



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ
ФАКУЛТЕТ ПО МЕТАЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОЗНАНИЕ
КАТЕДРА “ТЕХНОЛОГИЯ НА СИЛИКАТИТЕ”

Ахмед Шалаби Али Шалаби Ахмед

**„НИСКОТЕМПЕРАТУРЕН СИНТЕЗ НА НОВИ НАНОКОМПОЗИТИ
С УЧАСТИЕТО НА ZnO , TiO_2 И ВЪГЛЕРОДНИ НАНОЧАСТИЦИ”**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научна специалност: 5.10. Химични технологии (Технология на силикатите,
свързващите вещества и труднотопимите неметални материали)

Научни ръководители: доц. д-р Анна Станева

проф. дхн Янко Димитриев

Научен консултант: гл. ас. д-р Албена Бъчварова-Неделчева

Научно жури:

1. проф. д-р Стоян Джамбазов – ХТМУ – София, Председател
2. проф. дхн Янко Димитриев – ХТМУ – София
3. проф. д-р Йорданка Иванова – ХТМУ – София, рецензент
4. проф. д-р Даниела Ковачева – ИОНХ – БАН, рецензент
5. проф. д-р Любен Лаков – ИМСТЦХА – БАН

София, 2015

Дисертационният труд е написан на 135 страници, съдържа 68 фигури и 11 таблици. Цитирани са 200 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на научен съвет на научното звено на катедра „Технология на силикатите”, състояло се на 26.10.2015 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 18.01.2015 г. от 14.00 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересуващите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

У в о д

В науката за материалознанието е добре известно, че TiO_2 и ZnO са сред най-изследваните съединения. Причината за това са техните интересни свойства и приложения като фотокатализатори, различни сензорни клетки, биомедицински препарати, пигменти, керамики и др. След знаменателното откритие за фотокаталитичното разлагане на водата върху TiO_2 електроди от Fujishima и Honda 1972, интересът към използването на фотокатализаторите, особено на TiO_2 значително нарасна. От друга страна ZnO е технологически важен материал, който се използва широко за варистори. Дотиран ZnO е добре познат като прозрачен проводник, докато наночастици от ZnO притежават значителен потенциал за използването им като изходен материал и за други приложения като прозрачни УВ защитни филми и химични сензори. По-голяма част от изследванията, свързани с TiO_2 и ZnO са обобщени в монографии и обзори от Carp и колектив 2004, Özgür и колектив 2005 и A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski 2014.

Изследванията върху нанокристални материали на основата на TiO_2 и ZnO експоненциално нараснаха през последните 20 години. Интензивните им изследвания са мотивирани от очакването за намиране на различно приложение в много области на този нов клас материали. Например, нови оптични, електрични и механични свойства на уреди съдържащи нанокристални полупроводници и оксиди, които са приложени в соларни клетки, светодиоди, варистори и керамики. Други интересни приложения на TiO_2 и ZnO са в батериите и електрохромните устройства. Независимо от многобройните изследвания до момента касаещи синтеза на тези материали предимно чрез методите на т. нар. “мокра химия”, все още е предизвикателство за учените намирането на възпроизводими схеми за синтез, както и структури с постоянни физикохимични параметри.

Фотокаталитичните свойства на TiO_2 и ZnO материалите са обект на изследване от различни колективи в: 1. Факултет по Химия и Фармация при СУ “Кл. Охридски”, 2. Институт по Обща и Неорганична Химия към БАН, 3. Химикотехнологичен и Металургичен Университет – София и 4. Медицински Университет – Плевен. Досега в катедра “Технология на силикатите” при ХТМУ – София, зол-гелният метод е широко използван за синтез на различни оксидни материали. Тези свойства бяха и обект на изследване в периода 2008-2010 г. в един междуинституционален проект на тема “Синтез на наноструктуриран ZnO за фотокаталитични приложения” (ТК-Х-1702/07).

Имайки предвид публикуваните досега данни в литературата, както и нашия опит в синтеза на тези материали можем да обобщим, че възможностите за синтез на наноразмерни композити от TiO_2 и ZnO прахове с контролиран размер на частиците и морфология все още не са изчерпани. Не са събрани достатъчно данни в литературата за фотохимичното и бактерицидно действие на ZnO , TiO_2 и ZnTiO_3 прахове и композити с тяхно участие и затова те продължават да са в центъра на вниманието на много изследователски колективи. Целта е да се постигне по-добър контрол върху рекомбинационните процеси електрон/дупка, т.е. да се

удължи животът на активните частици. От друга страна опитите за изместването на ширината на забранената зона и възможността да се активират електронните оптични преходи с енергия от видимата част на спектъра имат изключително значение за практическото приложение на фотокаталитичните материали.

Междувременно, графенът се очерта като един нов материал с интересни физикохимични свойства, което прави него и композитите на негова основа подходящи за приложения в наноелектронни апарати, прозрачни проводници, транзистори, биосензори, лекарствени препарати и др. Интересът към изучаването на този материал нарастна значително след присъждането на Нобеловата награда по физика на Андре Гейм и Константин Новоселов през 2010 г. През последните години, резултатите от изследванията на нанокompозити на основата на графен с участието на метали, метални оксидни, полимери и др. бяха отразени в няколко обширни обзора [D.S. Divya (2014), H. Kim (2010), T.K. Das, (2013), Zhong –Shai Wex (2012), Hu (2015)].

Направеният подробен анализ на литературата ни провокира и ни мотивира да продължим експерименталната си работа към използването на различни комбинации от прекурсори в широк концентрационен интервал за синтез, охарактеризиране и изследване на свойствата на нови композитни материали с участието на TiO_2 , ZnO и графен.

Поставена бе следната цел на дисертационната работа:

Да се синтезират нови нанокompозитни материали с участието на ZnO , TiO_2 и редуциран графенов оксид (RGO), да се изследва фазообразуването и структурните промени с вариране на температурата, както и да се проверят фотокаталитичните и антибактериални свойства на получените материали.

За постигане на поставената цел, бяха формулирани следните основни задачи:

- Синтез на нанопрахове в системата ZnO-TiO_2 чрез зол-гелен метод и изследване на техните антибактериални свойства;
- Зол-гелен синтез на нанопрахове от ZnTiO_3 и тестване на антибактериалните им свойства;
- Зол-гелен синтез на нанокompозити в системата Ag-ZnO-TiO_2 и изследване на антибактериалните свойства на получените композити;
- Синтез на графенов оксид (GO) и редуциран графенов оксид (RGO) чрез химични методи;
- Синтез на RGO/SiO_2 композити и изследване на тяхната термична стабилност;
- Нискотемпературен синтез на RGO/стъкло композити и изследване на тяхната термична стабилност;
- Зол-гелен синтез на сложни композити $\text{SiO}_2/\text{ZnO/TiO}_2/\text{RGO}$ и изследване на термичната им стабилност и техните антибактериални свойства.

Експериментални изследвания

Изследвани състави

Всички изследвани в дисертацията състави са посочени в Таблица 1.

Таблица 1. Изследвани номинални състави и използвани методи за тяхното охарактеризиране

Образец No	Кристални фази определени чрез РФА	Номинален състав	Методи за характеризиране							
			РФА	ДТА	ИЧ	СЕМ	ТЕМ	УВ- Вис	Фотока- лиза	Анти- бактериални
1	ZnO	10TiO ₂ .90ZnO (mol %)	*		*	*				
2	TiO ₂	90TiO ₂ .10ZnO (mol %)	*		*	*				
3	Amorphous	50TiO ₂ .50ZnO (mol %)	*		*					
4	TiO ₂	50TiO ₂ .50ZnO (mol %)	*		*					
5	ZnTiO ₃	50TiO ₂ .50ZnO (mol %)	*		*	*		*	*	*
6	ZnO	10TiO ₂ .90ZnO (mol %)	*		*					
7	TiO ₂	90TiO ₂ .10ZnO (mol %)	*		*					
8	Ag, ZnO, ZnTiO ₃ , Zn ₂ TiO ₄	Ag/Ti/Zn (at. ratio 1:2:3)	*			*		*	*	*
9	RGO	RGO	*	*		*	*			*
10a	RGO, lignite	10RGO/90Silica (wt%)	*	*	*	*	*			
10b	RGO, lignite, cristobalite	20RGO/80Silica (wt%)	*	*	*	*	*			
11	RGO	20RGO/80glass (40PbO:10ZnO:50 B ₂ O ₃), wt%	*	*		*				
12	TiO ₂ (anatase, rutile), Zn ₂ SiO ₄ (willemite)	75SiO ₂ *12.5ZnO* 12.5TiO ₂ (wt%)	*		*					*
13	TiO ₂ (rutile), Zn ₂ SiO ₄ (willemite)	55SiO ₂ *12.5ZnO* 12.5TiO ₂ *20RGO (wt%)	*		*					*

