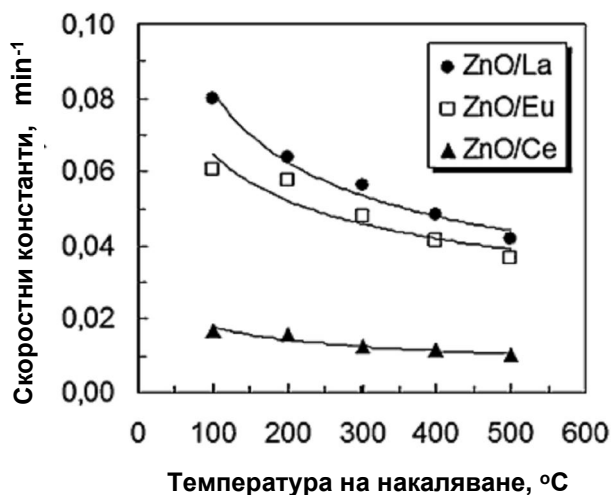
С увеличаване концентрацията на  $\text{La}^{3+}$ , енергията на забранената зона става по-висока и по-тясна, което води до ефективно разделяне на двойките  $e^-h^+$ . Ако  $\text{La}^{3+}$  концентрация е по-висока от оптималната (в нашия случай 2 mol%) нараства броя на фотогенерираните двойки. Същевременно нараства и броят на активните центрове, които в този случай започват да служат и като рекомбинационни центрове. Като резултат имаме загуби на адсорбираната светлинна енергия под формата на топлина.



Фиг. 11. Зависимост между степента на разграждане на *Реактивно Черно 5* и температурата на наляване за тези прахове.

Фиг. 11 представя фотокаталитичните свойства на серия от Ln – модифицирани прахове с оптимална концентрация (2 mol%), получени при различни температури на наляване. Както се вижда от фигурата, ефективността на всички катализатори намалява с повишаване температурата на наляване.

Тенденцията проби получени при по-ниска температура да притежават по-висока фотокаталитична ефективност се потвърждава и от стойностите на скоростните константи (Фиг. 12), изчислени чрез  $\ln(C_i/C_0) = -kt$ . Скоростните константи на La-модифицирания ZnO, накален при различни температури са:  $k_{100^\circ\text{C}} = 0.0796 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{300^\circ\text{C}} = 0.0563 \text{ min}^{-1}$  и  $k_{500^\circ\text{C}} = 0.042 \text{ min}^{-1}$ . Същата закономерност се наблюдава и при останалите проби. Най-висок процент на разграждане на багрилото постигат всички модифицирани катализатори, получени при  $100^\circ\text{C}$ .



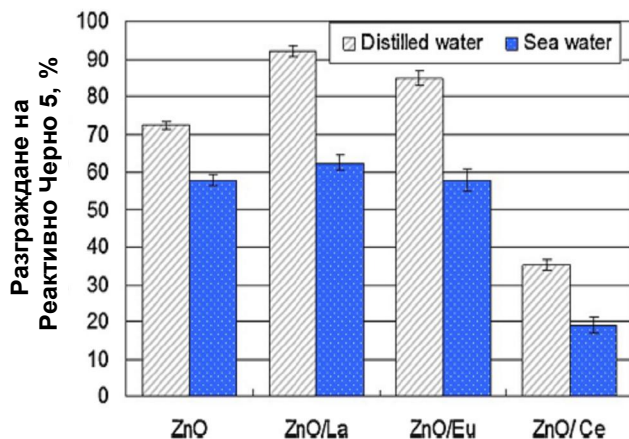
Фиг. 12. Сравнение на стойностите на скоростните константи на 2 mol% Ln (La, Eu, Ce)-модифицирани ZnO прахове получени при различни температури.

От Фиг. 12 се вижда, че ZnO/La прах притежава по-висока скоростна константа ( $k = 0.0796 \text{ min}^{-1}$ ) в сравнение с европий ( $k = 0.0607 \text{ min}^{-1}$ ) и церий ( $k = 0.0171 \text{ min}^{-1}$ ) модифицираните прахове. Останалите фотокатализатори проявяват по-ниска фотокаталитична активност, което се дължи на агрегацията на наноструктурите при високи температури на наляване. Това от своя страна ще доведе до намаляване на рекомбинацията на двойката заряди, намаляване на активната повърхност и кристалният растеж.

С нарастване на температурата на наляване се наблюдава спичане (уплътняване) на частиците и се увеличава дялът на големите агломерати. Като резултат от агломерирането имаме намаляване на активната повърхност на катализатора, повишаване вероятността за рекомбинация и загуби на адсорбираната светлинна енергия под формата на топлина.

Изследван е ефектът на типа вода (дестилирана или морска) върху фотокаталитичната реакция, като се използват оптимизираните параметри (mol% на редкоземните елементи и температура на наляване). Експерименталните резултати са показани на Фиг. 13, в която се сравняват фотокаталитичните свойства на ZnO и RE/ZnO композитни прахове. Целта е да се минерализира багрилото, разтворено в дестилирана и морска вода под действието на

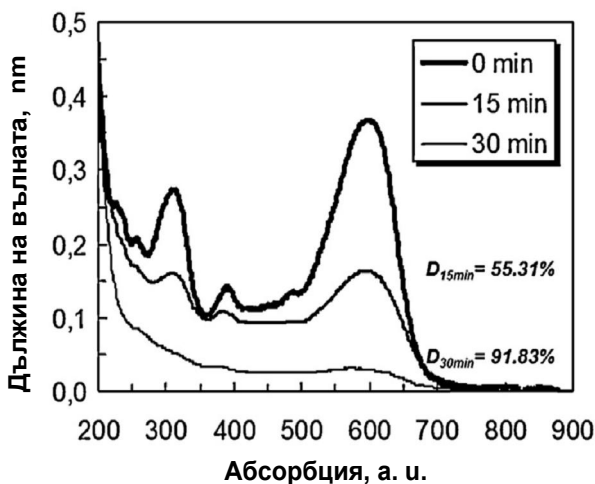
ултравиолетова светлина. Фотокаталитичният процес се осъществява при стайна температура в продължение на 30 min.



Фиг. 13. Фотокаталитично разграждане на *Реактивно Черно 5* разтворено в дестилирана и морска вода чрез чисти и 2.0 mol% (La, Eu, Ce)–модифицирани ZnO прахове (накалени при 100°C) под действието на УВ-светлина.

La – модифицираните прахове показват най-висока ефективност за разграждане на *Реактивно Черно 5* (в дестилирана или морска вода). От фиг. 13 ясно се вижда, че фотокаталитичната ефективност намалява в реда: ZnO/La > ZnO/Eu > ZnO > ZnO/Ce. Тази тенденция се наблюдава и в двата случая, като багрилото разтворено в морска вода се минерализира в по-ниска степен. Подобни резултати са очаквани като се има предвид наличието на примеси в природната вода (Табл. 1) и промяната в рН (5.8 – 6.1 за дестилирана и 7.9 – 8.3 за Черноморска вода). Всичко това оказва влияние и подтиска фотокаталитичният процес.

На Фиг. 14 е илюстрирана минерализацията на багрилото *Реактивно Черно 5* от фотокатализатора ZnO/La (2 mol%) с времето на УВ облъчване.



Фиг. 14. Промяна в абсорбционния спектър на багрилото в присъствие на ZnO/La (2 mol%) и УВ светлина. Продължителност на фотокаталитичния процес е 30 min

Тенденцията е намаляване интензитета на абсорбционните пикове на *Реактивно Черно 5* с времето на фотокатализа. Не се наблюдават каквито и да е нови пикове, регистриращи образуването на междинни или странични продукти. Подобна фотокатализа се установява и когато за катализатори се използват – Се и Еу модифицирани (2.0 mol%) ZnO прахове.

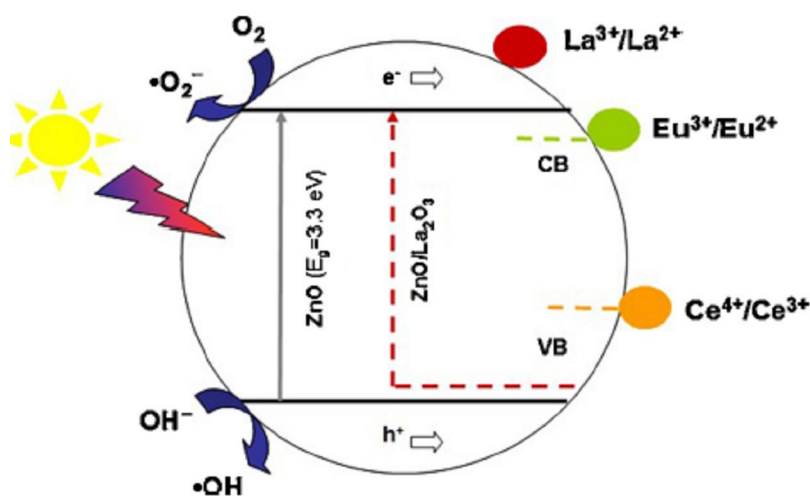
Предполагаемият механизъм на фотокатализа в просъствие на RE – модифицирани ZnO композити е обобщен на Фиг. 15.

За да се разбере преминаването на енергия в RE–модифицирания ZnO трябва да се отговори на два въпроса: (i) Какво е мястото на енергийните нива на редкоземните йони във валентната зона и зоната на проводимост в ZnO и (ii) Как енергийните нива на редкоземните йони влияят върху придвижването на заряди и образуването на дупки?

Енергията на забранените зони на ZnO и RE оксиди (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CeO<sub>2</sub>) са изчислени като функция от тяхната електроотрицателност, използвайки модела на Duffy:

$$E_g = 3.71 \times \Delta\chi \quad (4)$$

където  $\Delta\chi$  е оптичната електроотрицателност на бинарни оксиди, която е 3.15 за ZnO, 2.5 за La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.54 за Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 2.69 за CeO<sub>2</sub>. По този начин могат да се изчислят енергиите на забранените им зони:  $E_{gZnO} = 3.3$  eV,  $E_{gLa2O3} = 5.5$  eV,  $E_{gEu2O3} = 4.3$  eV и  $E_{gCeO2} = 3.6$  eV. Всъщност 4f–подслоя може да приеме или отдаде  $e^-$  от съединение с променлива валентност ( $Ln^{3+} + e^- \rightarrow Ln^{2+}$  или  $Ln^{4+} + e^- \rightarrow Ln^{3+}$ ). Редкоземните йони (La и Eu) играят важна роля като улесняват преминаването на  $e^-$  в зоната на проводимост и така да се образуват  $h^+$  във валентната зона на ZnO фотокатализатор (Фиг. 15).



Фиг. 19. Предполагам механизъм на фотокатализа чрез RE–модифицирани ZnO композити.



По-високата активност на La и Eu модифицираните проби може да се отдаде на успешното разделяне на фотогенерирани двойки заряди ( $e^-h^+$ ) и образуването на  $\cdot O_2^-$  и  $\cdot OH$  радикали. В този случай праховете модифицирани с лантан проявяват най-висока ефективност, което може да се обясни с образуването на най-голям брой кислородни ваканции (свързани с различни заряди и електроотрицателност на йоните – La и ZnO) и като резултат от по-силната адсорбция на  $OH^-$  йоните върху повърхността на ZnO. Радикалът  $\cdot OH$  и фотогенериранта  $h^+$  като изключително не селективни окислителни водят до разграждане на органичния замърсител върху повърхността на La модифицирания ZnO.

В случай на фотокатализа, проведена с Eu – модифициран катализатор, въведените енергийни нива на редкоземния елемент са близки до тези на La, но са разположени по-ниско от зоната на проводимост на ZnO. Това благоприятства реакцията между фотогенерираните  $e^-$  и  $O_2$  молекули, което води до образуването на  $\cdot O_2^-$  радикали. А когато се използва Ce-модифициран катализатор обратният процес (преход на  $e^-$ ) е забранен, което води до здраво захващане на електрони (капан за  $e^-$ ) и затова се наблюдава по-ниска фотокаталитична ефективност.

Модифицирането с редкоземни йони (съпроводено с абсорбция и емисия на енергийни нива) предизвиква подтискане на рекомбинацията на фотогенерирани двойки заряди (електрон – дупка), което води до повишаване фотокаталитичната активност на цинковия оксид.

