

СТАНОВИЩЕ

от проф. д-р Веселин Иванов Илиев

Институт по катализ – БАН

за дисертационния труд на **Шахин Адем Сюлейман**, Софийски Университет „Св. Климент Охридски“, Катедра обща и неорганична химия, на тема: „Смесени фотокатализатори на основата на титанов диоксид и цинков оксид“, представен за присъждане на образователната и научна степен „доктор“ по професионално направление 4.2 “Химически науки” (неорганична химия)

Шахин Адем Сюлейман получава висше образование в Химическия факултет на Софийския Университет “Св. Климент Охридски” през 2012 г. като придобива квалификация магистър по химия. През 2012 г. магистър Шахин Сюлейман е зачислен като редовен докторант в катедра „Обща и неорганична химия” на ХФ на СУ с научен ръководител: доц. д-р Димитър Димитров и научен консултант: д-р Ася Божинова. Темата на дисертационния труд на докторанта е „Смесени фотокатализатори на основата на титанов диоксид и цинков оксид “. Проведените изследвания в дисертационния труд са върху едно актуално направление в областта на катализа, което се развива интензивно повече от 40 години. През последните години особено внимание се обръща на получаването на високоефективни фотокаталитични материали способни да се възбуждат едновременно при облъчване с ултравиолетова и видима светлина с цел по-пълно оползотворяване на слънчевата светлина. В дисертационния труд докторантът изследва деструкцията на багрила фотокатализирана от смесени цинков оксид – титанов диоксид катализатори. Двата оксидни фотокатализатора и техните смеси, в повечето случаи механични, предполагат протичане на фотокаталитични процеси единствено при облъчване с УВ светлина, тъй като енергиите на забранените им зони са ≈ 3.2 eV.

Дисертационният труд на докторанта е написан на 119 страници като съдържа 100 фигури, 27 формули и 5 таблици. Цитирани са 228 литературни източника. Той се базира на 3 научни статии, които са публикувани в международни списания с импакт фактор: Colloids and Surfaces A – 1 статия и Bulgarian Chemical Communications – 2 статии. В трите труда докторантът е първи автор. Допълнително материалът е представен на 3 международни и национални конференции. Изложението на материала в дисертационния труд е ясно и точно, като представените фигури и таблици илюстрират сполучливо същността на изследванията. Авторефератът отразява коректно съдържанието на дисертационния труд.

Основните изследвания на докторанта са насочени към създаване на лесно приложими и възпроизводими методи за получаване на нанокompatитни фотокаталитични прахове от $\text{TiO}_2 - \text{ZnO}$, охарактеризирането им с физични методи и изследване на фотокаталитичната им активност в реакции на деструкция на органични съединения (багрила), замърсители на води. Провеждат се изследвания в две направления с цел изучаване на фотокаталитичната активност на композитните фотокатализатори: получаване на нанокompatитни фотокаталитични прахове от $\text{TiO}_2 - \text{ZnO}$ и закрепяне на

нанокмполитите върху стъклена подложка. Допълнително са синтезирани и изследвани тънки филми от ZnO наножички, дотирани с наночастици от TiO₂, получени по метода на химично отлагане.

Смесени ZnO-TiO₂ катализатори във вид на прахове при съотношения между двата оксида от 0 до 100% тегловни са приготвени чрез твърдофазно смесване на търговски марки прахове от TiO₂ и ZnO. Проведените последващи обработки не предполагат създаване на контактна повърхност, респективно хетеросвързване между двата оксида важна предпоставка за ефективното разделяне на зарядите в композитния катализатор.

По аналогичен начин са получени суспензии в етанол - 7% PEG 2000 от ZnO-TiO₂ катализатори с цел закрепянето им върху микроскопски стъкла чрез метода на центробежно отлагане. Нанесените тънки филми от фотокатализаторите – с 1, 2 или 3 покрития се наляват при 500⁰C за 1.5 h във въздушна атмосфера с цел пълно отстраняване на органиката.

При прахообразните смесени ZnO-TiO₂ катализатори SEM изследванията показват, че размерът на частиците от TiO₂ и ZnO не се променят в сравнение с тези на търговските продукти. При филмите от композитни ZnO-TiO₂ катализатори се регистрират хомогенни покрития с дребно-порьозна структура. В случая на тънки филми, получени по метода химично отлагане SEM изследванията показват неравномерно разпределени наночастици от TiO₂ между наножичките от ZnO като структурата позволява проникването в дълбочина на светлината или на пречиствания разтвор.

