

Софийски университет „Св. Климент Охридски“

Факултет по химия и фармация

Катедра „Обща и неорганична химия“

Шахин Адем Сюлейман

Смесени фотокатализатори на основата на титанов диоксид и цинков оксид

Автореферат

представен за присъждане на образователна и научна степен „Доктор“ по
професионално направление 4.2 „Химически науки“ (Неорганична химия)

София 2017 г.

**Научен ръководител:
Доц. д-р Димитър Димитров**

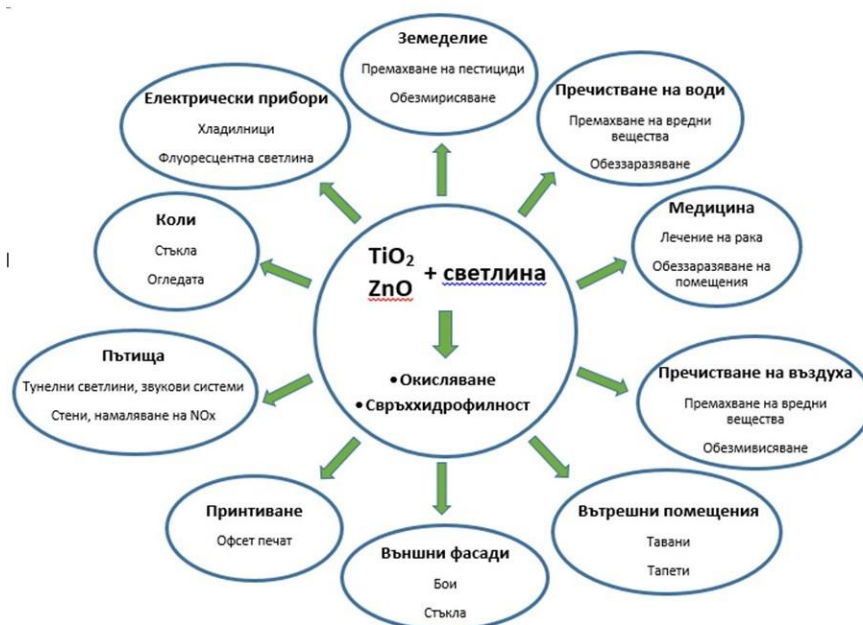
**Научни консултанти:
д-р Ася Божинова
Доц. д-р Каролина Папазова**

Дисертационният труд съдържа 119 страници, 100 фигури, 27 формули и 5 таблици.
Цитирани са 228 литературни източника.

Номерацията на частите, фигурите, формулите и таблиците в автореферата съответства на тази от дисертацията.

Увод

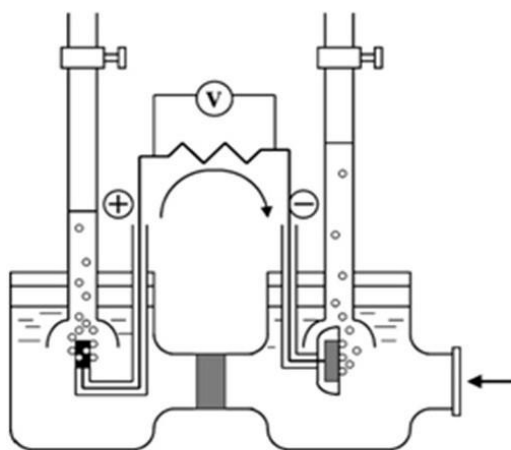
В последните години се обръща огромно внимание на преобразуването на слънчевата енергия в други типове енергия: електрична и термоенергия, както и на производството на материали за пренос и съхранение на водород и въглеродороди. Фотокатализаторите могат да трансформират слънчевата енергия в химична за окисление или редукция на голям набор вещества. Ето защо имат широка сфера на приложение, включително производството на материали и пречистване на околната среда (Фиг. 1).



Фиг. 1. Приложения на фотокатализатора с TiO_2 и ZnO .

Полето на хетерогенната фотокатализа се разширява значително след откритието на Fujishima и Honda през 1972 г., свързано с фотокаталитичното разлагане на водата върху титанов диоксид. В изследваната фотоелектрохимична система се наблюдава протичането на фототок от Pt към електрод от TiO_2 във външната верига след облъчване на титановооксидната повърхност със светлина с дължина на вълната по-къса от ширината на забранената зона на TiO_2 , която е от порядъка на 415 nm за модификацията рутил (3.0 eV). Посоката на този ток предполага протичане на окисление на TiO_2 електрода (отделяне на кислород) и редукция при Pt електрод (отделяне на водород) (Фиг. 2). Протичането на горните процеси предполага превръщане на светлинната енергия в електрическа, водеща до разлагането на молекулите на водата при използване на TiO_2 . Приложението на TiO_2 за тази цел е изключително важно поради факта, че H_2 е

основен материал за електрична енергия в горивните клетки без отделяне на CO_2 . Способността на TiO_2 да окислява материалите може да бъде използвана и за разлагане на редица органични замърсители. През 80-те години на миналия век са разработени редица приложения на TiO_2 за пречистване на широк набор вредни замърсители в отпадни води и замърсен въздух. Тези резултати са приложени в практиката, например за пречистване от цигарен дим и плесени и постигане на екологично по-чиста среда в болници и влакове.

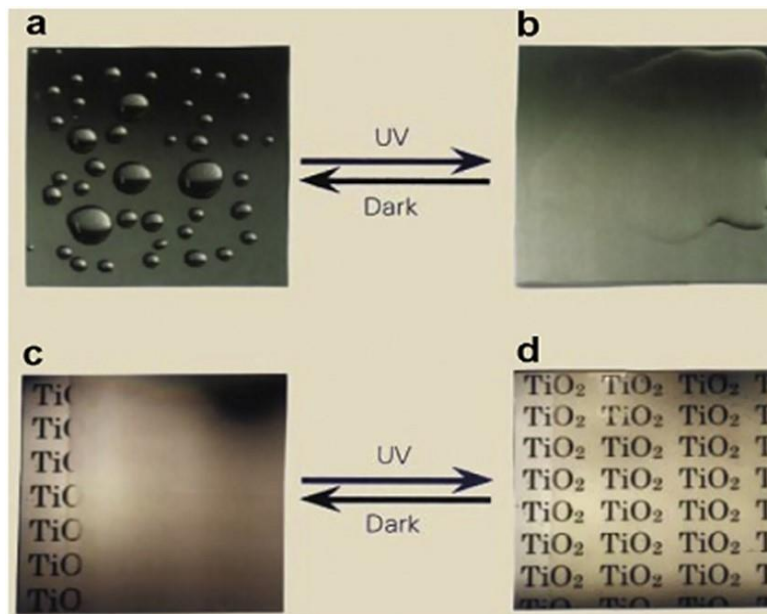


Фиг. 2. Фотоелектрохимична клетка за разлагане на вода.

През 1995 г., Fujishima и съавтори откриват, че след облъчване с UV светлина мокрещата способност на водата спрямо повърхността на TiO_2 претърпява значително изменение (Фиг. 3). Първоначално контактният ъгъл между водата и повърхността на TiO_2 е от порядъка на няколко десетки градуса в зависимост от повърхностната грапавина и други условия.

При излагане на повърхността на UV светлина, контактният ъгъл с водата намалява с тенденция в края на процеса да достигне до 0° . На този етап повърхността на TiO_2 има пълна омокряемост и се нарича суперхидрофилна. Суперхидрофилността се прилага при производството на незамъгляващи се огледала и стъкла. От друга страна, комбинацията между суперхидрофилност и окислителна способност може да поддържа такива TiO_2 повърхности чисти за дълго време под действието на слънчевата светлина без допълнителна обработка. Това качество, наречено „самопочистващ ефект”, се прилага върху стени и прозорци. Разработените множество изделия, свързани с фотокатализата, се прилагат широко в много области, в това число домакинството, приборостроенето,

селското стопанство, влаковете, пътищата, медицината, облеклата, домашните потреби и медицината.



Фиг. 3. (a) Хидрофобна повърхност преди облъчване с UV светлина; (b) силно хидрофилна повърхност, формирана при облъчване с UV светлина; (c) излагане на водни пари на хидрофобно покритие от TiO_2 върху стъкло. Образуваното замъгляване (малки водни капки) скрива текста зад стъклото; (d) формиране на незамъгляваща се повърхност чрез UV светлина. Високата ѝ хидрофилност не позволява образуването на водни капки и текстът може ясно да бъде видян.

TiO_2 е най-широко изучаваният материал измежду различните фотокатализатори поради факта, че той има висока окислителна способност, суперхидрофилен е, химически е стабилен, не е токсичен, евтин е и пропуска видимата светлина. Въпреки това, за неговото практическо приложение е необходимо да се постигне висока фотокаталитична ефективност. Следователно, основни цели на научните изследвания в следващите години остават разработването на нови материали на основата на TiO_2 , както и намирането на нови различни техни приложения.

В настоящия обзор е направен опит за обобщение на последните достижения на фотокатализата с TiO_2 и ZnO в областта на новите материали и техните приложения.

2. Цели и задачи

Целта на настоящия дисертационен труд е да се получат фотокатализатори на базата на $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ (прах и филми), ефективни за пречистване на води от реални органични замърсители под действието на ултравиолетова и видима светлина.

За постигането ѝ е необходимо е да се изпълнят следните задачи:

- Разработване на лесно приожима и възпроизводима процедура за получаване на нанокompозитни фотокаталитични прахове от $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$;
- Получаване на тънки $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ филми върху стъклена подложка по метода на центробежното отлагане;
- Получаване на тънки филми от наножички от ZnO , дотирани с наночастици от TiO_2 върху стъклена подложка по метода на химичното отлагане;
- Охарактеризиране на повърхностната структура на получените прахове и филми;
- Изследване на влиянието на съотношението $\text{TiO}_2 : \text{ZnO}$ в състава на праховете върху фотокаталитичната им ефективност. Определяне на оптимален състав;
- Провеждане на фотокаталитични тестове с оптималния състав на праховете за постигане на ефективно пречистване на води от органични замърсители;
- Провеждане на фотокаталитични тестове с тънките филми за постигане на ефективно пречистване от моделните замърсители при облъчване с UV и с видима светлина.

3. Експериментална част

3.3. Използвани замърсители

Оцветителите, с които са проведени експериментите, са широко използвани в практиката. В отпадните води от рибарниците и козметичната индустрия тези замърсители се съдържат, макар и в ниски концентрации. Акумулирането им при ежедневна употреба в живите организми представлява реален проблем.

Оранжево II - О II

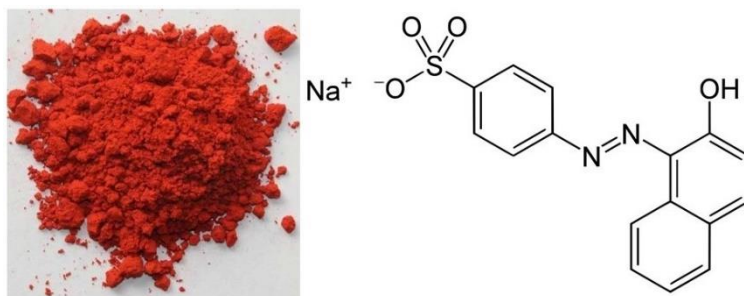
Замърсителят багрилото О II се използва като колорант С.І. 15510 в козметичната индустрия – при производство на бои за коса, лакове и други козметични продукти (Фиг. 66). Намира приложение в биологията за оцветяване на бактерии и тъкани при наблюдението им под микроскоп, като багрило при изработка на платове.



Фиг. 66. Част от приложенията на багрилото О II: а) боя за коса, б) лак за нокти и с) гримове.

В научната литература и в практиката се използват следните синоними: Mandarin G; Tropaeolin OOO no. 2; С.І. Acid Orange 7; b-naphthol orange; D & C Orange No. 4; С.І. 15510.

Използваното за моделен замърсител О II (Fluka, CAS №: 633-96-5) има молекулна формула $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$. Структурата е представена на фиг. 67.



Фиг. 67. Външен вид и структурна формула на органичното багрило О II.