## **2. ZnO наноструктурирани филми**

### *2.1. Наноразмерни филми получени по зол-гел метод*

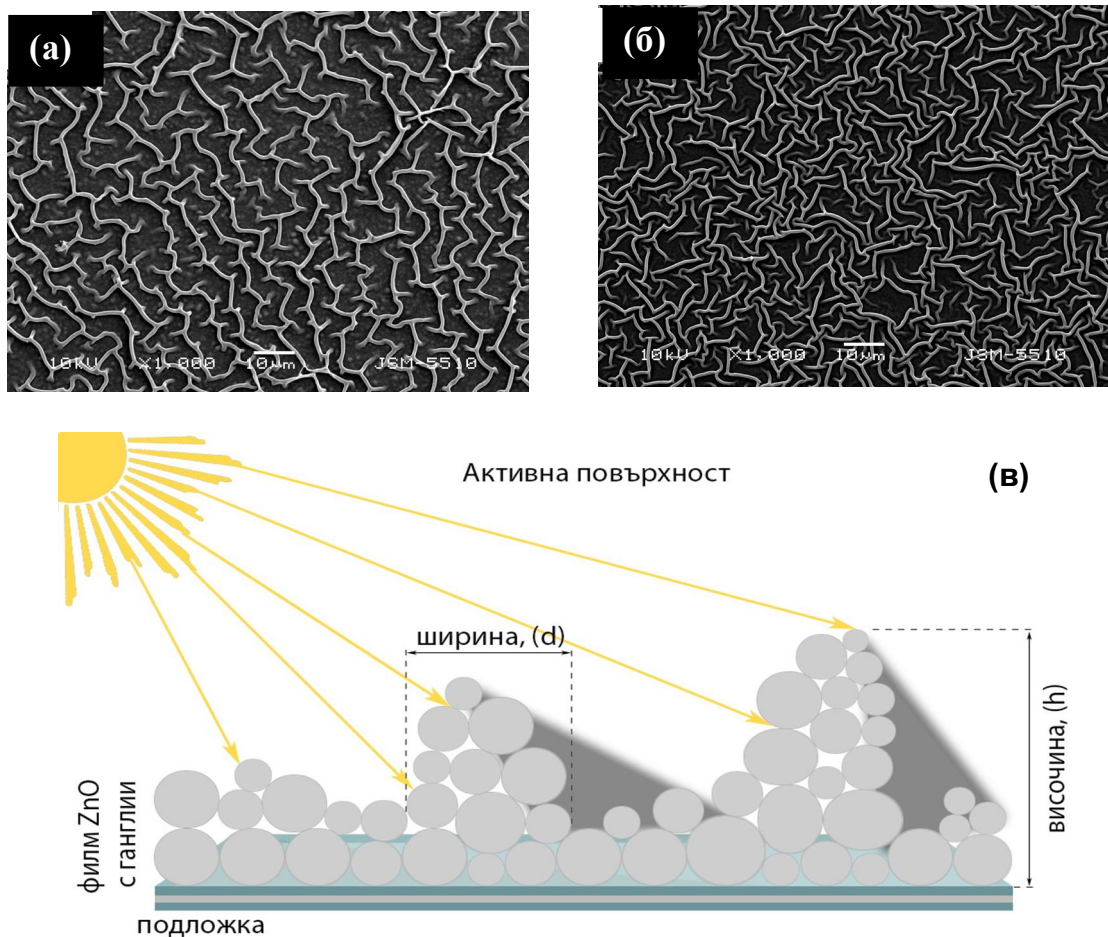
За първи път са проведени няколко типа експерименти, за да се изследва влиянието на различните условия на получаване на ZnO филми по зол-гел метод: (i) ефект на разтворителя, (ii) ефект на дебелината на наноструктурираните филми, (iii) ефект на температурата на наляване, (iv) ефект на подложката и (v) ефект на времето на стареене на зола. Целта на всички тези експерименти е да се постигне максимално разграждане на органичните замърсители (*Малахитово Зелено*, *Реактивно Черно 5*, *Парацетамол* и *Хлорамфеникол*) попаднали в околната среда.

Методите, приложени за изследване структурата, състава и свойствата на съответните материали са както следва: сканираща електронна микроскопия (SEM), рентгенова дифракция (XRD) и инфрачервена спектроскопия (FTIR).

#### **2.1.1. Изследване влиянието на разтворителя**

С цел да се установи морфологията, състава и структурата на изследваните от нас наноразмерни тънки филми от ZnO, получени чрез зол-гел и потапяне на подложката са направени снимки със сканиращ електронен микроскоп. Морфологията на филмите получени с всеки от

разтворителите е показана на Фиг. 20. Активната повърхност на получените слоеве е изобразена схематично на Фиг. 20в. Първоначално са приготвени филми с 1-пропанол, 1-бутанол и 2-пропанол по първата синтеза (Метод А).



Фиг. 20. SEM изображение на ZnO филми получени по Метод А (а) и по Метод Б (б), накален при 500°C за 1 h. Схематично представяне на активната повърхност на фотокаталитичните филми (в).

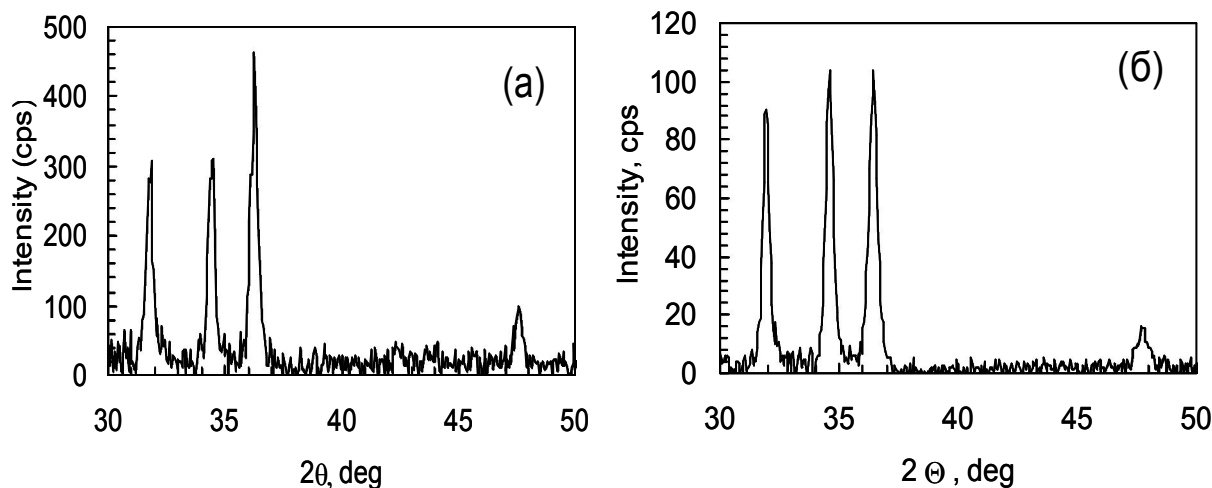
Повърхността на филмите с 1-пропанол и 1-бутанол не е хомогенна и показват много ниска фотокаталитична активност. Поради тази причина е направен трети синтез – нищо не се променя в рецептурата само единствено алкохолът е 2-пропанол (Метод А). Получените проби са по-равномерни и се наблюдава много по-добра адхезия на слоевете и по-висока плътност на филма. Наблюдава се типична ганглийна структура на повърхността на филма (Фиг. 20а). Филмите приготвени с 2-пропанол са избрани като обект на по-нататъшни структурни и фотокаталитични изследвания.

Повърхностната морфология на филмите е представена от различни ганглии, приличащи на хълмове с типична ширина около 1  $\mu\text{m}$  и височина 1-2  $\mu\text{m}$ . Те са разположени равномерно по цялата повърхност на филма. Увеличението е сравнително малко, с цел да се докаже хомогенността

на пробата. Маркерът е 10  $\mu\text{m}$ , за да може по-лесно да се определи ширината, дебелината и височината на образувалите се ганглии по повърхността на филма (Фиг. 20а).

Сканиращ електронен микроскоп е използван и за наблюдаване и изследване повърхността на филми, получени по Метод Б (Фиг. 20б). От SEM изображението се вижда, че повърхността е хомогенна и доста по-развита. Съществуват различни ганглии с типична ширина около 1  $\mu\text{m}$  и дължина от 5  $\mu\text{m}$  до 15  $\mu\text{m}$ . Резултатите показват, че средната дебелина на филмите е около 5 – 10  $\mu\text{m}$ . Ганглиите, наподобяващи хълмчета са разположени по цялата повърхност на филма и са с височина около 2.5 – 3  $\mu\text{m}$ . Те са възпроизводими, независимо от условията, при които се получават филмите. По повърхността на пробите, получени при използването на различни реагенти се наблюдават подобни ганглиини образувания. С тази разлика, че в първият случай те не са така широки и дебели, а по-малки и не дотолкова развити.

На Фиг. 21 са представени XRD дифрактограми с цел да се установи съставът и кристалността на тънки филми от ZnO. Те напомнят много дифрактограмите от литературата за тънки филми от цинков оксид. Двата XRD спектъра на наноструктурирани филми показват, че те се състоят от дефинирани дифракционни пикове с добра кристалност. Доказателство за съществуването на ZnO са трите характеристични пика, които отговарят на различните кристалографски ориентации на кристалната решетка от вюрцит. Те са съответно (отляво надясно) (100) – при  $2\theta=31.76^\circ$ ; (002) – при  $2\theta=34.39^\circ$ ; (101) – при  $2\theta=36.24^\circ$ . Почти еднаквата височина на пиковете показва, че в образеца съществуват нанокристали с различна ориентация на осите. Кристалната структура и на двата филма е хексагонална вюрцитна. Размерът на кристалитите, изчислен по Шерер (Ур. 3) е 30 nm. Предполагаме, че при налягането за 1 h при  $500^\circ\text{C}$  води до разлагане на Zn(II) хидроксид и преминаването му в ZnO с хексагонална структура, което се вижда от дифракционните спектри.



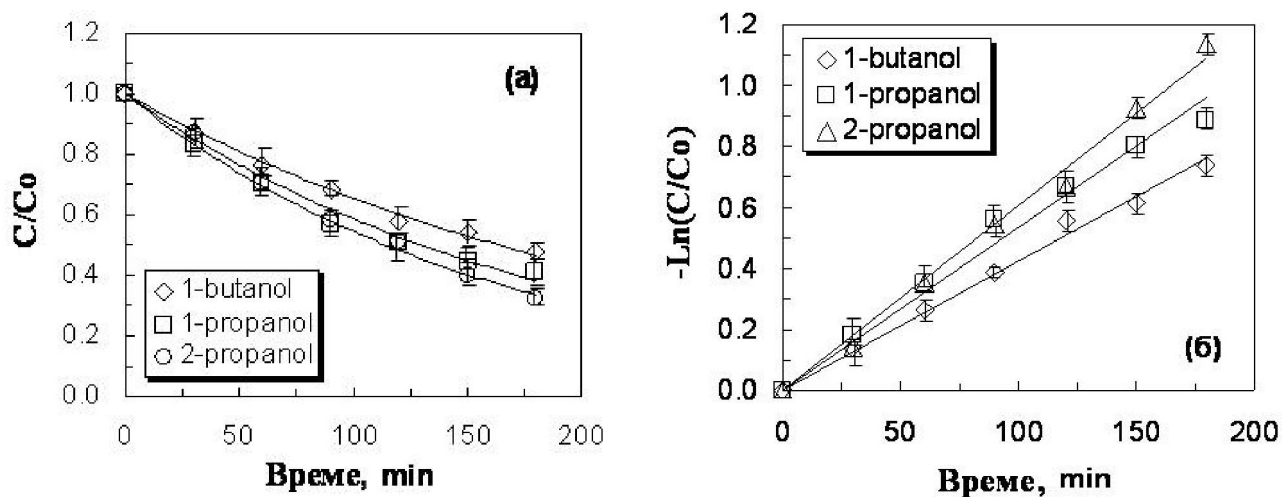
Фиг. 21. Рентгенови дифрактограми на филми от цинков оксид получени чрез: (а) Метод А и (б) Метод Б.

На Фиг. 21 са сравнени основните пикове от дифрактограмите на ZnO, получени по двата метода. Картините са напълно идентични и отговарят на цинков оксид. Бе направен опит да се намерят, макар и малки разлики в полуширините на по-големите пикове, както и в позициите им. За целта пиковите бяха апроксимирани с Гаусова функция. В рамките на експерименталната грешка, не бе намерено никакво различие нито в ширините, нито в ъгловите положения на най-интензивните три пика. Интересен феномен е промяната в относителна интензивност на дифракцията на трите пика, които се увеличават при филмите, от първия синтез в сравнение с тези от вторият метод.

Проведени са четири типа експерименти, за да се изследва фотокаталитичната ефективност на наноструктурирани филми от цинков оксид. Целта е да се провери кой метод е по-ефективен за получаването на катализатори и до каква степен ще разградят *Малахитово Зелено* под действието на ултравиолетова светлина. Фотокаталитичните тестове са проведени при стайна температура, филмите са с по пет покрития.

Трите типа експерименти са направени с три различни вида филми, получени при използването на три различни алкохола, необходими за направата на прекурсорния зол: 1-пропанол, 2-пропанол и 1-бутанол (Метод А, Фиг. 1). Проследява се коя от трите типа проби е най-ефективен като фотокатализатор и разгражда най-бързо багрилото.

Фиг. 22а показва промяна в концентрацията ( $C/C_0$ ) на багрилото, където  $C$  е концентрацията на багрилото във всеки един интервал  $t$  от времето,  $C_0$  е началната концентрация на багрилото, с времето за което се извършва фотокатализата.



Фиг. 22. Фотокаталитично разграждане на *Малахитово Зелено* (а) и кинетика на каталитичния процес (б) в присъствието на УВ-светлина и наноструктурирани филми от ZnO, получени по Метод А.