Методи за охарактеризиране

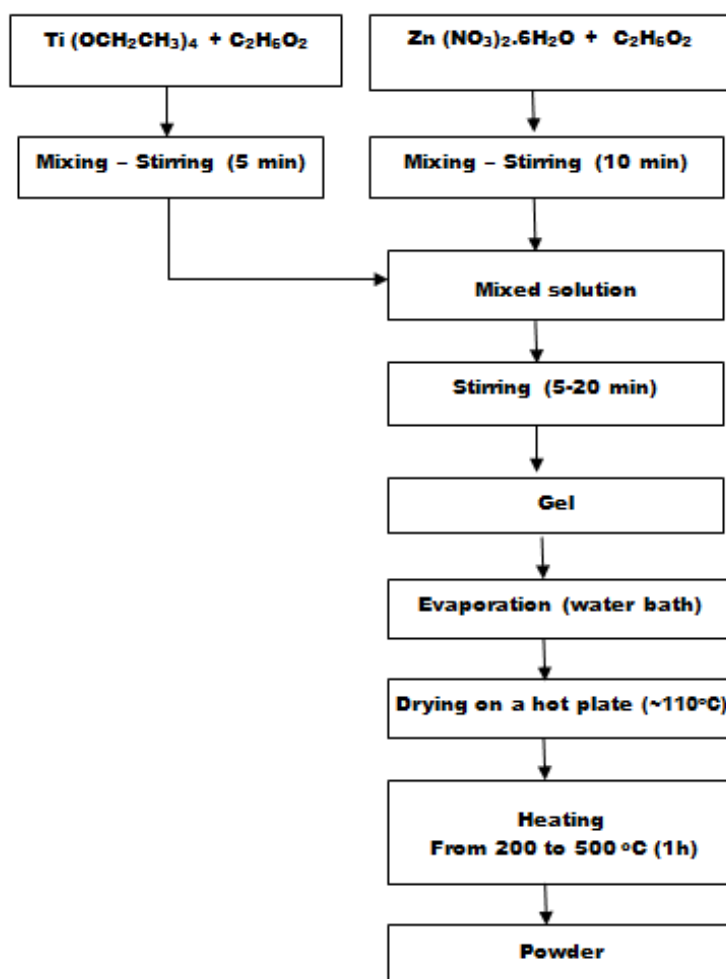
- Рентгенофазов анализ (Bruker D8 Advance, Cu K α radiation);
- Диференциално-термичен анализ (LABSYSTM EVO apparatus with Pt/Pt/Rh thermocouples);
- Инфрачервена спектроскопия (Nicolet 320 FTIR spectrometer; Channel FTIR spectrophotometer company "VARIAN");
- Сканираща електронна микроскопия (SEM 525M), (JEOL Superprobe 733), (JEOL-357);
- Трансмисионна електронна микроскопия; JEOL JEM 2100
- UV-видима спектроскопия, (UV-VIS diffused reflectance Spectrophotometer "Evolution 300")
- Фотокаталитични тестове. Фотокаталитичната активност на синтезираните прахове е изследвана спрямо моделното багрило Малахитово зелено (MG).
- Антибактериални тестове. Антибактериалната активност е тествана спрямо бактерията *Ешерихия коли* (*E. коли*) ATCC 25922 по два метода: а) определяне на инхибиторен диаметър и б) определяне на криви на преживяване на бактерията.

Нанокompозити в системата TiO₂ – ZnO

Зол-гелен синтез на нанопрахове в системата TiO₂-ZnO

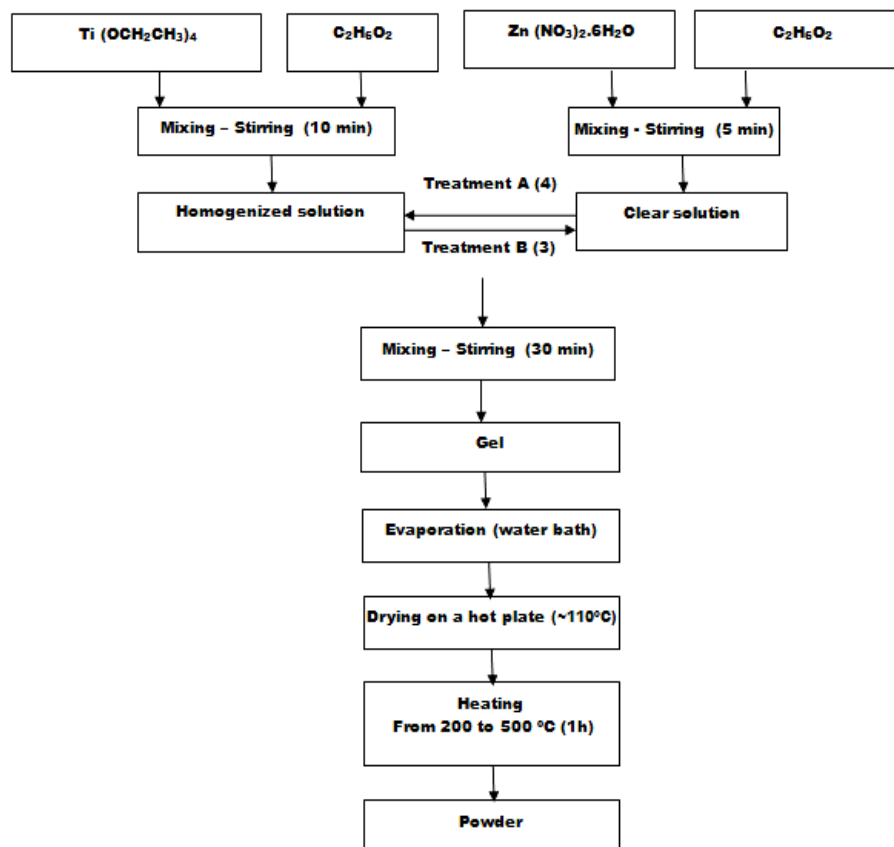
Зол-гелният метод е приложен за синтез на композити в системата TiO₂-ZnO при стайна температура. Използвани са различни прекурсори и концентрации за получаването на TiO₂/ZnO композити със следното TiO₂:ZnO съотношение 10:90, 90:10 и 50:50 (мол %).

Образци 1, 2 са синтезирани чрез смесването на титанов етоксид, цинков нитрат и етилен гликол в подходящо съотношение следвайки схемата за синтез показана на Фиг. 1 (обрзец 1 - 10TiO₂.90ZnO; образец 2 - 90TiO₂.10ZnO (mol %))



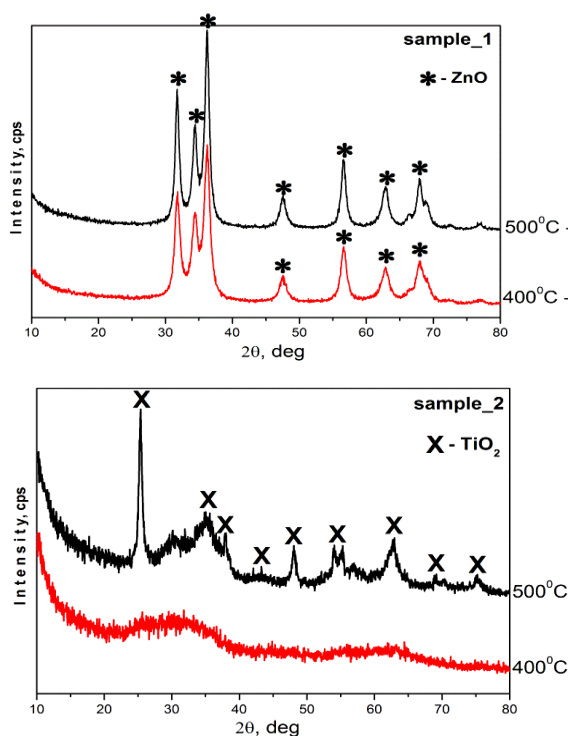
Фиг. 1. Схема за зол-гелен синтез на образци 1 и 2 (образец 1 - $10\text{TiO}_2.90\text{ZnO}$; образец 2 - $90\text{TiO}_2.10\text{ZnO}$ (mol %)).

Образци 3 и 4 са с еднакъв номинален състав $50\text{TiO}_2.50\text{ZnO}$ (мол %), и са синтезирани чрез смесването на титанов етоксид, цинков нитрат и етилен гликол при използването на различна последователност на добавяне на прекурсорите, следвайки схемата, показана на Фиг. 2.

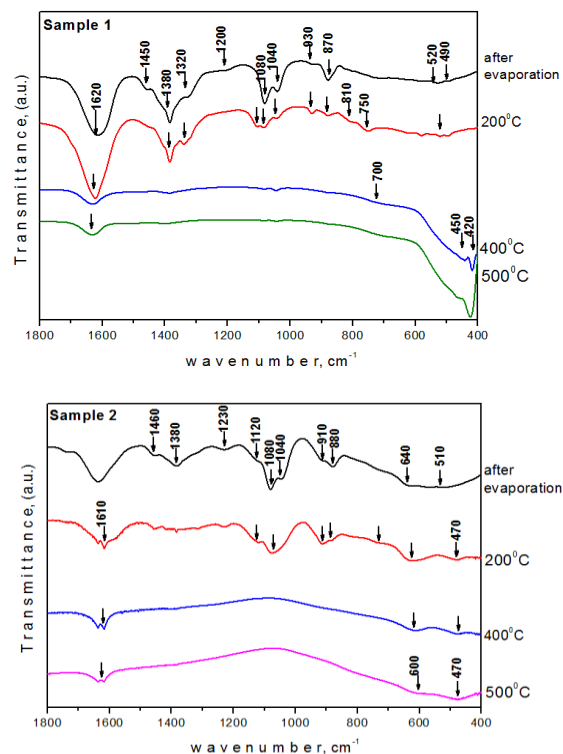


Фиг. 2. Схема за зол-гелен синтез на образци със състав 50TiO₂.50ZnO (3 и 4) при различна последователност на смесване на разтворите.

Резултатите, получени от РФА и ИЧ спектроскопията за нагетите при 400 и 500 °С образци 1 и 2, са показани съответно на Фигури 3 и 4. Съгласно рентгенофазовия анализ в образец 1 при 400°C са регистрирани характерните за ZnO (JCPDS 36-1451) пикове (трите най-силни пика 2.47; 2.81; 2.60) (Фиг. 3). За разлика от него, другият образец 2 е аморфен при 400°C, но с повишаване на температурата до 500°C кристализира само TiO₂ (анатаз) (JCPDS 78-2486, 3.51; 1.89; 1.66) (Фиг. 3).



Фиг. 3. Рентгенограми на образци 1 и 2, нагreti при 400 и 500°C.

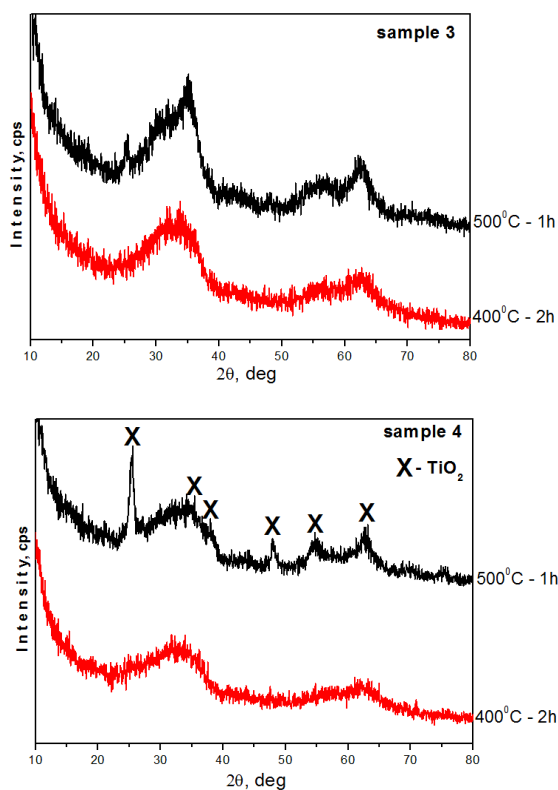


Фиг. 4. ИЧ спектри на образци 1 и 2 в интервала 1800 - 400 cm^{-1} .