От фигурата става ясно, че багрилото е диазосъединение с една фенолна хидроксилна група и сулфатна група. По цялата дължина на молекулата има спрегнати двойни връзки. На тях именно се дължи характерният му цвят. На практика се използва натриевата сол, защото е водоразтворима форма. Това е предимство от една страна, а от друга – недостатък. Предимството е в това, че лесно се приготвят разтвори с желана концентрация и се прилагат в практиката. Недостатъкът е, че то много лесно може да попадне в околната среда с отпадните води. Класическите методи за пречистване са икономически неизгодни и неприложими за ниски концентрации на замърсителите. Те включват химическа обработка с различни окислители, киселини и утаители. Следват физическите методи за разделяне, филтруване, седиментация и други. За разлика от О II слабополярните или неполярните съединения и баглира се пречистват по-лесно.

Съдържанието на багрилото в търговския продукт е ~ 85 %.

Що се отнася до физичните му свойства, притежава следните особености:

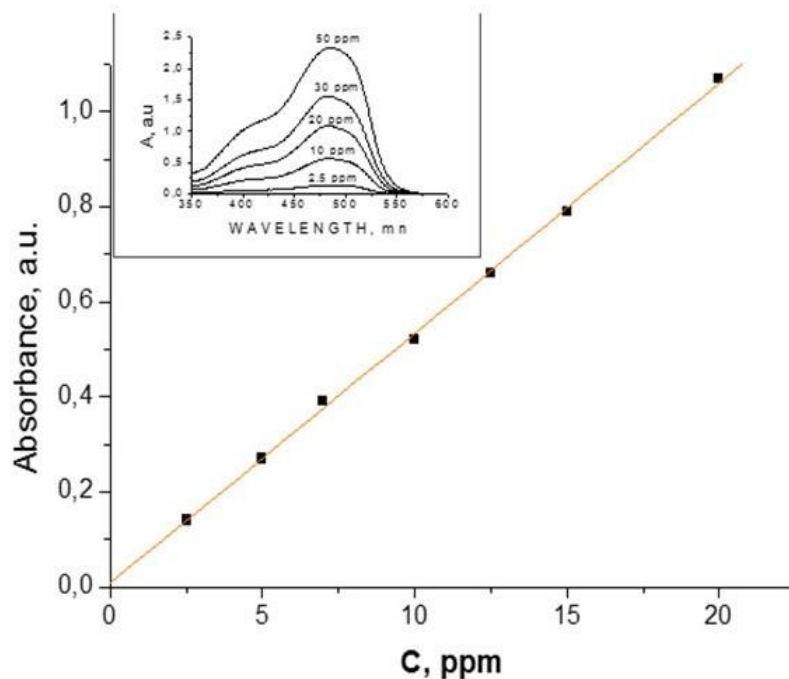
Молна маса: 350.32 g/mol.

Елементен състав: **C** 54.86%, **H** 3.16%, **N** 8.00%, **Na** 6.56%, **O** 18.27%, **S** 9.15%.

Цветни преходи: кехлибарен до оранжев при рН 7.4-8.6; оранжев до червен при рН 10.2-11.8.

Разтворимост: във вода 130 mg/ml; в етанол 4 mg/ml.

Максималната дължината на вълната, която поглъща е $\lambda(\text{max}) = 484 \text{ nm}$. Фиг. 68 показва UV-VIS спектъра на багрилото при различни концентрации на водния му разтвор.



Фиг. 68. UV спектър и калибрационна крива на Оранжево II.

Брилянтно зелено - BG

Използваното за моделен замърсител багрило се използва като колорант при производството на храни и е познато като E 142. На фиг. 69 се виждат хранителни продукти, в състава на които то се използва като оцветител. Особено интересни са сладките като руло на средната снимка. BG намира приложение и като оцветител при багрене на вълна, коприна, кожа и памук. Използва се и при производството на цветна хартия за подсушаване, която и има широко приложение в болници, промишлени предприятия и други работни места. Намира приложение като лекарство за лекуване на болести при риби, които се отглеждат в рибните стопанства. Според едно проучване при използването на зелена хартия, в състава на която е включено, то мигрира през кожата, дори когато времената за контакт с хартията са кратки от порядъка на 30 секунди. Същата опасност от попадането му в организма е налице при консумиране на риби, отглеждани във ферми и лекувани с препарати на негова основа. Багрилото има канцерогенен и мутагенен ефект.

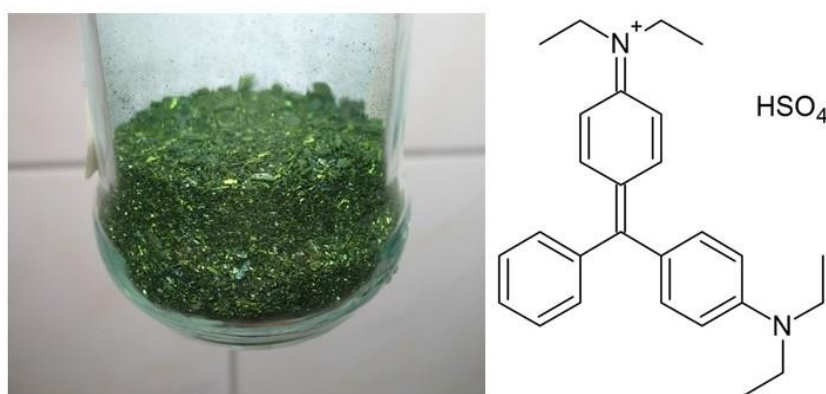


Фиг. 69. Брилянтно зелено като оцветител в хранителни продукти – първите две снимки; спиртен разтвор на Брилянтно зелено, който се използва като антисептично средство – трета снимка.

Брилянтно зеленото има силни антибактериални свойства срещу грам-позитивни бактерии. Примерно то е много ефективно срещу бактерии като *Diphtheria bacillus*, *Staphylococcus aureus* и някои видове гъби. При рН под 2,6 цветът на водния му разтвор е жълт. Това е причината, поради която се произвежда препаратът „Зеленка“ в Русия и страните от бившия СССР (фиг. 69).

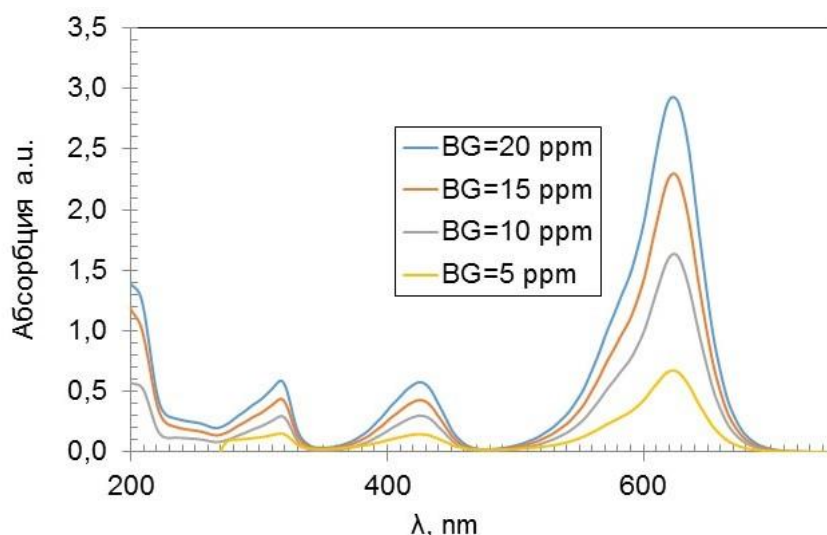
В научната литература и практиката се използват следните негови синоними: Emerald green, Solid green JJO, Diamond green G, Aniline green, Benzaldehyde green, Fast green.

Брилянтно зелено има химическа формула: $C_{27}H_{33}N_2 \cdot HO_4S$, молекулна маса: 482.64 g/mol, температура на топене: 210°C с разлагане и разтворимост във вода: 100 g/L при 20°C.



Фиг. 70. Външен вид на кристалите и структурна формула на BG.

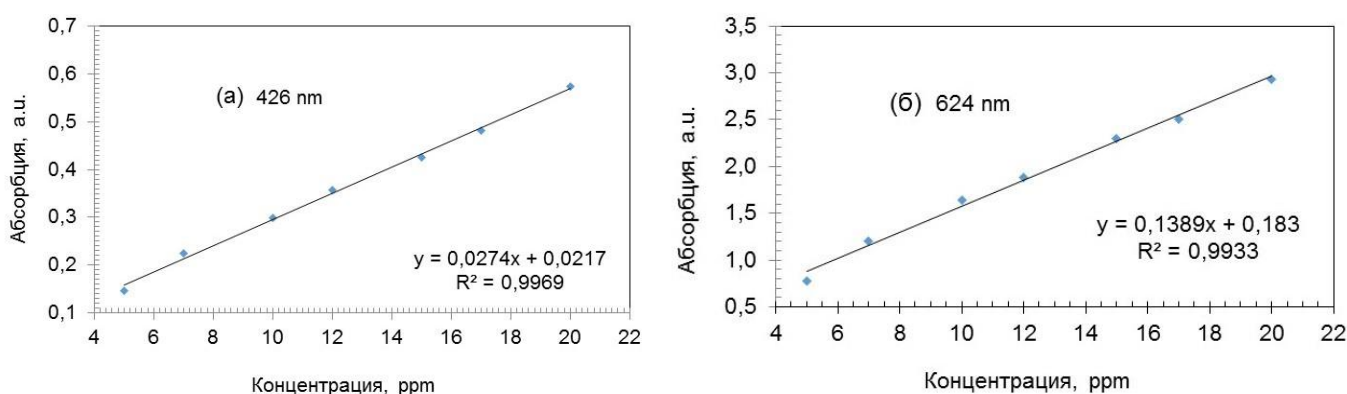
Подобно на структурата на О II и BG има спрегната система от свързани три ароматни ядра (фиг. 70). Това е причината за зеления му цвят. Използва се като сулфатна сол. Сярната киселина неутрализира две тройни amino групи в молекулата му.



Фиг. 71. UV спектър на багрилото Брилянтно зелено при четири възходящи концентрации.

Фиг. 71 показва UV-VIS спектрите на BG при различни концентрации на водните му разтвори. Той има три максимума на поглъщане, от които на практика се използват само двата. Те са на 426 nm и 624 nm. По-конкретно се употребява този максимум на 624 nm, защото е около 6 пъти по-интензивен от първия – на около 3 а.е. На него се дължи и зеленият цвят на багрилото.

Следват калибрационните му графики при двата максимума на фиг. 72 а и б. Те показват същата тенденция за линейна зависимост на максималната абсорбция от концентрацията на разтворите не само до 20 ppm, а и при по-високи концентрации.



Фиг. 72. Калибровъчна крива на Брилянтно зелено при максимална дължина на поглъщане (а) $\lambda = 426 \text{ nm}$ и (б) $\lambda = 624 \text{ nm}$.

3.4. Експериментални методи за характеризиране на пробите

Методите, които бяха приложени за изследване на морфологията, повърхностната структура, състава и свойствата на съответните материали са: сканираща електронна микроскопия (SEM) с микроскоп JEOL 5510, рентгенова дифракция (XRD) - Siemens дифрактометър D500 и ултравиолетова и видима спектроскопия (UV-VIS) със спектрофотометър Jenway 6400.

3.5. Синтез на фотокатализаторите

Смесени ZnO-TiO₂ катализатори във вид на прахове

Праховидните фотокатализатори са приготвени чрез твърдофазно смесване на търговските марки прахове от TiO₂ и ZnO. Изчислените количества, показани в таблица 3, се хомогенизират в среда от етилов алкохол (абсолютен, 100%) за да се получи по-пълнен контакт между частиците на двата оксида. За тази цел сместа е обработвана 10 min с ултразвук. След това образците са сушени за 2 h при 200°C до пълното отстраняване на алкохола. След това са хомогенизирани в стъклен хаван до получаване на фин бял прах и отстраняване на агломератите.

Таблица 3. Състав на изследваните нанокompозити от ZnO и TiO₂.

Масово отношение (%) между ZnO и TiO ₂	Количества за приготвяне на 10 g композитна смес (g)	
	ZnO	TiO ₂
100 - 0	10	0
90 - 10	9	1
75 - 25	7,5	2,5
60 - 40	6	4
50 - 50	5	5
40 - 60	4	6
25 - 75	2,5	7,5
10 - 90	1	9
0 - 100	0	10

Фазовият състав, кристалността и размерът на кристалитите на така приготвените прахове са охарактеризирани с помощта на рентгенов дифрактометър Siemens с CuK α източник на облъчване. Морфологията на повърхността на композитите и големината на

частиците в тях е изследвана с помощта на сканиращ електронен микроскоп Jeol 5510. Специфичната повърхност на образците е установена чрез BET анализ с абсорбция на N₂.

За каталитичното тестване те са суспендирани във воден разтвор на O II с концентрация 20 ppm и са облъчвани с UV или видима светлина. Концентрацията на катализаторите е 1 g/l.

ZnO-TiO₂ тънки филми, получени от суспензия

Суспензиите са приготвени чрез механично хомогенизиране на прахове от TiO₂ и ZnO. Търговски прахове от ZnO и TiO₂ се добавят към етанол в количество 7 тегловни %. Съдържанието на ZnO в композитните тънки филми от ZnO и TiO₂ е 90%. За да се осигури по-добра адхезия на филма към подложката и по-висока поръзност, към суспензиите се добавя и 7% PEG 2000. Така получената суспензия се хомогенизира с помощта на ултразвукова вана IKEDARIKA BU95001 за 20 min и се оставя да престои за една нощ.

Определен брой тънки филми от фотокатализатори са нанесени чрез метода на центробежно отлагане (spin-coating) върху микроскопски стъкла с размери 23x76 mm със скорости първо 100 оборота на минута за 3 секунди, второ 200 оборота на минута за 30 секунди. Преди да се нанесат филмите, стъклата са предварително почистени в детергент - клинглас в ултразвуковата вана за 20 минути, след което са измити с ацетон и накрая са почистени в дестилирана вода за 20 минути на ултразвук. Преди всяко почистване стъклата са оставени да изсъхнат на въздух при стайна температура. Подложките са сушени при 100°C за 10 минути между циклите на нанасяне на слоевете.

Така са приготвени три серии от тънки филми – с по 1, 2 или 3 покрития. След това всички филми са поставени в пещта при 500°C за 1.5 h във въздушна атмосфера с цел пълно отстраняване на органиката и получаване на кристална структура на филмите.

Накрая се тествани фотокаталитично с воден разтвор на O II с концентрация 5 ppm, третиран с UV или видима светлина.

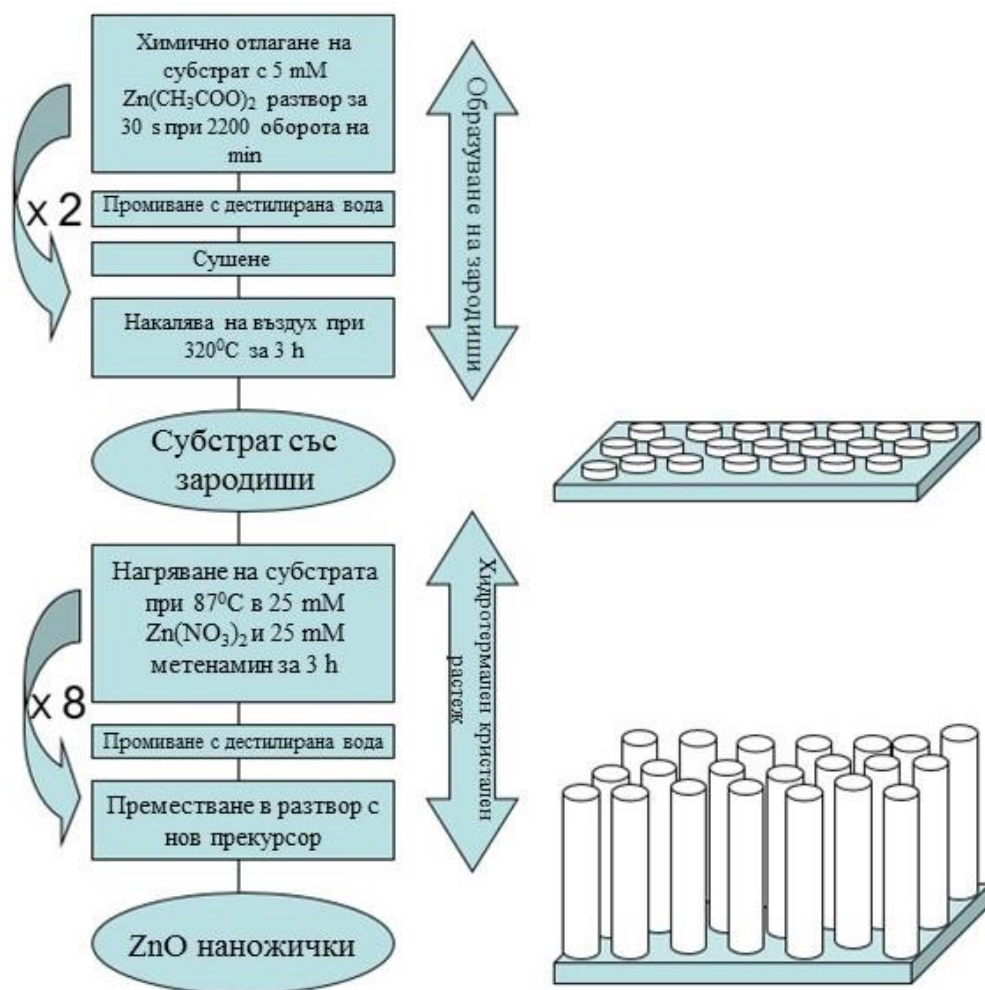
Тънки филми от ZnO наножици, дотирани с наночастици от TiO₂, получени по метода на химично отлагане

Филмите от ZnO наножици са получени чрез двустадийен процес, показан на фиг. 76. Първият етап е отлагането на зародиши от ZnO за последващ растеж на наножици. Отлагането на зародиши е извършено за 30 секунди чрез метода на химичното отлагане с помощта на spin-coater (KW – 4A, Chemat Technology Inc., 2200 оборота на минута) от 5

mM разтвор на $Zn(CH_3COO)_2$. Апаратът се настройва на режим 900 оборота на минута за 10 секунди и 2200 оборота за още 20 секунди. След закрепването на подложката се на капват 1-2 капки от разтвора на цинков ацетат върху нея и апаратът се включва. След приключването на цикъла се оставя слой да изсъхне на въздух. Последователността на нанасяне на слоевете чрез апарат spin-coater (Фиг. 65) и сушене се извършват подобно на първия метод пет пъти, след което слоевете се на каляват при 320°C за 20 min. Процедурата се повтаря два пъти. След това стъклата със зародишите се промиват с дестилирана вода, сушат се и се на каляват при 320°C за 20 min. Този процес се повтаря за да се осигури задоволителен брой на зародишите по цялата повърхност на подложките.

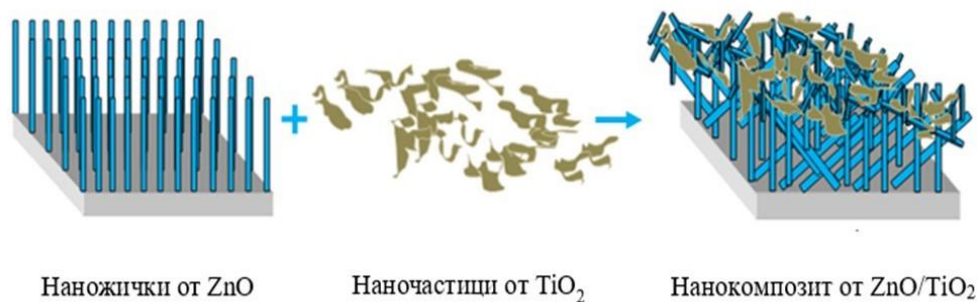
Вторият етап е растежът на наножички върху зародишите. За целта стъклените подложки се държат в 25 mM разтвор на $Zn(NO_3)_2$, съдържащ също 25 mM метенамин в продължение на 3 h. След това подложките се промиват с дестилирана вода и се потапят в нов разтвор на прекурсор. Този етап се повтаря 8 пъти и крайните филми се сушат на въздух. На фиг. 81 са показани SEM изображения на получените наножички.

Всички видове тънки филми са изследвани с помощта на рентгенова дифракция за промени в модификацията на съставните оксиди и сканираща електронна микроскопия за морфологията им.



Фиг. 76. Схема за израстване на наножички от ZnO върху стъклена подложка.

Дотираните филми се приготвят чрез импрегниране на наножичките от ZnO със суспензия на TiO_2 в етанол в тегловно съотношение на ZnO : TiO_2 3 : 1. На фиг. 77 е показана принципната схема на получаване на нанокompозита.



Фиг. 77. Схема на тънък филм, състоящ се от наножички от ZnO, дотирани с наночастици от TiO_2 .

3.6. Фотокаталитично тестване на образците

Фотокаталитичните опити с получените катализатори са проведени с помощта на апаратурата, показана фиг. 64.

При експериментите с търговски прахове от ZnO и TiO₂ концентрацията на катализатора е 0.5 g/dm³, началната концентрация на O II и BG е 20 ppm, обемът на суспензията е 250 ml. Промяната в концентрацията на багрилото с времето е определяна с помощта на спектрофотометър Jenway 6400. С праховете са проведени три серии от опити: в отсъствие на светлина, под UV и с видима светлина. Източникът на UV облъчване е Sylvania 18W BLB T8 Lamp, диапазон на излъчване 315 – 400 nm, закрепена на 9 cm над суспензията. За видима светлина - линейна волфрамова лампа TUNGSRAM 500W K1R7 s, 9700 Lm, на разстояние 25 cm над суспензията.

Фотокаталитичното действие на филмите, получени от суспензия, е изследвано чрез фотоиндуцирано разлагане на органичното багрило O II във 150 ml воден разтвор с концентрация 10 ppm под UV облъчване (Sylvania 18W BLB T8 Lamp, интервал на излъчване 315 – 400 nm) и видима светлина (линейна волфрамова лампа TUNGSRAM 500W K1R7 s, 9700 Lm). С тънките филми са проведени три серии от опити: под UV, видима светлина и на тъмно. UV лампата е закрепена на разстояние 9 cm от разтвора, а лампата за видима светлина- на 25 cm.

Пробите от ZnO, TiO₂ и тънки филми от ZnO/TiO₂ са тествани за ефективността им за фотокаталитично разлагане на O II във воден разтвор. Обемът на разтвора е 100 ml. Началната концентрация на багрилото е 8 ppm.

През определени интервали от време от пречистваните разтвори са вземани аликвотни проби и са снемани спектри при максималната дължина на поглъщане на замърсителите. След измерванията аликвотните пробита са върнати обратно в разтвора. Разтворът периодично е разбъркана с електромагнитната бъркалка при постоянна скорост от 400 оборота на минута. Всички фотокаталитични експерименти са проведени при постоянна температура от 23 ± 2°C.