Рентгеноструктурният анализ на смесените ZnO-TiO₂ катализатори във вид на прахове или на такива нанесени върху подложка не показват видима промяна в позицията и съотношението от интензитетите на характеристичните пикове за TiO₂ и ZnO. Това е индикация за отсъствието на промяна във фазовия състав и характеристиките на нанесените оксиди. При тънки филми, получени по метода химично отлагане рентгенограмите показват, че пиковете на тънките филми съвпадат по позиции на 2θ с тези на праховете от TiO₂ и ZnO. Регистрира се единствено нарастване на интензитетите на главните пикове на наножичките от ZnO, което е доказателство, че ZnO наножичките са с предпочетена ориентация по оста z.

Специфичната повърхност на смесените ZnO-TiO₂ образци не се променя съществено спрямо тази на индивидуалните оксиди.

Изследвана е също масата на тънките филми от фотокаталитичните материали, отложени върху стъклени подложки преди и след наляване. Установено е, че след наляване теглото на фотокаталитичния материал нараства с увеличаване на броя на покритията.

При облъчване с UV и видима светлина е изследвана фотокаталитичната активност на смесените ZnO-TiO₂ образци при обезцветяване на багрила: Оранжево II (диазо) и Брилянтно зелено (трифенилметаново). Както при нанокмполитните прахове, така и при закрепените върху подложка катализатори изследванията показват тенденция на повишаване на фотокаталитичната ефективност с увеличаване на съдържанието на ZnO в получените композитни образци.

При закрепените върху подложка фотокатализатори 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. В случая на филми от ZnO наножички и такива,

дотирани с наночастици от TiO_2 във воден разтвор се постига значително повишаване на фотокаталитичната ефективност при обезцветяване на органичното багрило Оранжево II.

Целите поставени в дисертационния труд - разработване на лесно приложима и възпроизводима процедура за получаване на нанокompозитни фотокаталитични прахове от $\text{TiO}_2 - \text{ZnO}$ при обезцветяване на багрила са постигнати на добро научно ниво.

Разделянето на зарядите във всички фотовъзбудени механични смеси от ZnO-TiO_2 катализатори е трудно осъществимо поради невъзможност за формирането на контактна повърхност между двата оксидни полупроводника, респективно осъществяване на хетеросвързване. Това прави по принцип не особено ефективни смесените ZnO-TiO_2 катализатори. Единствено при композитите ZnO-TiO_2 , получени по метода на химично отлагане има възможност за формиране на контактна повърхност (хетеросвързване) между двата оксида, но в случай на налягане на композитите. Същевременно при облъчване с видима светлина на смесените ZnO-TiO_2 образци не става ясно на какво се дължи фотокаталитичната им активност, макар и ниска. Вероятно е резултат от реализиране на сенсibiliзиран фотокатализ в рамките на оксиден полупроводник – закрепено върху него багрило?. При бъдещи изследвания в областта на фотокатализа могат да се имат предвид някои от тези препоръки.

Приносите на докторанта в дисертационния труд, както и публикациите включени в него по обем и качество напълно съответстват на изискванията на Правилника на ХФ СУ за прилагане на ЗРАС за присъждане на образователната и научна степен „доктор”. Получените резултати от докторант Шахин Сюлейман са принос към фотокатализа и приложението му в опазване на околната среда и подобряване на качеството на живот. Синтезираните фотокатализатори позволяват по-ефективното оползотворяване на слънчевата светлина, което е налагаща се тенденция през последните години в тази област на изследвания. Безспорни са качествата на докторанта при получаването, охарактеризирането и интерпретацията на физико-химичните свойства на получените фотокаталитични системи. Съществен резултат от проведените изследвания е създаването на активни каталитични системи, които могат да намерят приложение в екологията.

Заклучение:

На основата на направения по-горе анализ на научните постижения в дисертационния труд убедено препоръчвам на уважаемото НЖ единодушно да гласува за присъждане на **Шахин Адем Сюлейман** на образователната и научна степен „доктор” по професионално направление 4.2 “Химически науки” (неорганична химия).

София, 11.09.2017

Подпис:

