

**СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ "СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ"  
ХИМИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ**

**Катедра Обща и неорганична химия**

---

**Ася Славейкова Божинова**

**КОМПОЗИТИ НА ОСНОВАТА НА ТИТАНОВ  
ДИОКСИД ЗА НУЖДТЕ НА ФОТОКАТАЛИЗАТА**

**АВТОРЕФЕРАТ**

на дисертация за присъждане на **образователна и научна степен**  
„доктор”

**Научна специалност:** Неорганична химия, шифър 01.05.02.

**Научен ръководител:** доц. д-р 

Цецо Данов Душкин
-------------------

**Рецензенти:**

**София, 2011 г.**

Дисертацията съдържа 103 страници, 58 фигури и 12 таблици. Цитирани са 264 литературни източника.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от разширения Катедрен съвет на катедра „Обща и неорганична химия” при Химическия факултет на Софийския университет „Св. Климент Охридски”, състоял се на . .2011 г.

Дисертантката е била докторантка на самостоятелна подготовка към катедра „Обща и неорганична химия” при Химическия факултет на СУ „Св. Климент Охридски”.

Изследванията по дисертацията са проведени основно в Лабораторията по наука и технология на наночастиците към катедрата по Обща и неорганична химия. Част от изследванията са проведени в Института по катализ на Българската академия на науките и в Лабораторията по физикохимия на Департамента по химия при Университета „Аристотел” (Солун, Гърция), при краткосрочна специализация, финансирана по програмата NATO “Наука за мир”.

Защитата на дисертацията ще се състои на открито заседание на Научното жури от часа в зала на Химическия факултет на . .2011 г. Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на Химическия факултет на Университета (стая ).

## Съдържание

Стр.

<b>1. Списък на използваните съкращения</b> .....	3
<b>2. Увод</b> .....	3
<b>3. Цел и задачи</b> .....	4
<b>4. Експериментална част</b> .....	4
4.1. Работни разтвори на моделните замърсители.....	4
4.2. Апаратура и методика за нанасяне на тънки филми чрез потапяне (dip coating).....	4
4.3. Приготвяне и характеризиране на пробите .....	5
4.4. Фотокаталитично тестване на образците.....	7
<b>5. Резултати и обсъждане</b> .....	8
5.1. Композитни прахове от TiO <sub>2</sub> анатаз/рутил.....	8
5.2. Композити на основата на TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> .....	14
5.3. Фотокаталитично тънкослойно покритие, нанесено от TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> композитни прахове.....	22
5.4. Тънки филми от TiO <sub>2</sub> и TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> , получени по зол-гел метод .....	30
<b>6. Основни приноси на дисертационния труд</b> .....	38
<b>Списък на включените в изследването публикации</b> .....	39
<b>Забелязани цитати</b> .....	40

## 1. Списък на използваните съкращения

CB – зона на проводимост	MGOx – малахитово зелено оксалат
EDX - енергийно дисперсионен анализ	MB – метиленово синьо
ИК БАН- Институт по катализ на	O II – оранжево II
Българската академия на науките	P 25 – титанов диоксид Degussa P 25
LNST – Лаборатория по наука и	SEM – сканиращ електронен микроскоп
технология на наночастиците	TOC (total organic carbon) – общ органичен
LMG –левко малахитово зелено	въглерод
M – метал (атом/йон на съответния метал)	UV – ултравиолетова светлина
MG – малахитово зелено	VB - валентна зона
MGN – малахитово зелено хидрохлорид	

## 2. Увод

Основното предизвикателство за научната общност при фотокатализата с титанов диоксид и в днешно време остава по-пълното използване на видимата светлина, която представлява по-голямата част от слънчевата радиация. Фотокаталитично по-ефективната модификация на  $\text{TiO}_2$  – анатаз, абсорбира само ултравиолетова светлина с дължина на вълната под 380 nm. Ефективното използване на  $\text{TiO}_2$  фотокатализатори при облъчване с видима светлина е ограничено в доста случаи поради широката им забранена зона. Ширината на забранената зона при чистия  $\text{TiO}_2$  е в диапазона от енергия на ултравиолетовата област (3.0 eV за модификацията рутил и 3.2 eV за анатаз), което позволява използването само на малка фракция от слънчевата енергия (<10%). Поради това, основна цел при развитието на приложенията на наноматериали от  $\text{TiO}_2$  е повишаване на оптичната им активност чрез изместване на абсорбцията им от ултравиолетова светлина към видимия диапазон. За решаването на тази задача големи надежди се възлагат на изследванията в следните насоки:

- дотиране на титановия диоксид с метални йони, напр.  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  за създаване на допълнителни локални енергийни нива от примесния йон и съответните им абсорбционни ивици във видимия диапазон;
- дотиране с неметални йони N, S, C;
- композитните фотокатализатори  $\text{CdS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ , които могат да абсорбират във видимата област.

От тези подходи, в настоящата дисертация се използват нанокompозитни катализатори от  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ .

## 3. Цели и задачи

Целта на настоящото изследване е разработване на лесноприложими и възпроизводими процедури за получаване на композитни фотокатализатори на основата на титанов диоксид и волфрамов триоксид за пречистване на води от органични замърсители при облъчване с ултравиолетова и видима светлина.

За реализирането на целта е необходимо да се изпълят следните задачи:

- Изследване на влиянието на съотношението анатаз/рутил в състава на прахове от  $\text{TiO}_2$  върху фотокаталитичната им активност и определяне на техния оптимален състав. Определяне на влиянието на условията за получаване върху фотокаталитичните свойства на композитите с оптимален състав;

- Получаване на композитни прахове с оптимален състав на основата на титанов диоксид/волфрамов триоксид с оглед подобрена фотокаталитична активност и приложението на композитите за пречистване на води и въздух;

- Разработване и оптимизиране на работните условия на апаратура за нанасяне на тънки филми от  $\text{TiO}_2$  чрез потапяне (dip coating), приложима за зол и суспензии;

- Получаване на композитни тънки филми  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  чрез зол-гел процес и нанасяне чрез потапяне (dip coating) и изследване на техните фотокаталитични свойства.

## **4. Експериментална част**

### **4.1. Работни разтвори на моделните замърсители**

Водни разтвори на органичните багрила MGOx ( $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O} \cdot 2\text{HCl}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 618 \text{ nm}$ ), MGH ( $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 618 \text{ nm}$ ) и OII ( $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 484 \text{ nm}$ ) са ползвани в експериментите като моделни замърсители при фотокаталитичното пречистване на води [1-8]. Минималното съдържание на багрило в тях е 85%, 90% и 85% [1-9].

### **4.2. Апаратура и методика за нанасяне на тънки филми чрез потапяне**

Апаратурата е конструирана за целите на Лабораторията по наука и технология на наночастиците. Техническото описание на апаратурата накратко е следното: стъпков електромотор (Shinano Kenshi Ltd., 3.6 градуса/стъпка); бързи скорости на потапяне/изтегляне – 0.2-0.4 mm/s; бавни скорости на потапяне – 0.02-0.08 mm/s; височина на изтегляне – 15 cm; електронно автоматизирано управление и компютърен дисплей (Фиг. 1). При разработването на апарата е приложен нов метод за получаването на  $\text{TiO}_2$  филми от суспензия - чрез потапяне (dip coating) [2]. За подложка са ползвани микроскопски стъкла. За стабилизиране на суспензията от  $\text{TiO}_2$ , към нея е добавен полиетиленгликол (PEG). Разтворът за покриване съдържа:

TiO<sub>2</sub> Degussa P25 на прах в тегловно отношение 7 % спрямо разтворителя; полиетиленгликол 7 % спрямо разтворителя и разтворител – 96% етанол.



**Фиг. 1.** Апаратура за нанасяне на тънки филми от TiO<sub>2</sub> чрез потапяне: електромоторът (горе) по централната ос ротационно придвижва вертикално подложката, фиксирана от двата странични паралелни ограничителя. Суспензията от TiO<sub>2</sub> се хомогенизира непрекъснато с помощта на електромагнитна бъркалка (долу). Снимката показва стъклена подложка в процес на изтегляне. Едно потапяне и изтегляне отговаря на единичен цикъл на покритие.

Подложките са покрити чрез неколкото повторение на цикъла потапяне-изтегляне, сушат се една нощ и след това се изпичат във високотемпературна пещ за 90 минути при 520°C за пълното изгаряне на органиката. В следващи изследвания разработената апаратура е приложена успешно и за нанасяне на тънки филми от TiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>, получени по зол-гел метод [6,7].

### **4. 3. Приготвяне и характеризиране на пробите**

#### **4.3.1. Фотокаталитични композитни прахове на основата на TiO<sub>2</sub>**

Целта на тези изследвания е да се намери по-евтин заместител на търговския катализатор Degussa P25, който се състои от около 70% анатаз и 30% рутил [3]. Затова се подготвят смесени образци от двете модификации на TiO<sub>2</sub> (рутил и анатаз на KRONOS) при различно отношение анатаз:рутил, които впоследствие се тестват за фотокаталитична активност. Съставът на първоначалната шихта отговаря съответно на 25, 50, 60, 75 и 80 % съдържание на анатаз. За по-добър контакт между частиците, смесването се извършва в среда на етанол при разбъркване до получаване на гъста хомогенна каша. Следва 2 h нагряване при 200°C с неколкото разбъркване до пълното отстраняване на добавения етанол. Получената маса се стрива в стъклен хаван до получаване на хомогенен бял прах.

Кристалният и фазов състав на пробите е определен рентгенографски. Средният размер на кристалитите и активната повърхност, определена чрез адсорбция на азот по метода на БЕТ, са представени на Таблица 1.

**Таблица 1.** Свойства на каталитичните прахове

Катализатор	Активна повърхност	Среден размер на кристалитите
Anatase (KRONOS)	11.69 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	40.7 nm
Rutile (KRONOS)	11.57 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	40.9 nm
Degussa P25 (~80% анатаз, 20% (рутил)	57.6 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	45 nm (анатаз), 66 nm (рутил)

За целите на изследването, няколко серии прахообразни проби със състав 70% анатаз бяха приготвени при различна температура и в различна атмосфера. Всички проби, приготвени при **вариране на условията на получаване** [5] са описани Таблица 2.

**Таблица 2.** Описание на композитните образци със състав 70% анатаз/30% рутил

Проба No	Температура	Среда
1.	200°C	Въздух
2.	400°C	Въздух
3.	600°C	Въздух
4.	800°C	Въздух
5.	200°C	Азот
6.	400°C	Азот
7.	200°C	Аргон
8.	400°C	Аргон

#### 4.3.3. Композитни прахове и тънкослойни покрития от TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>

Титан-волфрамовите оксидни нанокompозитни прахове са приготвени по гореописаната методика от търговските марки чисти оксиди (TiO<sub>2</sub>/ и WO<sub>3</sub>) в количества, изчислени за получаването на серия от проби със състав 0.05, 2 и 5 % съдържание на волфрамов триоксид. Пробите и чистите оксиди са характеризирани рентгенографски.

Като носител на **тънкослойни фотокатализаторни покрития** от TiO<sub>2</sub> чист анатаз при първата серия образци (или анатаз TiO<sub>2</sub> + 5% WO<sub>3</sub> при втората серия образци) са използвани покрити със силикагел (0.2 mm) плаки от алуминиево фолио за тънкослойна хроматография (Merck Art.5554 Kieselgel 60 F254). От плаката се приготвят правоъгълни парчета 4.2x13.4 cm с обща площ 56 cm<sup>2</sup>. Претеглят се 56 mg от прахообразния образец (за покритие 1 mg/cm<sup>2</sup>) и се прехвърлят количествено с дейонизирана вода в мерителна колба от 5 ml. Суспензията се третира 30 min с ултразвук (24 kHz) за разбиване на агломератите. След това се налива равномерно

върху цялата плака и се суши до постоянно тегло – теглото на плаката се е увеличило точно с 56 mg. Готовите образци се тестват за фотокаталитична активност.

#### **4.3.4. Тънки филми от $\text{TiO}_2$ и $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , получени по зол-гел метод**

Изследването има за цел получаването на стабилни и възпроизводими тънки филми от  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  с фотокаталитична активност под действието и на UV, и на видима светлина [6,7]. Двата изходни зола (съдържащи  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{W}^{6+}$ ) са приготвени чрез разтваряне на съответните метални хлориди в етанол и последваща добавка от  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.5-1ml) при температура  $23\pm 2^\circ\text{C}$  и непрекъснато разбъркване. Така приготвеният зол на  $\text{Ti}^{4+}$  е използван самостоятелно за получаването на филми от  $\text{TiO}_2$  и смесен с  $\text{W}^{6+}$  зол за получаване на филми от  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  в количества, съответстващи на 5 и 10% съдържание на  $\text{WO}_3$  в получените филми. Получените смесени золове са вискозни и напълно прозрачни и покрити с часовникови стъкла се подлагат на стареене за едно денонощие преди употреба. Всички золове са стабилни – не се наблюдава образуване на утайка в рамките на 60 дни след приготвянето им. От тях са нанасяни съответните филми върху стъкло по описаните в т. 4.2 апаратура и методика.

#### **4. 4. Фотокаталитично тестване на образците**

Преди започване на фотокаталитичните тестове са проведени празни експерименти с чистите разтвори на багрилата, подложени на облъчване с UV светлина в продължение на 2 h. Не е наблюдавано обезцветяване на тези разтвори, дължащо се на директната фотолиза на изследваните замърсители. Фотокаталитичните експерименти с **всички прахообразни образци** са проведени в цилиндрични стъклени лабораторни реактори без предварителна промяна в pH на пречистваните разтвори (pH=4.6 за MG и pH=5.5 за OII) и температура  $23\pm 2^\circ\text{C}$  [1,3-5,9]. Като източник на облъчване са ползвани 18W UV-A лампи, разположени аксиално в средата на (за изследванията с композити  $\text{TiO}_2$  на основата на анатаз/рутил) или над реакторите (за композитите  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ ). Количеството катализатор за всяко зареждане е съответно  $1 \text{ g.L}^{-1}$  и  $0.5 \text{ g.L}^{-1}$  за двата типа реактори. Третираните са водни разтвори с обем 250 ml. Разбъркването ( $300 \text{ rpm}$ ) и продухването с въздух ( $30 \text{ L.h}^{-1}$ ) са поддържани постоянни. Първоначалната концентрация на третираните разтвори е 10 ppm за MGH и 20 ppm за OII. Първоначално суспензиите са разбърквани на тъмно в продължение на 30 min за достигане на адсорбционно-десорбционно равновесие между частиците на катализатора и изследвания разтвор. След това започва облъчването с UV светлина

за протичане на фотокатализата. През определени времеви интервали са взимани аликвотни проби (6 ml). Концентрацията на замърсителите във филтруваните (мембранни филтри 0.22  $\mu\text{m}$ ) проби е определяна спектрофотометрично в абсорбционния максимум на третираното багрило. В част от експериментите е анализирано съдържанието на общ и органичен въглерод за проследяване на степента на минерализиране на органиката. За сравнение са проведени експерименти и с търговските марки катализатори.

**Получените по зол-гел метод филми** са изпитани при разграждането на 5 ppm MG под действието на UV и видима светлина според гореописаната процедура в съответната апаратура [6,7]. Третирани са водни разтвори с обем 100 ml. Ползваните в експериментите източници на осветление са както следва: UVA лампа (Sylvania 18W BLB T8, излъчваща главно в областта 315-400 nm), енерго-спестяваща лампа за видима светлина (OSRAM LUMULUX 21W=100W, 1230 Lm) и мощна лампа за видима светлина (TUNGSRAM лампа 500 W K1R7s, 9700 Lm), фиксирани на ~15 cm над третирания разтвор.

Измерването на фотокаталитичната активност на **филми, получени от прахове** ( $\text{TiO}_2$  чист анатаз;  $\text{TiO}_2$  анатаз + 5%  $\text{WO}_3$ ) е проведено в газофазен плочест проточен реактор (ИК БАН) с моделен замърсител на въздух – етилен при облъчване с UV-C, UV-A или видима светлина. Степента на фотокаталитично окисление на етилена се следи с газ-анализатор (LANCOM III, Land Instruments Co., England) за отчитане на общото съдържание на въглеводороди в газовата смес. На входа на реактора се подава газова смес през 4-канален регулатор на газове потоци (Matheson 8249) със състав: 0.5% (5000 ppm)  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 10%  $\text{O}_2$ , 89.5%  $\text{N}_2$ . Относителната влажност е 30%, а максималното време на контакт на етилена  $t_e$  е 4 min.

## 5. Резултати и обсъждане

### 5. 1. Фотокаталитични композитни прахове на основата на $\text{TiO}_2$ *Влияние на отношението анатаз/рутил върху фотокаталитичната активност*

Изследването е проведено с цел изясняване на ролята на различното съдържание на двете модификации  $\text{TiO}_2$ , анатаз и рутил, върху пречистването на води от органични замърсители. Проследено е разграждането на търговските органични бои малахитово зелено хидрохлорид (MGH) и оранжево II (OII) във водни разтвори при облъчване с UV-светлина. MGH е катионно багрило с по-силно изявена сорбция върху суспендираните частици  $\text{TiO}_2$ . От друга страна OII е типичен представител на киселинните азо-багрила с ниско ниво на адсорбция. Поради това,



двете багрила ще се адсорбират в различна степен върху  $\text{TiO}_2$ , което би се отразило върху проследяването на фотокаталитичното им разграждане. За елиминирание на това влияние, суспензиите престояват без осветление (т.нар. тъмен период) и при непрекъснато разбъркване и продухване с въздух за интервал от 30 min преди започване на фотокаталитичните експерименти. Отчетените стойности са представени на Таблица 3 като разлика между адсорбцията на първоначалните разтвори и тази след 30 минути тъмен период. Както се очаква, наблюдаваната сорбция на MGH върху различните образци  $\text{TiO}_2$  е по-значителна, отколкото тази в суспензиите на OII. Единственото изключение от тази тенденция е P25, което може да бъде отдадено на различно зареждане на повърхността на катализатора при фабричното му производство.

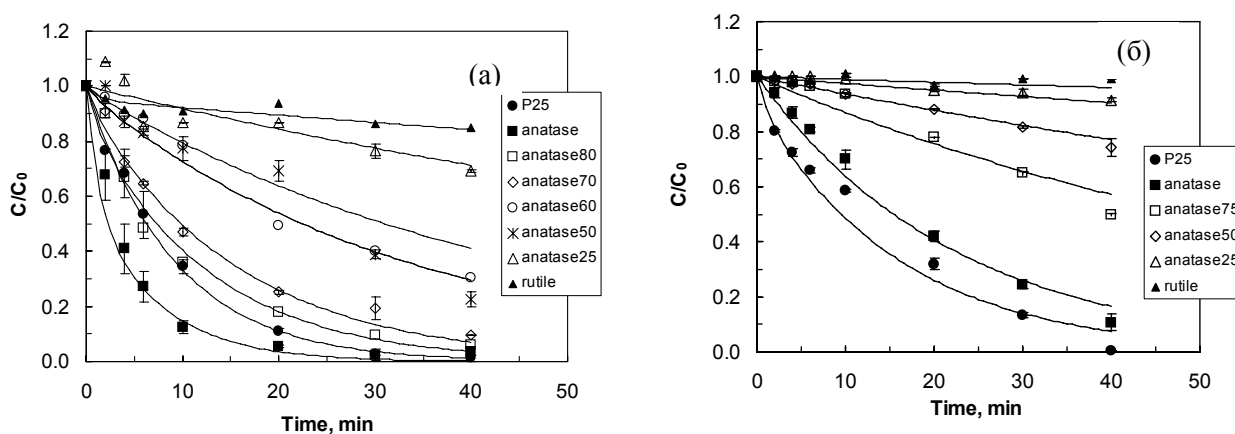
**Таблица 3.** Равновесни стойности на сорбцията на органични багрила върху различните каталитични образци  $\text{TiO}_2$ , наблюдавани след 30 min разбъркване на суспензиите в отсъствие на светлина

Замърсител Катализатор	Сорбция, %	
	MGH	OII
Degussa P25	9	20
Анатаз	22	0
Анатаз 80 %	21	-
Анатаз 75 %	-	3
Анатаз 70%	19	-
Анатаз 60 %	20	2
Анатаз 50 %	24	-
Анатаз 25%	23	5
Рутил	0	1

Резултатите от фотокаталитичното разграждане на багрилата са представени на Фиг. 2. Нулевото време на облъчване съответства на края на сорбционния период (30 min разбъркване без осветление). При фотокаталитичното разграждане на MGH (Фиг. 2а), най-добри резултати са постигнати с чистата проба анатаз, следвана от Degussa P25. Смесените проби показват тенденция за повишаване на фотокаталитичната активност с увеличаване на съдържанието на анатаз в композитите. В потвърждение на очакванията, по-забележими отклонения са наблюдавани основно при багрилото MGH, поради по-високата му степен на сорбция върху частиците на катализатора (Табл. 3). В този случай е отчетено и по-значително разграждане на органиката, за разлика от OII.

Degussa P25 показва най-добро фотокаталитично разграждане на OII в изследваните разтвори. Този факт може да бъде обяснен с по-високата първоначална степен на сорбция на багрилото в този случай (Табл. 3). Същата

тенденция е наблюдавана и тук за композитните проби – фоторазграждането на OII е по-ефективно с увеличаване на съдържанието на анатаз в пробите. Както е видно от Фиг. 2б, наблюдаваните отклонения при пречистването от OII са минимални (като за типично киселинно багрило с доста по-ниска степен на сорбция върху  $TiO_2$  в сравнение с MGH). И в двата случая фотокаталитичното поведение на чистия анатаз е сравнимо с това на Degussa P25.



**Фиг. 2.** Кинетика на фотокаталитичното разграждане на (а) MGH и (б) OII от различните образци  $TiO_2$  във водни разтвори. Експерименталните точки представят средните стойности от 2 или 3 независими измервания, а отвесните черти - съответното стандартно отклонение. Плътната линия показва теоретичния фит на данните според уравнение (2).

За да опишем количествено тенденциите, наблюдавани на Фиг. 2, ние първо сравняваме експерименталните данни с изчислените стойности по едноекспоненциалната зависимост [3]:

$$C(t) = C_0 e^{-kt} \quad (1)$$

Тук  $C(t)$  е моментната концентрация на багрилото, зависеща от времето на облъчване  $t$ ;  $C_0$  е първоначалната концентрация (след края на тъмния период);  $k$  представлява реакционната скоростна константа, свързана със сорбционните и реакционните свойства на разтвора в рамките на модела на Лангмюир при  $1 \gg k_1 C$  ( $k_1$  е адсорбционната константа).

Експерименталните скоростни константи  $k$  от фотокаталитичните експерименти с различните проби  $TiO_2$  са представени на Фиг. 3. Стойностите на  $k$  са получени независимо чрез линейното представяне на уравнението (1) в логаритмичен вид като  $\ln(C/C_0)$ . При пресмятането им са ползвани само

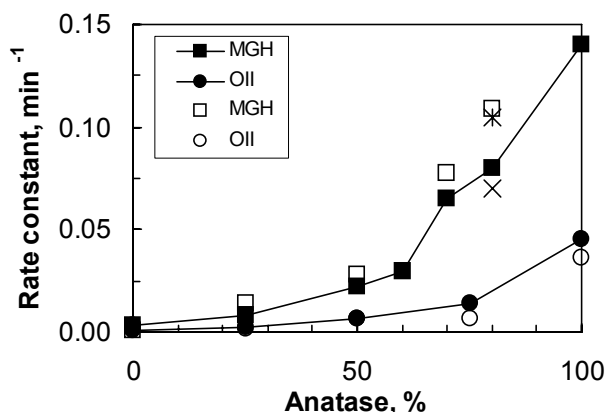
експерименталните данни от първите 10 минути на облъчването с UV-светлина, с оглед свеждане до минимум на вариациите, предизвикани от конкуриращия ефект на адсорбция на багрилото, междинни съединения, промяна в рН и др. Добре известно е, че междинните съединения, образувани при разграждането на багрилата, също претърпяват фотоокисление, повлияват рН на разтвора като по този начин променят първоначалните условия. При анализа на пълния набор данни, представени на Фиг. 2 до края на експериментите (40 минути) е видно, че в много случаи данните се отклоняват от картината на еднократно експоненциалната зависимост, представена с уравнение (1). Най-изявените отклонения са при чист анатаз в разтвор на MGH, и P25 в разтвор на OII. По-точно описание се постига с прилагането на по-цялостен модел, описан от двойно експоненциалната зависимост:

$$C(t) = C_0 \left[ (1 - B)e^{-t/\tau_1} + Be^{-t/\tau_2} \right] \quad (2)$$

Уравнението описва цялостния фотокаталитичен процес като съставен от два стадия: (i) адсорбция на багрилото, моделирана като обратима химична реакция от първи порядък (бърз процес със скоростна константа  $\tau_1$ ) и (ii) разграждане на багрилото – описано като необратима химична реакция от първи порядък (бавен процес със скоростна константа  $\tau_2$ ). Поради значителната степен на сорбция (Табл. 3) и изявеното разграждане (Фиг. 2 - близо 80% от замърсителя), може да се твърди, че двата процеса явно протичат със сравними скорости в случая с чист анатаз.

Величината  $\tau_1$  представлява характерното време на адсорбция, което се държи константа, равна на 1.25 min при графичното представяне на експерименталните данни за двете багрила. Съгласно модела, използван за извеждането на уравнение (2),  $\tau_1$  трябва да бъде определено чрез изучаване на кинетиката на сорбция на тъмно. Обаче нашите данни по време на тъмния период са недостатъчни за подобна цел. Двете времеви константи,  $\tau_1$  и  $\tau_2$  са определени едновременно с приемането, че в експериментите адсорбцията на багрилото върху титановия диоксид продължава да е значителна и по време на фотокаталитичния процес. Характерното време на фотокатализа (реакция)  $\tau_2$  е варирано между 9 и 333 min за суспензиите от MGH и между 16 и 1000 min за OII. Стойностите на величината  $1/\tau_2 \sim k$  са представени на Фиг. 3 за сравнение. Видно е, че те са доста близки до определените стойности за  $k$  по уравнение (1). Константата  $B$  показва относителната роля на двата стадия и в повечето случаи заема стойности близки до 0.9-1. Стойността на константата  $B=1$  преобразува уравнение (5.2) в уравнение (5.1) –

преобладаваща фотокатализа. В случая на пречистване от MGH с чист анатаз,  $B=0.6$ , което показва значителен дял на адсорбцията на багрилото в общия процес.



**Фиг. 3.** Влияние на съдържанието на анатаз в композити  $\text{TiO}_2$  върху скоростните константи,  $k$ , получени от линейния участък на съответните логаритмични зависимости на експерименталните данни до десетата минута облъчване с UV-светлина (отворените фигури) – фитове с уравнение (1). Стойностите на скоростните константи за P25 са представени като звезда (за MGH) и кръст (при OII). Плътните фигури представят резултатите за характерното време на процеса на фоторазграждане  $1/\tau_2$  ( $\text{min}^{-1}$ ) – фитове с уравнение (2).

Както се вижда от Фиг. 3, стойностите на  $k$  или  $1/\tau_2$  винаги нарастват с повишаване на съдържанието на анатаз в композитите. Също така скоростните константи в случая на MGH имат забележимо по-високи стойности от тези при OII, което показва по-ефективно разграждане на багрилото MGH. Това се дължи и на по-високата сорбционна способност на MGH. От представените данни е видно, че наблюдаваните скорости за Degussa P25 са винаги по-високи от тези на композитите с аналогично съдържание на анатаз. Превъзходството на  $\text{TiO}_2$  P25 може да бъде обяснено с морфологията на частиците, за която се предполага, че е определящ фактор за фотокаталитичната ефективност на P25 в сравнение с различните други катализатори от титанов диоксид. Кристалографски изследвания показват, че Degussa P25 се състои от мултифази аморфен анатаз и рутил. Близкото разположение, а често и припокриването на модификациите, ги прави трудно различими и е сочено като причина за по-дълъготрайния преход на възбудените електрони от валентната зона към зоната на проводимост, осигуряващ по-ефективно разграждане на органичните замърсители. В последно време, Nigum et al. показват, че в случая на P25 трансферът на фотогенерираните електрони от рутил към анатаз води до стабилизиране на разделянето на зарядите и съответното намаляване на

рекомбинацията на фотогенерираните заряди, което е определящо за ефективността на повечето катализатори. Малкият размер на частиците на рутил и тяхното близко разположение до частиците от анатаз допълнително допринасят за усилване на фотокаталитичната активност.

Degussa P25 е най-активният търговски катализатор за фоторазграждане на различни видове замърсители, макар че в литературата има описани и случаи, когато чистият анатаз има по-добри каталитични свойства за определени приложения.  $\text{TiO}_2$  P25 дължи високата си реакционна способност на ниската скорост на рекомбинация, докато високата реакционна способност на анатаз е обусловена от високата скорост на миграция на електроните към повърхността. Предвид това може да се направи извода, че в проведените експерименти, за които анатаз  $\text{TiO}_2$  е по-ефективен в сравнение с P25, фотокаталитичното окисление на MGH е лимитирано по-скоро от процеса на миграция на електрони, отколкото от рекомбинацията на зарядите.

Направените разглеждания са въз основа на допускането, че скоростта на реакцията не зависи от интензитета на UV-светлина, достигаща каталитичната повърхност. При по-реалистичен модел, интензитетът на светлината би трябвало да се има предвид, както е описано за фотокаталитичен реактор за тънък филм от суспензия. Още повече, че интензитетът зависи от коефициента на разсейване, екстинцията и абсорбцията, както е докладвано за суспензии на различни марки  $\text{TiO}_2$  прахове. Освен това, скоростната константа  $k$  в уравнение (1) е също функция на локалната скорост на поглъщане на фотони, която на свой ред зависи от оптичните свойства на суспензията. Тези факти показват, че нивото на фотонна абсорбция и разсейване също ще повлияят върху фотокаталитичното поведение на композитите в проведените експерименти. По-специално, Degussa P25 винаги демонстрира по-високи коефициенти на поглъщане за областта 270-410 nm от останалите търговски марки катализатори. Предвид гореизброеното, може да се допусне, че влиянието на тези фактори няма да е голямо при сравнение на един смесен композит  $\text{TiO}_2$  с друг, след като очакваните големи разлики са при сравнението с P25.

За изясняване на получените резултати, суспензиите, третиран с P25, анатаз и композитната проба 75% анатаз, показали най-добро фотокаталитично пречистване са анализирани за съдържание на общ въглерод (ТОС) [9]. Резултатите от ТОС анализите са показани в Табл. 4. Преставените данни показват най-високи стойности от ТОС/ТС за разтворите, третиран с P25, следвани от тези на третираните с чистия анатаз суспензии. Този факт води до обяснението, че Фиг. 3

иллюстрира бързо обезцветяване на OII в случая на Degussa P25. Получените резултати се съгласуват с литературните данни за фотокаталитично обезцветяване на OII за 50 минути и минерализация за 4 часа при облъчване с UV-светлина в присъствие на TiO<sub>2</sub>.

**Таблица 4.** Данни от анализа за съдържание на общ въглерод във водни разтвори на O II (начална концентрация 20 ppm) след 30 min фотокатализа с различните проби

Катализатор	Съдържание на общ въглерод (TC)	Съдържание на неорганичен въглерод (IC)	Съдържание на органичен въглерод (TOC)
P 25	16.85	0.185	16.67
Анатаз 75 %	13.55	0.451	13.1
Анатаз	10.89	0.258	10.63

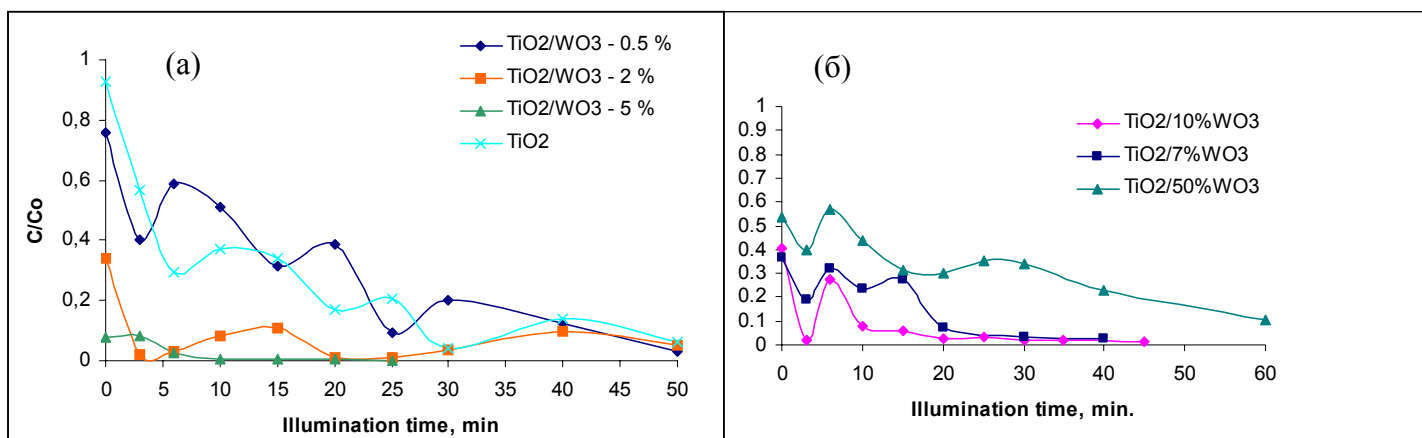
Стойностите за IC показват също присъствието на повече HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> или CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> йони в третираните с композитни образци разтвори. Предвид изброеното, може да се заключи, че по-бавна, но и по-пълна минерализация е постигната с образците, съдържащи 75% анатаз. Причина за наблюдавания ефект може да бъде различен механизъм за разграждане на багрилото OII – бързо обезцветяване и бавно минерализиране при използване на Degussa P25 и сравнително бавно обезцветяване и по-пълно минерализиране при композитите със съдържание на анатаз 75 %.

## 5. 2. Композитни прахове на основата на TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>

### *Оптимално съдържание и роля на WO<sub>3</sub>*

Титан/волфрамовите(VI) композитни образци са приготвени при твърдофазно смесване на съответните търговски марки чисти оксиди (TiO<sub>2</sub> анатаз, WO<sub>3</sub> моноклинен) в среда на етанол и последваща температурна обработка при 200°C в рамките на 2 часа. Приготвени са серия от проби със съдържание на WO<sub>3</sub> 0.5, 2, 5, 7, 10 и 50 %. Кристалният и фазов състав на композитите е характеризиран рентгенографски, при което не е наблюдавано образуване на твърди разтвори от типа Ti<sub>x</sub>W<sub>y</sub>O<sub>z</sub> – двата компонента присъстват в пробите като самостоятелни фази.

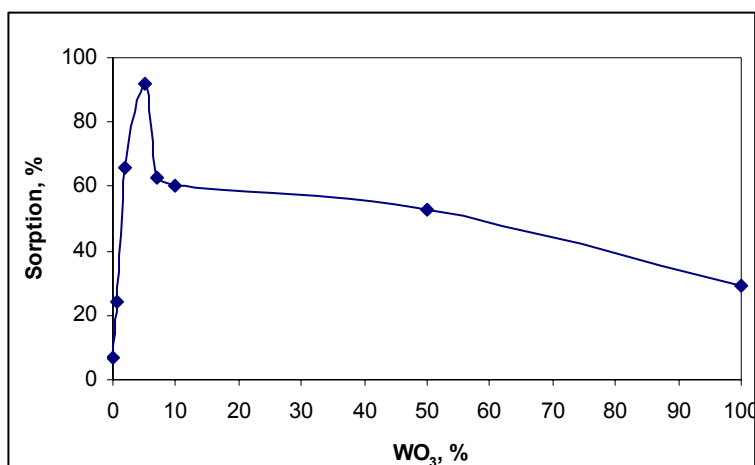
Фотокаталитичното действие на композитите е тествано за разграждане на багрилото MGOx в суспензии под действието на UV светлина. Резултатите са представени на Фиг. 4.



**Фиг. 4.** Фотокаталитично разграждане на малахитово зелено оксалат в суспензии от  $TiO_2$  и различните композити  $TiO_2/WO_3$  при облъчване с UV светлина.  $TiO_2$  и композити със съдържание на  $WO_3$  0.5, 2, 5% (а) и 7; 10 и 50% (б).

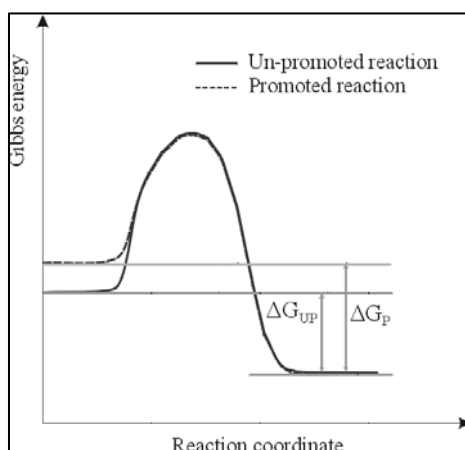
Пълно разграждане на багрилото след 25 min облъчване е постигнато в случая на пробата със съдържание на  $WO_3$  5%. Както е видно от фигурата, чистият търговски катализатор постига пълно разграждане на 50-тата минута. За изясняване на ролята на волфрамовия оксид при фотокаталитичното поведение на композитите бе обърнато внимание върху промените, настъпили в суспензиите още по времето на периода без облъчване. Силно изявената сорбция на замърсителя върху композитите  $TiO_2/WO_3$  по време на тъмния период очевидно се дължи на присъствието на волфрамовия триоксид в тях. Въвеждането на  $WO_3$  в състава на катализаторите води до силно нарастване на сорбционната им способност с изявен максимум при съставите със съдържание на  $WO_3$  5% в композитите, както се вижда на Фиг. 5. При проведените сравнителни експерименти с чистите търговски оксиди, наблюдаваната сорбция на багрилото е 29% - при  $WO_3$  и 12.7% за чистия анатаз. Тези стойности са значително по-ниски от получените за смесените композити.

Същевременно,  $WO_3$  не проявява самостоятелно фотокаталитична активност в проведените експерименти и  $TiO_2$  сам по себе си няма толкова значителна сорбционна способност по време на периода без облъчване, както при съвместното им присъствие в получените проби. Предвид това може да се направи изводът, че  $WO_3$  успешно играе ролята на промотор в изследваните композити, повишавайки степента на сорбция на замърсителя върху каталитичната повърхост, като първи етап на последващия хетерогенен катализ.



**Фиг. 5.** Зависимост на степента на адсорбция на MG от съдържанието на волфрамов триоксид в катализаторните прахове. Приведените данни са получени от суспензии след 30 min тъмен период.

Последното води до ново и различно първоначално състояние на системата при стартиране на фотокатализата (Фиг. 6). Наблюдаваното фотокаталитично действие на композитите е в съгласие с известния кинетичен ефект на промотирана реакция. От друга страна, процедурата по приготвяне на композитите не включва такива условия, реактиви или третиране, които биха довели до фазов преход или деструкция на оксидите.

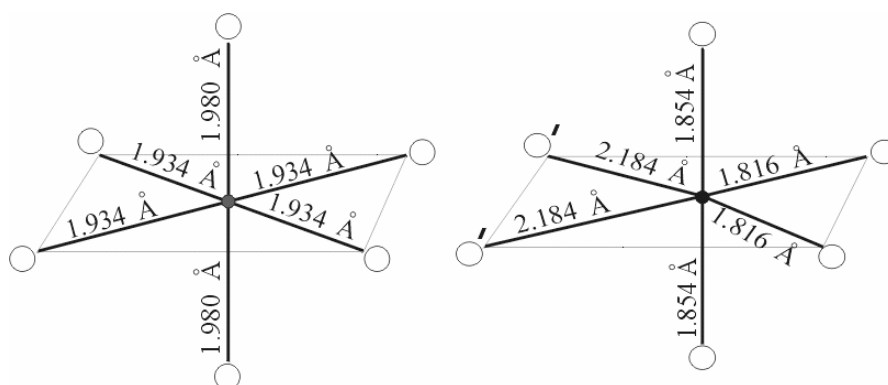


**Фиг. 6.** Диаграма на понижаване на енергетичната бариера на промотирана реакция: термодинамично неизгодната реакция става термодинамично изгодна по кинетични причини – промоторът лабилизира първоначалното състояние на системата (с по-висока първоначална енергия на Gibbs).

Обяснение на причината за наблюдаваното промотиращо действие следва да се търси в структурата на изследваните твърди образци. Градивните единици в структурата на TiO<sub>2</sub> и WO<sub>3</sub> са октаедричните групи TiO<sub>6</sub> и WO<sub>6</sub> (Фиг. 7). Предвид на



сходната структура на групите  $WO_6$  и  $TiO_6$ , на близките стойности в характеристиките на металните катиони и на факта, че атомите O, Ti и W на повърхността са координационно ненаситени, допускаме, че частичките на  $WO_3$  се свързват към повърхността на титановия диоксид с осъществяване на достатъчно стабилни координационни връзки. Освен това предполагаме, че тези координационни връзки са реализирани между Ti или O атоми от анатаз и (или върху свободната им позиция) на двата най-отдалечени O атома от  $WO_3$ , посочени като O' на Фиг. 7.



**Фиг. 7.** Структура на градивните единици октаедри на анатаз  $TiO_6$  (ляво) и  $WO_6$  (дясно) на моноклинния волфрамов триоксид.

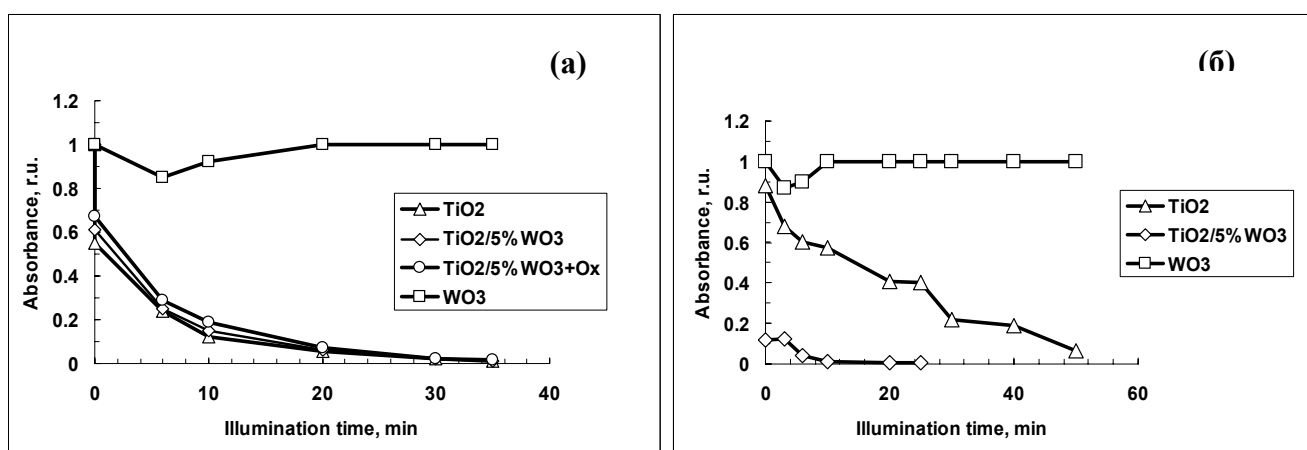
Получените композити  $TiO_2/WO_3$  съдържат само две фази:  $TiO_2$  анатаз и моноклинен  $WO_3$ . Пикът на анатаз в рентгеновата дифракция запазва постоянна позиция, ширина и интензитет за чистия образец  $TiO_2$  и за композитите  $TiO_2/WO_3$ . Това означава, че процентното съдържание на  $WO_3$  е недостатъчно, за да промени рентгенограмата на основния компонент - анатаз. Най-добър резултат на пречистване на вода от багрилото MGOx е получен с 5%  $WO_3$  при 25 min облъчване с UV-светлина (сравнено с чистия образец анатаз при 50 min). Установено е, че  $WO_3$  действа като промотор, тъй като неговото присъствие в композита води до повишена адсорбция на замърсителя по време на тъмния период в съответствие със съдържанието на  $WO_3$ , което благоприятства фотокаталитичното разграждане на багрилото.