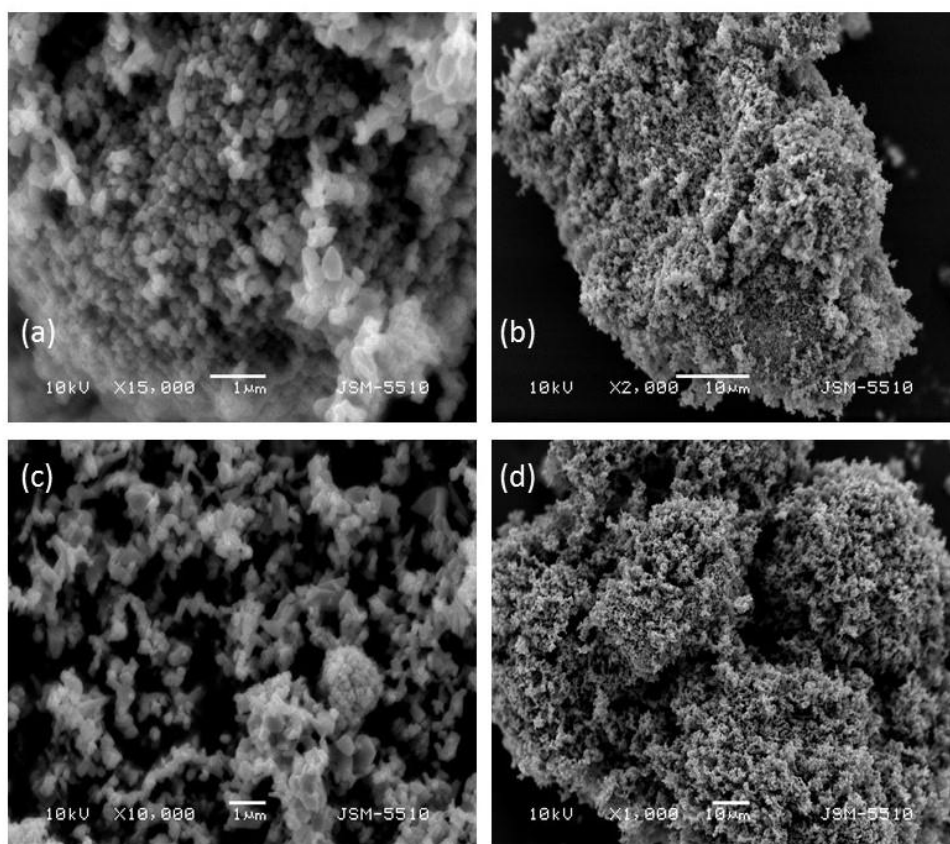
4. Резултати и обсъждане

4.1. Характеризиране на образците

SEM

Прахове

За определяне на морфологията и микроструктурата на праховете е използван сканиращ електронен микроскоп. На фиг. 78 са дадени техните структури при различни увеличения.



Фиг. 78. SEM изображения на TiO_2 (a) и (b) и смесените прахове със състав $\text{TiO}_2(25\%)-\text{ZnO}(75\%)$ (c) и (d).

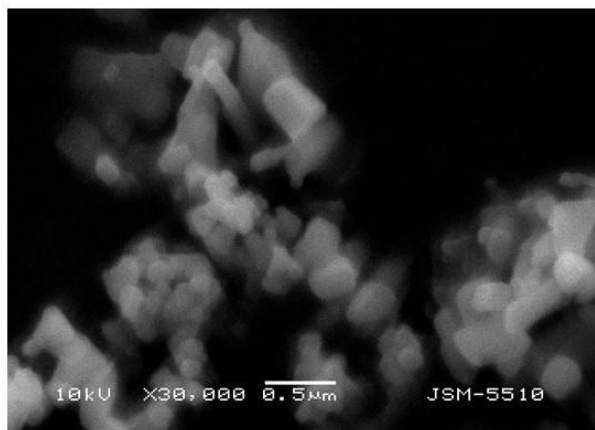
Средният диаметър на частиците е определен с помощта на следната зависимост:

$$D = \frac{\sum_{i=1}^N (D_i \max + D_i \min)}{2N} \quad (22)$$

Където $N = 300 \div 500$ - общ брой на частиците, по които е определян размера им,
 $D_i \max$ – максимален размер на i -тата частица,

Di min – минимален размер на *i*-тата частица.

От изображенията се вижда микропорестата повърхност на частиците, която отговаря на тяхната голяма специфична повърхност. В изображение (с) на фиг. 78 се наблюдава наличие на две фази, като частиците от ZnO имат пръчковидна форма с $D = 0.45 \mu\text{m}$, докато частиците от TiO₂ представляват кълбовидни агломерати, съставени от наночастици със среден диаметър $\sim 0.2 \mu\text{m}$. Големината на зърната на частиците от TiO₂ и ZnO се запазва без изменение при търговските продукти и получените бикомпозитни прахове.



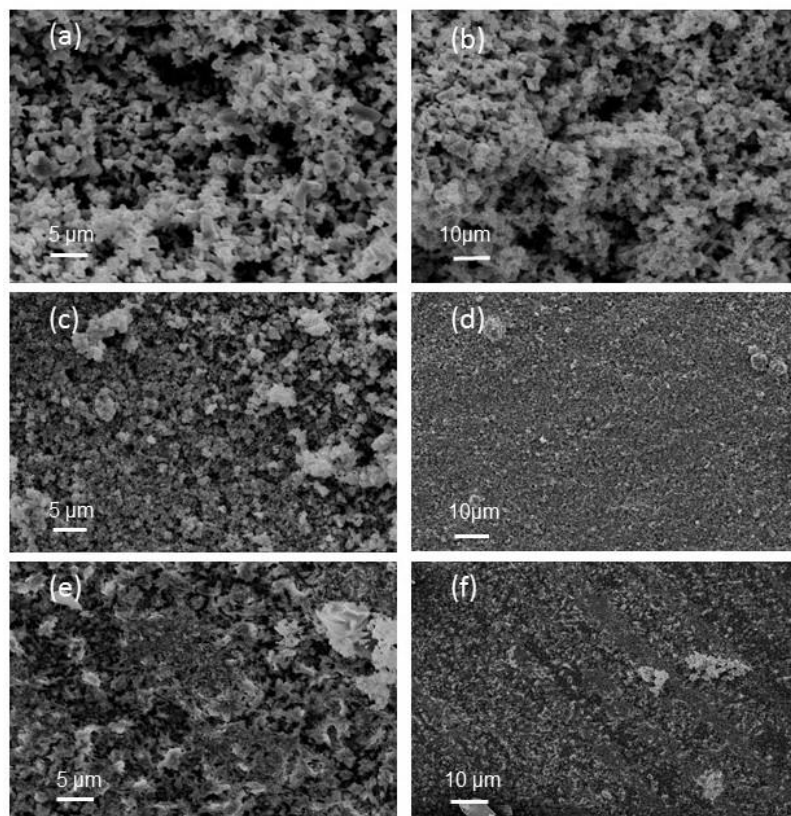
Фиг. 79. SEM изображение на смесен прах със състав ZnO(50%)-TiO₂(50%).

На фиг. 79 са показани частици на композити със състав ZnO(50%)-TiO₂(50%), където ясно се вижда формата на частиците от ZnO. Забелязват се кубични TiO₂ и цилиндрични ZnO частици със среден размер съответно около 0.2 и 0.45 μm .

Тънки филми от суспензия

За определяне морфологията и структурата на приготвените филми от композити и чисти оксиди е използван сканиращ електронен микроскоп. На фиг. 80 са представени микроскопски снимки на получените филми и техните структури.

Както се вижда от фигурата, филмите са хомогенни с дребно-порьозна структура.

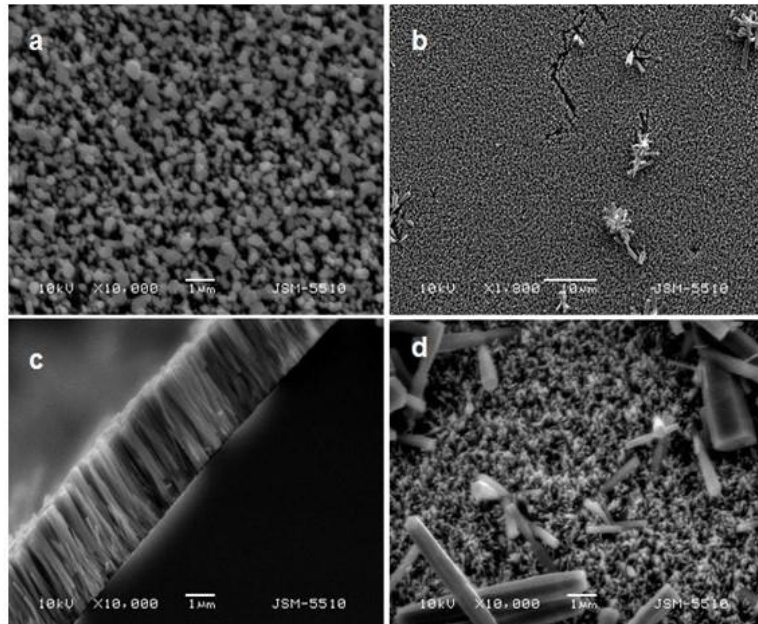


Фиг. 80. Изображения от SEM на филми, получени от суспензия на ZnO (a) и (b), TiO₂ (c) и (d) и TiO₂ (10%) – ZnO (90%) (e) и (f).

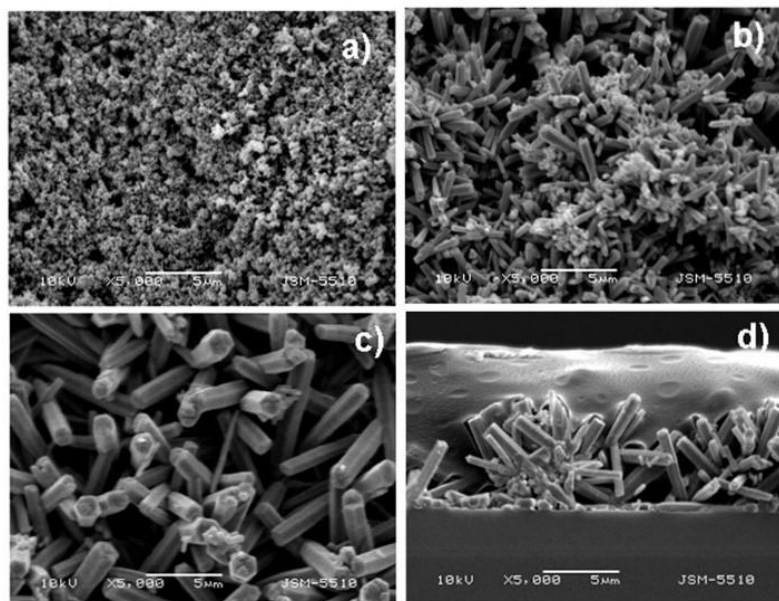
Тънки филми, получени по метода химично отлагане

Фиг. 81 и 82 показват, че получените филми от наножички от ZnO са с равномерно разпределение и висока плътност на наножичките. Тя е 3.1×10^9 броя наножички на 1 cm^2 . Те са получени върху стъклена подложка и имат приблизителна дължина от 3-3.5 μm и диаметър 100-150 nm. Имат хексагонална форма на напречното им сечение.

SEM изображенията на фиг. 82 показват неравномерно разпределени наночастици от TiO₂ между наножичките от ZnO. Те са с размери от около 50 nm.



Фиг. 81. Наножички от ZnO върху подложка при различни увеличения: (а) поглед отгоре при увеличение $\times 10000$; (b) поглед отгоре при увеличение $\times 1000$; (c) напречен разрез при увеличение $\times 10000$ и (d) друга област на плочата при увеличение $\times 10000$.



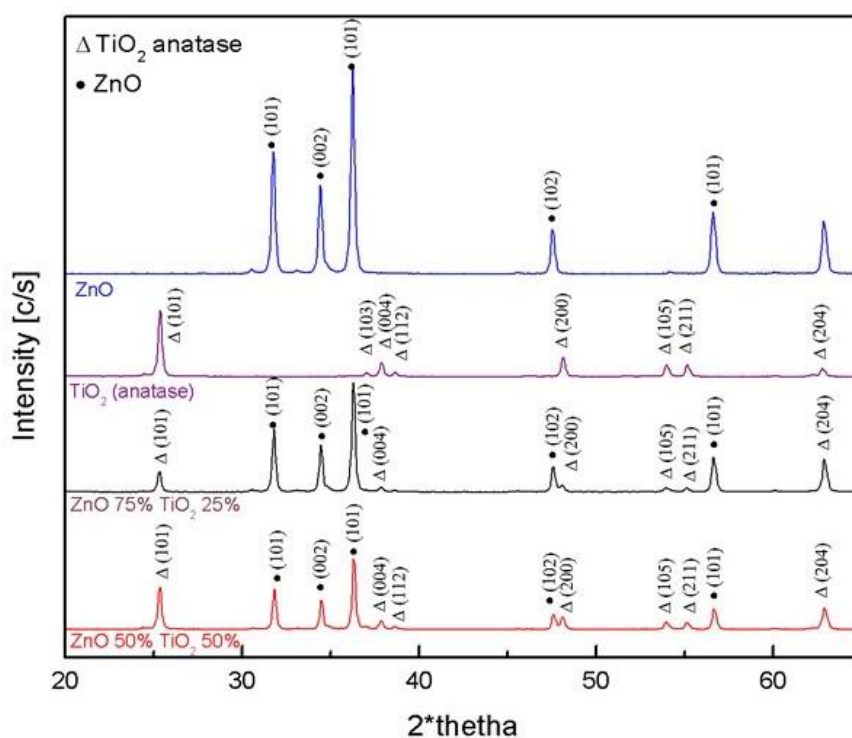
Фиг. 82. SEM изображение на тънък филм, състоящ се от наножички от ZnO, дотирани с наночастици от TiO_2 (а-с), погледнати отгоре при различни увеличения; (d) напречен разрез.