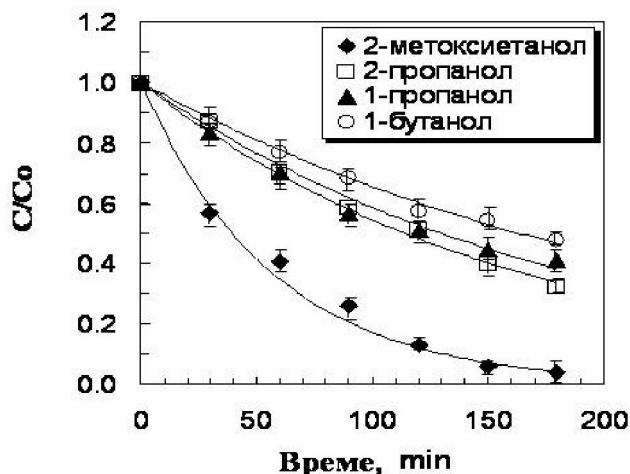
Фиг. 22а показва, че филмите приготвени с 2–пропанол имат най-висока фотокаталитична активност и минерализират най-бързо багрилото. Пробите получени с 1–пропанол имат по-силно изразени фотокаталитични свойства в сравнение с филмите направени с 1–бутанол. Опитно е установено, че за три часа те най-бавно разграждат *Малахитово Зелено* във воден разтвор.

Кинетиката на тези реакции е получена чрез плотиране на натурален логаритъм от концентрационното отношение като функция от времето на облъчване на пробите. Правите линии наблюдавани на Фиг. 22б са доказателство, че реакциите са от първи порядък. От наклона на логаритмичната линейна скала чрез фитване на експерименталните данни можем да определим скоростните константи на съответните процеси. Филмите, приготвени с помощта на 2-пропанол, имат най-висока фотокаталитична активност, това се вижда и от стойността на скоростната константа, която е  $k = 0.0055 \text{ min}^{-1}$ . Докато филмите, получени с 1 – пропанол имат по-висока фотокаталитична ефективност ( $k = 0.0049 \text{ min}^{-1}$ ), отколкото тези, приготвени с 1 – бутанол ( $k = 0.0040 \text{ min}^{-1}$ ). Точната причина за тези резултати не е напълно изяснена, поради действието на различни фактори. Например, молекулна структура, вискозитет, както и нестабилност на различните алкохоли. Последната причина може би е най-вероятна за различните свойства на прекурсорния зол, както и процеса на отлагане на филмите.

Установено е от Фиг. 22б, че скоростната константа  $k$  не е една и съща, а се увеличава в реда 1–бутанол < 1–пропанол < 2–пропанол.

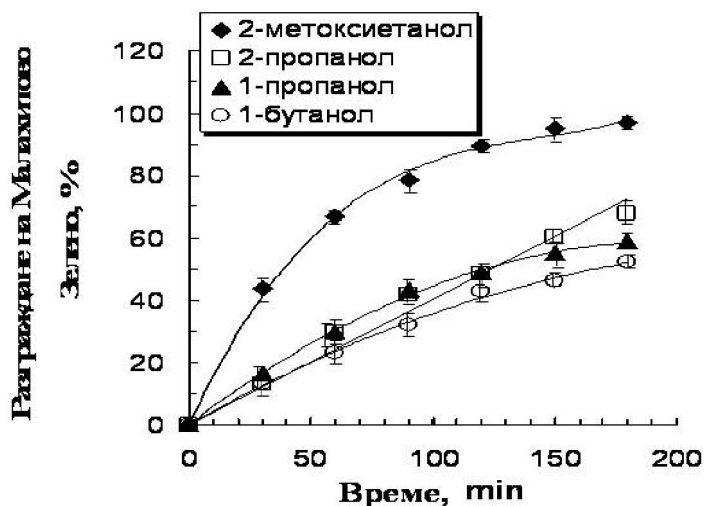
Освен тези резултати, направени са и филмите от ZnO по вторият метод (Метод Б, Фиг. 1). Те също се характеризират чрез фотокаталитично разграждане на *Малахитово Зелено* във воден разтвор. Кинетичните параметри и тук се определят по метода на началните скорости.

Фиг. 23 показва зависимостта между концентрационното отношение на багрилото спрямо времето на облъчване. Началната концентрация е 10 ppm. Филмите са с по пет покрития. Пробите направени с 2–метоксиетанол най-бързо разграждат багрилото (96.77%) и имат най-добри фотокаталитични свойства в сравнение с филмите с 2-пропанол. Те обезцветяват *Малахитовото Зелено* 67.88% в края на процеса. Всички тези проценти на разрушаване на багрилото са изчислени с помощта на (Ур. 3), като резултатите са представени на Фиг. 24, от която много ясно и отчетливо се вижда бързата тенденция за минерализиране на багрилото от филмите с 2-метоксиетанол. Експериментално установените резултати (Табл. 2), че филмите с 2-метоксиетанол са по-добри катализатори от тези приготвени с 2-пропанол, се потвърждават от повърхностната морфология (SEM изображения, Фиг. 20). На тях се наблюдава образуване на ганглии, наподобяващи хълмчета по повърхността на филмите. Разликата в морфологиите е, че образуваните ганглии при филми получени по втория метод са по-големи по ширина, височина и дължина, както и по брой. Това оказва голямо влияние върху фотокаталитичните им свойства.



Фиг. 23. Фотокаталитично разграждане на *Малахитово Зелено* чрез ултравиолетово облъчване в присъствие на филми от цинков оксид получени по двата зол-гел метода.

Получените резултати показват, че филмите със значително по-развита повърхност са по-добри фотокатализатори.



Фиг. 24. Зависимост между процента на разграждане на багрилото спрямо времето, за което се извършва процеса.

Табл. 2. Изчислени кинетични параметри при разграждането на *Малахитово Зелено* във воден разтвор

| Използван разтворител: | Скоростна константа, $\text{min}^{-1}$ | Разграждане на <i>Малахитово Зелено</i> , % |        |        |        |        |
|------------------------|--|---|--------|--------|--------|--------|
|                        |  | Време, min                                  |        |        |        |        |
|                        |  | 0   | 30     | 60     | 120    | 180    |
| 2-метоксиетанол        | 0.019                                  | 0%  | 43.61% | 66.92% | 89.33% | 96.77% |
| 2-пропанол             | 0.0061                                 | 0%  | 13.13% | 29.59% | 48.58% | 67.88% |
| 1-пропанол             | 0.0053                                 | 0%  | 16.52% | 29.59% | 48.77% | 58.69% |
| 1-бутанол              | 0.0042                                 | 0%  | 13.13% | 23.24% | 42.60% | 52.22% |

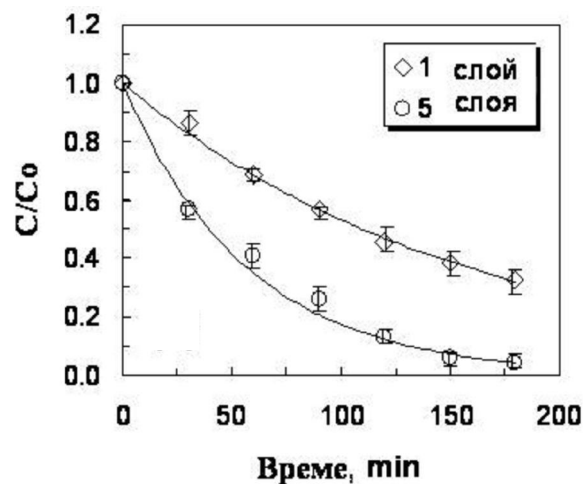
Експерименталните данни от фотокатализата на *Малахитово Зелено*, показват че най-висок процент за минерализиране на багрилото се постига при наноструктурираните филми получени по Метод Б. Ето защо останалите фотокаталитични тестове за разграждане на органичните замърсители се осъществяват с ZnO филми получени чрез втория метод (Фиг. 1). Целта е да се изследва влиянието на дебелината и подложката на филмите, температурата на наляване и стареенето на зола при оптимални условия на получаване на наноразмерни филми.

### 2.1.2. Изследване влиянието на дебелината на ZnO филми

Проведени са няколко типа експерименти, за да се изследва фотокаталитичната активност на ZnO проби с различни покрития. Целта на тези изследвания е да се провери до каква степен органичните замърсители (*Малахитово Зелено* и *Реактивно Черно 5*) ще бъдат разградени в присъствието на катализатор, както и да се проследи влиянието на броя покрития. Фотокаталитичните тестове са проведени при стайна температура.

#### ✓ Фотокаталитично разграждане на воден разтвор на *Малахитово Зелено*

Фиг. 25 показва зависимостта между изменението в концентрацията на *Малахитово Зелено* и времето на облъчване. По този начин можем да проследим процеса на минерализиране на багрилото в присъствие на катализатор.



Фиг. 25. Фотокаталитично разграждане на *Малахитово Зелено* чрез филми от ZnO с едно и пет покрития, в присъствие на ултравиолетова светлина. Началната концентрация на багрилото е 10 ppm.

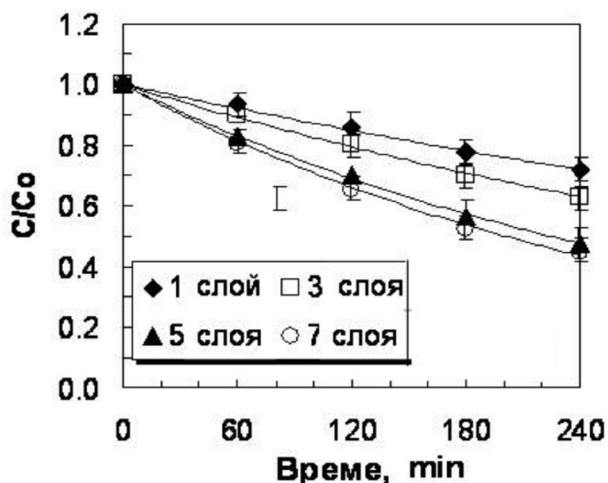
От Фиг. 25 ясно се вижда, че с увеличаване масата на катализатора (т.е. броя на слоевете) нараства и скоростта на фотокатализата, което вероятно се дължи на по-голямото количество катализатор от цинков оксид върху стъклената подложка. Очевидно филмът с пет покрития по-бързо минерализира багрилото *Малахитово Зелено* в сравнение с този, който е с един слой.

Потвърждение на всичко казано дотук е и процентът на разграждане на багрилото в последната минута на фотокаталитичния тест (180 min), изчислен с помощта на (Ур. 3). С това уравнение можем да установим каква част от багрилото се е обезцветило - за филм с пет покрития степента на разграждане е 96.78% (Табл. 2), докато за филм с едно покритие е 67.26%. Тези експериментални резултати се потвърждават и от стойностите на скоростните константи. Те са изчислени с помощта на (Ур. 2). Скоростната константа е по-висока за филми, получени с пет слоя ( $k = 0.019 \text{ min}^{-1}$ ).

✓ Фотокаталитично разграждане на воден разтвор на *Реактивно Черно 5*

Фотокатализата за разграждане на *Реактивно Черно 5* е проведена при облъчване с ултравиолетови лъчи с ZnO тънки филми (с 1, 3, 5 и 7 покрития). Експерименталните резултати от фотокаталитичните тестове проведени с (Фиг. 26а) са представени чрез зависимостта между изменението в концентрацията на багрилото и времето на облъчване.

Филмите със седем покрития имат най-висока фотокаталитична активност (Фиг. 26) и са по-ефективни в сравнение с по-тънките филми (1 слой), които имат най-ниска активност. Този факт се дължи единствено и само на отложеният ZnO материал, който играе роля на катализатор. Колкото повече слоеве, толкова по-бързо и по-лесно ще се разгради съответното багрило. Скоростта на реакцията е по-бърза, когато използваме по-дебели филми получени със седем покрития в сравнение с филмите с един слой. Това се отразява и върху стойностите на скоростните константи, които са получени чрез фитване на експерименталните данни. Кинетичните параметри и тук се определят по метода на началните скорости.



Фиг. 26. Фотокаталитично разграждане на *Реактивно Черно 5* чрез филми от ZnO с едно и пет покрития, в присъствие на ултравиолетова светлина. Началната концентрация на багрилото е 20 ppm

Експериментално е установено, че скоростната константа  $k$  се увеличава с повишаване броя на слоевете на филмите:  $k_{1\text{слой}} = 0.0014 \text{ min}^{-1} < k_{3\text{слоя}} = 0.0019 \text{ min}^{-1} < k_{5\text{слоя}} = 0.0031 \text{ min}^{-1} < k_{7\text{слоя}} =$



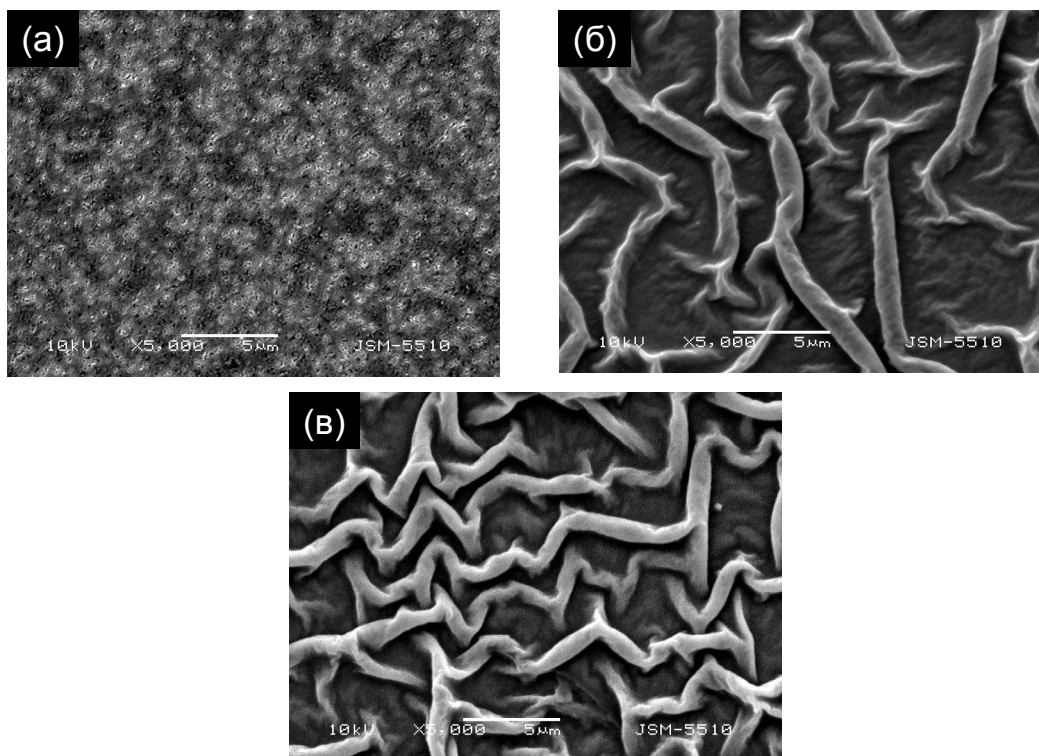
0.0035 min<sup>-1</sup>. Стойностите на скоростните константи се потвърждават от стойностите за разграждане на *Реактивно Черно 5*.