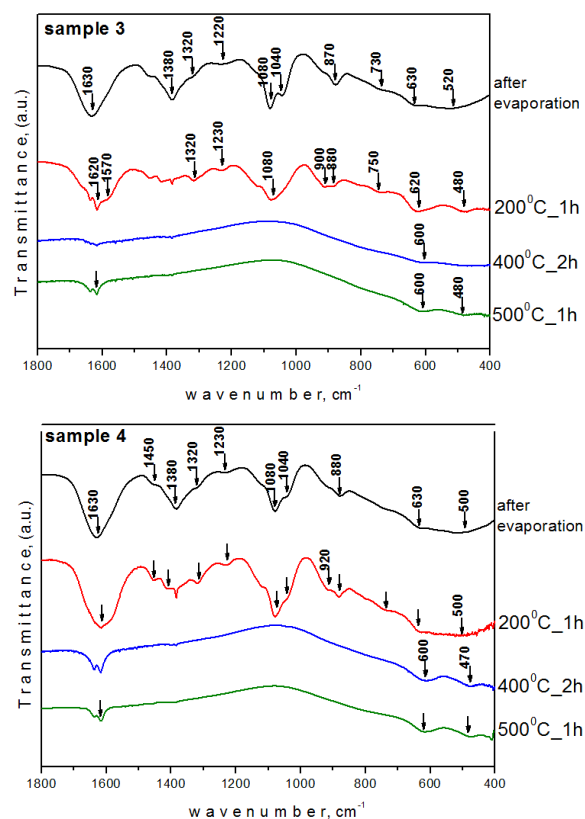
Всички ИЧ спектри на образци 1 и 2, нагreti при различни температури, са показани на Фиг. 4. От фигурата се вижда, че абсорбционните ивици, свързани с вибрациите на органичните групи, изчезват над 400°C. В ИЧ спектрите на нагretите при 500°C образци са наблюдавани само вибрации, характерни за неорганични структурни групи с основни характеристични ивици при 620-600, 470-450 и 420 cm^{-1} . В ИЧ спектрите на образец 1, съдържащ 90 мол % ZnO, се наблюдава ивица при 420 cm^{-1} с рамо при 450 cm^{-1} , които са характерни за вибрациите на ZnO_4 структурни единици. В спектъра на образец 2 (90 мол % TiO_2) определящи са ивиците при 600 и 470 cm^{-1} . Те могат да бъдат отнесени към вибрациите на TiO_6 структурни групи. Запазването на аморфното състояние до по-висока температура при образец 2 (90 TiO_2 .10ZnO (mol %)) се дължи на по-добрата мрежообразуваща способност на гелите с участие на TiO_2 , което е установено и за чисти еднокомпонентни титанатни материали [Z. Zhang (2007), D. Svalag (2004)]. Според Резницки (2001) причината е различната стойност на енергията на връзките Me-O в оксидите.

Резултатите от РФА за образци 3 и 4 (и двата с номинален състав 50 TiO_2 .50ZnO, мол %, получени при различна последователност на смесване на разтворите) са показани на Фиг. 5. Рентгенограмите са представени при две различни температури -

400 и 500°C. Вижда се, че образец 3 и при двете температури запазва аморфността си, докато в образец 4 при 500°C е регистриран TiO_2 (анатаз) (JCPDS 78-2486, три силни пика 3.51; 1.89; 1.66). Наблюдаваното различие в рентгенограмите се дължи на различните крайни продукти, получени в резултат от различната последователност на добавяне на прекурсорите.



Фиг. 5. Рентгенограми на образци 3 и 4, нагreti при 400 и 500°C.



Фиг. 6. ИЧ спектри на образци 3 и 4 в интервала 1800 - 400 cm^{-1} .

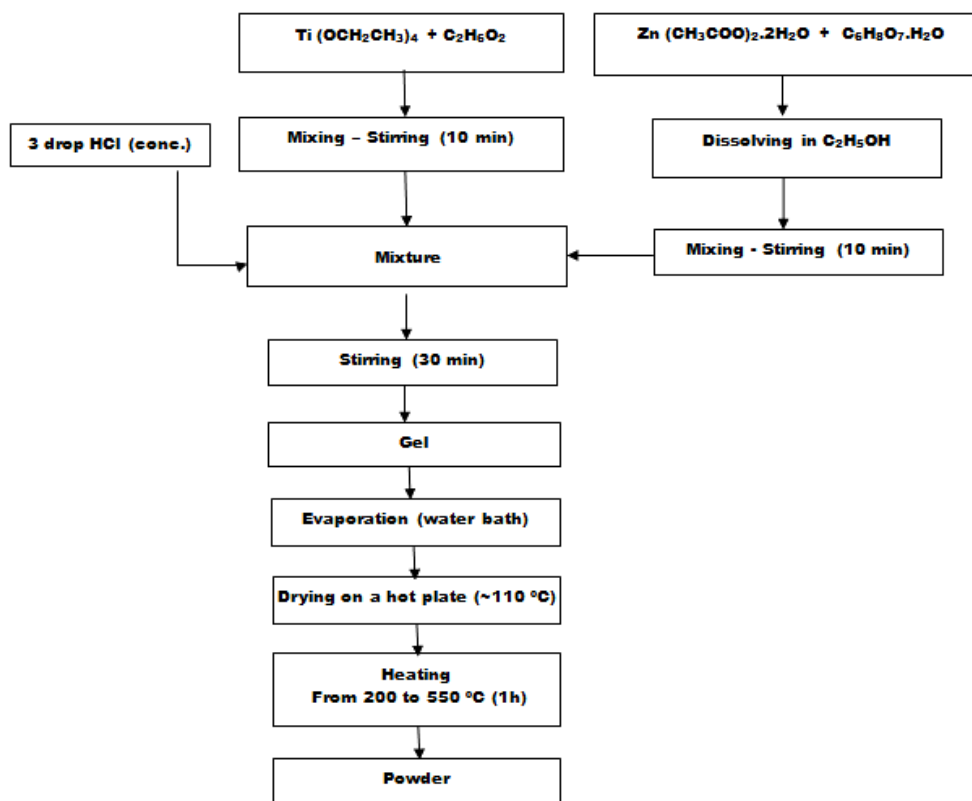
ИЧ спектрите на образци 3 и 4 са показани на Фиг. 6. Абсорбционната ивица при около 480 - 470 cm^{-1} може да бъде отнесена към вибрациите на ZnO_4 полиедриите, докато ивиците, центрирани при около 620 - 610 cm^{-1} и 470 cm^{-1} , могат да бъдат свързани с колебанията на TiO_6 октаедриите. В ИЧ спектрите на аморфните образци (400°C) се наблюдават недобре разрешени ивици. Известно е, че в спектралната област над 1600 cm^{-1} присъстват предимно колебанията на органични групи и тя не е била обект на нашето внимание.

Причината за специфичното поведение на разтворите в зависимост от последователността на смесването им, вероятно се дължи на различния механизъм на протичане на химичните реакции от една страна, както и на различната скорост на зародишообразуване и кристален растеж на фазите.

Влияние на лимонената киселина върху кристализацията на TiO_2/ZnO нанопрахове

В тези експерименти са използвани различни прекурсори в хода на зол-гелния синтез и са получени нанокомпозитни прахове, съдържащи TiO_2 и ZnO в различно съотношение: $50\text{TiO}_2.50\text{ZnO}$ (образец 5), $10\text{TiO}_2.90\text{ZnO}$ (образец 6) и $90\text{TiO}_2.10\text{ZnO}$ (образец 7) (мол %). Схемите за синтез на композитите са представени на Фигури 7 и 12. При подготовката на прекурсорните разтвори всички химикали бяха разтворени в етанол и етилен гликол при стайна температура и интензивно разбъркване до достигане на пълно разтваряне и осигуряване на условия за протичане на хидролизните процеси. Извършването на хидролизните процеси е ускорено, чрез осигуряването на $\text{pH} \neq 7$. По този начин добавянето на няколко капки солна киселина (HCl (конц.)) осигури кисела среда за протичането на реакциите. В процеса на хидролизата, киселинността на зола бавно е неутрализирана до $\sim \text{pH}=7$, което стимулира процеса на гелиране и получаването на т. нар. “мокри” гели. Изсушаването на гелите доведе до получаването на ксерогели (“сухи” гели). Лимонената киселина бе добавяна към разтвора от цинков ацетат при получаването на образците в хода на процеса. Бели ксерогели са получени при сушене на 110°C за 2h, които след това са подложени последователно на изпаряване, сушене и нагриване от 200 до 550°C за 1h задържа с цел да се осигурят условия за кристализацията на праховете (Фиг. 12).

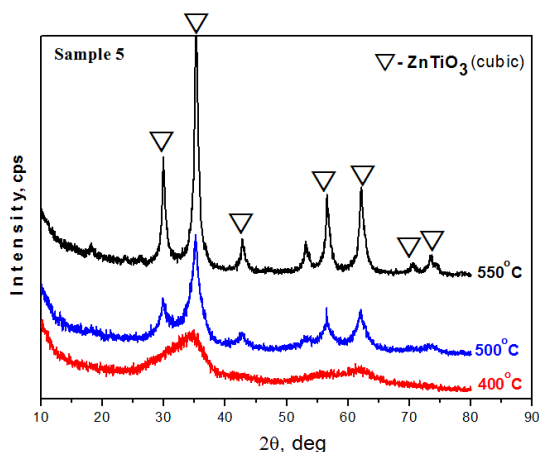
Образец 5 ($50\text{TiO}_2.50\text{ZnO}$, мол %) е получен чрез смесването на титанов етоксид, цинков ацетат и лимонена киселина (Фиг. 7).



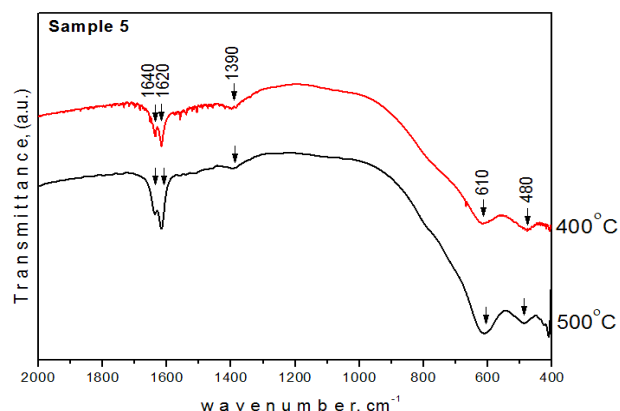
Фиг. 7. Схема за зол-гелен синтез на образец 5 (50TiO₂.50ZnO) с добавяне на лимонена киселина.

Резултатите от РФА за образец 5 (50TiO₂.50ZnO) са показани на Фиг. 8. Както се вижда, при 400°C се запазва аморфността на образца, но при 500°C са регистрирани характерните пикове за ZnTiO₃ (JCPDS 39-0190, трите силни пика 2.54; 2.97; 1.49). С оглед да проверим влиянието на температурата върху кристализацията на образца, проведохме една допълнителна термична обработка при 550°C. При тази температура бе наблюдавано повишаване на кристалността на образца. Относителният размер на получените ZnTiO₃ частици е около 50 nm.

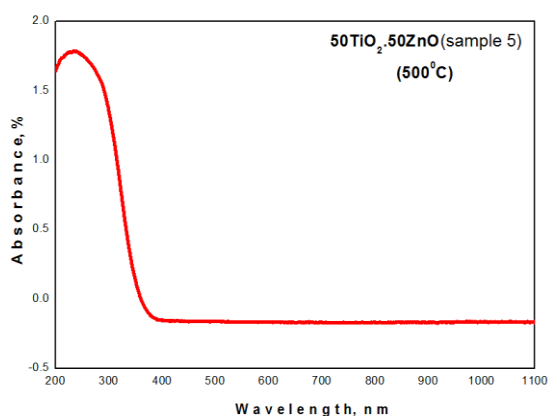
ИЧ спектрите на образец 5 (Фиг. 9) показват, че ивиците в абсорбционния интервал 700 - 400 cm⁻¹ са доминиращи. Ивицата при 620 cm⁻¹, която е характеристична за ZnTiO₃, е доминираща в спектъра и затова може да се използва като доказателство за формирането на ZnTiO₃, в който участват TiO₆ групи. От друга страна, добре известно е, че ивиците, свързани с колебанията на ZnO_n полиедрите, са в близка абсорбционна област (500-420 cm⁻¹) и това затруднява тяхното разграничаване при интерпретацията на спектрите. Получените резултати от ИЧ спектроскопията са в съответствие с тези от РФА.



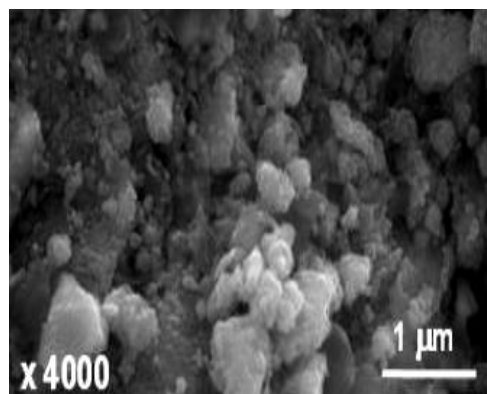
Фиг. 8. Рентгенограми на образец 5 нагрят при 400, 500 and 550°C.



Фиг. 9. ИЧ спектри на образец 5 в интервала 2000 - 400 cm⁻¹.



Фиг. 10. УВ-Вис спектър на ZnTiO₃.



Фиг. 11. SEM изображение на прахообразен ZnTiO₃ при увеличение (x4000).

На Фигура 10 е представен УВ-Вис спектъра на образец 5 (50TiO₂.50ZnO), нагрят при 500°C, чиито абсорбционен ръб е около 310-350 nm.

Ширината на забранената зона (E_g) на образците е изчислена по формулата:

$$E_g = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda}$$

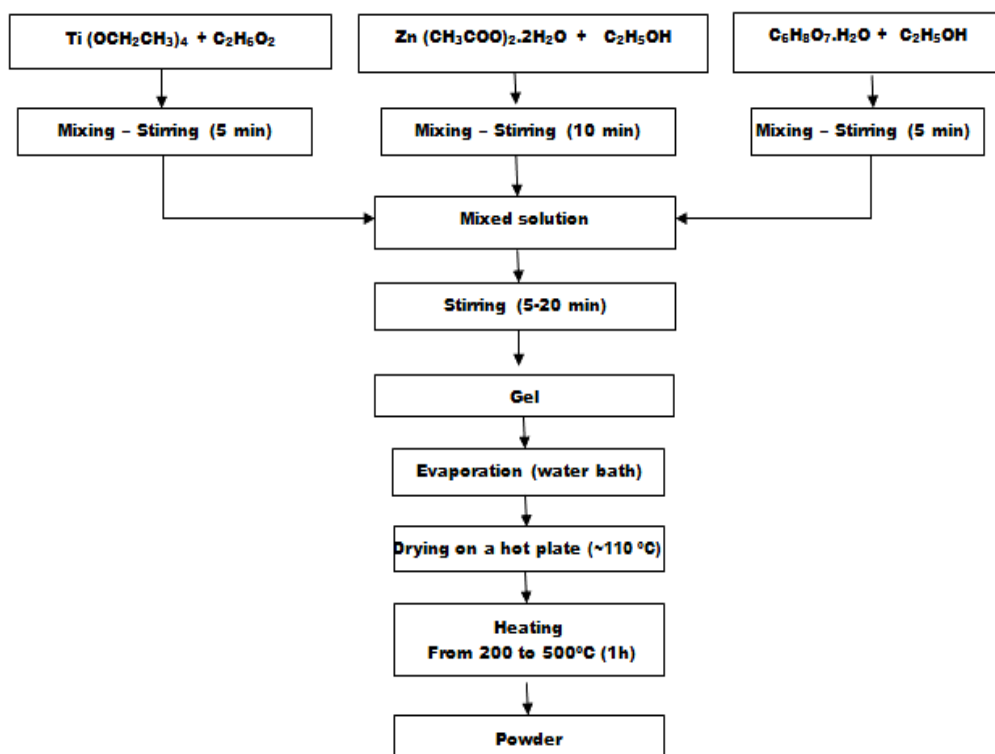
където E_g е ширината на забранената зона (eV), h е константата на Планк, c е скоростта на светлината (m/s), и λ е дължината на вълната (абсорбционния ръб) (nm).

Получените резултати са представени в Таблица 2.

Таблица 2. Абсорбционен ръб и ширина на забранената зона за образец 5.

Състав, мол %	Образец 5 (50TiO ₂ .50ZnO) (500°C)	
	E _g , eV	cut-off, nm
50TiO ₂ .50ZnO	3.33	372.34

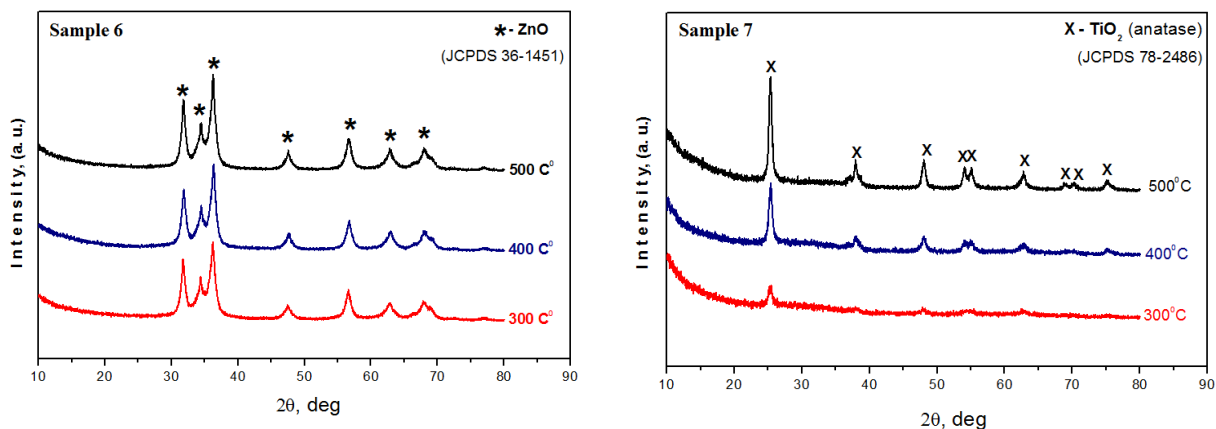
На Фиг. 11 е показано СЕМ изображение на същия образец при увеличение (x 4000), където бе наблюдавана силна тенденция към агломерация.



Фиг. 12. Схема за зол-гелен синтез на образци 10TiO₂.90ZnO (образец 6) и 90TiO₂.10ZnO (образец 7).

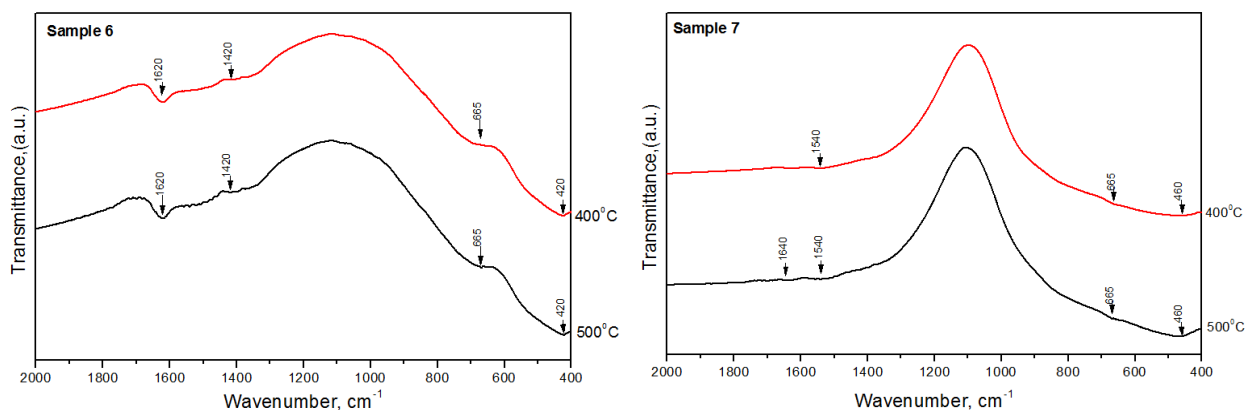
На фиг. 12 е представена схемата за синтез на образци 6 - 10TiO₂.90ZnO и 7 - 90TiO₂.10ZnO. Като прекурсори са използвани Zn-ацетат и лимонена киселина.

На Фиг. 13 са показани рентгенограми на образци 6 (10TiO₂.90ZnO) и 7 (90TiO₂.10ZnO). Както се вижда от фигурата, при 300°C в рентгенограмата на образец 6 е детектирана само една кристална фаза - ZnO (JCPDS 36-1451), която с повишаване на температура остава единствена. Приблизителният размер на частиците при 500°C е около 10 nm. В рентгенограмите на образец 7 бе наблюдавано, че TiO₂ (JCPDS 78-2486) кристализира при по-ниски температури (300°C). Приблизителният размер на частиците на синтезираните при 500°C прахове е около 13 nm.



Фиг. 13. Рентгенограми на образци 6 и 7, нагreti при 300, 400 и 500°C.

ИЧ спектрите на изследваните образци, нагreti на 400 и 500°C, са показани на Фиг. 14. Нашето внимание беше фокусирано само върху колебанията на неорганичните структурни групи, които са под 2000 cm^{-1} . В ИЧ спектрите на образец 6 съдържащ 90 мол % ZnO се наблюдава една определяща ивица при 420 cm^{-1} с рамо при $460\text{--}440\text{ cm}^{-1}$. Те биха могли да се отнесат към колебанията на ZnO₄ полиедрите. В ИЧ спектрите на образец 7 съдържащ 90 мол % TiO₂ бе наблюдавана една недобре разрешена област между 400 и 800 cm^{-1} . Присъствието на такава абсорбционна област съответства на трептенията на Ti-O връзките в TiO₆ октаедрите.



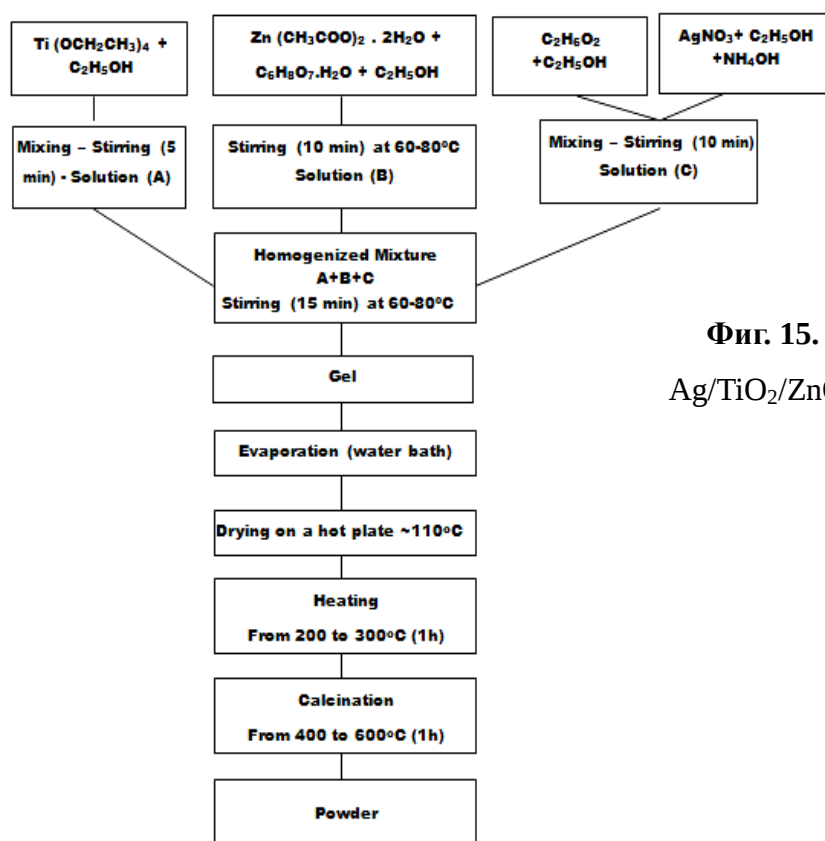
Фиг. 14. ИЧ спектри на образци 6 и 7.

При сравняването на резултатите с тези, получени за образец 2, може да се заключи, че лимонената киселина води до ускоряване на кристализационните процеси при пониски температури (300°C). Лимонената киселина (C₆H₈O₇), както е известно в литературата, е добър хелатен агент, който способства за образуването на междинни комплекси, в които участват всички катиони. Това спомага за по-хомогенното разпределение на частиците, запазване на стехиометрията и получаване на монофазен продукт.

Синтез на Ag/TiO₂/ZnO нанокomпозити

За получаването на Ag/TiO₂/ZnO нанокomпозитен прах (образец 8) е приложен зол-гелният метод. Основните етапи от синтеза му са показани на Фиг. 15, като за получаването на този образец е спазено атомно съотношение между елементите 1:2:3.

Съгласно литературните данни съдържанието на сребро в композитите може да варира в широки граници в зависимост от желаните свойства и области на приложение на синтезираните материали. Трудно е да се говори за оптимален състав, тъй като това се определя от конкретните цели на изследването. Ние сме се спрели на състав с високо съдържание на сребро в сравнение с данните от литературата [Fang Han (2009), С. Karukaran (2010)], тъй като целта ни беше да проверим дали то може да бъде равномерно разпределено в обема на композита, както и да тестваме влиянието на съпоставими количества от компонентите върху фотокаталитичните и антибактериални свойства на получените композити.

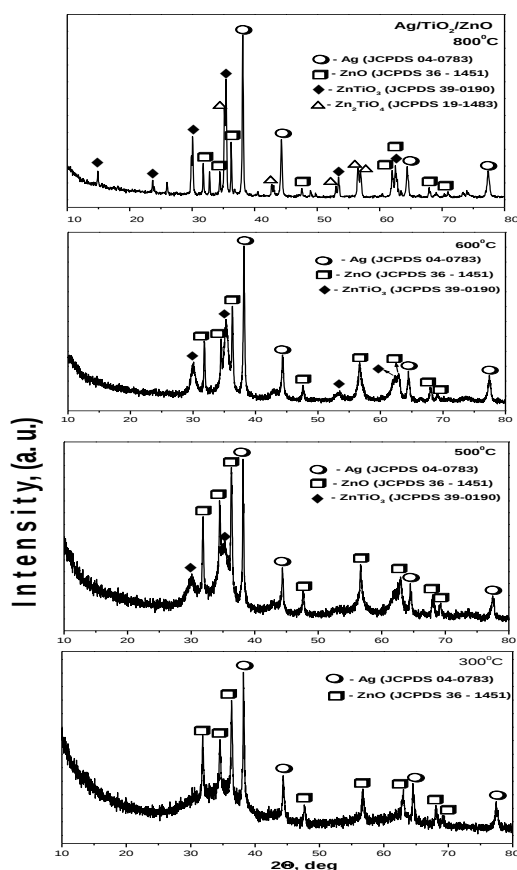


Фиг. 15. Схема за синтез на композит Ag/TiO₂/ZnO с атомно съотношение между компонентите 1:2:3.

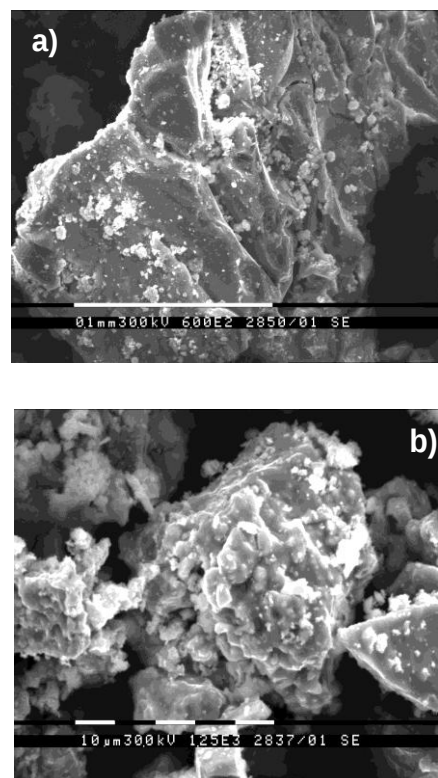
Както се вижда от представената схема на Фиг. 15, сребърният нитрат е разтворен в етанол и след това амониевият разтвор е добавен на капки с цел избистряне на разтвора, а също и с цел да се контролира рН (~ 6-7). Лимонената киселина е използвана като основен хелатен агент, който стимулира процеса на

гелиране поради силната си склонност за координиране на металните йони с цитратните групи. Получените изходни разтвори бяха подложени на интензивно разбъркване за 5 - 10 мин при стайна температура с цел постигане на пълно разтваряне на изходните прекурсори. Пригответените разтвори бяха смесени и хомогенизирани за 15 мин при 60-80°C. Съставите гелираха между 5 и 15 мин, като стареенето на гелите бе извършено при стайна температура за няколко дни. Получените гели бяха последователно подложени на изпаряване на водна баня, сушене и нагряване при 400, 500 и 600°C за 1 ч задръжка на въздух (Фиг. 15).

Рентгенограмите на нагнетите при 300, 500 и 600°C Ag/Ti/Zn образци с атомно съотношение 1:2:3 са показани на Фиг. 16. Рентгенограмите на образци, нагreti при междинните температури, не са показани, тъй като нови фазови трансформации не бяха регистрирани. При 300°C, бяха установени характерните междуплоскостни разстояния за метално сребро с 2θ при 38.12; 44.28; 77.47 (JCPDS 04-0783), ZnO с 2θ при 36.25; 31.77; 34.42 (JCPDS 36-1451) и аморфно хало поради присъствие на аморфна фаза. Най-силните дифракционни пикове с 2θ при 35.38; 30.03; 62.45 (JCPDS 39-0190) характерни за кубичен ZnTiO_3 се появяват при 500 и 600°C, заедно с тези на метално сребро и ZnO. Както се вижда от фигурата, присъствието на аморфната фаза при 500°C намалява и при 600°C то е незначително. Имайки предвид съществуването на няколко фази в системата $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ (според фазовата диаграма) и с оглед да се провери стабилността на ZnTiO_3 , ние проведохме една допълнителна термична обработка при 800°C. При тази температура бяха установени дифракционните пикове при 2θ : 35.16; 29.86; 62.07 за кристалната фаза Zn_2TiO_4 (JCPDS 19-1483). Ето защо експериментът бе ограничен до 600°C. Относителният размер на сребърните ($2\theta = 38.12$, $hkl = 111$) наночастици (образец нагрят при 300°C) е 25 nm, за ZnO около 24 nm. Размерът на наночастиците от ZnTiO_3 , получен при 500°C, варира между 6 и 10 nm (Фиг. 16).



Фиг. 16. Рентгенограми на образец 8 - $\text{Ag/TiO}_2/\text{ZnO}$, нагрят при различни температури.

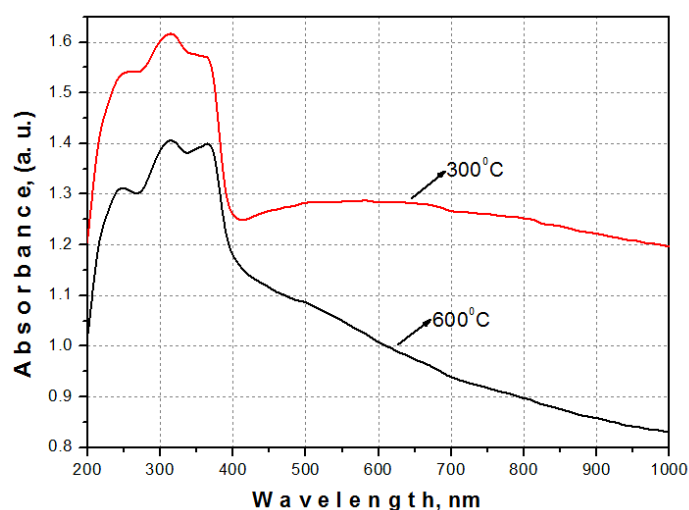


Фиг. 17. СЕМ изображения на образец 8 $\text{Ag/TiO}_2/\text{ZnO}$, нагрят при 300°C (а) и 600°C (б).

От получените резултати може да се заключи, че модифицирането на TiO_2 или ZnO със сребро води до ускоряване на кристализационните процеси, но TiO_2 е по-стабилен спрямо кристализация в сравнение с ZnO и аморфна фаза е доказана до 500°C в композита. В получения композит не бе установено наличието на TiO_2 кристална фаза и крайният композит съдържа Ag , ZnO и ZnTiO_3 (при 600°C). На този композит са изследвани антибактериалните свойства и фотокаталитичната активност. На фигура 17 е представено СЕМ изображение на синтезирания композит, нагрят при 300 и 600°C, от където могат да се направят заключения за морфологията. Наблюдавани са малки кристалити с размери около 0.2 – 1 nm в резултат от счупването на монолитния гел. Върху тяхната аморфно-подобна повърхност се забелязват малки светли агрегати, вероятно дължащи се на присъствието на сребро, което е равномерно разпределено със среден размер на частиците под 1 μm . При 600°C според микросондовия анализ се наблюдава известно разслояване и увеличаване на концентрацията на Ag (около 18 ат. %) спрямо изходния състав в отделни участъци поради повишената му дифузионна

способност при по-високата температура. Сондовият анализ показва, че се запазва високото съдържание на сребро, което участва като основен компонент в разработения композит.

На Фиг. 18 са показани УВ-Вис абсорбционните спектри за образците, нагreti при 300 и 600°C. От фигурата се вижда едно намаляване на абсорбцията над 400 nm и при двете температури. При 300°C абсорбционният ръб е 409 nm, който при нагряване на 600°C леко се измества към по-висока дължина на вълната – 416 nm. Повишаването на абсорбцията във видимата област около 500 nm може да се свърже с повърхностния плазмонен резонанс на отделените сребърни наночастици. Изчислените стойности за ширината на забранената зона (E_g) след нагряването при 600°C слабо намаляват от 3.03 до 2.98 eV.



Фиг. 18. УВ-Вис абсорбционни спектри на композита Ag/TiO₂/ZnO, нагрят на 300 и 600°C.

Таблица 3. Абсорбционен ръб и ширина на забранената зона за състав Ag/TiO₂/ZnO.

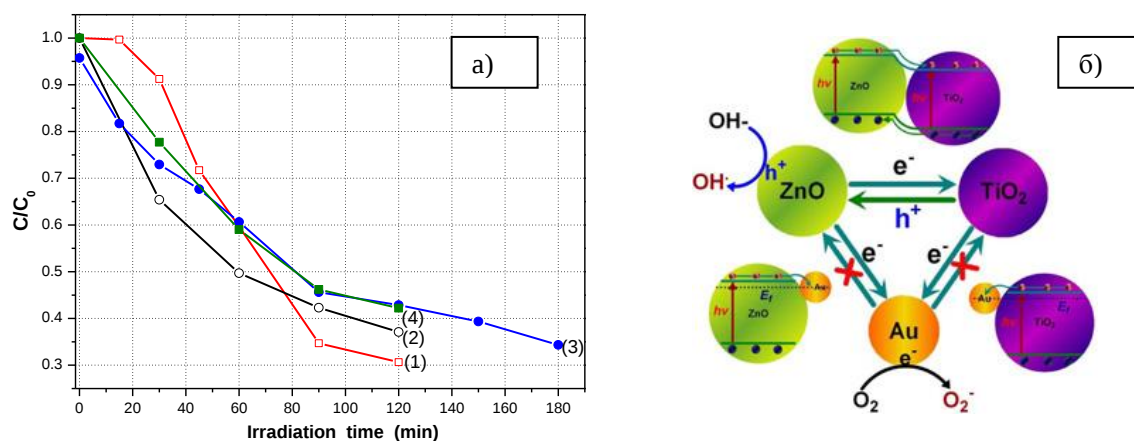
Температури на нагряване на композита	Състав, (атомно съотношение) Ag/Ti/Zn, 1:2:3	
	E_g , eV	cut-off, nm
300°C	2.92	424.39
600°C	2.96	419.20

Сравняването на УВ-Вис дифузно-отражателните спектри на модифициран със сребро TiO₂ (нагрят при 600°C, абсорбционен ръб ~ 419.20 nm) с тези на чист TiO₂ (нагрят при 500°C, абсорбционен ръб ~ 372.34 nm, виж Таблица 2) показва едно отместване към по-големите дължини на вълните (т. нар. “red shifting”), което води до

намаляване на E_g . Това е една предпоставка получените прахове да проявят по-добра фотокаталитична активност. Нашите резултати са в съответствие с тези, публикувани от други автори [K. Gupta (2013), J. W. Yoon (2001)].

Фотокаталитична активност

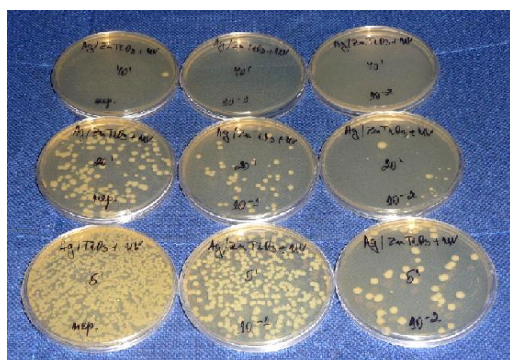
Резултатите за фотокаталитичното обезцветяване на Малахитово зелено от композита $\text{Ag}/\text{ZnO}/\text{ZnTiO}_3$ (600°C) при облъчване с видима (Vis) и ултравиолетова (UV) светлина са показани на Фиг. 19 а. Както се вижда обезцветяването с участието на този композит е по-бързо в сравнение с чистия ZnTiO_3 . Положителният ефект от модифицирането със сребро е видимо и в двата случая (при облъчване с UV и Vis светлина). При около 120 мин, отношението C/C_0 е около 0.3 за композита, докато за чистия ZnTiO_3 (образец 5), същата стойност се достига за 180 минути. Добри резултати са постигнати и във видимата област (крива № 4) на спектъра. Резултатите от фотокаталитичното поведение могат да бъдат обяснени със синергичния ефект на участващите в композита активни компоненти Ag, ZnO и ZnTiO_3 . От Peng Zhang, 2012 са описани възможните начини за пренасяне на фотовъзбудените електрони и резултантния фотокаталитичен ефект от едновременното участие на три активни компонента Au, ZnO, TiO_2 (Фиг. 19 б). Разработеният модел е приложим и за изследвания от нас композит $\text{Ag}/\text{ZnO}/\text{ZnTiO}_3$.



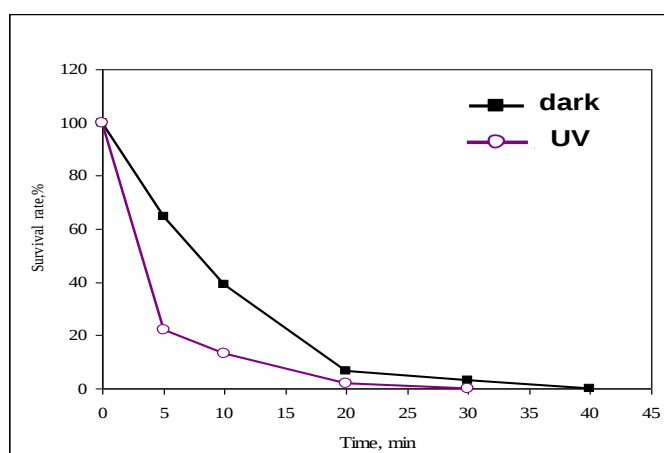
Фиг. 19. а. Фотокаталитично обезцветяване на Малахитово зелено от композита $\text{Ag}/\text{ZnO}/\text{ZnTiO}_3$ (600°C) при облъчване с UV (1) и Vis (2) светлина и чист ZnTiO_3 при UV (3) и Vis (4). **Фиг. 19. б.** Механизъм на UV фотокаталитична активност предложен от Peng Zhang, (2012).

Антибактериални тестове

Резултатите от антибактериалните тестове на облъчен с УВ и необлъчен композит Ag/ZnO/ZnTiO_3 (600°C) са представени на Фиг. 20, 21. От Фиг. 21 се вижда, че облъчените прахове ефективно унищожават бактерията *E. коли* за 20 мин и броят на клетките намалява от 1.82×10^5 CFU/ml до 3.52×10^3 CFU/ml, и редукиционният индекс е 98 %. Необлъченият прах с идентичен брой клетки показва антибактериална активност - редукция 93.54% на бактерията в рамките на същото време (20 мин). Субкултурите от облъчените и необлъчени образци след съхранение на тъмно за 24 ч не показваха нарастване на броя на бактериите. Синтезираните композитни прахове причиняват необратимо разрушаване на бактериалните клетки не само в присъствие, но и в отсъствие на УВ светлина. Тези експерименти са визуално илюстрирани на Фиг. 20. Снимките показват преживелите колонии върху “Mueller-Hinton agar” (МНА) съответно в неразреден разтвор, и в разреден разтвор - 10^{-1} , 10^{-2} .