С постепенното увеличение на снимките от 82 а) до с) наножичките от ZnO се открояват все по-добре и се вижда, че те са запазили своите форма и размер от фиг. 81. Забелязва се, че те се пресичат и са насочени в различни направления, което позволява проникването в дълбочина на светлината или пречиствания разтвор. На фиг. 82 с се вижда, че наночастичките от TiO_2 се разполагат върху наножичките ZnO.

Рентгеноструктурен анализ

Фотокатализатори във вид на прахове

На фиг. 83 е дадена дифрактограмата на чисти и смесени прахове от TiO_2 и ZnO . Основните характеристични пикове за ZnO са (101) на $31\ 2\theta$, (002) на $35\ 2\theta$ и (101) на $36\ 2\theta$ и за TiO_2 съответно (101) на $25\ 2\theta$. От фигурата се вижда, че няма данни за образуване на смесено съединение при композитните прахове, тъй като всички пикове на чистите оксиди остават с непроменена позиция и интензитет в композитните смесени фотокатализатори.



Фиг. 83. Дифрактограма на чисти прахове от TiO_2 и ZnO и смесени прахове с различни масови съотношения между TiO_2 и ZnO .

От най-интензивните пикове на дифрактограмите са изчислени размерите на кристалитите за двата оксида по формулата на Шерер:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (24)$$

където D е размерът на кристалитите, k е константа, λ е дължината на вълната на падащото лъчение, β е височината на полуширината на пика и $\cos \theta$ е ъгъла на падащото лъчение. Резултатите са показани на таблица 4. От данните се вижда тенденция за слабо нарастване

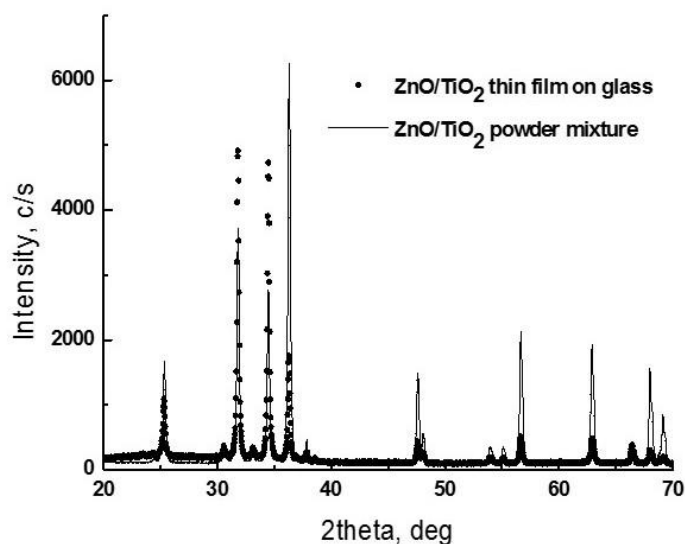
в размерите на кристалитите за TiO_2 и ZnO . Последното се дължи явно на частична агломерация при процедурата на приготвяне на образците.

Таблица 4. Размери на кристалити на прахове от TiO_2 и ZnO с различни масови съотношения

Проба	$\text{TiO}_2(50\%)\text{-ZnO}(50\%)$		$\text{TiO}_2(25\%)\text{-ZnO}(75\%)$		TiO_2	ZnO
2θ	25.35	36.25	25.35	36.25	25.35	36.25
D [nm]	19.02	24.96	19.49	25.26	16.82	16.32

Тънки филми от суспензия

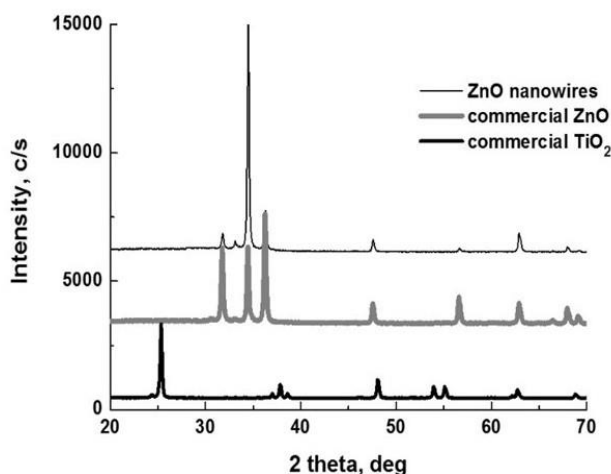
Нанокompatитният филм със състав TiO_2 (10%) – ZnO (90%) е характеризирани с помощта на рентгенова дифракция. На фиг. 84 е представена сравнителна дифрактограма на композитен филм с 3 покрития върху стъкло и на съответния му праховиден образец със същия състав. И в този случай не се наблюдава видима промяна в позицията и съотношението от интензитетите на характеристичните пикове за TiO_2 и ZnO . Следователно може да се заключи, че разработената методика за получаване на филми не води до промяна във фазовия състав и характеристиките на нанесените оксиди.



Фиг. 84. Сравнителна дифрактограма на филм с три покрития и прах със състав TiO_2 (10%) – ZnO (90%).

Тънки филми, получени по метода химично отлагане

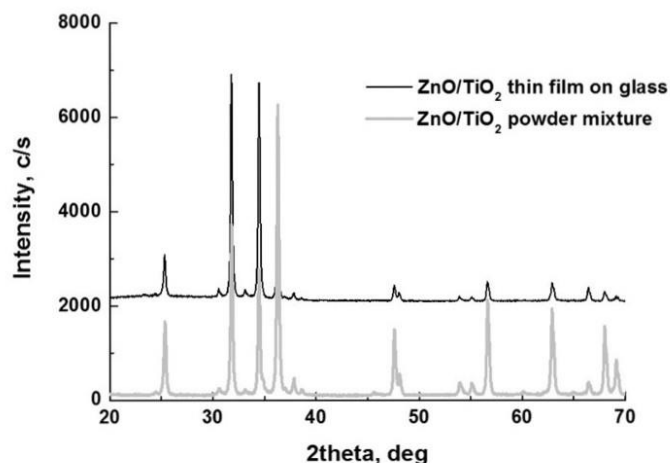
Рентгенограмите на търговските продукти TiO_2 анатаз, прах от ZnO и тънък филм от ZnO наножички са показани на фиг. 85. За разлика от стандартната рентгенограма на ZnO , високата интензивност на главния дифракционен (002) пик на фиг. 85 е доказателство за това, че ZnO наножичките са с предпочетена ориентация по оста z . За сравнение е приготвена смес от TiO_2 и ZnO прахове в същото съотношение 1:3 и е анализирана с XRD.



Фиг. 85. Сравнителна рентгенограма на търговски прахове и тънък филм от наножички от ZnO .

Както се вижда от рентгенограмата, пиковете на тънките филми съвпадат по позиции на 2θ с тези на праховете от TiO_2 и ZnO . Това позволява да се изчислят параметрите на елементарната клетка на кристалната решетка като $a = 3253 \text{ \AA}$ и $c = 5209 \text{ \AA}$. Както се вижда от фиг. 86, интензитетите на главните пикове на наножичките от ZnO се различават от тези на механичната смес. След прибавянето на TiO_2 двата пика на ZnO (001) и (002) са най-интензивни. Това показва слаба промяна в предпочетената ориентация. Тази промяна ясно се вижда на SEM снимките на фиг. 78. Всички проби са 100% кристални.

Размерите на кристалитите са изчислени по уравнението на Шерер от (001) пика на ZnO и (101) пика на TiO_2 . Съотношението между кристалните фази на ZnO и TiO_2 не се променя, както се потвърждава от сравнителната рентгенограма. Причината за това е сравнително ниската температура на получаване на пробите (100°C). Тези пикове са избрани, защото са сравнително интензивни и са единични за съответния метален оксид. Кристалният размер в посока перпендикулярна на (101) равнината остава същият (33.9 nm), докато този в посока перпендикулярна на (100) равнината се променя от 33.0 nm на 35.9 nm. Тази промяна е в рамките на експерименталната грешка.



Фиг. 86. Сравнителна рентгенограма на тънък филм от наножички от ZnO, дотирани с TiO₂ и смесени прахове от ZnO/TiO₂ със същото съотношение 3:1.

Специфична повърхност на смесените праховидни катализатори

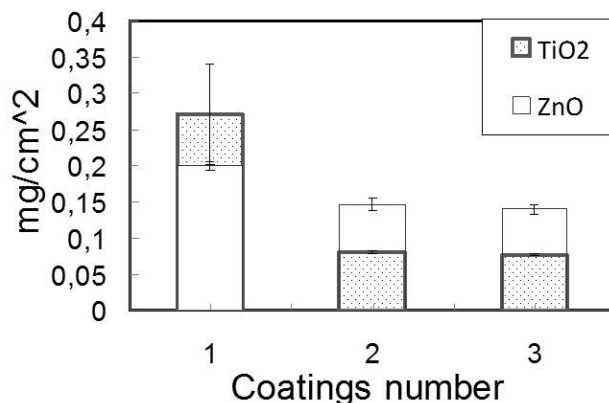
В таблица 5 са представени стойностите на специфичната повърхност на композитни прахове от TiO₂ и ZnO с различни масови съотношения, получени от BET анализа. Чистите търговски образци правят изключение.

Таблица 5. Специфична повърхност на прахове от TiO₂ и ZnO с различни масови съотношения.

ZnO [мас. %]	TiO ₂ [мас. %]	S [m ² /g]
100	0	35.76
90	10	23.03
75	25	26.55
60	40	30.81
50	50	31
40	60	33.45
25	75	34.35
10	90	37.89
0	100	35.52

Зависимост на теглото на тънките филми от броя на покритията

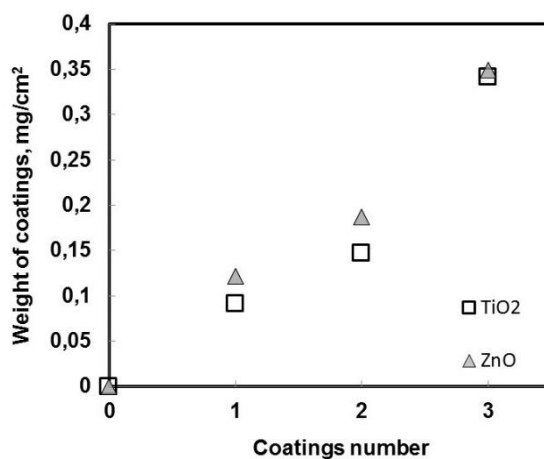
Масата на тънките филми, отложени върху стъклени подложки чрез spin-coating, е определена по тегловен метод. За целта пробите са претегляни, както преди, така и след изпичането им. На фиг. 87 е дадена относителната маса на всяко от отделните покрития за филми от TiO_2 и ZnO заедно с експерименталната грешка, след нанасяне и сушене, преди да са изпечени при 500°C .



Фиг. 87. Зависимост на относителното тегло на всяко от покритията от TiO_2 (защрихованите полета) и ZnO (празни полета). Експерименталните данни са средна стойност от поне три независими експеримента.

От фигурата се вижда, че най-голяма е масата на първото покритие, като второто и третото имат приблизително еднаква маса. Първото покритие от TiO_2 е с по-голяма маса от тази на ZnO . Само в този случай се наблюдава по-значителна експериментална грешка. При второ и трето покритие филмите от ZnO са с по-голямо тегло, в сравнение с филмите от TiO_2 със същия брой покрития.