### **Механизъм на разграждане на замърсителя**

При изследване на фотокаталитичното пречистване на води от двете форми на багрилото малахитово зелено – оксалат и хидрохлорид, е наблюдавана различен тип кинетика на разграждане на багрилото в присъствие на катализатори  $TiO_2$  и  $TiO_2/WO_3$  [4]. Поведението на багрилото MGH е еднакво в присъствие на  $TiO_2$  или  $TiO_2/WO_3$ , показвайки близки скорости на разграждане. В случая на оксалатната

форма на багрилото, композитът  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  е значително по-ефективен, отколкото чистия  $\text{TiO}_2$ . Съответно стойността на експерименталната скоростна константа за разграждането на  $\text{MGOx}$  е по-висока от тази, получена за  $\text{MGH}$ , третиран със същия композит  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ . Предполага се, че първоначалната адсорбция върху катализаторната повърхност играе важна роля и обяснява различното фотокаталитично поведение на композитните прахове  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ . Най-вероятно сорбцията на  $\text{MGOx}$  е благоприятствана от  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  йоните, осигурявайки „мост“ за директното фотоокисление на багрилото [4]. Освен това, чрез сравнителен спектрофотометричен анализ (UV-VIS) е установено, че по време на фотопречистването от конкретните замърсители не се допуска формиране на безцветната и канцерогенна форма – левко малахитово зелено.

Кинетиката на фоторазграждане на  $\text{MGH}$  и  $\text{MGOx}$  посредством образци от  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  и смесените композити  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  е показана на Фиг. 8. Фотокаталитичното разграждане на  $\text{MGH}$  в присъствие на оксалатни аниони (оксалатна добавка „+Ox“ от  $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) е показано също на Фиг. 8а. Съгласно очакванията  $\text{WO}_3$  самостоятелно няма каталитично действие спрямо двете изследвани форми на  $\text{MG}$ . Добре познатото каталитично действие на анатаз е ясно изразено, особено в случая на  $\text{MGH}$ , където пълно разграждане на багрилото е достигнато за 35 min, в сравнение с 50 min в случая на суспензии  $\text{MGOx}$ . Този ефект се дължи на различната структура и характеристики на използваните търговски форми на  $\text{MG}$  (Табл. 1).



**Фиг. 8.** Пречистване на водни разтвори от багрило с концентрация  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  под действието на UV светлина с различните катализатори: а)  $\text{MGH}$ ; б)  $\text{MGOx}$ . Пречистването с композитната проба и добавка на оксалатни йони е представено като  $\text{TiO}_2/5\% \text{WO}_3 + \text{Ox}$ .

Ефективността на разграждането на MGH в присъствието на композит  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  е сходна с тази на чистия  $\text{TiO}_2$ , както показват експерименталните данни от Фиг. 8а. Същевременно, наблюдавано е значително нарастване във фотокаталитичната активност на същия композит спрямо чистата проба  $\text{TiO}_2$  в суспензии от MGOx (Фиг. 8б). Процесът на пълно разграждане на MGOx с композитната проба продължава максимум 25 min сравнено с 50 min за чистия  $\text{TiO}_2$ .

За изясняване на ролята на оксалатните йони при наблюдаваното по-ефективно разграждане на MGOx, е проведена серия от експерименти с багрилото MGH и добавка от оксалатни йони, въведени в изследваните разтвори под форма на  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при концентрации от порядъка на  $1-2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Тези стойности са избрани като еквивалентни или двойно по-високи спрямо концентрацията на оксалатните йони в разтвора на MGOx. Както е видно от Фиг. 8а, само по себе си присъствието на оксалатни йони в разтворите не води до промяна в интензивността на процесите на сорбция или фоторазграждане на MGH с  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  в сравнение с чистия  $\text{TiO}_2$ .

Като следващ етап от изследването са изчислени и представени в Таблица 5 стойностите за степента на равновесната сорбция ( $D_S\%$ ) на багрилото върху катализаторната повърхност при 30-минутен престой без осветление и скоростната константа ( $k$ ) на фоторазграждането на замърсителя. Степента на сорбция на замърсителя е пресмятана по уравнението:

$$D_S \% = \frac{A_0 - A_{EQ}}{A_0} \times 100, \quad (3)$$

където  $A_0$  представлява абсорбцията при  $\lambda_{\text{max}}$  в спектъра на първоначалния разтвор на багрилото и  $A_{EQ}$  е абсорбцията измерена след 30-минутен контакт (при разбъркване) с пробата катализатор на тъмно (за достигане на сорбционно-десорбционното равновесие между частиците на катализатора и багрилото). Експерименталните скоростни константи  $k$  са определени според зависимостта (3) от данните за  $C(t)$  при облъчване на разтвора на багрилото с UV-светлина.

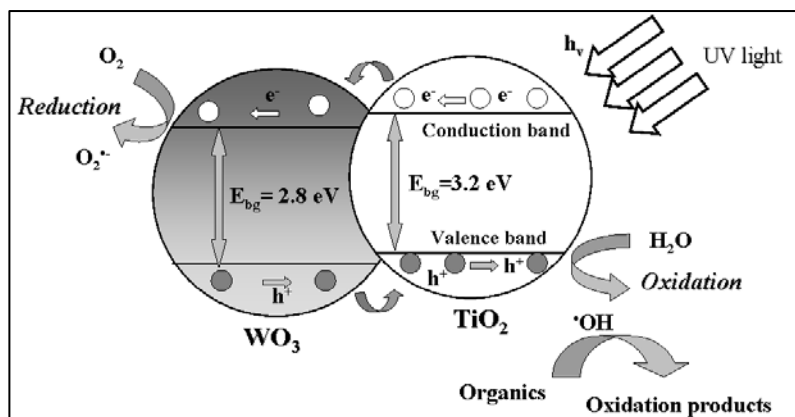
Според представените в Таблица 5 данни, най-високи стойности на равновесната сорбция и скоростната константа се достигат в случай на разграждане на MGOx посредством  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , въпреки по-голямата молекулна маса и високото съдържание на багрило в третирания замърсител (Табл. 1). Този ефект не се наблюдава в случая на багрилото MGH, дори в присъствие на добавка от оксалатни аниони.

**Таблица 5.** Стойности за степента на равновесна сорбция (след 30 min на тъмно) и експерименталните скоростни константи на фотокатализа с различните суспензии

Замърсител	MGH			MGOx	
Катализатор	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> /5% WO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> /5%WO <sub>3</sub> /Ox	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> /5%WO <sub>3</sub>
Сорбция (Ds), %	45.05±0.53	38.73±0.52	32.62±0.51	12.78±0.52	91.79±0.54
Скоростна контстанта (κ), min <sup>-1</sup>	0.212±0.006	0.187±0.007	0.166±0.006	0.055±0.007	0.442±0.007

По принцип е възприето, че фоторазграждането на багрилата във воден разтвор посредством TiO<sub>2</sub> се дължи на индиректно окисление на органиката, протичащо с образуваните при облъчването •ОН-радикали. Когато катализаторът е съставен от два полупроводника, в случая композит TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>, процесите биха протекли по механизма, представен на Фиг. 9. Очакваното предимство при използвания смесен катализатор е основно избягването на загуби от електрони и положителни заряди при рекомбинацията им, като резултат от по-доброто разделение на фотогенерираните заряди. Всички изброени дотук факти налагат обаче извода, че избягването на рекомбинацията не е единствената причина за наблюдаваното по-ефективно фоторазграждане на MGOx в присъствие на композитния катализатор. Най-вероятно в този случай процесът на първоначална сорбция на багрилото трябва също да бъде отчетен като фактор, повишаващ скоростта на фотокатализата.

Повърхността на TiO<sub>2</sub> е положително заредена. Повърхността на TiO<sub>2</sub> в смесения катализатор TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> би трябвало да е още по-заредена с положителен заряд, в сравнение с чистия титанов диоксид, поради разделение на зарядите по време на процедурата на приготвяне на пробите (Фиг. 9). От друга страна отрицателно заредените оксалатни йони от MGOx могат да бъдат по-ефективно привлечени от повърхността на смесения катализатор. Това добре се съгласува с най-високата степен на равновесна сорбция, изчислена за MGOx в Таблица 5. Освен това, би могло да се приеме, че йонът C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-2</sup> играе ролята на „мост“ за директното окисление на двете свързани хромофорни групи на багрилото по време на фотокатализата.



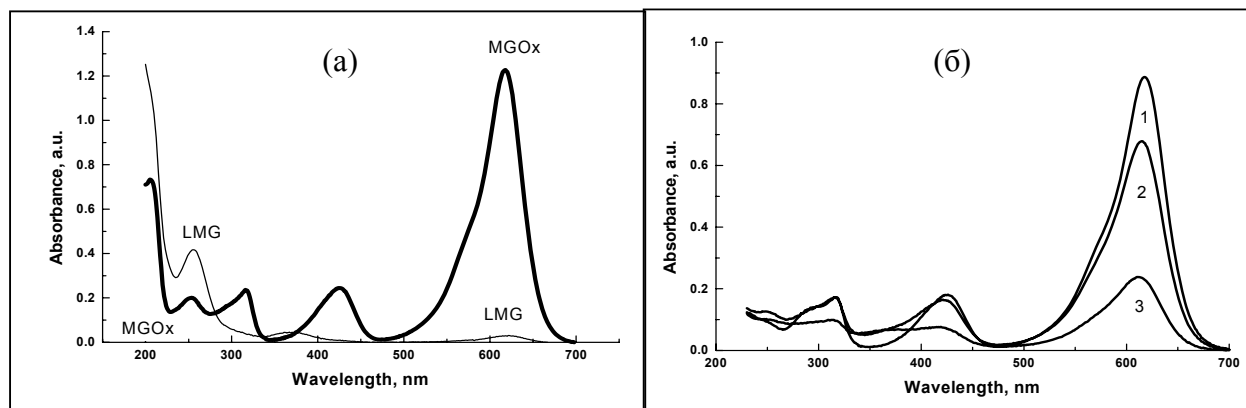
**Фиг. 9.** Фотоокисление на органичен замърсител с катализатор  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  под действието на UV светлина.

Това предположение намира подкрепа в други литературни данни за оксалатния йон като добре познат комплексообразуващ лиганд, който може да действа като „жертвен“ електронен донор, подпомагайки по този начин директното фотоокисление на багрилото.

***Анализ на работните разтвори за съдържание на канцерогенни продукти и междинни съединения***

Последен, но от особена важност етап от това изследване е проверката за евентуална трансформация на MGOx в левко малахитово зелено (LMG) по време на фотокаталитичното разграждане на багрилото във воден разтвор под действието на пробите от  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  [4]. Причината за този анализ се основава на публикувани в литературата данни за редукция на MGO до LMG при фотокаталитични експерименти с калаен диоксид. рН на първоначалния разтвор от MGOx бе повишена до стойности  $\text{pH} > 11.5$  за осигуряване на пълно обезцветяване и количествено превръщане на цялото количество MGOx от разтвора в безцветната левко форма. Пълните абсорбционни спектри на двете форми на багрилото в интервала 200-700 nm са показани на Фиг. 10. Пикът на максимална адсорбция при 260 nm отговаря на безцветната форма LMG и показва ясно присъствието ѝ в анализирания разтвор (крива LMG на Фиг. 10а). Зависимостта на фотоокислението на MGOx посредством  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  от времето на облъчване е представена на Фиг. 10б. От сравнението на показаните на фигурата спектри не е установено каквото и да е образуване на LMG при  $\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$  като резултат от проведеното фотокаталитично пречистване на разтвора. На представените спектри се наблюдава още изместване на характерния абсорбционен максимум на багрилото от 618 nm

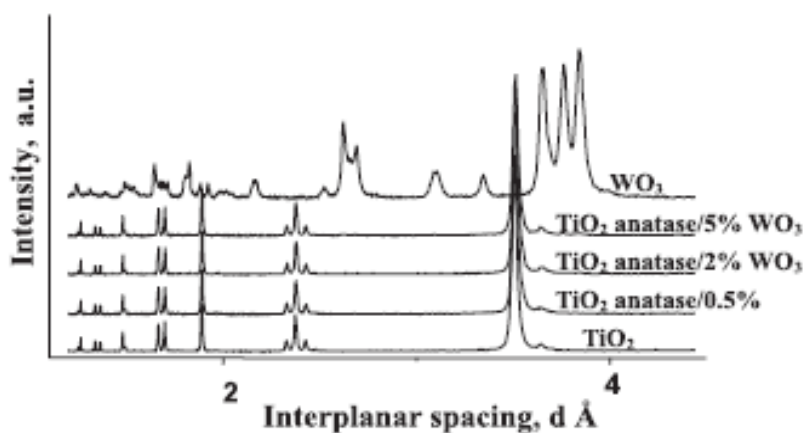
( $t=0$ ) на 610 nm ( $t=30$  min). Подобно изместване в максимума на абсорбцията е установено при изясняване на механизма на предизвиканото от UV светлина фоторазграждане на MGOx от частици  $\text{TiO}_2$ , като междинните съединения от N-деметирането на замърсителя са изолирани, идентифицирани и характеризирани.



**Фиг. 10.** (а) Сравнителни UV-VIS спектри на разтвори от малахитово зелено оксалат ( $\lambda_{\text{max}} = 618$  nm) и левко малахитово зелено ( $\lambda_{\text{max}} = 260$  nm). (б) Изменение в абсорбционните спектри на MGOx с времето на облъчване и третиране с композит  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ . Криви 1, 2 и 3 показват абсорбционните спектри след съответно 0, 10 и 30 минути облъчване на суспензиите с UV светлина.