Наноразмерните филми със седем покрития по-бързо минерализират (54.84%) багрилото в сравнение с тези, които са с пет слоя (51.77%). Докато цинковооксидните проби с едно покритие притежават най-ниски фотокаталитични свойства и най-бавно разграждат органичния замърсител (28.40%) в продължение на 4 h под действието на ултравиолетова светлина.

### 2.1.3. Изследване влиянието на температурата на наляване

Наноструктурирани филми от цинков оксид са получени чрез зол-гел метод с помощта на метода на потапящата се подложка. Филмите са накали при различни температури (100, 300 и 500°C) с цел да се установи влиянието на температурата върху фотокаталитичните им свойства за разграждане на *Малахитово Зелено*, *Парацетамол* и *Хлорамфеникол*. Наноразмерните проби са с пет слоя, отложени върху стъклени подложки.

Повърхностната морфология на тънките филми от цинков оксид се променя в зависимост от температурата на наляване. Това ясно се вижда от SEM изображенията, показани на Фиг. 27



Фиг. 27. SEM изображения на ZnO филми, получени върху стъклени подложки при различни температури на наляване: (а) 100°C, (б) 300°C и (в) 500°C.

Наноразмерните филми накали при 100°C (Фиг. 27а) притежават гладка повърхност покрита с малки, кръгли частици. Образуването на много гладки повърхности играе важна роля за

някои приложения, но не и за фотокатализата. Ето защо, филмите получени при 100°C проявяват най-ниска ефективност. Пробите от цинков оксид, накарени при 300°C показват по-добра адхезия на словете, както и по-висока плътност на филма. Повърхностната им морфология (Фиг. 27б) е представена от различни ганглии с ширина около 1 µm и височина 1-2 µm.

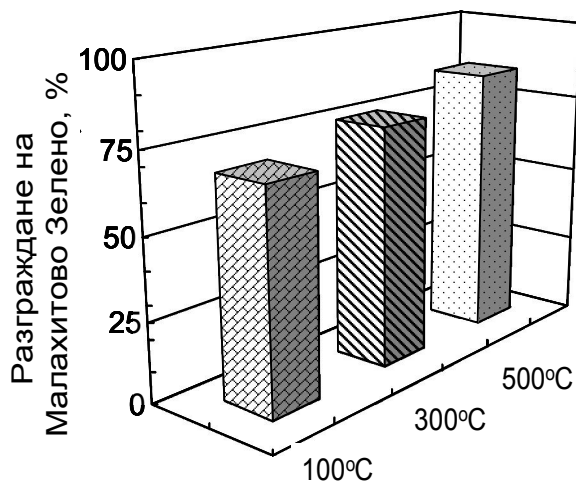
Сканираща електронна микроскопия е използвана, за да се изследва и повърхността на филми накарени при 500°C (Фиг. 27в). SEM изображението показва морфологията на фотокатализатори, която е по-развита при по-високите температури на накаряване. По цялата повърхност на филма има ганглии с ширина около 1 µm, дължина от 5 µm до 15 µm и височина около 2.5 – 3 µm.

Повишаването на температурата на накаряване води до увеличаване броя, обема и размера на ганглиите. Ганглиите стават по-големи, а повърхността по-хомогенна. Този релеф е възпроизводим за филми, получени при 300°C и 500°C, независимо от условията на отлагане и накаряване. Повишаването на температурата на накаряване води до по-развита активна повърхност на филмите, което оказва влияние върху фотокаталитичните им свойства (Фиг. 20в).

#### ✓ Фотокаталитично разграждане на *Малахитово Зелено*

Проведени са два типа фотокаталитични експеримента – с и без ултравиолетова светлина. Целта е да се проследи до каква степен замърсителя ще се минерализира и дали температурата на накаряване оказва влияние върху фотокатализата.

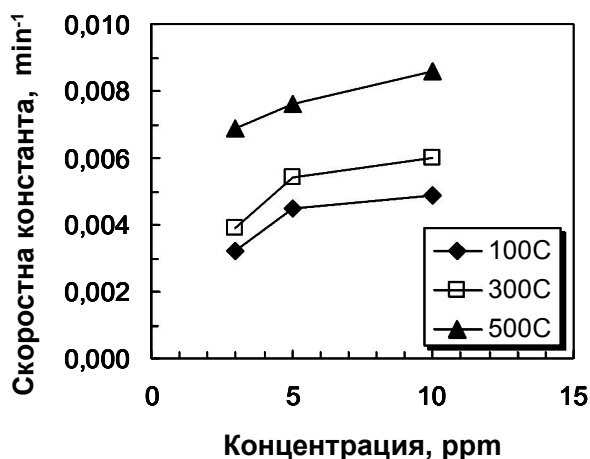
Наноструктурираните ZnO тънки филми накарени при 500°C проявяват по-висока ефективност и по-бързо разграждат *Малахитово Зелено* (90.17%) в сравнение с филмите получени при 300°C (75.69%) в продължение на 4 h. Процентът разградено багрило е изчислено, като се използва Ур. 3 и резултатите са представени на Фиг. 28.



Фиг. 28. Фотокаталитична активност на ZnO филми за разграждане на *MG* под действието на УВ облъчване за 4 h. Началната концентрация на багрилото е 10 ppm.

От SEM изображенията (Фиг. 27б и в) ясно се вижда, че филмите накарени при 500°C притежават хомогенна повърхност с по-добра адхезия на слоевете и по-висока плътност. Пробите имат по-добре развита повърхност (с по-големи ганглийни структури) в сравнение с пробите накарени при 300°C. Поради тези причини те има най-висока активност. Тънките филми от цинков оксид накарени при 100°C най-бавно разграждат (60%) багрилото за периода от 4 h. Тези проби проявяват най-ниска фотокаталитична активност поради гладката, аморфна структура (Фиг. 27а) и малкия размер на кристалити.

Като потвърждение на всичко казано дотук са стойностите на скоростните константи на съответните процеси. Те са изчислени с помощта на Ур. 2 за всички фотокаталитични тестове с и без ултравиолетова светлина. Началната концентрация на багрилото е 3, 5 и 10 ppm. Както се вижда от Фиг. 29, филмите накарени при 500°C притежават най-висока активност, тъй като имат най-голяма скоростна константа ( $k = 0.0086 \text{ min}^{-1}$ ). Тънките филми получени при 300°C проявяват по-висока ефективност ( $k = 0.0060 \text{ min}^{-1}$ ) отколкото тези накарени при 100°C ( $k = 0.0049 \text{ min}^{-1}$ ).



Фиг. 29. Сравнение на скоростните константи на фотокатализа с ZnO филми при различни температури и начални концентрации на MG при ултравиолетова светлина.

✓ Фотокаталитично разграждане на *Парацетамол* и *Хлорамфеникол*

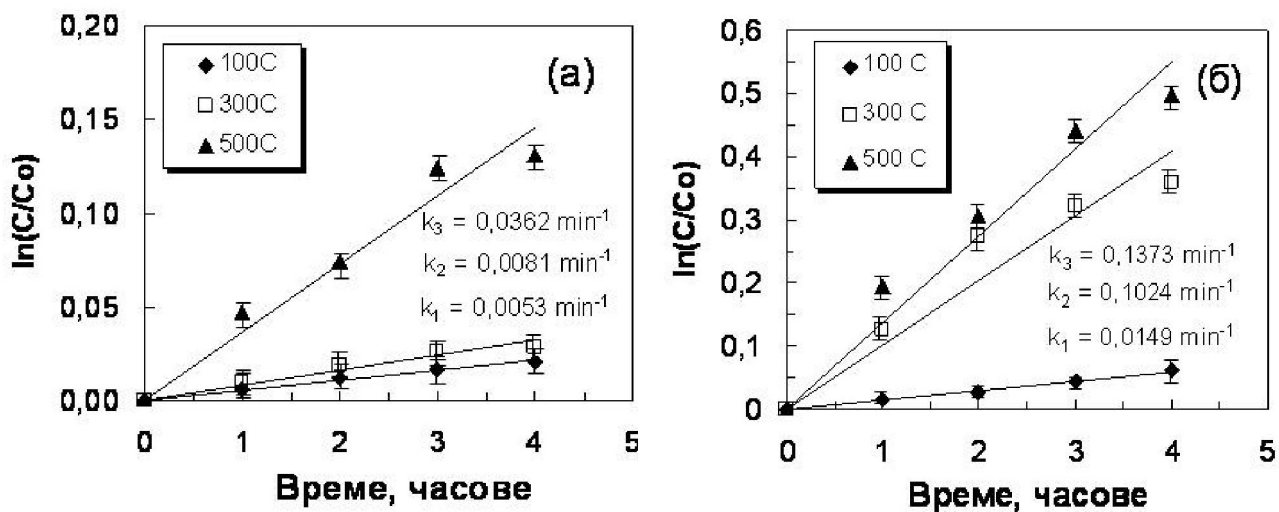
Влиянието на температурата на накаряване се изследва и върху фотокаталитичното разграждане на фармацевтични замърсители под действието на ултравиолетова светлина. Като органични замърсители се използват *Парацетамол* и *Хлорамфеникол*. Началната им концентрация е 15 и 8 ppm. Стойностите на рН на водните разтвори на аналгетика и антибиотика в началото на фотокатализата са 5.58 и 5.31, а в края на процеса са 6.69 и 6.49.

Фиг. 30 показва кинетиката за разграждане на *Парацетамол* и *Хлорамфеникол* във водни разтвори, използвайки тънки филми накарени при различни температури (100, 300 и 500°C) в присъствие на ултравиолетова светлина. Наблюдава се увеличаване ефективността на

катализаторите с повишаване температурата на наляване. Експерименталните резултати показват, че реакциите на разграждане на лекарствата следват кинетика от псевдо първи порядък, изразен с Ур. 2. От наклона на логаритмичните линейни скали чрез фитване на експерименталните данни можем да определим скоростните константи на съответните процеси. Стойностите на скоростните константи на фотокатализите са дадени на Фиг. 30.

Наноструктурираните филми накали при 300°C имат по-висока фотокаталитична активност ( $PCA - k = 0.0081 \text{ min}^{-1}$  и  $CA - k = 0.1024 \text{ min}^{-1}$ ) отколкото тези, получени при 100°C ( $PCA - k = 0.0053 \text{ min}^{-1}$  и  $CA - k = 0.0149 \text{ min}^{-1}$ ). Както се вижда от фигурата, филмите получени при 500°C проявяват най-висока ефективност ( $PCA - k = 0.0362 \text{ min}^{-1}$  и  $CA - k = 0.1373 \text{ min}^{-1}$ ). Определена е и степента на разграждане на фармацевтичните продукти (Ур. 3).

Тънки ZnO филми накали при 500°C имат най-висока ефективност ( $PCA - 12.24\%$  и  $CA - 39.22\%$  за четири часа), докато пробите получени при 100°C имат най-ниска активност ( $PCA - 1.99\%$  и  $CA - 5.88\%$ ). Обяснението за тези резултати е комплексно и зависи от много и различни фактори – по-развита морфология и ганглийна структура, по-голяма грапавост и по-големи размери на кристалити се постига с повишаване температурата на наляване.



Фиг. 30. Зависимост между натурален логаритъм от концентрационното отношение и времето на облъчване за разграждане на (а) *Парацетамол* и (б) *Хлорамфеникол* използвайки ZnO филми като фотокатализатори.