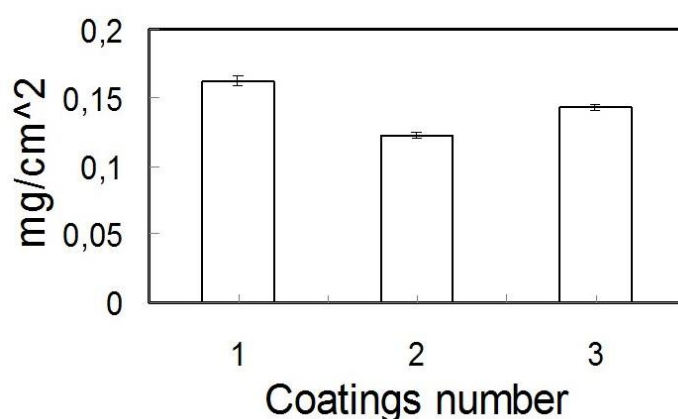
На фиг. 88 са дадени теглата на първо, второ и трето покритие на тънките филми от TiO_2 и ZnO след изпичане.



Фиг. 88. Тегло на отделните покрития за филми от TiO_2 и ZnO след изпичане при 500°C .

Вижда се, че отделните покрития имат приблизително еднаква тегло, както и че теглото на покритията нараства нелинейно с поредния им брой. При едно и две покрития теглата на отделните покрития се различават, дори и малко. При три покрития те се уеднаквяват съвсем. При сравнителен анализ на фиг. 87 преди изпичане на филмите и фиг. 88 след изпичането им се наблюдават следните факти. При едно покритие теглата на двата оксида преди изпичане са около 0.2 mg/cm^2 за ZnO и 0.27 mg/cm^2 за TiO₂. А след изпичане са около 0.125 mg/cm^2 за ZnO и 0.1 mg/cm^2 за TiO₂. Това означава, че преди изпичане те са по-тежки около 2 пъти за ZnO и около 3 пъти за TiO₂. При ZnO теглото намалява с броя на покритията преди изпичане – 1 покритие 0.2 mg/cm^2 , 2 покрития 0.15 mg/cm^2 и 3 покрития 0.14 mg/cm^2 . След изпичането тази тенденция се нарушава и теглата започват да се увеличават: 1 покритие 0.125 mg/cm^2 , 2 покрития 0.18 mg/cm^2 и 3 покрития 0.35 mg/cm^2 . При TiO₂ след изпичане се наблюдава същата тенденция за увеличаване на теглото на покритието с броя им. Докато преди изпичане няма такава зависимост. След изпичането на филмите и при него теглата нарастват с броя на покритията.

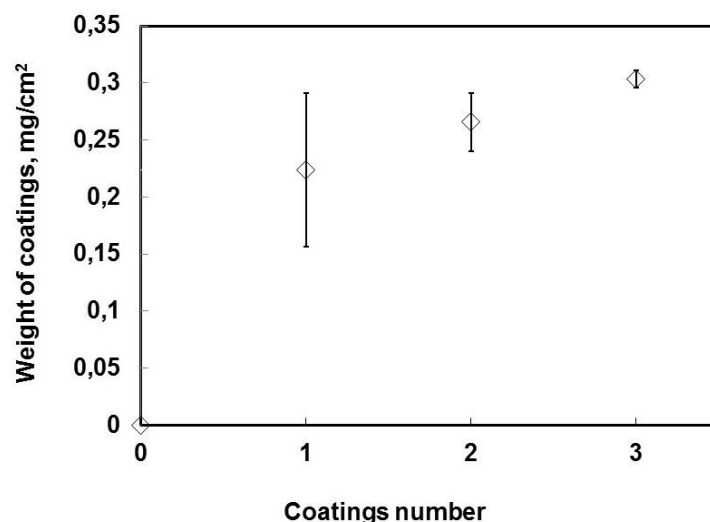
На фиг. 89 е представена зависимостта на относителното тегло на всяко от покритията преди изпичане на композитния филм ZnO(90%)-TiO₂(10%).



Фиг. 89. Относително тегло на всяко от покритията за тънки филми от TiO₂(10%)-ZnO(90%) преди изпичане.

От фигурата се вижда, че отделните покрития имат приблизително еднаква маса с малка експериментална грешка. Докато първото покритие има най-голяма маса, второто е с най-малка. Теглото като цяло на тънките филми се увеличава равномерно с броя на покритията, защото теглата на отделните покрития се сумират.

На фиг. 90 е дадена зависимостта на относителното тегло на отделните покрития от техния брой след изпичане на тънки филми от ZnO(90%)-TiO₂(10%).



Фиг. 90. Относително тегло на тънките филми от $\text{TiO}_2(10\%)\text{-ZnO}(90\%)$ след изпичане.

От фигурата се вижда, че първите покрития имат най-значителни отклонения от относителното тегло и за разлика от филмите от чисти оксиди тук се наблюдава линейна зависимост.

4.2. Фотокаталитични тестове

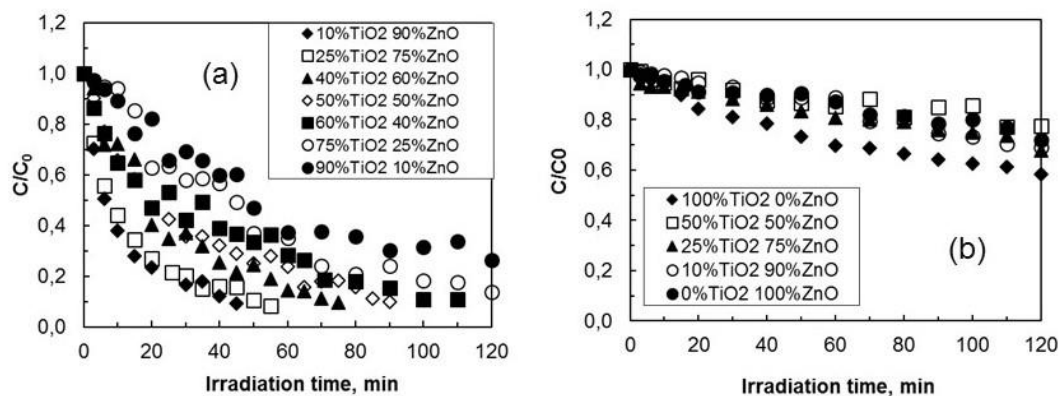
Прахове

Кинетиката на фоторазграждане на колорантите с праховидни композити на основата на ZnO/TiO_2 при облъчване с UV и видима светлина е представена на фиг. 91 за О II и на фиг. 92 за BG. Концентрацията на багрилата в третираните разтвори е 20 ppm.

Проведени са общо 24 серии фотокаталитични експерименти, възпроизведени поне 3 пъти, а именно: 7 серии в UV и 5 във видимата област с продължителност 3 часа всяка за Оранжево II и за Брилятно зелено още 7 серии в UV и 5 във видимата област по 80 минути всяка. Фиг. 91 (a) и 92 (a) показват фотокаталитичните експерименти под действието на UV светлина. Фотокатализата, проведена при облъчване с видима светлина е показана на фиг. 91 (b) и 92 (b). Най-общо по-високи скорости и степени на фоторазграждане на замърсителите под действието на UV и видима светлина са постигнати в случая на BG в сравнение с резултатите за О II.

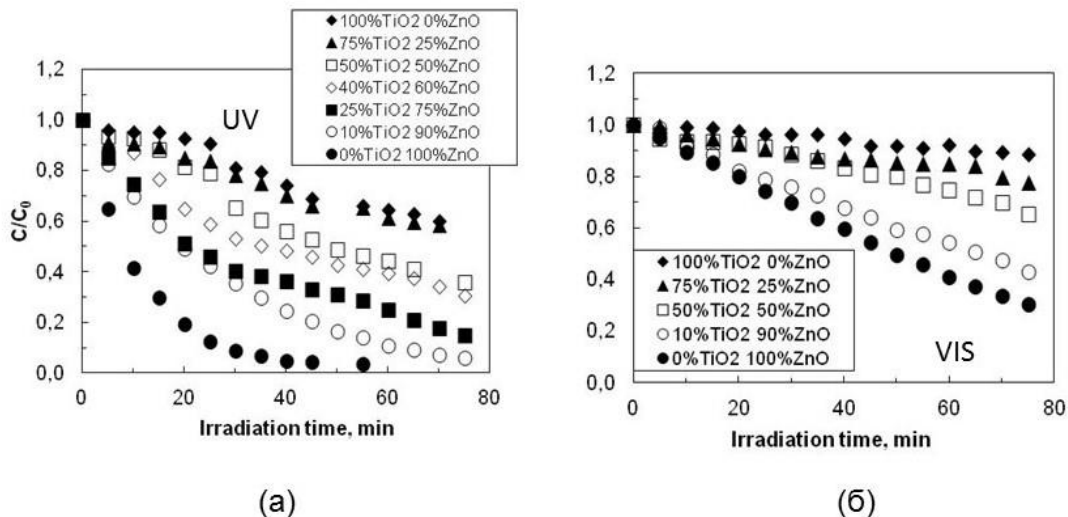
Различията между изследваните композитни проби са по-изявени и могат по-добре да бъдат проследени също в случая на BG (Фиг. 93). Експерименталните данни за ZnO-

TiO₂ хетерокомпозитите показват ясна тенденция за повишаване на фотокаталитичната ефективност с нарастването на съдържанието на ZnO в образците, независимо от вида на изследвания замърсител или типа на облъчването. Чистият ZnO е най-ефективният катализатор в сравнение с всички останали изследвани образци. Пробата от чист TiO₂ винаги показва най-ниската активност измежду останалите тествани катализатори.



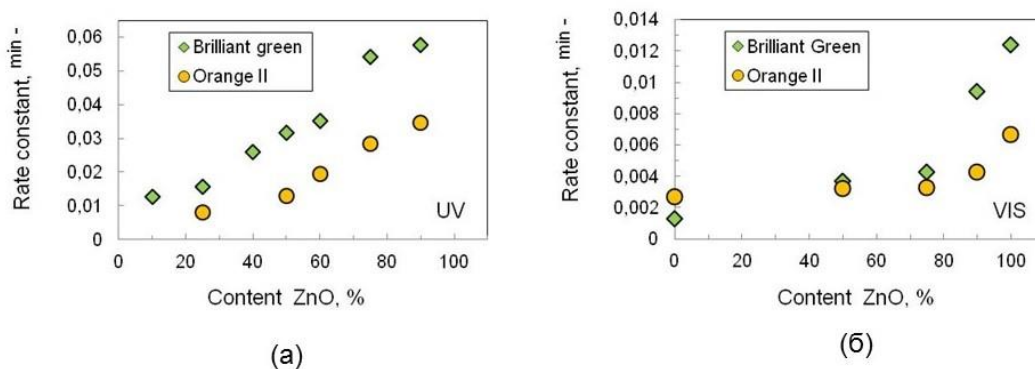
Фиг. 91. Кинетика на фоторазграждане на О II с праховидни композити на основата на ZnO-TiO₂ при облъчване с (a) UV и (b) видима светлина за О II с концентрация 20 ppm.

От резултатите, представени на фиг. 91 се виждат следните факти. При облъчване на образците с UV светлина композитът със състав ZnO(90%) - TiO₂(10%) показва най-високата ефективност. За около 50 min облъчване почти напълно разгражда моделния замърсител О II. Крайната концентрация на третирувания разтвор е повече от 10 пъти по-малко от C₀. Много близко, следващо по ефективност поведение, се наблюдава при композита с 75% ZnO. За разлика от тях фотокатализаторът със състав 10% ZnO постига близка, но по-ниска степен на разлагане на замърсителя за около 3 пъти по-дълго време от 120 min фотокатализа. Освен това в този случай кривата почти няма наклон в края, което показва тенденция за липса на по-нататъчно разграждане. За разлика от него при най-ефективния композит кривата си запазва наклона и при по-продължително облъчване разлага замърсителя напълно. При облъчване на пробите с видима светлина степента на разлагане за 3 часа е незадоволително ниска. Най-ефективен се оказва чистият TiO₂, при който се наблюдава по-малко от 40% разграждане на замърсителя.



Фиг. 92. Кинетика на фоторазграждане на 20 ppm разтвор на BG с праховидни композити на основата на ZnO-TiO₂ при облъчване с (а) UV и (б) видима светлина.