### 5.3. Фотокаталитично тънкослойно покритие, нанесено от композитни прахове $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$

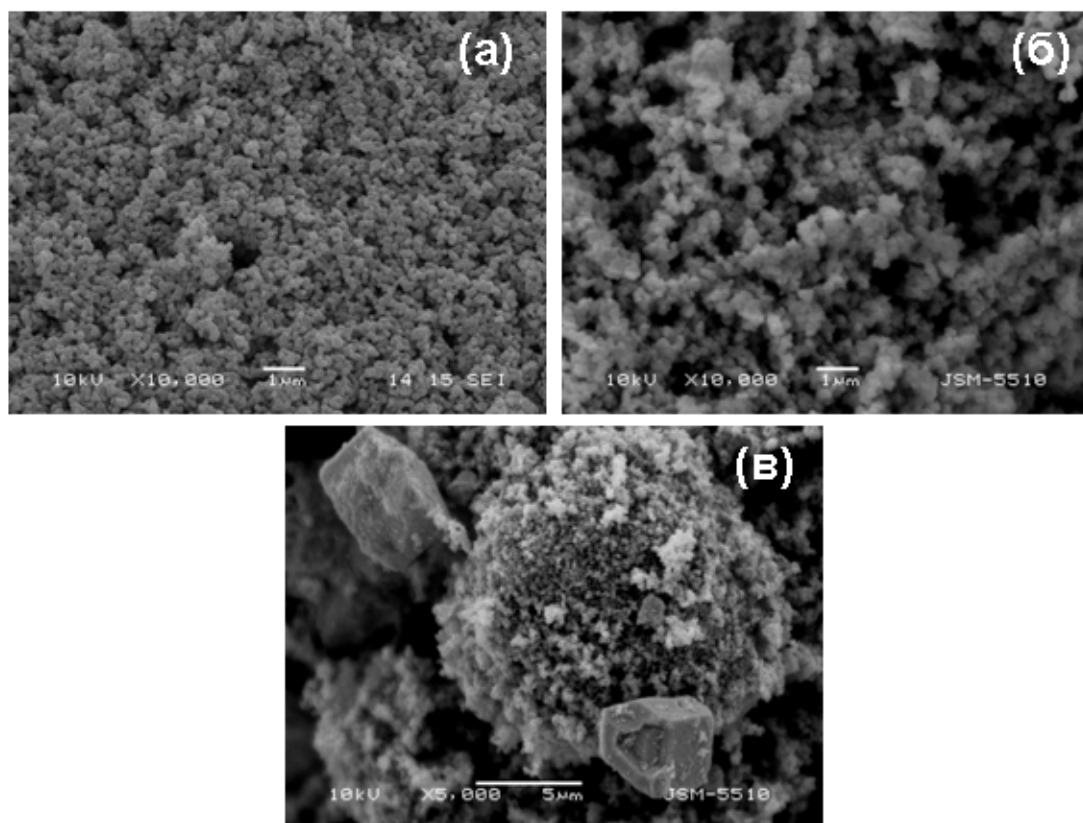
От рентгенографските данни за търговските марки титанов и волфрамов оксиди, а също и за образците с различно съдържание на  $\text{WO}_3$ , представени на Фиг. 11, се вижда, че в получените композити на двата оксида са представени само като отделни фази (не се наблюдава образуване на съединение от типа  $\text{Ti}_x\text{W}_y\text{O}_z$ ).



**Фиг. 11.** Сравнителни рентгенови дифрактограми на композитите от  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  и на съответните чисти изходни метални оксиди.

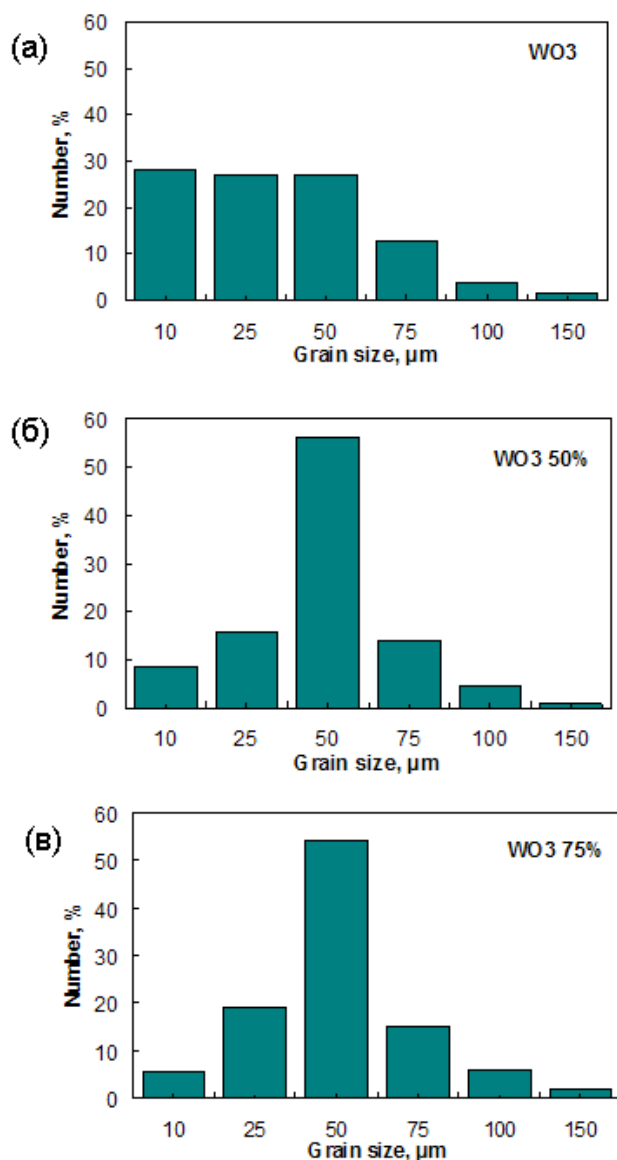
Средният размер на кристалитите е пресметнат според уравнението на Шерер и възлиза на 62 nm за  $WO_3$  и 34 nm за анатаз  $TiO_2$ .

Големината на зърната на частиците от  $TiO_2$  е 0.2  $\mu m$ , определена със SEM (Фиг. 12) и се запазва без промяна при търговския продукт и в получените композитни прахове [8].



**Фиг. 12.** SEM на чистия титанов диоксид и на композитите от  $TiO_2/WO_3$ :  $TiO_2$  (a) и  $TiO_2+5\%WO_3$  (б) с морфология на катализаторната повърхност – общ вид. Снимката при ниско увеличение показва съвместното присъствие на гранулоподобните образувания от частици  $TiO_2$  и по-големите частици  $WO_3$  в бикомпонентния катализаторен прах (в).

Изменението в разпределението по размери на частиците от  $WO_3$  за търговския оксид и композитните прахове е показано на Фиг. 13. Видно е, че разпределението по размери на частиците е различно в тези два случая. В изходния  $WO_3$  са застъпени основно три размера частици. На Фиг. 14д е представена за сравнение една от частиците с малък размер (<10  $\mu m$ ). Преобладаващият размер на кристалите от  $WO_3$  в композитите обаче, е от порядъка на 50  $\mu m$ . Наблюдаваната тенденция към нарастване по размер на частиците  $WO_3$  в смесения катализатор е илюстрирана на Фиг. 15.

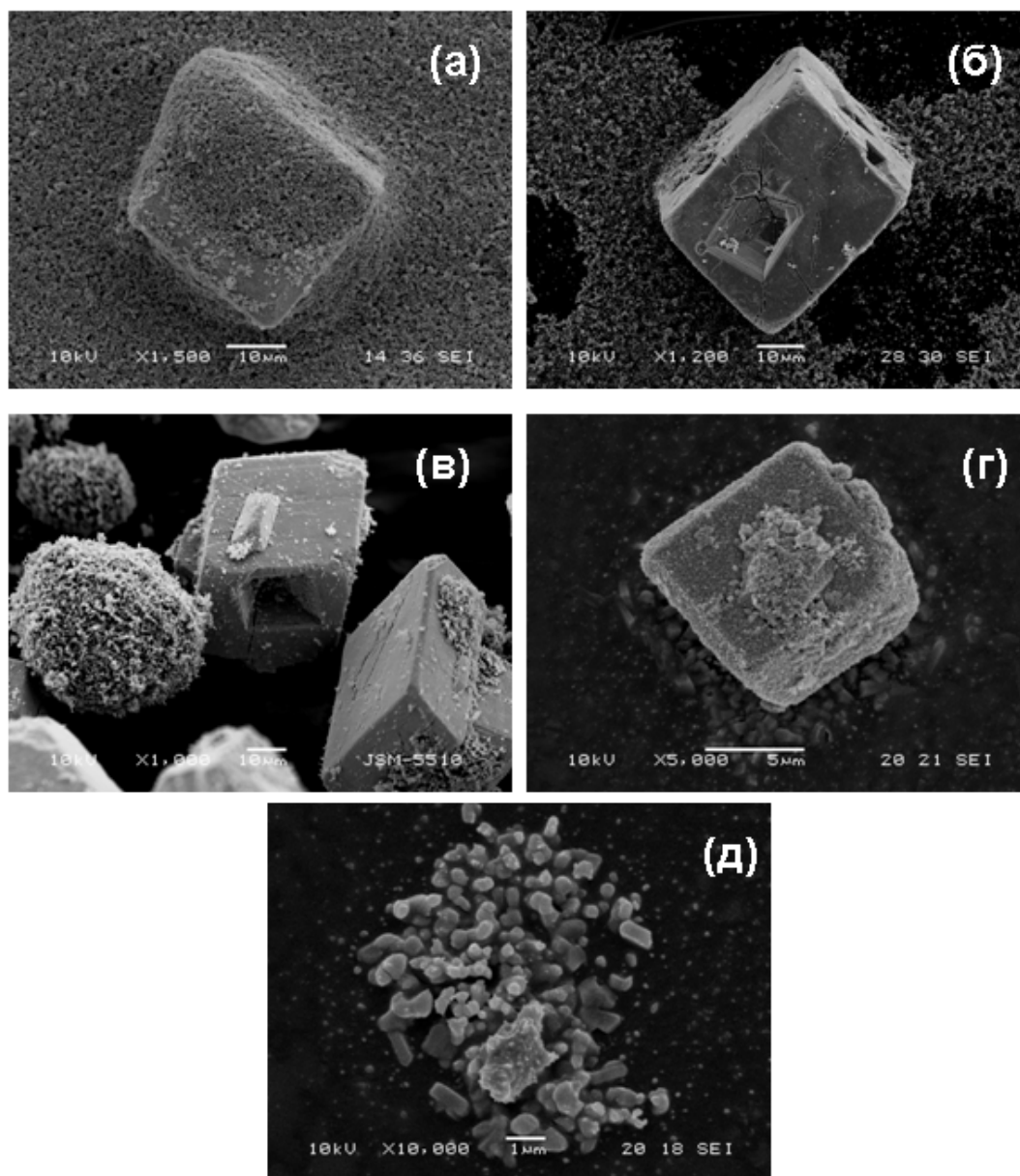


**Фиг. 13.** Разпределение по размери на частиците от  $WO_3$  в праховете на изходния чист  $WO_3$  (а) и в композитите от  $TiO_2/WO_3$  със състави 50% (б) и 75% (в). Броят на преброените за хистограмите кристалчета от  $WO_3$  е съответно 797, 545 и 572.

На микроскопските снимки от Фиг. 14а, б и в ясно личат единично оформени кристалчета от  $WO_3$  на композита, в сравнение с тези на чистия изходен  $WO_3$ . Виждат се по-добре изразени компактни кристали с допълнителни образувания от пирамиди и обратни пирамиди за разлика от неуплътнените структури в изходния материал, показани на Фиг. 14г и д. Наблюдаваните изменения във формата и размерите на кристалите са резултат от прекристализация на волфрамовия оксид по време на приготвянето на композитите, вследствие на термалното третиране в присъствие на титанов диоксид. Съставът на получените единични кристалчета  $WO_3$  е характеризирани допълнително с помощта на енергийно дисперсионен анализ



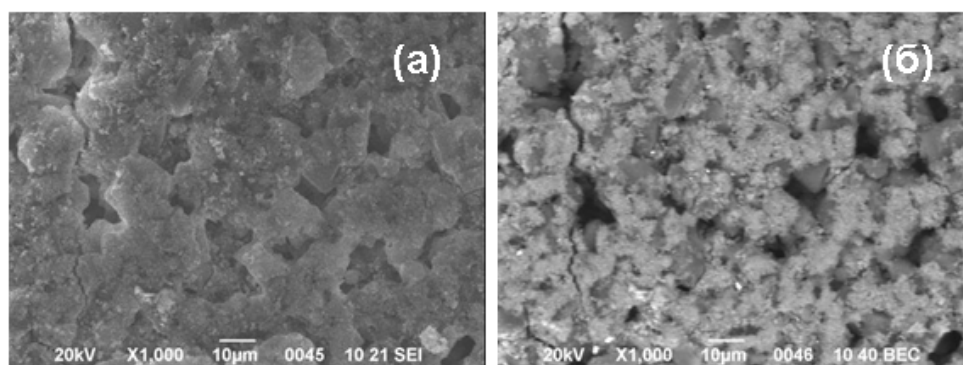
(EDX). Така установеното съдържание на  $WO_3$  в състава на композита възлиза на 99.86% ( $\pm 0.5\%$ ).



**Фиг. 14.** Кристалите от  $WO_3$  показват тенденция към нарастване по размери чрез прекристализация по време на получаване на композитите. Ефектът е илюстриран със снимки от SEM на кристалчета  $WO_3$  в композитите с различни състави: (а)  $TiO_2+5\%WO_3$ ; (б)  $TiO_2+50\%WO_3$ ; (в)  $TiO_2+75\%WO_3$ ; сравнени с тези в чистия изходен  $WO_3$  (г) и (д).

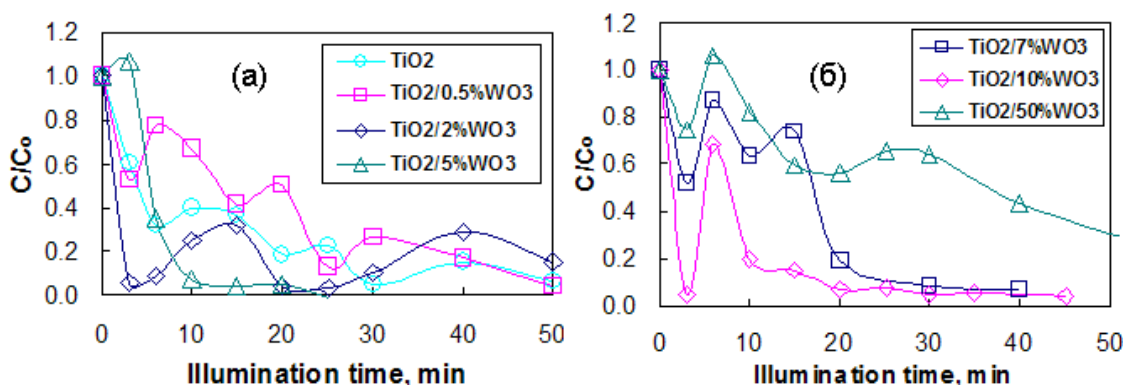
На Фиг. 15 е представена морфологията на получените от композитните прахове филми. Най-големите по размер частици са на  $SiO_2$  от покритата със силикагел хроматографска плака, използвана за подложка.  $TiO_2$  е равномерно

импрегниран върху субстрата с наличие на отделни частици  $\text{WO}_3$  между частиците на титановия диоксид.



**Фиг. 15.** Снимки със SEM на композитния филм от  $\text{TiO}_2/5\%\text{WO}_3$  за тестване в газовофазния реактор: (a) топография на образеца (SEI); (b) състав – големите частици са  $\text{SiO}_2$  от подложката, върху тях личат частиците на  $\text{TiO}_2$  и  $\text{WO}_3$  (BEI).

Фотокаталитичното представяне на катализаторните прахове от  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  е показано на Фиг. 16. Наблюдаваните флукутации в хода на кинетичните криви могат да бъдат отдадени на ефект вследствие на мека механоактивация на праховете при стриването им в края на приготвянето на пробите. Подобни флукутации в кривите са наблюдавани и описани при предишни съвместни изследвания с различни механоактивирани образци  $\text{TiO}_2$ . Въпреки това, основната тенденция в хода на кинетичните криви е да намаляват с времето, което показва пълно разграждане на багрилото в края на процеса (в рамките на 1 h за тези условия).