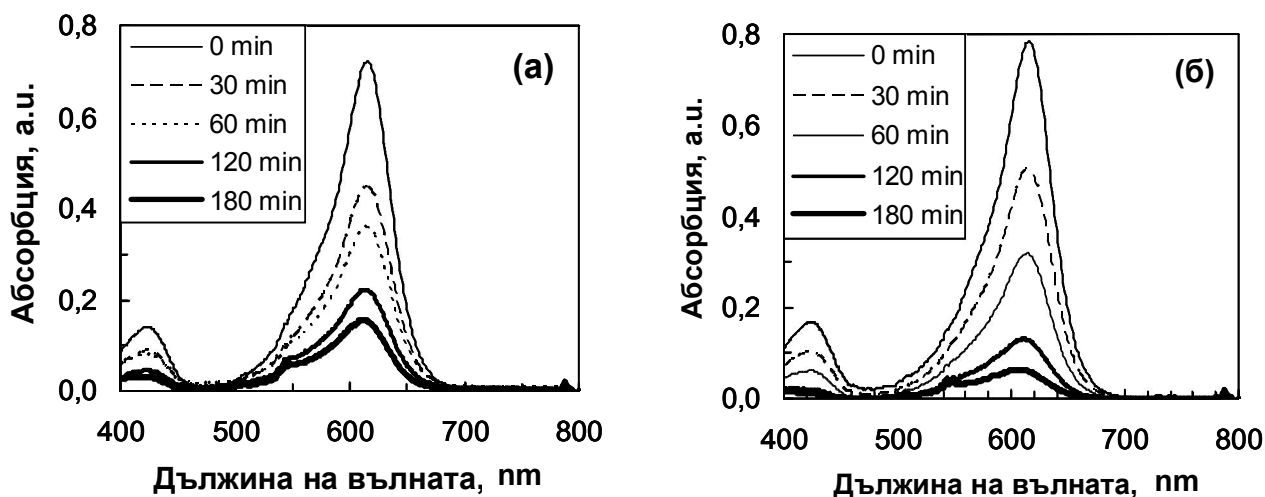
#### 2.1.4. Изследване влиянието на подложката

Изследване влиянието на подложката е доста сложно и противоречиво, защото съществуват различни фотокатализатори, методи за получаване и органични замърсители. От една страна фотокаталитичната реакция е много чувствителна към морфологията на катализатора, тъй като фотокатализата е повърхностна реакция. От друга страна взаимодействието на подложката с металните оксиди може да предизвика голяма промяна в действието на фотокатализатора.

Целта на това изследване е да се установи по какъв начин и дали оказва влияние подложката върху фотокаталитичните свойства. Наноструктурираните ZnO филми върху стъклена подложка и алуминиево фолио са характеризирани със SEM, XRD и UV-vis анализи.

Наноразмерните филми, отложени върху стъкло проявяват по-висока фотокаталитична активност, отколкото тези върху алуминиево фолио при различните начални концентрации на багрилото (3 ppm –  $k_{\text{стъкло}} = 0.0133 \text{ min}^{-1}$  и  $k_{\text{ал.фолио}} = 0.0066 \text{ min}^{-1}$ ; 5 ppm –  $k_{\text{стъкло}} = 0.0141 \text{ min}^{-1}$  и  $k_{\text{ал.фолио}} = 0.0083 \text{ min}^{-1}$ , 10 ppm –  $k_{\text{стъкло}} = 0.0146 \text{ min}^{-1}$  и  $k_{\text{ал.фолио}} = 0.0099 \text{ min}^{-1}$ ). Като потвърждение на стойностите на скоростните константи е скоростта на минерализиране на багрилото, изчислена с Ур. 3. Филмите върху стъкло разграждат по-бързо багрилото и при трите начални концентрации (3, 5 и 10 ppm,  $D_1 = 65.85\%$ ,  $D_2 = 89.91\%$  и  $D_3 = 92.35\%$ ) в присъствие на ултравиолетова светлина в сравнение с тези отложени върху алуминиево фолио.

Тези експериментални резултати са в добро съгласие с наблюдаваните промени в абсорбционния максимум ( $\lambda_{\text{max}} = 615 \text{ nm}$ ) на багрилото в присъствие на ZnO фотокатализатори и ултравиолетова светлина. Интересното е, че двата абсорбционни пика ( $\lambda_{\text{max}} = 405 \text{ nm}$  и  $\lambda_{\text{max}} = 615 \text{ nm}$ ) на Малахитово Зелено непрекъснато намаляват и след 3 h облъчване те изчезват, без поява на нови пикове от междинни продукти (Фиг. 31).



Фиг. 31. Минерализация на *Малахитово Зелено* във воден разтвор, използвайки ZnO филми като катализатори. Пробите са отложени върху (а) алуминиево фолио и (б) стъкло. Началната концентрация на багрилото е 10 ppm

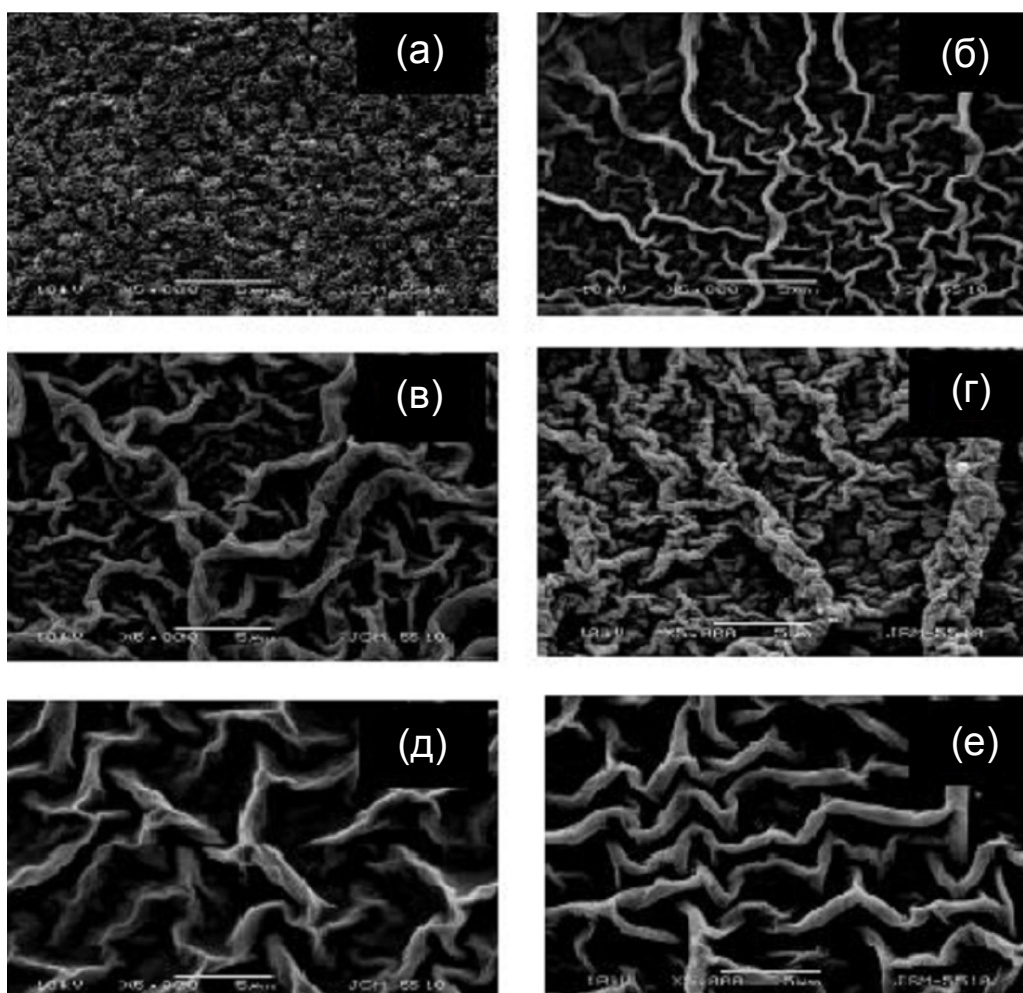
Наличието на много дефекти и нехомогенна повърхност на ZnO/Al фолио увеличава рекомбинацията на фотогенерираните двойка заряди ( $e^- - h^+$ ), което оказва влияние върху фотокаталитичните свойства на катализатора. Когато ганглийната структура върху филма е по-компактна, с по-добра кристалност и броят на дефектите се определя от температурата на

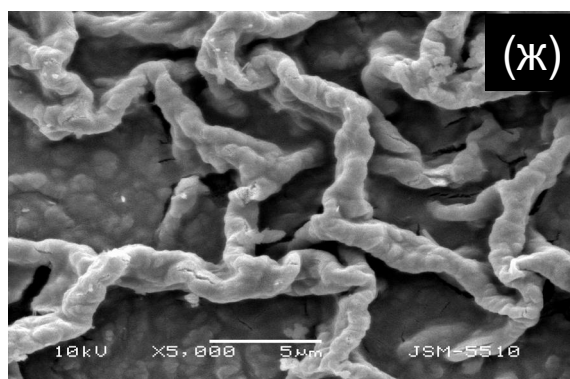
накаляване, тогава скоростта на рекомбинация на двойката заряди ( $e^- - h^+$ ) е по-малка и те участват по-ефективно при разграждане на органичния замърсител.

### 2.1.5. Изследване влиянието на времето на стареене на зола

Тънките ZnO филми са отложени върху стъклени подложки с помощта на метода на потапящата се подложка. Те са получени чрез зол-гел метод, използвайки като изходен реагент – цинков ацетат дихидрат (Метод Б, Фиг. 1). Золът, от който са направени е оставен да старее за различно време (0, 1, 3, 5, 10, 15, 30 и 60 дни).

Нанокристалните филми са отложени от различни золове (Фиг. 32). Ефектът на стареене на ZnO зол е изследван върху структурните и фотокаталитичните свойства на тънките филми. Повърхностната морфология, съставът, структурата са установени с помощта на SEM и XRD. Фотокаталитичната им активност е проследена чрез UV-vis спектроскопия за разграждане на органични замърсители – багрила и фармацевтични продукти, попаднали в околната среда.





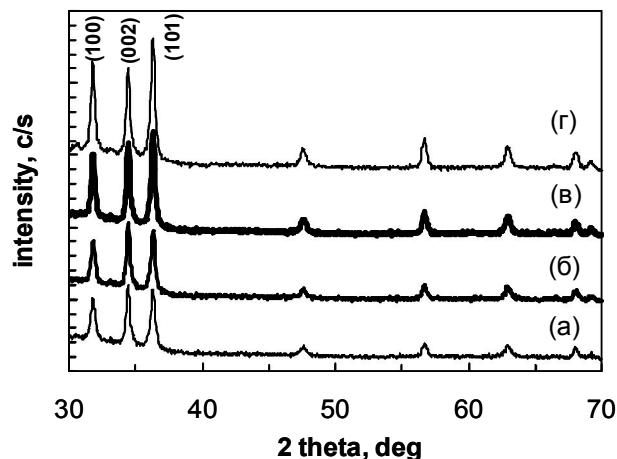
Фиг. 32. SEM изображения на ZnO филми получени от различни золове, които са престояли за: (а) 0 дни, (б) 1 ден, (в) 5 дни, (г) 10 дни, (д) 15 дни, (е) 30 дни и (ж) 60 дни.

Морфологията на ZnO филми (седем типа) е установена чрез SEM (Фиг. 32). От тези изображения ясно се вижда, че има промяна в морфологията на филмите. Фиг. 32а показва повърхността на филм (ZnO зол престоял 0 дни), която е много гладка и покрита с кръгли частици. Образуването на много гладки повърхности играе важна роля за други приложения, но не и за фотокатализата. По тази причина тези проби притежават най-ниска ефективност. Останалите SEM изображения представят морфология на другите филми, която не е гладка.

SEM изображенията на ZnO филм (ZnO зол престоял повече от 1 ден) показва, че повърхността му е хомогенна и има ганглийни структури. Техните форма, размер и дебелина се променят в зависимост от времето на стареене на изходния разтвор. С увеличаване времето на стареене на ZnO зол се увеличава обема и размера на ганглиите (Фиг. 32б-ж). Ганглиите са по-големи и морфологията е хомогенна. Всички филми са възпроизводими, в зависимост от условията на отлагане и наляване.

Фиг. 33а и б представя рентгенови спектри на ZnO филми получени от зол, който е престоял 0 и 10 дни. Филмите показват дифракционен пик при  $34.40^\circ$ , съответстващ на равнината (002) и хексагонална вюрцитна структура. Освен вюрцитната структура се установява, че всички проби са ориентирани по  $c$  – оста, насочена перпендикулярно към повърхността на подложката. Този резултат се потвърждава с данни от литературата. Fathollahi и Amini твърдят, че стареенето на зола може да предизвика допълнително кондензиране и струпване на активните групи в разтвора. Това ще доведе до значително нарастване на цинковия оксид по направление (002). Освен Fathollahi и Amini и ние установяваме, че стареенето на зола може да подобри степента на кристалната ориентация по направление на  $c$ -оста и без да се променя кристалната структура.

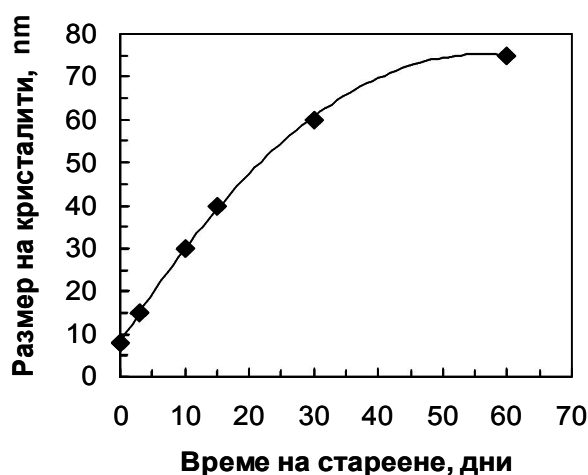
Наноструктурираните ZnO филми накали при  $500^\circ\text{C}$  и получени от 10 дневен зол са ориентирани по направление (002) – най-интензивен дифракционен пик. Всички останали проби отложени от зол, който е престоял повече от 10 дни са по направление (101) (Фиг. 33в и г).



Фиг. 33. Рентгенови спектри на ZnO филми получени от золове, които са престояли за: (а) 0 дни, (б) 10 дни, (в) 30 дни и (г) 60 дни.

По-острите пикове на рентгенограмите при изследване влиянието на стареенето на зола показват прекристализация на цинковия оксид с промяна в кристалната ориентация. Тези резултати са потвърдени и от други автори. Колективът от автори получават ZnO тънки филми чрез спрей-пиролиза и също установяват, че стареенето на зола оказва ефект върху кристалната ориентация.

Средният размер на кристалити е 8, 30, 60 и 75 nm (за филми получени от зол престоял 0, 10, 30 и 60 дни). С увеличаване времето на стареене на зола, дифракционните пикове стават по-тесни и по-добре изразени. По този начин се повишава размера на кристалитите. Зависимостта между размерът на ZnO кристалити и времето на стареене на зола е обобщена и показана на Фиг. 34.



Фиг. 34. Зависимост между размер на кристалити на ZnO и време на стареене за тънки филми, отложени върху стъклени подложки.



Както се вижда от фигурата, средният размер на кристалитите се повишава с времето на стареене на зола – още в междинните времена (3 и 15 дни, от 8 nm до 40 nm). Тези експериментални резултати допълнително потвърждават, че размерът на кристалитите се увеличава с увеличаване времето на стареене на зола.

Въпреки различните начини на получаване се оказва, че времето на стареене на изходния разтвор оказва влияние върху структурата и фотокаталитичната активност на ZnO филми. Получените от нас резултати показват, че тънките филми получени от зол престоял 60 дни са най-ефективни и обещаващи фотокатализатори за разграждане на органичните замърсители. Причината е по-развитата повърхност и по-големия размер на кристалитите, получени вследствие на по-пълната поликондензация по време на зол-гел процеса.

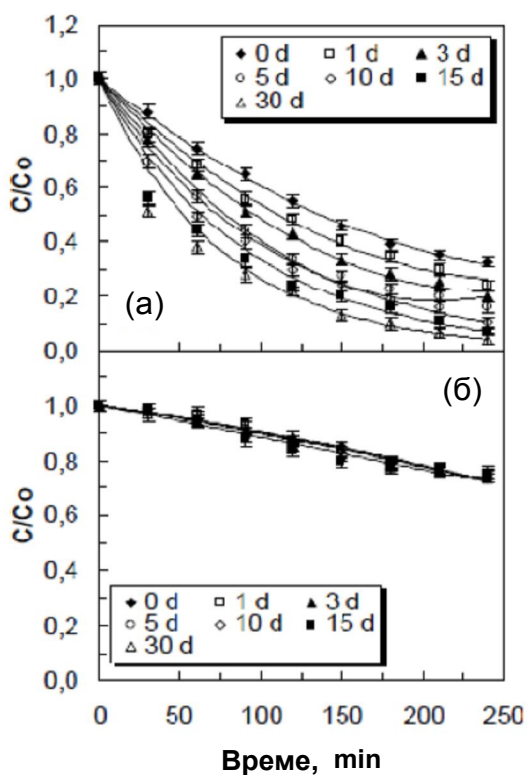
#### ✓ Фотокаталитично разграждане на *Реактивно Черно 5*

Фотокаталитичното разлагане на *Реактивно Черно 5* е изследвано, за да се оцени и проследи фотокаталитичната активност на наноструктурирани ZnO филми. Добре е известно, че фотокатализата на органични замърсители в присъствие на ултравиолетова светлина следва кинетика от псевдо първи порядък (Фиг. 35а и 36а), докато при тестовете проведени на тъмно не се наблюдава подобна кинетика (Фиг. 35б и 36б).

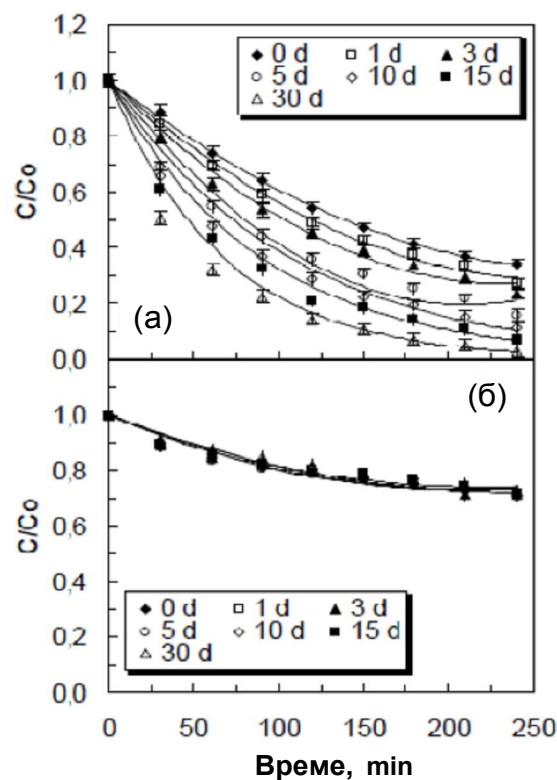
Фиг. 35 и 36 показват разграждането на багрилото при различни начални концентрации (5 и 20 ppm) в присъствие на ZnO фотокатализатори, които са получени от изходния разтвор престоял различно време (0, 1, 3, 5, 10, 15 и 30 дни). От графиките се наблюдава, че процентът на разграждане на *Реактивно Черно 5* се ускорява с увеличаване времето на стареене на зола. Според нашите резултати, ZnO филми с по-развита и грапава повърхност притежават по-изявени фотокаталитични свойства и по-бързо разлагат багрилото, отколкото тези с по-гладка морфология. Порьозната повърхност на филмите увеличава активните центрове на повърхността и по този начин подобрява каталитичното действие, факт установен от Aprile и съавтори. От тези литературни данни, може да се каже че образуването на пространствени структури води до повишаване на фотокаталитичната активност на филмите и дейността на фотогенерираните двойки заряди ( $e^- - h^+$ ). Тази тенденция се наблюдава в направените от нас фотокаталитични тестове (Фиг. 35а и 36а).

Наноструктурираните ZnO филми, получени от разтвор престоял 30 дни проявяват най-висока фотокаталитична ефективност. А тънките филми, получени от разтвор престоял 0 дни имат най-ниска активност. Причината за тези експериментални резултати може да се види на SEM изображенията. Те показват, че филмите с хомогенна и по-гладка повърхност проявяват по-ниска фотокаталитична активност. Докато пробите с по-развита повърхност имат по-висока ефективност.

Фотокаталитичните тестове проведени в присъствие на ултравиолетова светлина показват по-добри резултати и по-висок процент на разграждане на *Реактивно Черно 5* в сравнение с опитите на тъмно (Фиг. 35б и 36б). Експериментите на тъмно показват много по-ниско разграждане на замърсителя отколкото чрез фотокатализата за едно и също време на провеждане. Линейните фитове за кинетика от първи порядък не са подходящи за описание на процеса.



Фиг. 35. Минерализация на багрилото чрез ZnO филми под действието на: (а) УВ и (б) на тъмно. Начална концентрация на багрилото е 5 ppm.

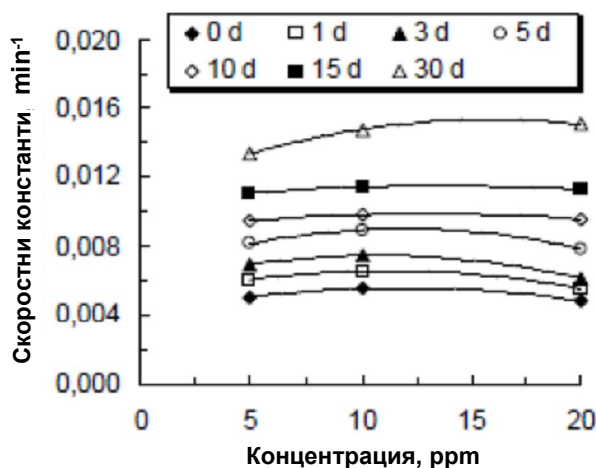


Фиг. 36. Минерализация на багрилото чрез ZnO филми под действието на: (а) УВ и (б) на тъмно. Начална концентрация на багрилото е 20 ppm.

Наноструктурираните ZnO филми разграждат около 28% от багрилото. Намалената концентрация на замърсителя може да се дължи на адсорбцията на *Реактивно Черно 5* върху повърхността на филма. Зол-гел процесът обикновено образува порести материали с високо развита повърхностна морфология, които водят до адсорбция на органичния замърсител. Въпреки това, процесът проведен на тъмно в присъствие на фотокатализатори не води до разграждане на багрилото.

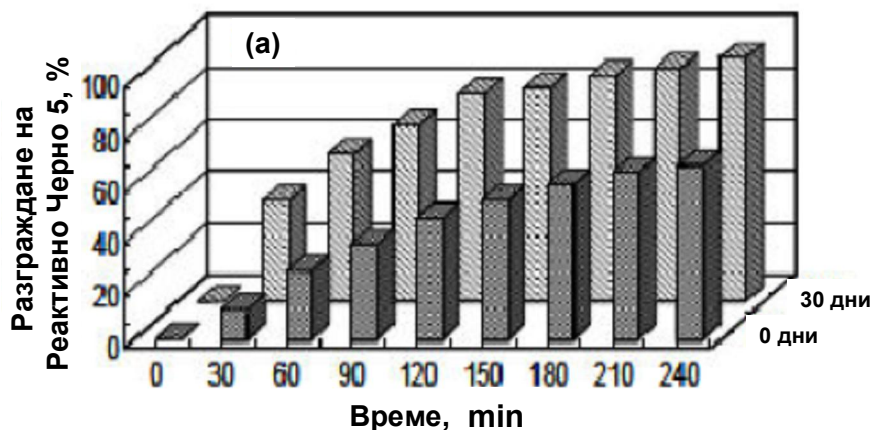
Експерименталните резултати под действието на ултравиолетова светлина се потвърждават от стойностите на скоростните константи. Фиг. 37 показва зависимостта между скоростните константи и началната концентрация на багрилото. Кинетиката на тези реакции се получава чрез плотиране на зависимост между натурален логаритъм от концентрационното отношение на

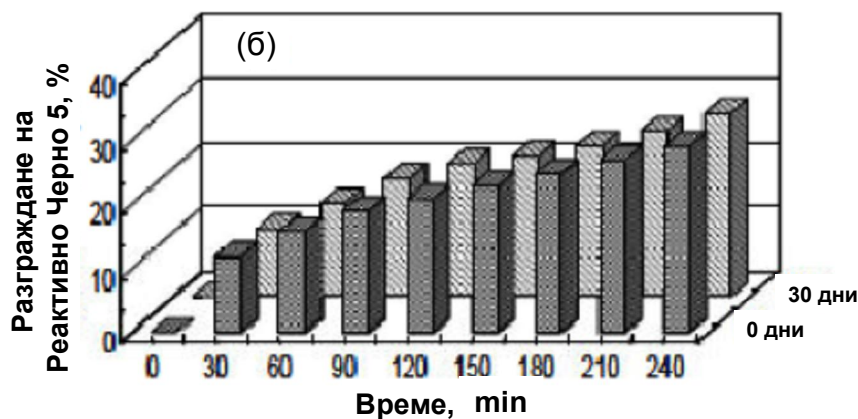
багрилото и времето на облъчване. От наклона на логаритмичните линейни скали чрез фитване на експерименталните данни можем да определим скоростните константи на съответните процеси.



Фиг. 37. Сравнение на скоростните константи на ZnO филми при различни начални концентрации на багрилото (5, 10 и 20 ppm) в присъствие на ултравиолетова светлина.

Стойностите на скоростните константи потвърждават фотокаталитичните свойства на филмите. Тънките филми отложени от разтвор престоял 30 дни имат най-висока фотокаталитична активност ( $k = 0.015 \text{ min}^{-1}$ ) и най-бързо разграждат багрилото ( $D\% = 97.22\%$ , Фиг. 38а) под действието на ултравиолетова светлина. Фотокатализаторите, получени от 5 дневния престоял зол проявяват по-висока активност ( $k = 0.0078 \text{ min}^{-1}$  и  $D\% = 84.20\%$ ) отколкото тези цинковооксидни филми – 0 ден ( $k = 0.0048 \text{ min}^{-1}$  и  $D\% = 65.92\%$ ) при начална концентрация на багрилото 20 ppm. Изчисленият процент на разграждане (Ур. 3) на *Реактивно Черно 5* е в съответствие със стойностите на скоростните константи.





Фиг. 38. Фотокаталитично разграждане на *Реактивно Черно 5* използвайки ZnO филми (получени от 0 и 30 дневен престоял зол) под действието на: (а) ултравиолетова светлина и (б) тъмно. Начална концентрация на багрилото е 20 ppm.