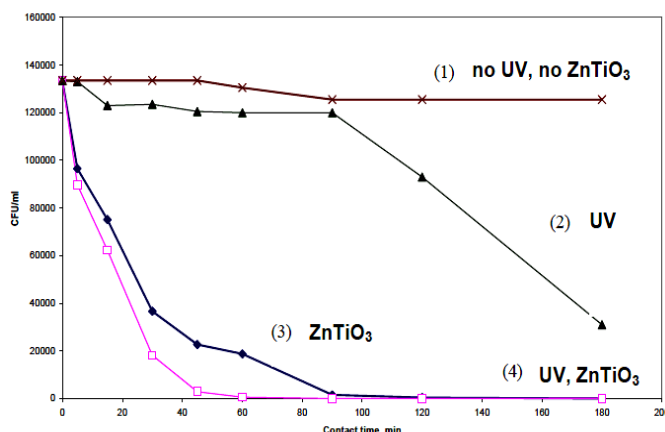
Фиг. 20. Нарастване на бактерията *E. коли* ATCC 25922 върху Mueller-Hinton agar след облъчване на композита Ag/ZnO/ZnTiO_3 .



Фиг. 21. Криви на преживяване на *E. коли* ATCC 25922 в присъствие на Ag/ZnO/ZnTiO_3 на тъмно и при облъчване с УВ светлина.

От показаните фигури може да се види, че броят на колонииите от *E. коли* прогресивно намалява от 10^5 CFU/ml при 5 мин до 10^3 CFU/ml при 20 мин и напълно изчезват за 40 мин. На Фиг. 22 е показана антибактериалната активност на чист ZnTiO_3 (образец 6). Вижда се, че и при двата случая на облъчените образци клетките *E. коли* се разрушават до 99 % за 60 минути. Синтезираният по-сложен композит показва по-добри свойства спрямо чистия ZnTiO_3 . Получените резултати са значително по-добри от публикуваните данни за нанопрахове на композит Ag/ZnO/TiO_2 , получен по хидротермален метод Pen Raj Pant (2013).

Разработени са различни модели, с които се обяснява антибактериалното действие на TiO_2 , базирани на разграждането на клетъчните мембрани [C. Srinivasan (2003), J. Blanco-Galvez (2007)], но проблемът не е изяснен окончателно.



Фиг. 22. Криви на унищожаване на *E. коли* в образците при различни обработки: (1) без ZnTiO_3 и без облъчване с УВ; (2) само при облъчване с УВ; (3) в присъствие на ZnTiO_3 на тъмно; (4) в присъствие на ZnTiO_3 и облъчване с УВ.

Нанокompозити с участието на редуциран графенов оксид (RGO)

Синтез на RGO

RGO (образец 9) е получен от пречистен естествен графитен прах чрез химично третиране (Фиг. 23). Най-общо може да се каже, че синтезът е извършен на три етапа:

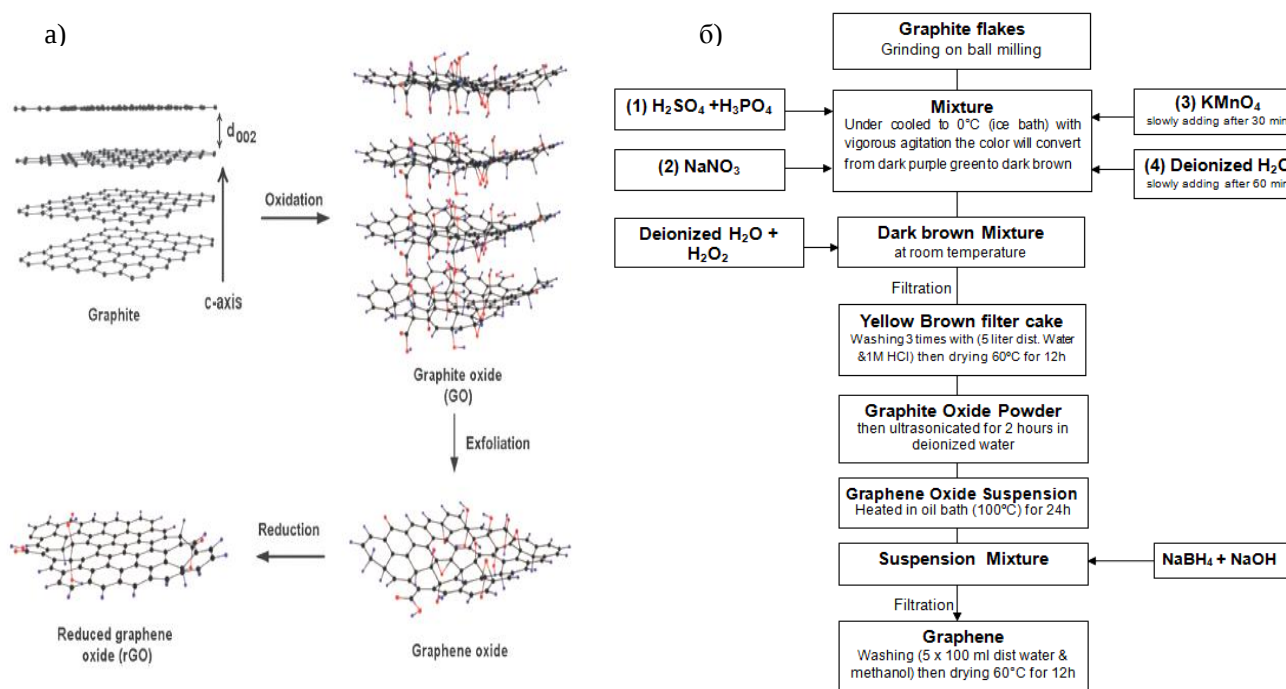
1. Графитът е окислен чрез използването на силна киселина до получаването на графитов оксид прилагайки метода на Hummers и Offeman.

2. Графитовият оксид е подложен на ултразвукова обработка за 2 ч до отделянето на компактни слоеве и получаването на разтвор от слоеве на графенов оксид.

3. В последния етап, разтворът от графен е редуциран чрез силен редуктор (натриев борхидрат) до получаването на редуциран графенов оксид.

Натриевия борхидрат (NaBH_4) е избран сред големия брой редуциращи агенти като един от най-силните такива. В последно време в литературата [Н. –J. Shin (2009)] е установено, че той е по-ефективен от хидразина като редуктор за графитовия оксид. Въпреки, че има способността бавно да хидролизира във вода, неговото използване осигурява достатъчно бърза кинетика, така че пряко полученият разтвор ефективно да се редуцира до RGO. Овен това е известно, че NaBH_4 е по-ефективен при редуцирането на C=O групи, но не толкова ефективен при редукцията на епокси и карбоксилни групи,

тъй като алкохолните групи остават след редукцията.



Фиг. 23 а. Механизъм за получаване на RGO от графит според *Hua Bai, Adv. Mater. (2011);*

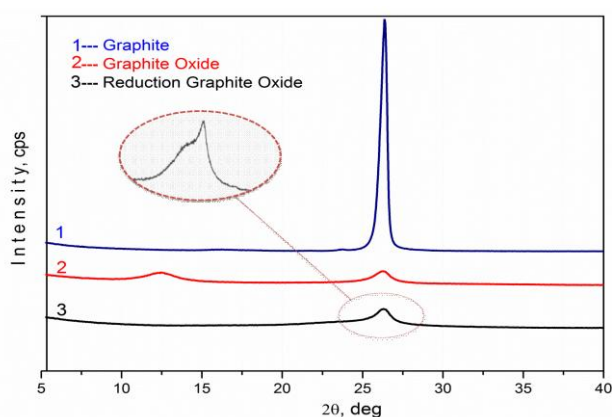
Фиг. 23 б. Схема за синтез на RGO чрез модифициран химичен метод.

Чистият графит показва интензивен пик (002) при $2\theta = 26.37^\circ$ съответстващ на междуплоскостно разстояние $d = 0.337$, което е в съответствие с литературните данни (JCPDS 75-2078). След окисляване на графита пикът (002) се измества към по-малките ъгли $2\theta = 12.43^\circ$ ($d = 0.711$) но остава друг малък пик при $2\theta = 26.26^\circ$ ($d = 0.339$ nm). Това вероятно може да се свърже с взаимодействието на водните молекули и формирането на кислород-съдържащи функционални групи между отделните слоеве на графита. За разлика от графитовия оксид, RGO има широк пик, центриран около $2\theta = 26.29$, съответстващ на $d = 0.338$ nm, което би могло да се свърже с много тънък слой от RGO, получен като резултат от приложения химичен метод. Формирането на аморфно-подобни фази и наличието на дефекти и примеси е причина за комплексната структура и особения вид на дифракционния пик около $2\theta = 23-25^\circ$. Получените от нас резултати са интерпретирани въз основа на публикуваните данни от редица автори в литературата (Таблица 4).

Таблица 4. Рентгенографски данни за графит, графенов оксид GO и редуциран

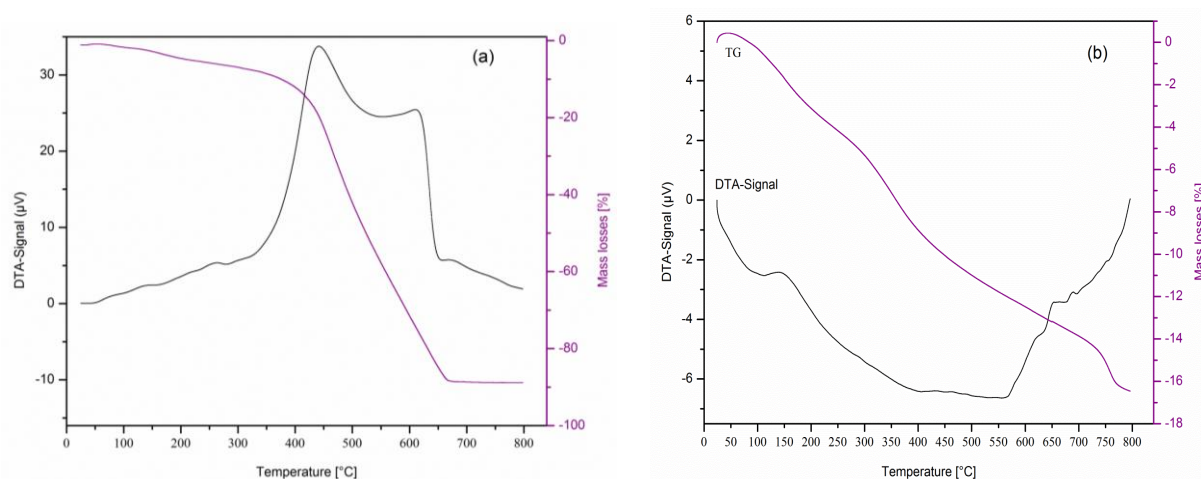
графенов оксид RGO.