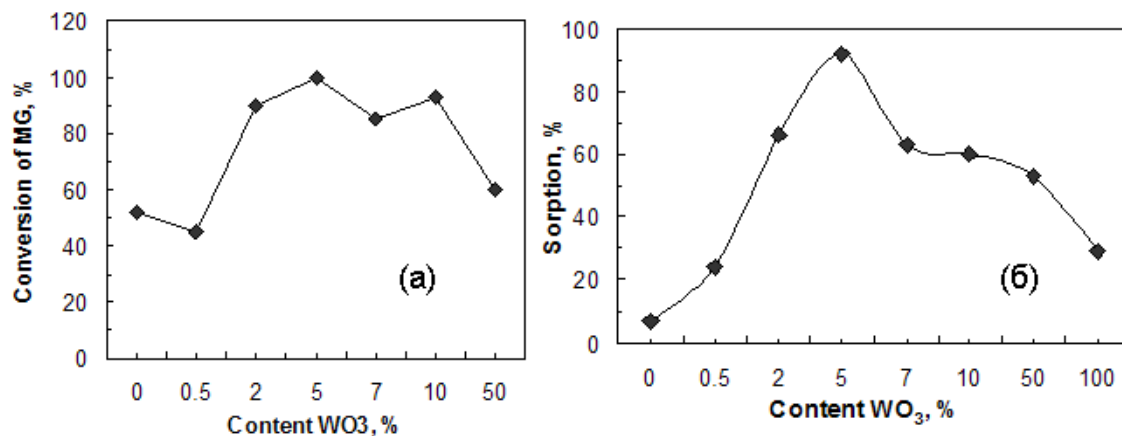


**Фиг. 16.** Фотокаталитично разграждане на MG в реактор за суспензии от  $\text{TiO}_2$  и композити  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  с различно съдържание на  $\text{WO}_3$  под действие на UV светлина: (a) от нула до 5%  $\text{WO}_3$ ; (б) от 7 до 50%  $\text{WO}_3$ .

Както е показано на фигурата, ефективността на фотокаталитично окисление на MG първоначално се увеличава стръмно с увеличаване на съдържанието на  $WO_3$  до достигане на 5% $WO_3$  в композитите, след което постепенно отслабва.

Изчислените стойности за фотокаталитичното превръщане на MG са представени на Фиг. 17а. Тук влиянието на състава не е така правилно, но ясно преминава през максимум при съдържание на  $WO_3$  5%, и показва тенденция към намаляване при по-високи концентрации на волфрамов триоксид в праховете.

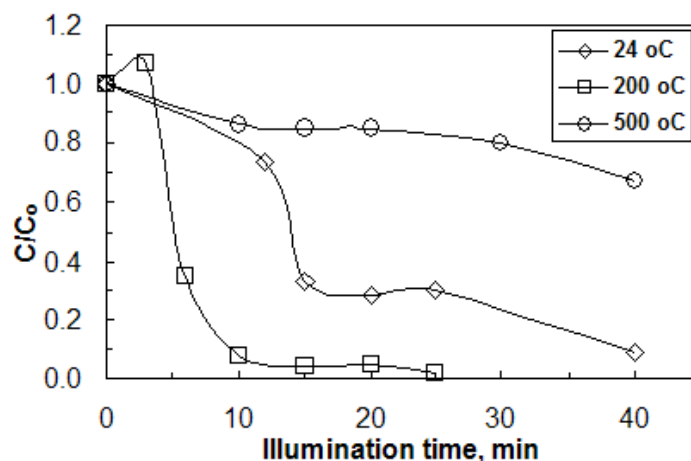
Аналогично, адсорбцията на молекули MG върху повърхността на катализатора протича в по-висока степен с нарастване на съдържанието на  $WO_3$  в пробите, търпи максимум при състава с 5%  $WO_3$  и след това рязко отслабва (Фиг. 17б). Степента на адсорбция  $D_S$  е изчислена по уравнение (3). Силно изразената сорбция върху пробите от  $TiO_2/WO_3$  през времето на т.нар. „тъмен интервал“ очевидно се дължи на присъствието на волфрамовия триоксид. За изясняване на ролята на  $WO_3$ , са проведени серия от експерименти на тъмно, също с аналогично количество от чистия  $WO_3$ . Наблюдаваната степен на адсорбция от 28% е по-висока от установените 7% за чистия титанов диоксид самостоятелно и значително по-ниска в сравнение с необичайно високите стойности, получени на тъмно с композита от  $TiO_2/5\%WO_3$ .



**Фиг. 17.** (а) Степен на фотокаталитично разграждане на MG в реактор за суспензии при облъчване с UV светлина в зависимост от съдържанието на  $WO_3$  в композитните проби. (б) Степен на адсорбция на замърсителя в зависимост от съдържанието на  $WO_3$  в композита.

Изследвано е и влиянието на температурата на получаване на смесения композит върху сорбционната му способност и фотокаталитичното поведение за състава с 5% съдържание на  $WO_3$ . Получените стойности за сорбцията на тъмно са съответно 24% за пробата, получена при стайна температура, 55% за накалената при 500°C и

92% за третираната при 200°C проба. На Фиг. 18 е сравнена фотокаталитичната активност на композитите със съдържание от 5% WO<sub>3</sub>, приготвени при различни температури. Наблюдаваното влияние на температурата на получаване върху ефективността на фотокатализата може да бъде обяснено за случая на ниската температура с наличие на стабилно включен етанол (ползва се за среда на смесването) и с прекалено спичане на повърхността на частиците в композита при високата температура.

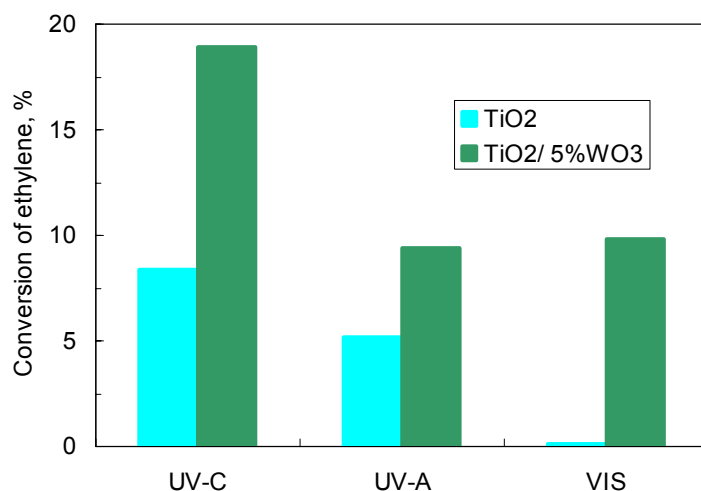


**Фиг. 18.** Влияние на температурата на приготвяне на пробите (композитни прахове от TiO<sub>2</sub>/5%WO<sub>3</sub>) върху хода на фотокаталитичното разграждане на MG под действие на UV светлина.

Резултатите от тестването за фотокаталитична активност в газовия реактор при различните условия са обобщени на Фиг. 19. Всички данни са получени при максимално време на контакт с етилена  $\tau_e = 4$  min, оптимална влажност (30% RH) и голям излишък от кислород във входящата газова смес. Както личи от фигурата, композитния филм TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> има по-висока фотокаталитична активност при облъчване с UV светлина в сравнение с филма от чист анатаз. По-пълната фотокаталитична конверсия на етилена при осветяване с UV-C светлина се дължи на по-голямата енергия на облъчване със съответните лампи (тази лампа няма филтър за адсорбиране на част от светлината, за разлика от лампата UV-A BLB). Покритието от анатаз няма активност при облъчване с видима светлина, докато за филма от TiO<sub>2</sub>/5%WO<sub>3</sub> се наблюдава значителна фотокаталитична активност.

При тълкуването на получените резултати трябва да се има предвид способността на WO<sub>3</sub> за съхранение на енергия, както е докладвано в няколко изследвания за филми от TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> и по-тясната му забранена зона (2.8 eV), в

сравнение с тази на  $\text{TiO}_2$  ( $\Delta E = 3.2 \text{ eV}$ ). Най-общо е прието, че фотокатализата с  $\text{TiO}_2$  се дължи на индиректно окисление на органиката от мигриращи  $\cdot\text{OH}$  радикали в обема на разтвора (верижно-радикалов механизъм).

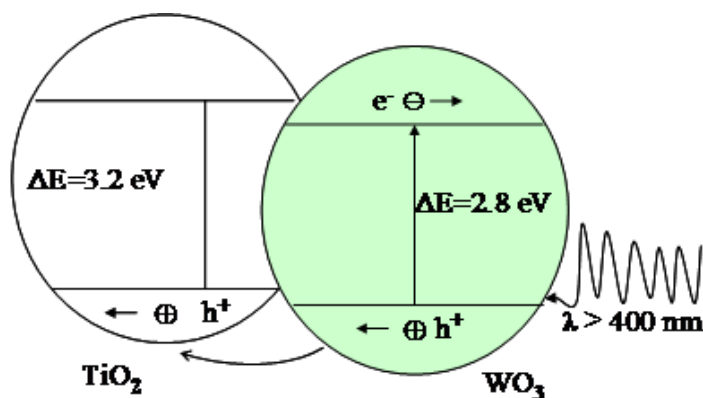


**Фиг. 19.** Фотокаталитично разлагане на етилен с нанокomпозитен филм от  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  (5%  $\text{WO}_3$ ) и филм от анатаз при облъчване с различните видове светлина.

В случай на сдвоени полупроводници, какъвто е композитът  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , очакваното предимство е избягване на загубите от рекомбинация на фотогенерираните електрони и дупки, вследствие на по-стабилното разделение на зарядите. Получените композитни проби, обаче, проявяват забележително висока сорбционна способност в отсъствие на светлина. Последното води до заключението, че намалената степен на рекомбинация не е единствената причина за наблюдавания ефект. В този случай процесът на първоначална адсорбция на замърсителя не бива да се пренебрегва при обяснението на данните от фотокатализата. Повърхността на  $\text{TiO}_2$  е заредена положително. В сравнение с изходния оксид, повърхността на частиците  $\text{TiO}_2$  в смесения композит  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  получава още по-висок положителен заряд по механизма, показан на Фиг. 20.

Процесът се предизвиква още по време на притопяване на пробите при тяхното излагане на дневна/стайна светлина, която е сравнително слаба, но достатъчно интензивна за възбуждане на  $\text{WO}_3$ , като фотогенерираните положителни заряди от валентната зона на  $\text{WO}_3$  могат да мигрират към валентната зона на  $\text{TiO}_2$ . В резултат на това, повърхността на частиците  $\text{WO}_3$  се зарежда частично отрицателно. Частиците от композита, придобили допълнително зареждане на повърхността, служат като адсорбционни центрове за молекулите на замърсителя и като

привличат съответните им анионни или катионни части и по този начин благоприятстват механизъм на директна фотокатализа.

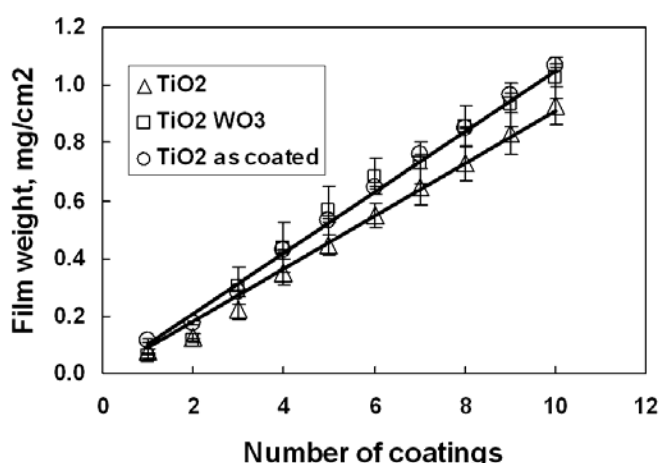


**Фиг. 20.** Енергийна диаграма на  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  композита при облъчване със слаба стайна/дневна светлина – ефективно разделяне на фотогенерираните във  $\text{WO}_3$  заряди.

Това обяснение е в добро съгласие с резултатите от получените  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  композитни проби и литературните данни относно повишаване на ефективността на цялостния процес за случай на фотокатализа, комбинирана с физична адсорбция [8].

#### 5.4. Тънки филми от $\text{TiO}_2$ и $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , получени по зол-гел метод

Оптималната дебелина на такива филми е определена по тегловен метод за серия от образци [6,7]. На Фиг. 21 е показана линейната зависимост на теглото на получените филми (от  $\text{TiO}_2$  или композитни) от броя нанесени покрития  $n$ .



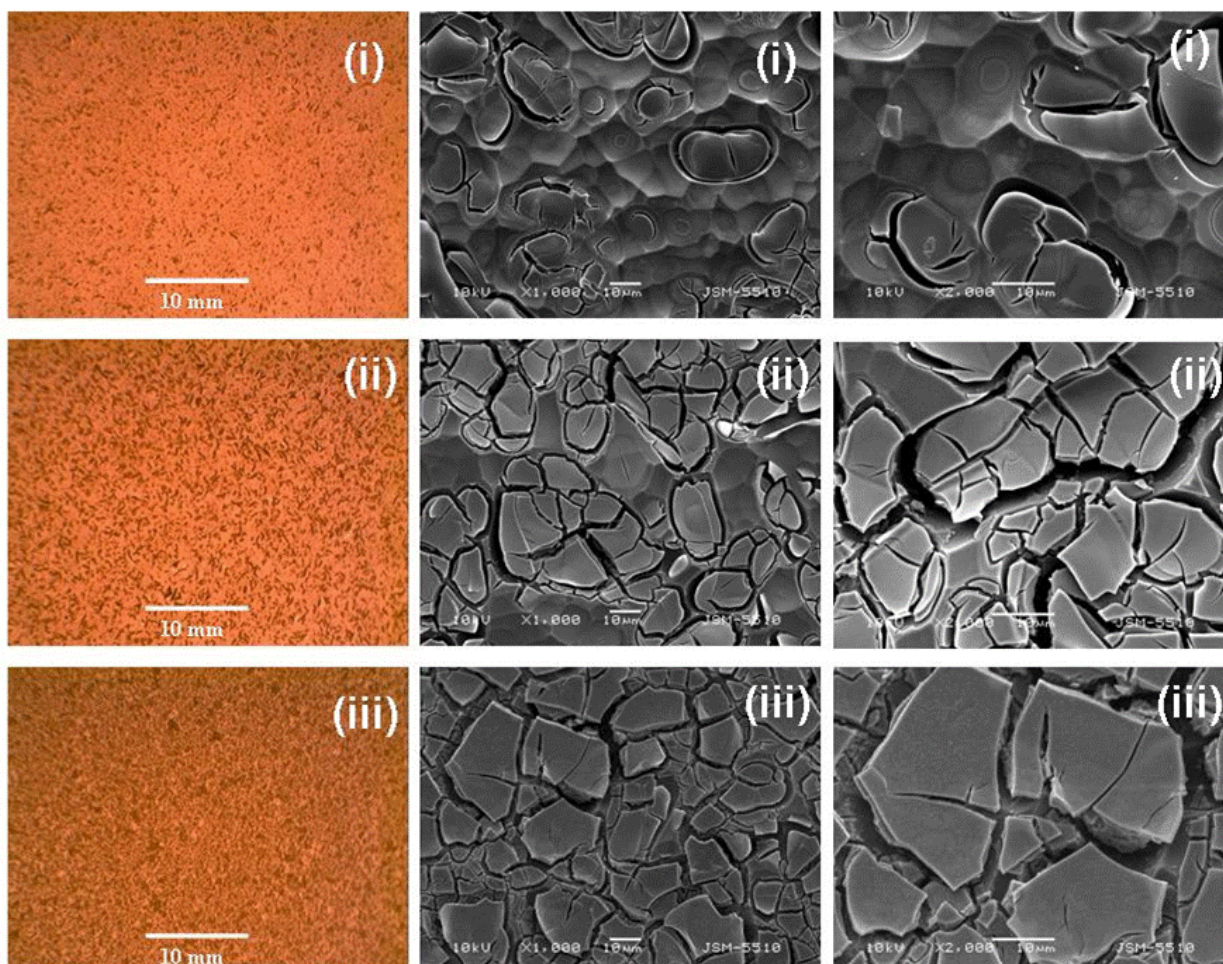
**Фиг. 21.** Зависимост на теглото на филма от броя покрития.