Както бегло е споменато по-горе, кинетиката на разграждане на BG е много показателна и отчетлива при сравняване на композитните фотокатализатори с различните състави. Затова според нашите резултати той е по-добър моделен замърсител и предоставя по-ясна информация за кинетиката на разграждане с изследваните фотокатализатори. На фиг. 92 а ясно се вижда, как с увеличаването на съдържанието на ZnO в праховете се повишава ефективността на разграждане на багрилото. Тук дори пълното разграждане настъпва при около 40-ата min на експеримента. Тази тенденция се запазва и при опитите с видима светлина. Тук интересното е, че най-ефективен фотокатализатор се оказва чистият ZnO. Той разгражда около 70% от замърсител за време от около 70 min. Това не е за пренебрегване като резултат.



Фиг. 93. Скоростни константи на фоторазграждане на колорантите О II и BG (20 ppm) с праховидни композити на основата на ZnO-TiO₂ при облъчване с (а) UV и (б) видима светлина.

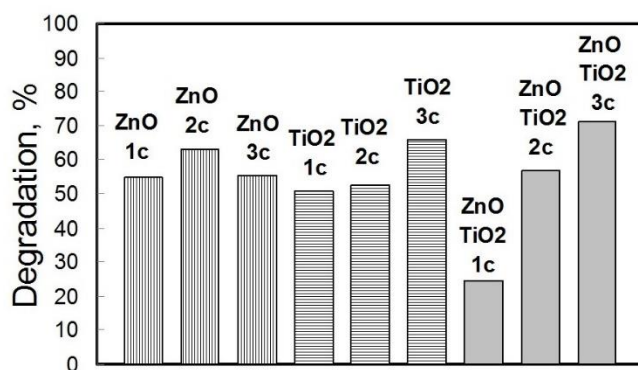
На фиг. 93 (а) се наблюдава ясна линейна зависимост на скоростните константи на разграждане и на двата замърсителя, като при О II тя е по-отчетлива след 40% ZnO в праховидните катализатори. В случая на опитите с видима светлина на фиг. 93 (б) линейната зависимост е нарушена, както се очаква, но също се наблюдава след около 70% ZnO. Като тя е по-изразена при BG.

Получени от нас експериментални резултати и наблюдаваната тенденция са в добро съгласие с установените от други изследователи в случаи, в които фотокатализата с ZnO е по-ефикасна, и е подходяща алтернатива спрямо фотокатализата с TiO₂. Този ефект е резултат от това, че ZnO има максимална абсорбция в UVA региона от 360 - 390 nm и има по-виокс квантов добив.

В заключение може да се каже, че при изследване на фотокаталитичното действие на праховидни образци от ZnO-TiO₂ и сравнението им с чистите фази е установено, че фотокаталитичната активност на композитите расте с нарастването на съдържанието на ZnO в образците. Най-бързо и пълно разграждане на моделния замърсител е постигнато в случая на BG – 95% разграждане за 70 min фотокатализа с композита 90% ZnO – 10% TiO₂.

Тънки филми от суспензия

Изследвана е фотокаталитичната активност на TiO₂, ZnO и TiO₂-ZnO нанокompозитни тънки филми при фоторазграждане на О II във воден разтвор с концентрация 8 ppm. Експериментите са проведени с тънки филми с 1, 2 и 3 слоя, нанесени чрез spin-coating. Фиг. 94 показва резултатите от експериментите след 180 min облъчване с UV светлина. Експерименталните данни в случаите на TiO₂ и TiO₂-ZnO нанокompозитни тънки филми показват ясна тенденция за висока фотокаталитична ефективност с увеличаване на броя на покритията. Ефектът е най-изразен при TiO₂-ZnO нанокompозитните тънки филми. Фотокаталитичната активност на ZnO тънки филми достига до максимума си от 62% разграждане на багрилото за филмите с две покрития и след това леко спада.

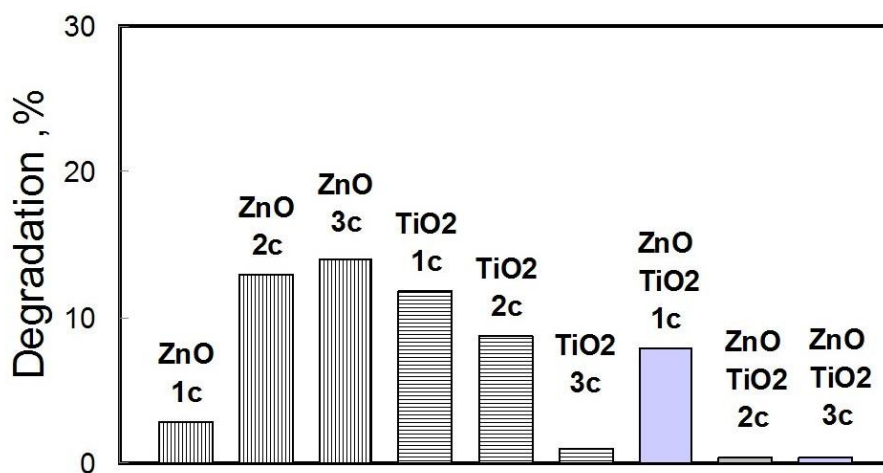


Фиг. 94. Сравнение на фотокаталитичното разграждане на О II във воден разтвор с концентрация 8 ppm чрез различните образци от тънки филми след 3 h облъчване с UV светлина.

В случая на тънки филми от TiO_2 най-високата активност се наблюдава при тези с 3 покрития – 65% разграждане на замърсителя.

TiO_2 -ZnO нанокompatитните филми с 3 покрития показват най-високата ефективност от 72% разграждане на О II под UV светлина поради добро разделение на зарядите в композита, а това намалява дяла на тяхната рекомбинация.

Фиг. 95 показва експерименталните резултати от фотокаталитичните тестове под видима светлина при 180-ата минута.



Фиг. 95. Степен на разграждане (%) на О II след 3 h фотокатализа с различните образци под действие на видима светлина. Началната концентрация на багрилото е 8 ppm.

Като цяло фотокаталитичната активност на всичките филми е по-ниска в сравнение с тези, получени при опитите с UV облъчване. В този случай се наблюдава тенденция, обратна на наблюдаваната при фотокатализата с UV светлина – фотокаталитичната активност се понижава с увеличаването на броя на покритията.

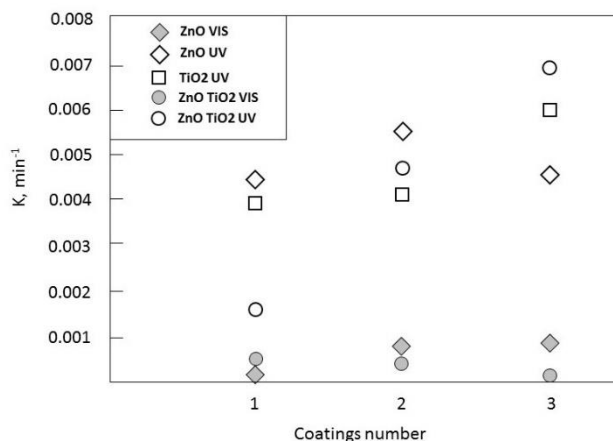
Тук TiO_2 и $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ тънките филми имат по-ниска ефективност в сравнение с ZnO филмите. При ZnO филмите фотокаталитичната ефективност равномерно се повишава с увеличаване на броя на покритията. Но разликата между филмите с 2 и 3 покрития е много малка – около 1-2%. Това показва, че две покрития при ZnO са достатъчни в задоволителна степен за фотокаталитични цели. При TiO_2 третото покритие драстично влошава ефективността на катализатора, а при $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ дори второто покритие е достатъчно за да се понижи ефективността с 10 пъти.

ZnO тънките филми, приготвени с 3 покрития имат най-високата ефективност – 14% разграждане на О II. Скоростните константи на фотокаталитичния процес са определени с помощта на следното уравнение:

$$C = C_{in} \cdot e^{-kt} \quad (25)$$

Където C е концентрацията на багрилото в разтвора в момента t , C_{in} е началната му концентрация и t е времето за облъчване в минути.

Във фиг. 96 са илюстрирани скоростните константи (K), изчислени по уравнение 25 от данните, получени от фотокаталитичните опити с UV и видима светлина. От нея се вижда, че най-високите стойности на скоростни константи се наблюдават в случая на фотокатализа с $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ тънки филми под UV светлина, където процесът е най-ефективен.



Фиг. 96. Зависимост на скоростните константи на фотокатализа от броя на покритията на филмите.

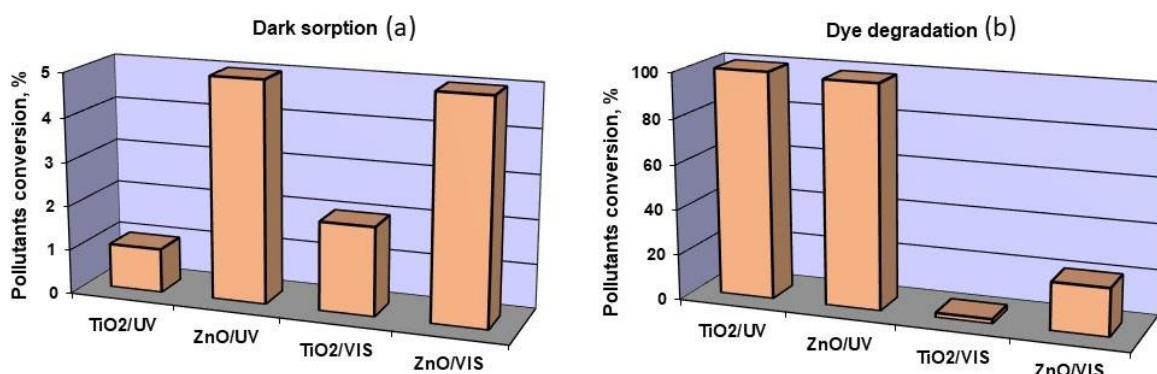
Тънки филми, получени по метода на химичното отлагане

Проведени са предварителни тестове с търговски прахове от ZnO и TiO₂. Изследвана е абсорбцията на багрилото О II върху повърхността на катализаторите при пълно отсъствие на светлина. На фиг. 97 са представени стойностите на абсорбцията на замърсителите на повърхността на праховите катализатори след 30 min контакт в отсъствие на светлина. Степента на абсорбция се изчислява по следното уравнение:

$$D_s \% = (A_0 - A_{EQ}) / A_0 \times 100 \quad (26)$$

Където A_0 е абсорбцията на началния разтвор на багрилото при λ_{max} , A_{EQ} е абсорбцията на разтвора при λ_{max} след 30 min контакт с частиците на катализатора при отсъствие на светлина.

И двата оксида успешно разлагат О II под UV светлина. Приблизително 100% разлагане на багрилото е постигнато при 60-ата минута на фотокатализата (фиг. 97).

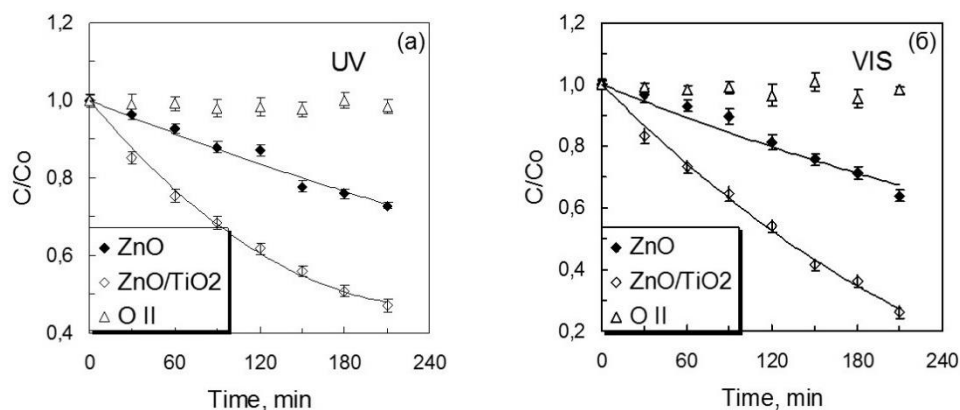


Фиг. 97. Степен на абсорбция на О II върху катализаторите след 30 min контакт в пълно отсъствие на светлина (a). Степен на разлагане на багрилото след 60 min контакт с търговските прахове под UV светлина (b). Начална концентрация на багрилото 20 ppm.

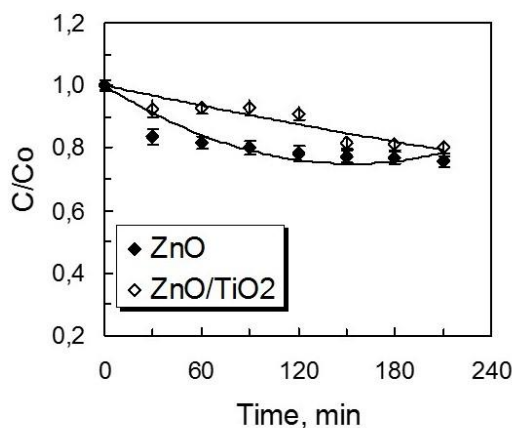
Степените на абсорбция върху ZnO под UV и видима светлина са близки – около 5% и са няколко пъти по-високи в сравнение с тези на TiO₂. Както се вижда от експерименталните резултати, ZnO има фотокаталитична активност под действие на видима светлина. След 1 h облъчване се разлагат 19% от О II.

На фиг. 98 и 99 се сравняват фотокаталитичните експерименти с приготвените от нас наножички от ZnO и наножички от ZnO, дотирани с TiO₂. Както се вижда от фигурата,

ефективността на филма от наножички от ZnO не е висока – 28% разлагане на O II след 20 min облъчване.



Фиг. 98. Кинетика на фоторазлагане на O II във воден разтвор с наножички от ZnO и дотирани с TiO₂ наножички под действие на UV светлина (а); видими светлина (б).



Фиг. 99. Абсорбция на багрилото O II от воден разтвор върху наножички от ZnO и наножички, дотирани с TiO₂ при отсъствие на светлина.

Дотираните с TiO₂ наножички показват по-висока ефективност при разлагане на O II във воден разтвор под UV и видима светлина. Постигнати са високи степени на разлагане – 53% под UV и 72% под видима светлина. Интересно е да се отбележи, че графиките за UV и видима светлина почти съвпадат. И дори при облъчване с видима светлина се постига по-висока степен на разлагане. Това е изключително важен резултат с оглед на това, че целта на фотокаталитичните експерименти е да се постигне висока ефективност при разлагане на замърсители във водна и въздушна среда основно под действието на видимата светлина.

Плътните линии във фигурите са от съгласуването на експерименталните резултати с уравнението на Langmuir:

$$\frac{C(t)}{C_0} = e^{-kt} \quad (27)$$

Където $C(t)$ е концентрацията на багрилото в разтвора в момента t ; C_0 е началната концентрация; t е времето за облъчване в минути.

Проведени са опити само с разтвор на багрилото при облъчване с UV и видима светлина за 200 min. Не е установено значително обезцветяване на разтвора, което показва, че фотолизата на O II е незначителна и пренебрежима при съответните експериментални условия (Фиг. 98).

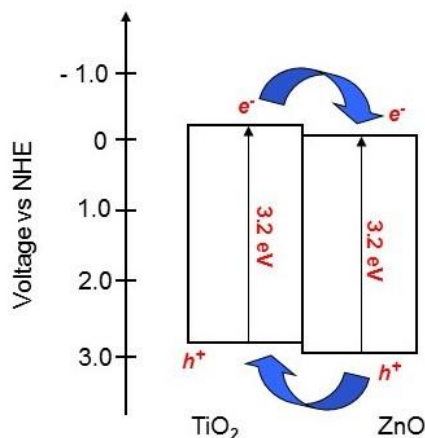
Експерименталните точки в графиките отразяват средните стойности на най-малко три независими измервания. С квадратчета са показани съответните отклонения. Фиг. 99 показва наблюдаваните ниски степени на абсорбция на багрилото на повърхността на катализаторите с времето при пълна липса на светлина. В началото на експеримента абсорбцията протича по-интензивно на повърхността на наножичките от ZnO. След 150-ата минута степените за наножичките от ZnO и дотираните се изравняват. При опитите с видима светлина има леко понижение на концентрацията на O II вероятно поради пиролиза (Фиг. 98 б). Този ефект е уравнивесен от изпаряването на разтвора от мощния източник на видима светлина, което води до намаляване на обема на разтвора с около 14%. Това значително увеличава концентрацията на багрилото. Тези ефекти трябва да се вземат под внимание при анализирането на резултатите, показани на фиг. 98 (а).

Наблюдават се високи степени на разлагане на багрилото с наножички от ZnO, дотиран с TiO₂. Това може да се обясни с едновременното действие на три фактора: (i) увеличен дял на осветената – ефективно работеща повърхност на катализатора; (ii) по-пълнен контакт между двата полупроводникови оксида и (iii) съответно ефективно разделяне на фотогенерираните носители на заряд при облъчването.

Изполването на подходяща геометрия, получена при комбинирането на двете иначе плътни структури - наночастички от TiO₂ и наножички от ZnO (фиг. 81 и 82), позволява значително увеличаване на ефективно работещата повърхност на смесения катализатор. Резултатът е по-пълно усвояване на светлинната енергия и по-висока степен на адсорбция на молекулите на замърсителя от пречиствания разтвор.

От друга страна близкият контакт между наночастичките от TiO₂ и наножичките от ZnO в композитния катализатор позволява свободно мигриране на електроните по повърхността на катализатора и така способства за намаляване на загубите на енергия в резултат на рекомбинацията на фотогенерираните двойки заряди. Този ефект се допълва и от потенциалната разлика в енергиите на зоните на проводимост и валентните зони на

двата материала. На фиг. 100 е показана енергетична диаграма на смесените катализатори от ZnO-TiO₂.



Фиг. 100. Енергетична диаграма и предполагаем механизъм на разделяне на заряди във фотокатализатор от ZnO, дотиран с TiO₂.

От фиг. 100 и фиг. 63 се вижда, че забранените зони на TiO₂ и ZnO са доста близки по енергия. E_g (TiO₂ анатаз) = 3.2 eV и E_g (ZnO) = 3.2 eV. Въпреки, че енергетичните нива на зоните на проводимост (CB) и на валентните зони (VB) на двата оксида са близки, зоната на проводимост на ZnO е по-катодна ($E_{CB} = -4.19$ eV) от зоната на TiO₂ ($E_{CB} = -4.21$ eV) и валентната зона на TiO₂ е по-анодна ($E_{VB} = -7.41$ eV) от зоната на ZnO ($E_{VB} = -7.39$ eV). Поради тази причина фотогенерираните двойки от електрони и дупки се разделят по следния начин: електроните (e⁻) се преместват в зоната на проводимост на ZnO, а дупките (h⁺) – във валентната зона на TiO₂. Този предполагаем механизъм на разделяне на заряди под действие на светлина се съгласува добре с резултатите, получени от нас и е в съответствие с опитите за фотокаталитична дезинфекция на бактерии с ZnO/TiO₂ нанокomпозити, описани в литературата.

5. Изводи

- Получени са нанокomпозитни прахове от ZnO и TiO₂ в седем различни състава. Фотокаталитичната активност на получените праховидни фотокатализатори от ZnO-TiO₂ е изпитана при разграждане на реалните замърсители O II и BG. Наблюдава се тенденция за повишаване на фотокаталитичната ефективност с увеличаването на съдържанието на ZnO в получените композитни образци.

Най-ефективен фотокатализатор е чистият ZnO в сравнение с останалите праховидни образци, независимо от вида на третирувания разтвор (O II или BG) или типа на облъчване (UV или VIS).

- Нанокomпозитни филми от ZnO/TiO₂ са получени по метода на центробежно отлагане от суспензии в етилов алкохол. Филмите са характеризирани по тегловен метод, SEM и XRD. Покритията са хомогенни със средно тегло на филма от 0.43 μg.cm⁻². В композитния филм TiO₂ и ZnO присъстват като отделни фази от анатаз и съответно вюрцит.

Изследвано е влиянието на броя покрития върху ефективността на получените филми – най-висока ефективност при разграждане на багрилото Оранжево II се постига с филма от ZnO(90%)-TiO₂(10%) с три покрития при облъчване с UV светлина.

- Получени са филми от наножички от ZnO с дебелина 3 – 3.5 μm чрез израстване от разтвор върху стъклена подложка. Както показват SEM и XRD анализи, филмите от ZnO наножички са хомогенни и нанокристални. Определеният по SEM изображения среден диаметър на наножичките от ZnO е 100 – 150 nm.

- Така получените филми от ZnO наножички и такива, дотирани с наночастици от TiO₂ са тествани при фотокаталитично разлагане на органичното багрило O II във воден разтвор. При дотиране на наножичките от ZnO с TiO₂ се постига значително повишаване на фотокаталитичната ефективност. Този резултат се потвърждава от опитите, проведени при облъчване с UV и видима светлина.

- Наблюдаваните по-високи степени на разграждане с дотираните наножички се обясняват с три ефекта: (1) по-голяма контактна повърхност между наночастиците TiO₂ от и наножичките от ZnO; (2) по-голяма ефективна повърхност на облъчване на фотокатализаторите и (3) ефективно разделяне на фотогенерираните носители на заряди под действие на светлина.

6. Приноси

- Синтезираните по зелена процедура композитни фотокатализатори във вид на прахове успешно разграждат моделните замърсители. Най-висока степен на пречистване на замърсителя оранжево II - 90% разграждане за 40 min облъчване с UV и 30% за 120 min под действие на видима светлина е постигната с образеца ZnO(90%)-TiO₂(10%).

- От проведените изследвания върху разграждането на широко използваните оцветители O II и BG чрез праховидните фотокатализатори при облъчване с UV и видима светлина е установено, че ZnO е подходящ заместител на TiO₂ за фотокаталитичното пречистване на отпадни води.

- Композитни ZnO-TiO₂ фотокатализатори във вид на тънки филми са получени по метода на центробежното отлагане от етанолни суспензии. При проведените фотокаталитични тестове най-високи резултати са постигнати с филмите: ZnO(90%)-TiO₂(10%) с 3 покрития – 71% разграждане на O II под действие на UV и ZnO с 3 покрития – 14% разграждане под видима светлина.

- Фотокаталитичната ефективност на филми от ZnO наножички, дотирани с TiO₂ наночастици е двойно по-висока под действието на UV и на видима светлина в сравнение с първоначалния филм от ZnO наножички. Този ефект се дължи на по-пълния контакт между частиците на двата оксида и подходящата геометрия, водещи до силно увеличаване на дела на осветената и ефективно работеща повърхност на фотокатализатора.

Научни публикации, по които е съставена дисертацията

S.A. Siuleiman, N.V. Kaneva, A.S. Bojinova, K.I. Papazova, D.T. Dimitrov, ZnO/TiO₂ coupled semiconductor photocatalysts, Bulgarian Chemical Communications 49 (G) (2017) 199-204.

S.A. Siuleiman, N.K. Kaneva, A.S. Bojinova, K.I. Papazova, A. Apostolov, D.T. Dimitrov, Photodegradation of Orange II by ZnO and TiO₂ powders and nanowire ZnO and ZnO/TiO₂ thin films, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 460 (20) (2014) 408-413 (cit. 12).

S.A. Siuleiman, D.V. Raichev, A.S. Bojinova, D.T. Dimitrov, K.I. Papazova, Nanosized composite ZnO/TiO₂ thin films for photocatalytic applications, Bulgarian Chemical Communications 45 (4) (2013) 649–654 (cit. 3).

Участия в конференции

S.A. Siuleiman, N.V. Kaneva, A.S. Bojinova, K.I. Papazova, D.T. Dimitrov, ZnO/TiO₂ coupled semiconductor photocatalysts, 10th Chemistry Conference (10cc), 9–11 October 2016, Plovdiv, Bulgaria, S1P6, p. 64.

S.A. Siuleiman, N.V. Kaneva, A.S. Bojinova, K.I. Papazova, A. Apostolov, D.T. Dimitrov, Photodegradation of Orange II by ZnO and TiO₂ powders and nanowire ZnO and ZnO/TiO₂ thin films, 27th Conference of the European Colloid and Interface Society, September 1-6, 2013, Sofia Bulgaria (poster), T8.P40.

D. Raichev, **S.A. Siuleiman**, A.S. Bojinova, D.T. Dimitrov, Nanosized composite ZnO/TiO₂ thin films for photocatalytic applications, Int. Conference "Advanced Functional Materials", 5-8 September 2012, Riviera resort, Bulgaria P 34, p. 92.