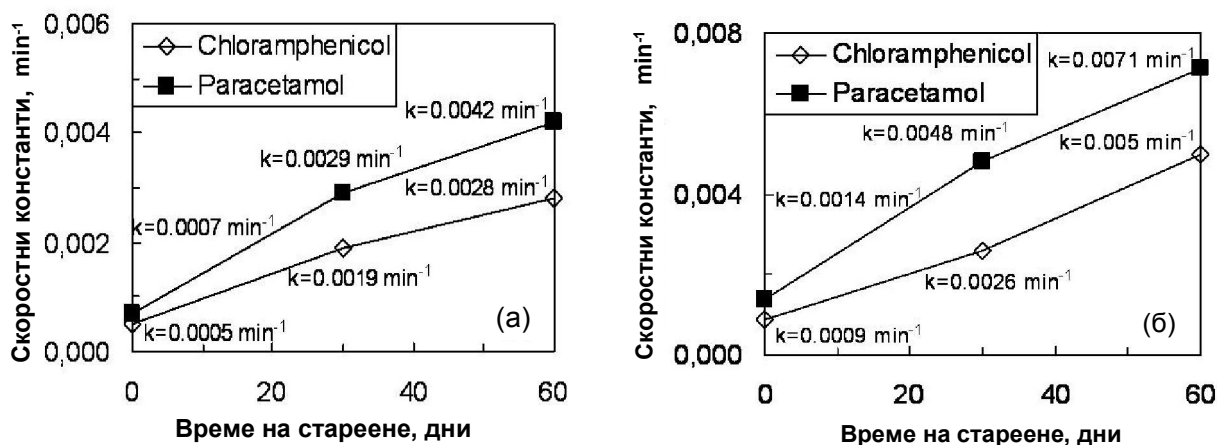
Резултатите показват, че филмите с по-развита повърхност са по-добри фотокатализатори. Тънките ZnO филми са обещаващи и ефективни катализатори за разграждане на органични замърсители попаднали в околната среда.

✓ Фотокаталитично разграждане на *Парацетамол* и *Хлорамфеникол*

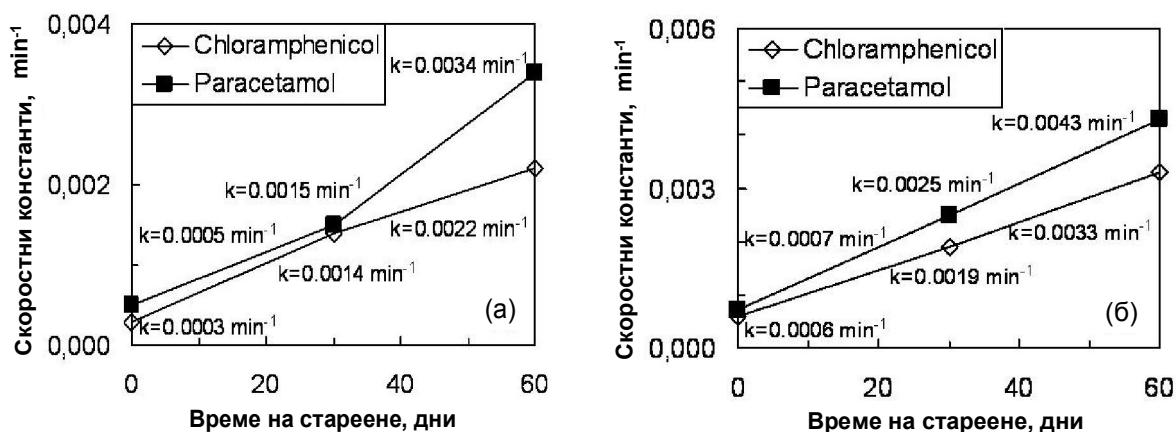
Експерименталните данни от фотокатализата на *Реактивно Черно 5*, показват че най-висок процент за разграждане на багрилото се постига при наноструктурираните филми получени от разтвор престоял 30 дни. Целта е да се изследва времето на стареене на зола и какво е неговото влияние върху фотокаталитичните свойства на филмите. Затова са получени нови зол-гел филми, отложени от 60 дневен разтвор, за да може да се сравни тяхната активност и да се намерят оптималните условия. Трите типа синтезирани фотокатализатори (филми, получени от зол престоял 0, 30 и 60 дни) са използвани за разграждането на фармацевтични продукти в присъствие на ултравиолетова и видима светлина. Всички филми са с едно или пет покрития.

Фотокаталитичната ефективност може да бъде повлияна от два фактора: първият от тях е времето на стареене на ZnO, а вторият е влиянието на водните разтвори на *Парацетамол* и *Хлорамфеникол*. Очевидно е, че тези фактори не могат да бъдат напълно разделени, тъй като фотокаталитичната активност се установява при разлагане на лекарствата.

Зависимостта между стойностите на скоростните константи и времето на облъчване с ултравиолетова и видима светлина са показани на Фиг. 39 и 40. Стойностите на скоростните константи са изчислени с помощта на Ур. 2. Кинетиката на разграждане на лекарствата следва псевдо първи порядък.



Фиг. 39. Кинетично изследване на минерализирането на лекарства, използвайки ZnO филм с (а) едно и (б) 5 покрития под действието на ултравиолетова светлина.

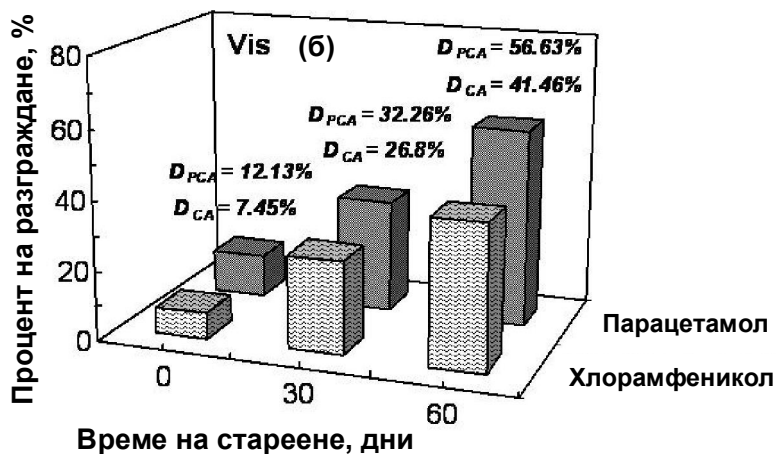
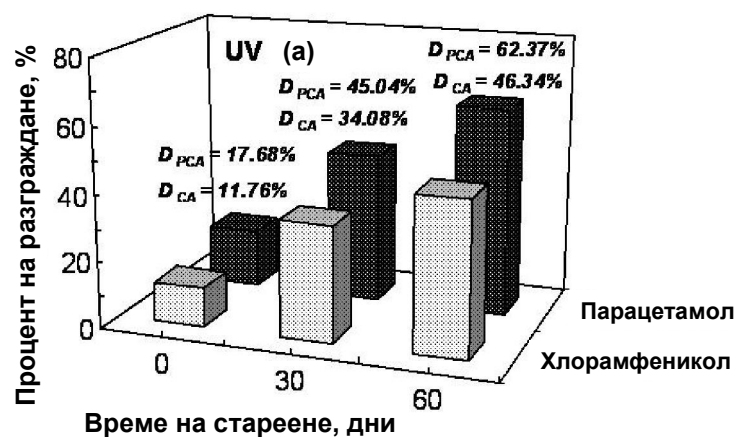


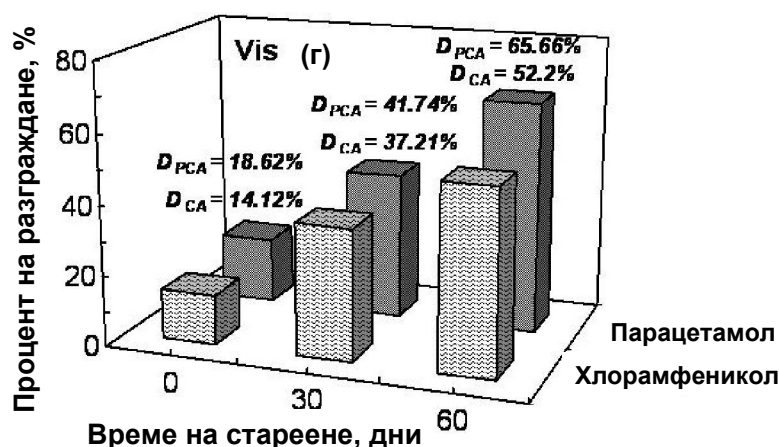
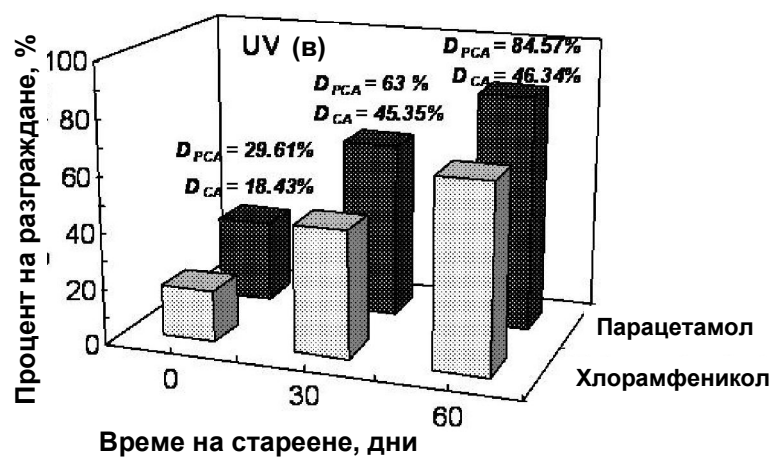
Фиг. 40. Кинетично изследване на разграждането на лекарства, използвайки ZnO филм с (а) едно и (б) 5 покрития под действието на видима светлина.

Както може да се види от фигурите, тънките ZnO филми имат по-висока фотокаталитична ефективност и по-бързо разграждат *Парацетамол* в сравнение с *Хлорамфеникол*. Причината за това е по-малката молекула на аналгетика. Като потвърждение на стойностите на скоростните константи е процентът на минерализиране на фармацевтичните продукти. Степента на разграждане на лекарствата е изчислена с помощта на Ур. 3, а резултатите са представени на Фиг. 40.

Фиг. 41 представя зависимостта между процента на разграждане на *Парацетамол* и *Хлорамфеникол* и времето на стареене на зола (0, 30 и 60 дни), от който са отложени ZnO филми с едно (а, б) и пет покрития (в, г) в присъствие на ултравиолетова и видима светлина. От тези графики може да се види, че лекарствата се минерализират по-бързо с повишаване броя на слоевете на филмите. Фиг. 40в и г показва, че най-висока ефективност притежават филмите с пет слоя, отложени от 60 дневния зол. Най-значима промяна в процеса на разграждане настъпва при *Парацетамол* под действието на ултравиолетова светлина. Филмите, получени от 0 дневен зол

проявяват най-ниска ефективност и най-бавно разграждат аналгетика и антибиотика. Фотокаталитичната активност на катализаторите се повишава с увеличаване на времето на стареене на зола, представено на Фиг. 39 – 41. Най-ефективен е катализаторът получен от зол с най-дълго време на стареене – 60 дни. В този случай имаме най-пълно омрежване в зола, дължащо се на процесите на полимеризация на прекурсорите в зола. По този начин след изпичането при зол-гел метода се получава нарастване на броя активни центрове в резултат на поликондензация. Тези твърдения се потвърждават както от експерименталните резултати, така и от литературните данни.





Фиг. 41. Фотокаталитично разграждане на *Парацетамол* и *Хлорамфеникол* под действието на ултравиолетова и видима светлина, използвайки *ZnO* филми с (а, б) едно и (в, г) пет покрития.

## 2.2. Наноразмерни филми получени от суспензия – чисти и модифицирани със злато

Експерименталните данни от фотокатализата на *Малахитово Зелено*, показват че най-висок процент за разграждане на багрилото се постига при *ZnO* филми с пет покрития. Ето защо, всички получени цветни (модифицирани със златни наночастици) филми са с по пет слоя, с които се осъществява разграждането на азо багрилото. Началната концентрация на *Малахитово Зелено* е 10 ppm. Всички процеси се провеждат при стайна температура и протичат под действието на ултравиолетова и видима светлина.

Органичният замърсител първоначално се адсорбира върху повърхността на фотокатализатора и след това се разгражда при облъчване. Експерименталните резултати са показани на Табл. 3 и Фиг. 42.

Процентът на разграждане на *Малахитово Зелено* е изчислен с помощта на Ур. 3 след четвъртия час на облъчване.