Получените данни се описват с уравнението:

$$w = a \cdot n \tag{4}$$

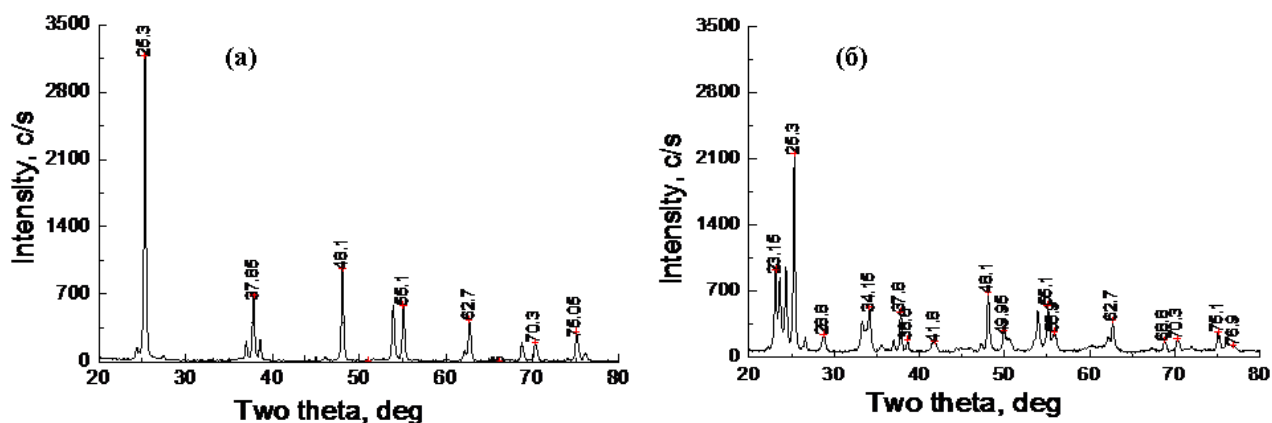
където  $a$  е теглото на единично покритие (за единица повърхност). Средното увеличение на теглото за изпечените филми е  $a=0.091 \text{ mg/cm}^2$  за едно покритие с  $\text{TiO}_2$  и съответно  $a=0.105 \text{ mg/cm}^2$  за едно покритие от  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ . Средното тегло на изпечените филми е  $\sim 0.3 \text{ mg/cm}^2$  при 3 цикъла на нанасяне (Фиг. 21). Филмите от  $\text{TiO}_2$  преди изпичане са сравними по тегло с накалените готови филми от  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ .

Морфологията на филмите от чистите титанов диоксид и композит е представена на Фиг. 22. От микроскопските снимки е видно, че повърхността на филмите е съставена от групи острови, разделени с пукнатини. Тази тенденция се засилва с увеличаване на съдържанието на  $\text{WO}_3$  във филмите. Изчисленият среден диаметър на островите  $d_{av}=(d_{max}+d_{min})/2$  е  $12.2 \mu\text{m}$  за  $\text{TiO}_2$  и  $13.2 \mu\text{m}$  за филмите от  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ . Дебелина на филмите, определена със SEM е  $\sim 2 \mu\text{m}$  за двата типа филми [7].



**Фиг. 22.** Микроскопски снимки на филми от чист  $\text{TiO}_2$  (i), композити с 5%  $\text{WO}_3$  (ii) и 10%  $\text{WO}_3$  (iii). Първата колона показва снимки на филмите в преминала светлина с оптичен микроскоп, а втората и третата – снимки със SEM при увеличения 1000 и 2000.

Фазовият състав на получените филми е определен рентгенографски. Филмът от  $\text{TiO}_2$  съдържа само модификацията анатаз (основен пик при  $25.3^\circ$ ) със среден размер на кристалитите 66 nm (Фиг. 23а). В композитните филми  $\text{WO}_3$  е моноклинен с троен характеристичен пик при  $23.15\text{-}24.35^\circ$  (Фиг. 23б). Изчисленият среден размер на кристалитите  $\text{WO}_3$  е 61 nm.

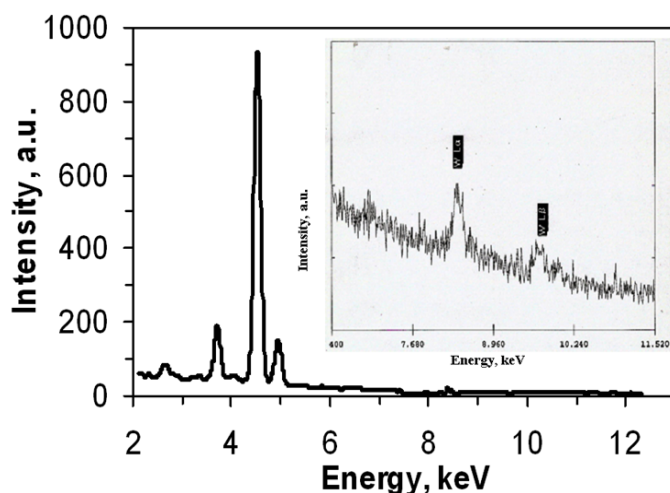


**Фиг. 23.** Рентгенови дифрактограми (а) на синтезирания филм от  $\text{TiO}_2$ . и на (б) нанокompозитния  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  филм.

Съставът на филмите е допълнително проверен с помощта на елементен анализ EDX (Фиг. 24). Основният пик при 4.53 keV отговаря на линията  $\text{Ti K}\alpha$ , която доминира в спектъра. Сателитният пик при 4.91 keV съответства на линията  $\text{Ti K}\beta$ . Пиковите на  $\text{W}$  са твърде слаби на фона на основния спектър, затова са показани в увеличен мащаб на вложената фигура. Ниският интензитет на волфрамовите пикове се дължи на сравнително ниското съдържание на  $\text{W}$  (около 10%) в изследвания композитен филм. Линията  $\text{W L}\alpha$  е при 8.36 eV, а линията  $\text{W L}\beta$  е разположена на 9.72 eV. Пресметнатото от данните EDX отношение на  $\text{WO}_3:\text{TiO}_2$   $9.5\pm 0.5\%$  е сравнимо с количеството на  $\text{W}$  (10%) в прекурсорния зол. Последното показва много добро количествено пренасяне на отношението  $\text{W}:\text{Ti}$  от изходния зол в получения филм.

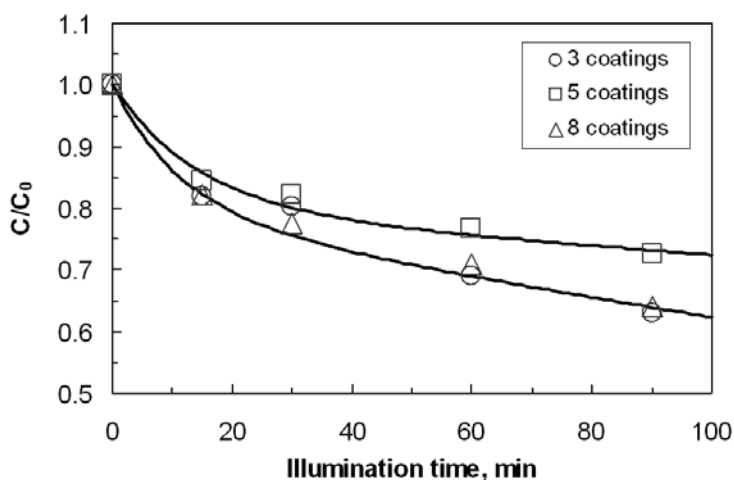
Фотокаталитичното действие на чистите  $\text{TiO}_2$  и композитните филми е изпитано при разграждане на  $\text{MG}$  във водни разтвори при облъчване с UV или видима светлина. Проведени са допълнителни измервания само с разтвор на багрилото за изледване на възможността за директна фотолиза на замърсителя при тези експериментални условия. Резултатите от фотокаталитичните експерименти са представени на Фиг. 25 и 26.





**Фиг. 24.** EDX спектър на тънък нанокomпозитен филм от  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  (10%). Вътрешната фигура показва увеличено двете линии на W.

Проведени са предварителни експерименти със серия филми с 3, 5 и 8 покрития от титанов диоксид за определяне на оптималната дебелина на филмите по отношение на фотокаталитичната им активност. Фигура 25 показва зависимостта на фотокаталитичната ефективност от броя покрития на изследваните филми  $\text{TiO}_2$ .



**Фиг. 25.** Сравнение на фотокаталитичното действие на филми от чист  $\text{TiO}_2$  с различен брой покрития (100 W VIS лампа OSRAM, 5 ppm MG). Непрекъснатите линии показват теоретични фитове на експерименталните данни по уравнение (5) при стойности за параметрите:  $B=0.8$ ;  $k_1=0.07 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_2=0.001 \text{ min}^{-1}$  (5 покрития);  $k_1=0.09 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_2=0.0025 \text{ min}^{-1}$  (3 и 8 покрития).

Оптимална ефективност показват филмите с 3 или 8 покрития. В последващите експерименти са ползвани филми с 3 покрития, за да се намали броят на нанасянията при получаването на филмите.

Кинетичните данни за концентрацията на замърсителя  $C(t)$  фитнати по уравнението [6,7]:

$$C(t) / C_0 = (1 - B)e^{-k_1 t} + Be^{-k_2 t} \quad (5)$$

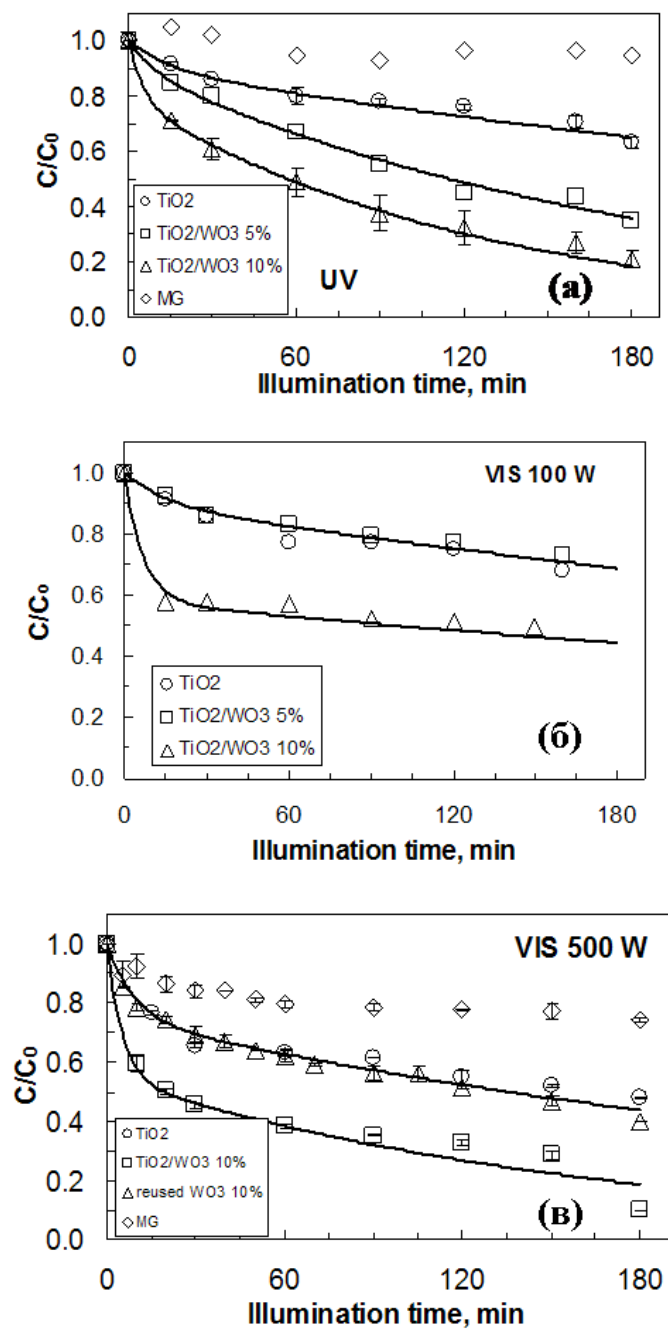
където  $k_1$  е скоростната константа на процеса на адсорбция на багрилото върху катализаторния филм;  $k_2$  е скоростната константа на фотокатализата; константата  $B$  отчита приноса на всеки един от двата етапа в цялостния процес. Случаят на  $B \approx 1$  (преобладаваща фотокатализа, влиянието на адсорбцията не е определящо) опростява уравнение (5.5) до едноекспоненциалният модел на Лангмюир:

$$C(t) / C_0 = e^{-k_2 t} \quad (6)$$

Уравнение (6) отговаря на случая на псевдо-първи порядък на фотокаталитичната реакция. Стойностите на скоростните константи са пресметнати по горните уравнения според влиянието на адсорбцията.

Както се вижда от Фиг. 26а, фотокаталитичната ефективност под действие на UV светлина нараства правилно с увеличаване на съдържанието на  $WO_3$  във филмите. Анализът на данните от уравнение (5) показва, че това нарастване е свързано с едновременно повишаване на стойностите на скоростните константи (Фиг. 27а) и  $k_2$  (Фиг. 27б). В този случай и двата процеса, адсорбция на замърсителя върху повърхността на катализатора и фотокаталитично разлагане на багрилото, протичат по-интензивно. Празният експеримент (разтвор на багрило без катализатор) не показва промяна в концентрацията на MG по време на облъчването на разтвора с UV светлина в рамките на 3 часа – Фиг. 26а.

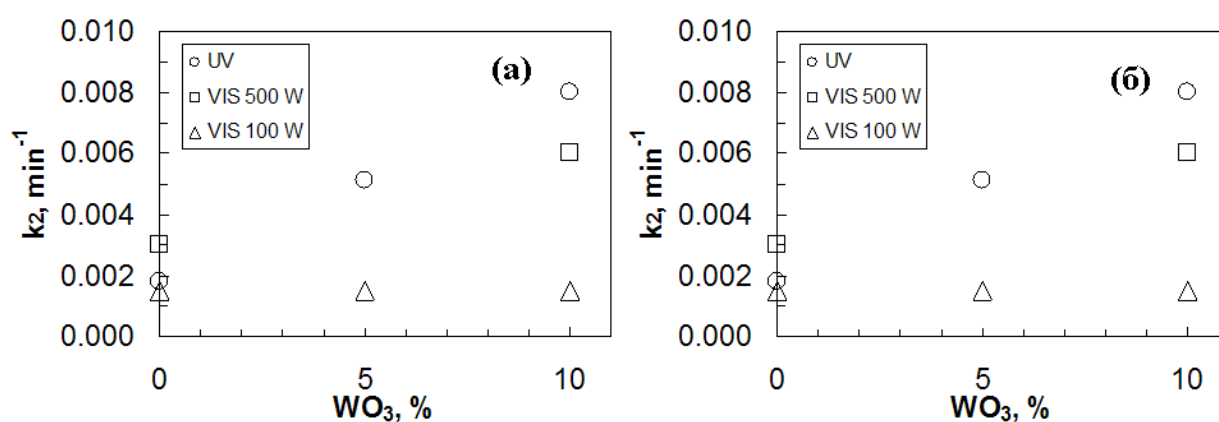
Подобна тенденция във фотокаталитичната ефективност е наблюдавана и под въздействие на видима светлина с висока мощност (500 W TUNGSRAM) – Фиг. 26б. Отново двете скоростни константи имат по-високи стойности ( $k_1$  и  $k_2$ ) с повишаване на концентрацията на  $WO_3$  в композитния филм – Фиг. 27. Тук, обаче празният експеримент показва известно занижаване на концентрацията на багрилото, вероятно причинено от фотолизата на замърсителя (Фиг. 26в), което трябва да се има предвид при анализа на кинетичните криви от Фиг. 26в. Все пак, тънките композитни филми от  $TiO_2/WO_3$  показват ефективно фотокаталитично окисление на MG при облъчване с видима светлина. За съжаление този ефект частично се губи при повторната им употреба – тогава ефективността им е сравнима с тази на филмите от  $TiO_2$ . Причината би могла да се търси във възможна фотокоро-



**Фиг. 5.30.** Сравнение между фотокаталитичното действие на филми от чист TiO<sub>2</sub> и композитни филми TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> при разграждането на 5-ppm MG във воден разтвор под действието на UV-облъчване (а) и видима светлина от енергоспестяваща лампа OSRAM LUMULUX 21 W=100 W (1230 Lm) (б) и лампа TUNGSRAM 500 W (9700 Lm) (в). Експерименталните точки представят средните стойности от 2 или 3 независими измервания, а отвесните черти - съответното стандартно отклонение. Плътните линии са теоретични фитове на данните.

зия на  $W$  в края на фотокаталитичното пречистване на разтвора, когато увеличеният брой фотоиницирани положителни заряди от валентната зона на  $WO_3$  не са ангажирани в редукционни реакции [7], както е докладвано в литературата за системата  $CdS/TiO_2$  по време на фотокатализа при облъчване с видима светлина.

Данните от експериментите с енергоспестяващата лампа OSRAM на Фиг. 26б показват, че увеличаването на съдържанието на  $WO_3$  във филмите повишава само скоростта на адсорбция (Фиг. 27а), без да променя скоростта на фотокатализата, която в този случай има доста ниски стойности (Фиг. 27б). Най-вероятно, интензитетът на лампата е недостатъчен за активна фотокатализа във видима светлина.



**Фиг. 27.** Скоростни константи на бързия процес на адсорбция на багрилото върху катализатора (а) и на процеса на фотокаталитично разграждане на багрилото (б), изчислени по уравнение (5) за кинетичните данни от Фиг. 5.32.

Получените средни стойности на скоростните константи, изчислени от линеен фит на  $\ln(C/C_0)$ , уравнение (5), са сравнени на Фиг. 27. Вижда се, че композитът от  $TiO_2/WO_3$  показва във всички случаи по-високи скорости на разграждане от чистия  $TiO_2$ , независимо от източника на облъчване (UV или видима светлина).

По-високата скорост на разграждане с  $TiO_2/WO_3$  (10%) в сравнение с  $TiO_2$  в случая на UV светлина може да бъде обяснена с фотоиницирана адсорбция на анионната част на катионното багрило MG върху частиците на композитния катализатор. В системата  $TiO_2/WO_3$  има ефективно разделение на зарядите при възбуждане с видима светлина. Фотогенерираните двойки електрон/дупка са разделени според заряда си както следва: електроните ( $e^-$ ) към зоната на проводимост (CB) на  $WO_3$ , а дупките ( $h^+$ ) – на валентната зона (VB) на  $TiO_2$ . Това води до съответното различно по товар зареждане на повърхността на частиците от

TiO<sub>2</sub> и WO<sub>3</sub>, което служи като адсорбционен център за разтвореното багрило и предотвратява рекомбинацията на фотогенерираните двойки електрон/дупка. При осветяване с UV светлина, волфрамовият оксид не може да разгражда MG и само частиците на TiO<sub>2</sub> участват във фотоокислителния процес със адсорбираните молекули на багрилото. При облъчване с видима светлина и двата оксида от композита участват във фотокаталитичните реакции.

Получените резултати могат да намерят приложение в редица системи за практическо използване на фотокатализата с видима светлина – например за пълно пречистване на отпадни води от органични багрила при ниски концентрации на замърсителите.

## **6. Основни приноси на дисертационния труд**

Изследвано е влиянието на съдържанието на анатаз в получените нанокomпозитни прахове върху фотокаталитичната им активност. За описание на кинетиката на фотокатализа е приложен двойноекспоненциален модел, отчитащ съществената сорбция на багрилото.

Изследвано е влиянието на температурата и атмосферата на получаване на образците върху тяхната фотокаталитична активност. Тя е най-висока за образците, накалени при 800°C във въздух. При фотокатализа с композитните прахове анатаз/рутил е установена по-висока степен на минерализация на моделния замърсител оранжево II в сравнение с търговския Degussa P 25.

Установено е оптимално съдържание от 5% волфрамов оксид за приготвените смесени прахове  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , при което получените фотокатализатори са по-ефективни за пречистване на водни разтвори в сравнение с изходните. Получените композити са успешно нанесени във вид на тънкослойни филми и изпитани за пречистване на въздух под действието на ултравиолетова и видима светлина.

Разработена и успешно приложена е апаратура за получаване на тънки филми от суспензии и зол-гел по метода на потапяне на подложката.

Синтезираните по зол-гел метод тънки филми на базата на  $\text{TiO}_2/10\%\text{WO}_3$  композит са с по-висока фотокаталитична ефективност при облъчване с ултравиолетова и видима светлина в сравнение с тази на образците от чист титанов диоксид.

Получени са тънки филми от чисти и смесени золове на компонентите по метода на потапяне (dip coating). Филмите на базата на  $\text{TiO}_2/10\%\text{WO}_3$  композит са с по-висока фотокаталитична ефективност при облъчване с ултравиолетова и видима светлина в сравнение с тази на образците от чист титанов диоксид.

## Списък включените в изследването публикации

1. A. Bojinova, R. Kralchevska, I. Angelov. Titania/Tungsten(VI) Composites: Characterization, Optimal  $\text{WO}_3$  Content, Photocatalytic Activity, Role of the Tungsten Trioxide. *Nanoscience & Nanotechnology* **4**, *Heron Press Sci. Series*, E. Balabanova, I. Dragieva (Eds.) (2004) 83 –86.
2. C. Dushkin, S. Stoyanov, A. Bojinova, S. Russev. Dip Coating Apparatus for Deposition of  $\text{TiO}_2$  Films. *Ann. L'Univ. Sof., Fac. Chim.* **98-99** (2006) 73-82.
3. A. Bojinova, R. Kralchevska, I. Poulios, C. Dushkin. Anatase/rutile  $\text{TiO}_2$  composites: Influence of the mixing ratio on the photocatalytic degradation of malachite green and orange II in slurry. *Mater. Chem. Phys.* **106** (2007) 187-192.
4. A. Bojinova, C. Papazova, I. Karadjova, I. Poulios.  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  Photocatalytic Water Purification from Malachite Green Oxalate: Adsorption, Kinetics and Degradation Pathway. *Eurasian J. Analyt. Chem.* **2** (1) (2008) 34-43.
5. R. Kralchevska, A. Bojinova, I. Poulios, C. Dushkin. Anatase/rutile  $\text{TiO}_2$  composites: Influence of the synthesis conditions on the photocatalytic degradation of malachite green and orange II in slurry. *Ann. L'Univ. Sof., Fac. Chim.* **100** (2008) 235-242.
6. A. Bojinova, C. Dushkin. Titania/Tungsten Nanocomposite Thin Films: Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity. *Nanoscience & Nanotechnology* **10**, *Heron Press Sci. Series*, E. Balabanova, I. Dragieva (Eds.) (2010) 91-93.
7. A. Bojinova, C. Dushkin. Photodegradation of malachite green in water solutions by means of thin films of  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  under visible light. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* **103** (1) (2011) 239-250.

## Участия в конференции

8. Assya Bojinova, Ceco Dushkin, Alexander Eliyas, Emilia Stoyanova-Eliyas. UV and visible light active  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  powder and film photocatalysts for water and air purification. 2<sup>nd</sup> Workshop on Size-Dependent Effects in Materials for Environmental Protection and Energy Application, September 19-21, 2010, Nessebar, Bulgaria – B\_OP13; P1, p. 64.
9. A. Bojinova, “Anatase/Rutile Composites – on the Photocatalytic Degradation of Orange II” 7<sup>th</sup> National Chemistry Conf., 10-11 Oct. 2008, Plovdiv, Abstracts - P-32, p.49.

## Забелязани цитати в Scopus

**Bojinova, R. Kralchevska, I. Poullos, C. Dushkin. Anatase/rutile TiO<sub>2</sub> composites: Influence of the mixing ratio on the photocatalytic degradation of malachite green and orange II in slurry. *Mater. Chem. Phys.* **106** (2007) 187-192.**

- <sup>1)</sup> A.M. Luís, M.C. Neves, M.H. Mendonça, O.C. Monteiro. *Mater. Chem. Phys.* **125** (2011) 20.
- <sup>2)</sup> A. López, D.I. Acosta, A. Martínez, J. Santiago. *Powder Technology* **202** (1-3) (2010) 111.
- <sup>3)</sup> M.M. Viana, V.F. Soares, N.D.S. Mohallem. *Ceramics International* **36** (7) (2010) 2047.
- <sup>4)</sup> P. Wu, R. Xie, K. Imlay, J.K. Shang. *J. American Ceramic Society* **92** (8) (2009) 1648.
- <sup>5)</sup> C.G. Garcia, R.G. Liorach, M.L. Vicent, M.A.T. Gomes, G.M. Tomas, J.A. Badenes March. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **50** (3) (2009) 314.
- <sup>6)</sup> L. Zhou, J. Deng, Y. Zhao, W. Liu, L. An, F. Chen. *Mater. Chem. Phys.* **117** (2-3) (2009) 522.
- <sup>7)</sup> O. Choi, Z. Hu, *Journal of Environmental Engineering* **135** (12) (2009) 1365.
- <sup>8)</sup> Y.Q. Cao, H.J. Long, Y.M. Chen, Y.A. Cao. *Wuli Huaxue Xuebao/Acta Phisico-Chimica Sinica* **25** (6) (2009) 1088.
- <sup>9)</sup> A. Rezaee, M.T. Ghaneian, N. Taqhavinia, M.K. Aminian, S.J. Hashemian. *Environmental Technology* **30** (3) (2009) 233.
- <sup>10)</sup> B. Damardji, H. Khalaf, L. Duclaux, B. David. *Appl. Clay Science* **44** (3-4) (2009) 201.
- <sup>11)</sup> X. Lei, X. Xue. *Cailiao Yanjiu Xuebao/Chinese Journal of Materials Research* **23** (2009) 64.
- <sup>12)</sup> D.M. Wang, Y.C. Wu, J. Lu, G.Q. Xu, J.W. Liu, W.M. Tang, Z.X. Zheng. *Gongneng Cailiao/Journal of Functional Materials* **39** (6) (2008) 926.
- <sup>13)</sup> I.C. Kang, Q. Zhang, S. Yin, T. Sato, F. Saito. *Appl. Catal. B: Environ.* **84** (3-4) (2008) 570.
- <sup>14)</sup> N.J. Bejarano-Perez, M.F. Suarez-Herrera. *Ultrasonics Sonochemistry* **15** (4) (2008) 612.
- <sup>15)</sup> Y. Ju, S. Yang, Y. Ding, C. Sun, A. Zhang, L. Wang. *J. Phys. Chem. A.* **112** (44) (2008) 11172.
- <sup>16)</sup> S.K. Asl, K. Sadrnezhad, M. Kianpoorrad, *Advanced Materials Research* **55-57** (2008) 577.
- <sup>17)</sup> J.M. Jang, T.Y. Kwon, K.H. Kim. *J. Nanoscience and Nanotechnology* **8** (10) (2008) 4907.

**C. Dushkin, S. Stoyanov, A. Bojinova, S. Russev. Dip Coating Apparatus for Deposition of TiO<sub>2</sub> Films. *Ann. L'Univ. Sof., Fac. Chim.* **98-99** (2006) 73-82.**

- <sup>1)</sup> J. Zaharieva, M. Milanova, D. Todorovsky. *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 4893.
- <sup>2)</sup> J. Zaharieva, M. Milanova, D. Todorovsky. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **12** (6) (2010) 1247.
- <sup>3)</sup> S. Anastasova, M. Milanova, S. Rangelov, D. Todorovsky. *Journal of Non-Crystalline Solids* **354** (45-46) (2008) 4909.
- <sup>4)</sup> S. Anastasova, M. Milanova, E. Kashchieva, H. Funakubo, T. Kamo, N. Grozev, P. Stefanov, D. Todorovsky. *Applied Surface Science* **254** (6) (2008) 1545.
- <sup>5)</sup> S. Anastasova, M. Milanova, I. Manolov, T. Czeppe, D. Todorovsky. *Bull. Mater. Sci.* **30** (5) (2007) 511.
- <sup>6)</sup> D. Todorovsky, R. Todorovska, N. Petrova, M. Uzunova-Buinova, M. Milanova, S. Anastasova, E. Kashchieva, S. Groudeva-Zotova. *J. Univ. Chem. Technol. and Metallurgy* **41** (1) (2006) 93.