Табл. 3. Фотокаталитично разграждане ( $D\%$ ) на *Малахитово Зелено* от чист и модифициран със златни наночастици ZnO след 4 h облъчване с ултравиолетова и видима светлина

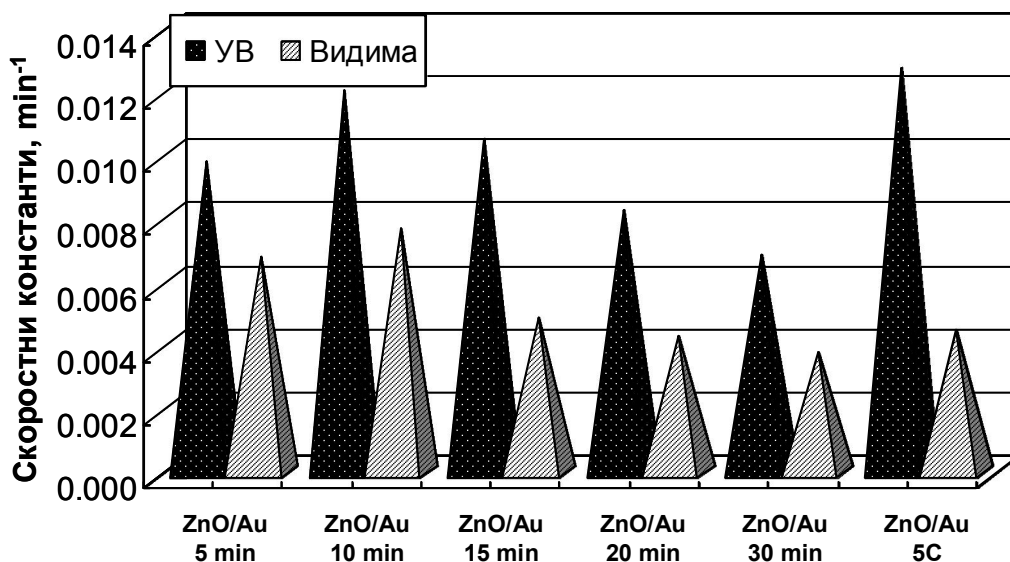
| Проба \ Светлина,<br>(4 h) | Разграждане на Малахитово Зелено ( $D\%$ ) |        |
|----------------------------|--|--------|
|                            | Ултравиолетова                             | Видима |
| ZnO                        | 80.42                                      | 76.75  |
| ZnO/Au NPs (5 min)         | 90.24                                      | 82.15  |
| ZnO/Au NPs (10 min)        | 94.97                                      | 84.87  |
| ZnO/Au NPs (15 min)        | 92.51                                      | 70.20  |
| ZnO/Au NPs (20 min)        | 87.74                                      | 65.95  |
| ZnO/Au NPs (30 min, 1C)    | 82.12                                      | 60.52  |
| ZnO/Au NPs (5 C)           | 95.28                                      | 66.70  |

Наноструктурираните ZnO/Au(5C) филми проявяват по-висока ефективност и по-бързо разграждат замърсителя ( $D\% = 95.28\%$ ) в сравнение с ZnO/Au(1C) ( $D\% = 82.12\%$ ) и ZnO филми ( $D\% = 80.42\%$ ). Отново подобна тенденция се наблюдава при фотокатализата с видима светлина, но с по-ниски стойности на разграждане на багрилото:  $D\%_{\text{ZnO/Au}(5\text{C})} = 76.75\% > D\%_{\text{ZnO/Au}(1\text{C})} = 66.70\% > D\%_{\text{ZnO}} = 60.52\%$ . Както се вижда от данните, фотокаталитичната ефективност на филми при облъчване със светлина се повишава с увеличаване съдържанието на златните наночастици.

Стойностите на скоростните константи на фотокатализа са дадени на Фиг. 37. В случай на фотокатализа с ултравиолетово облъчване се наблюдава, че най-висока фотокаталитична активност притежава модифицирания със златни наночастици (10 min) филм ( $k = 0.0121 \text{ min}^{-1}$ ). Фотокаталитичната ефективност на всички модифицирани филми е по-висока в сравнение с тази на чистия ZnO.

Концентрацията на златните наночастици оказва влияние върху фотокаталитичните свойства на катализаторите, независимо дали е при облъчване с ултравиолетова или видима светлина. Наноразмерните филми от ZnO/Au(1C) проявяват малко по-висока активност ( $k = 0.0069 \text{ min}^{-1}$ ) в сравнение с чистия ZnO ( $k = 0.0064 \text{ min}^{-1}$ ). Както се вижда от фигурата, най-висока ефективност притежава катализатора ( $k = 0.0128 \text{ min}^{-1}$ ) с най-голяма концентрация на златни наночастици – ZnO/Au(5C). Като цяло експериментите проведени под действието на ултравиолетова светлина показват по-високи стойности на скоростните константи за разграждане на багрилото, отколкото тези при облъчване с видима светлина.





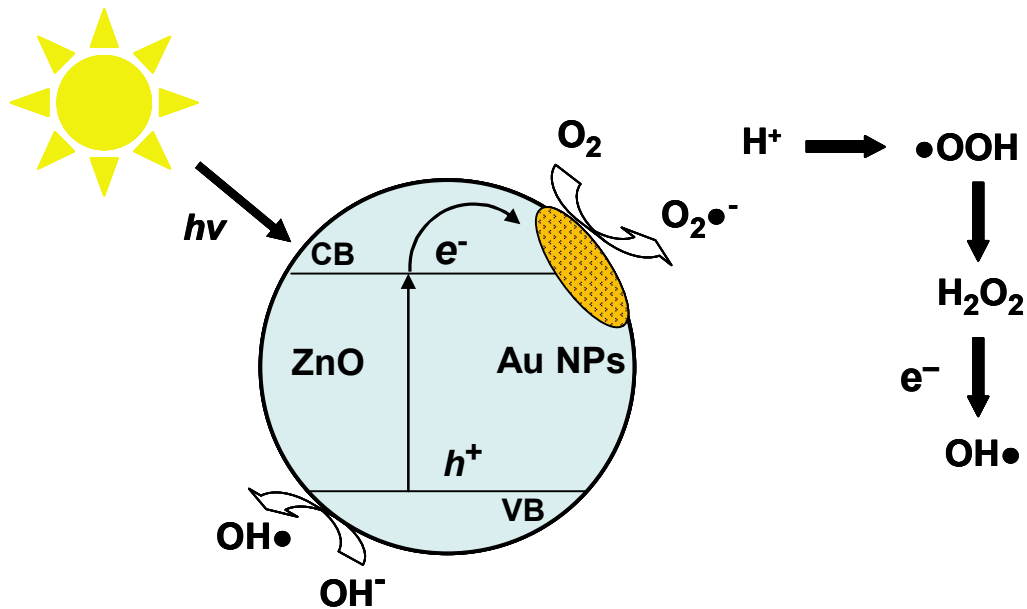
Фиг. 42. Скоростни константи ( $k$ ) на разграждане на *Малахитово Зелено*, използвайки чист и Au модифициран ZnO филм под действие на УВ и видима светлина.

В присъствие на видима светлина се наблюдава същата тенденция, но с по-ниски по стойност скоростни константи получени от каталитичните процеси при облъчване с ултравиолетова светлина. Експериментално е установено, че ефективността на катализаторите се повишава до 10 min ( $k = 0.0077 \text{ min}^{-1}$ ) и след това намалява. Като потвърждение на всичко казано дотук са стойностите на скоростните константи, дадени на фигурата. Всички модифицирани наноразмерни филми проявяват по-високи фотокаталитични свойства при облъчване с видима светлина, отколкото чистия ZnO. И при облъчване с видима светлина се наблюдава същата тенденция – концентрацията на златните наночастици оказва влияние върху свойствата на получените модифицирани наноразмерни филми. Увеличавайки концентрацията на допанта се повишава и активността на пробите:  $k_{\text{ZnO/Au}(5\text{C})} = 0.0065 \text{ min}^{-1} > k_{\text{ZnO/Au}(1\text{C})} = 0.0054 \text{ min}^{-1} > k_{\text{ZnO}} = 0.0038 \text{ min}^{-1}$ .

За да може да се обясни наблюдавания ефект, ние предлагаме възможен механизъм на фотокаталитичния процес с ZnO/Au фотокатализатори, показан на Фиг. 43.

Като цяло основният фактор, който ограничава и контролира фотокаталитичната ефективност на оксидните полупроводникови фотокатализатори е високата степен на рекомбинация на фотогенерирани заредени двойки ( $e^- - h^+$ ). Използваният метод на получаване осигурява достатъчно близък контакт между златните наночастици и тези на ZnO, което повишава ефективността на фотокатализаторите. В нашия случай, отложените златни наночастици върху повърхността на ZnO са високо ефективни капани за електрони. Това води до ефективно разделяне на  $e^- - h^+$  двойките в Au-модифицираните фотокатализатори. По този начин се удължава техният

живот, възможността да мигрират по повърхността на катализатора и да вземат участие в окислително–редукционните процеси във валентната зона и зоната на проводимост. Ето защо в случай на ZnO/Au фотокатализатори, адсорбцията на O<sub>2</sub> протича директно на повърхността на златните наночастици и така фотогенерираните заредени двойки се разделят.



Фиг. 43. Предполагам механизъм на фотокатализа чрез Au–модифицирани ZnO филми.

## V. Изводи

1) Модифицирането на ZnO на прах с йони на редкоземни елементи (La, Ce, Eu) е осъществено чрез прост и възпроизводим термален метод. Варирани са температурата на синтез, вида и концентрацията на допантите. Най-висока степен на минерализация (92%) на багрилото RB5 е постигната с ZnO фотокатализатор съдържащ 2 mol% La получен при 100°C.

Наблюдаваният ефект може да се обясни с образуването на по-голям брой кислородни ваканции (свързани с различните заряди и електроотрицателност на йоните – La и Zn), по-силната адсорбция на  $OH^-$  йоните върху повърхността на ZnO и като резултат от успешното разделяне на фотогенерирани двойки заряди.

2) Оптимизирани са условията за синтез на наноразмерни филми от ZnO по зол-гел метод – разтворител 2-метоксиетанол, 7 покрития, температура на наляване от 500°C, стъклена подложка и 60 дни стареене на зол.

Така получените филми имат най-високо развита активна повърхност и са най-ефективни фотокатализатори при минерализацията на фармацевтични продукти – Парацетамол и Хлорамфеникол.

3) Фотокаталитични ZnO филми модифицирани със златни наночастици (20 nm) са получени от комбинацията на класически цитратен синтез и метод за нанасяне на тънки филми чрез потапяне на подложката от суспензия. Най-ефективен при минерализацията на MG при облъчване с UV (95%) и видима (85%) светлина е ZnO/Au (10 min). Златните наночастици са високо ефективен капан за електрони, което води до ефективно разделяне на двойките заряди и удължаване на техния живот.

## VI. Приноси

1) Синтезирани са фотокаталитични ZnO прахове, модифицирани с La, Ce и Eu като е избран максимално опростен метод на получаване в духа на Зелената химия. Използвани са минимален брой нетоксични реагенти и меки условия. За да се симулират реални условия част от фотокаталитичните експерименти са проведени с разтвор на замърсителя в Черноморска вода (Аркутино).

2) Установени са оптимални условия за получаване на ZnO фотокаталитични филми по зол-гел метод, чрез вариване на 5 ключови параметъра: разтворител, брой покрития, вид на подложката, температура на наляване и време на стареене на зола.

3) Наноразмерни ZnO филми дотирани със златни наночастици (20 nm) са получени от суспензия. Използваният метод на получаване осигурява достатъчно близък контакт между златните наночастици и тези на ZnO, което повишава ефективността на фотокатализатора.

4) Получените фотокатализатори са ефективно приложени за минерализацията на реални замърсители – двете багрила Малахитово Зелено и Реактивно Черно 5 и лекарствата Парацетамол и Хлорамфеникол, които са представители на големи класове съединения и намират широко приложение в практиката.

## Научни публикации свързани с дисертацията

1. **N. Kaneva**, A. Bojinova, K. Papazova, D. Dimitrov, “Photocatalytic purification of dye contaminated sea water by lanthanide ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) modified ZnO”, *Catalysis Today*, 252 (2015) 113–119.
2. **N. Kaneva**, A. Bojinova, K. Papazova, “Sol aging effect on the structure and photocatalytic action of ZnO films for pharmaceutical drugs degradation”, *Bulgarian Chemical Communications*, 47 (2015) 402–408.
3. **N. Kaneva**, A. Bojinova, K. Papazova, D. Dimitrov, “Effect of the solvents on photocatalytic performance of ZnO sol-gel films”, *Nanoscience and Nanotechnology*, E. Balabanova, I. Dragieva (eds.), 13 (2013) 110–113.

## Участия в конференции

1. **N. Kaneva**, K. Papazova, A. Bojinova, D. Dimitrov, “Degradation of Paracetamol and Chloramphenicol by ZnO Photocatalysts”, 11th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XI, September 1-6, 2013, Lyon, France (poster), T8-346.
2. **N. Kaneva**, P. Georgiev, K. Balashev, A. Bojinova, K. Papazova, D. Dimitrov, “Enhanced photocatalytic degradation of Malachite Green by nanocrystalline ZnO/Au thin films”, 15th International Workshop on Nanoscience and Nanotechnology, November 21-23, 2013, Sofia, Bulgaria (poster), C11.
3. **N. Kaneva**, S. Siuleiman, L. Krasteva, A. Bojinova, K. Papazova, D. Dimitrov, “Pharmaceutical drugs photodegradation by nanosized ZnO films”, IV научно-технической конференции – Методы создания, исследования микро-наносистем и экономические микро-нанозлектроники, Июнь 4-6, 2013, Пензенский государственный университет, Пенза, Россия (постер).
4. **N. Kaneva**, A. Bojinova, K. Papazova, D. Dimitrov, „Effect of the substrate on photocatalytic efficiency of ZnO films for Malachite Green degradation”, 60 Years UCTM - Anniversary Scientific Conference with International Participation, June 4-5, 2013, University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia, Bulgaria (poster), VI-15.

5. **N. Kaneva**, G. Lazarova, A. Bojinova, K. Papazova, D. Dimitrov, “Effect of thickness on the photocatalytic properties of ZnO thin films”, 5th National Crystallographic Symposium with International Participation, September 25-27, 2014, Sofia, Bulgaria, (poster) P\_29.

6. **N. Kaneva**, A. Bojinova, K. Papazova, “Effect of precursors aging time on the photocatalytic activity of ZnO thin films”, ICNN 2015 : International Conference on Nanoscience and Nanotechnology to be held in London, United Kingdom, March 14-15, 2015 (e-poster, presentation).