Методи за синтез	2θ	d-spacing	Литература
Химични методи чрез използване на нови редуктори (hydriodic acid with acetic acid)	24.57°	~0.362 nm	I.K. Moon, J. Lee, R.S. Ruoff, H. Lee, Reduced graphene oxide by chemical graphitization, Nat. Commun., 1 (2010) 1-6.
Химичен метод чрез използване на хидразинови пари като редуктор	~23°	~0.386 nm	L. J. Cote, F. Kim, J. Huang, Langmuir-Blodgett assembly of graphite oxide single layers. J. Am. Chem. Soc., 131 (2009) 1043–1049.
Химичен метод чрез редукция на GO в гореща вода	23.50°	0.38 nm	V. Loryuenyong, K. Totepvimarn, P. Eimburanaprat, W. Boonchompoo, A. Buasri, Preparation and characterization of reduced graphene oxide sheets via water-based exfoliation and reduction methods, Adv. Mater. Sci. Eng., 2013 (2013) 1–5.
Химичен метод чрез използване на NaBH ₄ като редуктор, но с предварителна обработка на графита с оцетна киселина	26.7°	0.400 nm	L.-Y. Meng, S.-J. Park, Preparation and Characterization of Reduced Graphene Nanosheets via Pre-exfoliation of Graphite Flakes, Bull. Korean Chem. Soc., 33 (2012) 209-214.
Химичен метод чрез използване на хидразинов хидрат като редуктор	25.8°	0.34 nm	F. T. Thema, M. J. Moloto, E. D. Dikio, N.N. Nyangiwe, L.Kostsed, M.Maaza, M.Khenfouch, Synthesis and characterization of graphene thin films by chemical reduction of exfoliated and intercalated graphite oxide, Journal of Chemistry, 2013 (2013) 6 pages, Article ID 150536.
Зелен редукционен метод чрез фотоекстракция на <i>Colocasia esculenta</i> и <i>Mesua ferrea</i> Linn.	25°	0.36 nm	S. Thakur, N. Karak, Green reduction of graphene oxide by aqueous phytoextracts, Carbon, 50 (2012) 5331-5339.



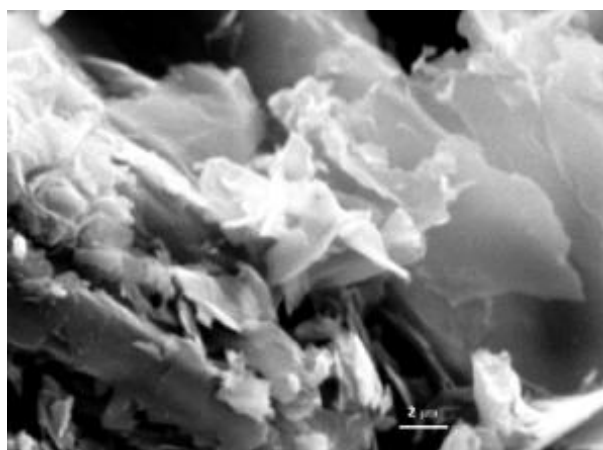
Фиг. 24. Рентгенограми на графит и на получените в дисертационния труд графитов оксид GO и редуциран графитов оксид RGO.

Фигура 25 показва ДТА кривите на RGO нагрят на въздух (a) и в аргонова атмосфера (b). Образците показват значителна загуба на маса при температури над 100°C, което би могло да се свърже с изпарението на водата, CO, CO₂ от образците при по-високи температура. Очевидно термичната стабилност в двете среди (въздух и аргон) е доста различна (Фиг. 25).



Фиг. 25. DTA/TG криви на RGO нагрят до 800 °C на въздух (a) и в аргонова среда (b).

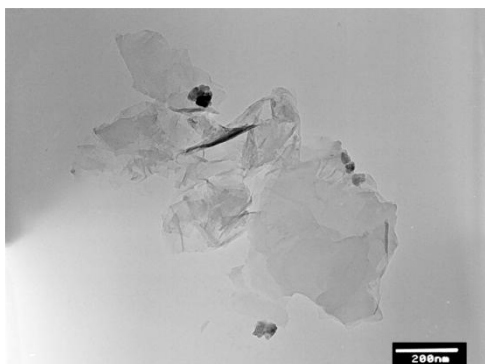
Фигура 26 представя CEM изображение на RGO слоеве, на които могат да се разграничат грапави повърхности. Тези RGO слоеве са с размери около 10 x 20 μm.



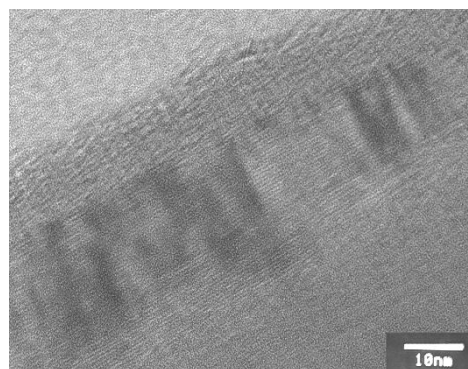
Фиг. 26. CEM изображение на RGO слоеве.

ТЕМ изследванията са показани на Фиг. 27 и получените данни показват, че RGO се състои от няколко слоя ($n \approx 6$) подобно на “купчина” леко набръчкани и сгънати при ниска резолюция. Фигура 28 показва високо-разделителна микрография на RGO слой,

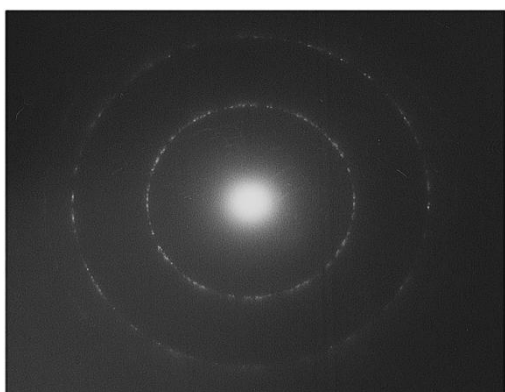
където ясно е показана кристалната равнина на графена и слоевете на решетката. Това дава допълнителна информация за междуплоскостното разстояние d_{002} , където стойността на RGO е $3.850\text{\AA}$. Кристалографската структура на графеновите слоеве са характеризирани с електронна дифракция (SAED). Има данни в литературата, според които графеновите слоеве показват хексагонална симетрия с неясни дифракционни максимуми. Фигура 28 показва електронната дифракция (SAED) на RGO. Така получените данни, недвусмислено показват, че този образец се различава от графит 2H PDF 75-1621 и има характерно междуплоскостно разстояние d_{002} от $3.586\text{\AA}$ до $4.016\text{\AA}$. За сравнение, междуплоскостното разстояние d_{002} на графитовите слоеве са измерени около $3.4\text{\AA}$, както е показано на Фиг. 30 и тези данни са в много добро съответствие с литературните данни (Таблица 4).



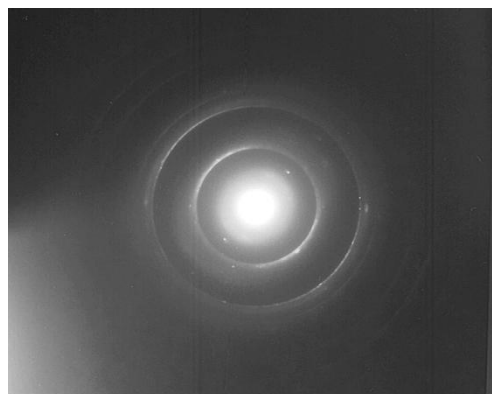
Фиг. 27. ТЕМ изображение на графенов оксид.



Фиг. 28. HRTEM изображение на RGO.



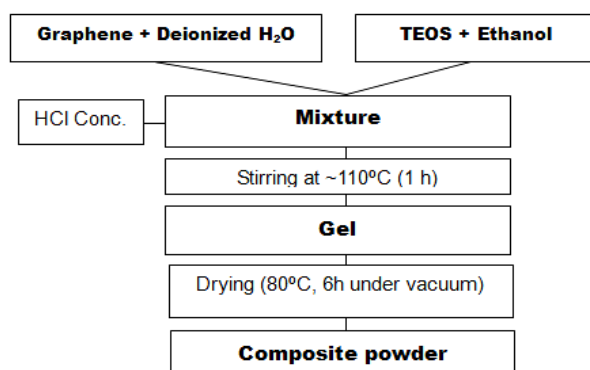
Фиг. 29. Електронна дифракция на RGO.



Фиг. 30. Електронна дифракция на графенов оксид.

Синтез на RGO/SiO₂ нанокompозити

В литературата има данни за композити с малко съдържание на RGO в системата RGO/SiO₂, но няма данни за определяне на термичната стабилност на подобни състави композити. За синтеза на RGO/SiO₂ нанокompозити (образец 10) е приложен зол-гелният метод. Като прекурсори са използвани тетраетил ортосиликат (TEOS) и предварително синтезиран RGO (образец 9). С цел да се избегнат агрегационните процеси в RGO слоевете и за да се разрешат проблемите, свързани с ексфолиацията и разпределението на слоевете в композита, ние подбрахме два състава композити с различно съдържание на RGO: 10 мас % RGO (образец 10a) и 20 мас % RGO (образец 10b). Схемата на синтез е представена на Фиг. 31. Приготвена е една дисперсна смес от предварително претегленото количество RGO в дейонизирана вода чрез прилагането на ултразвуково третиране и след това тя се добавя към разтвор на TEOS в етанол при интензивно разбъркване за 1 ч при 110°C, при което се получава гел (Фиг. 31).

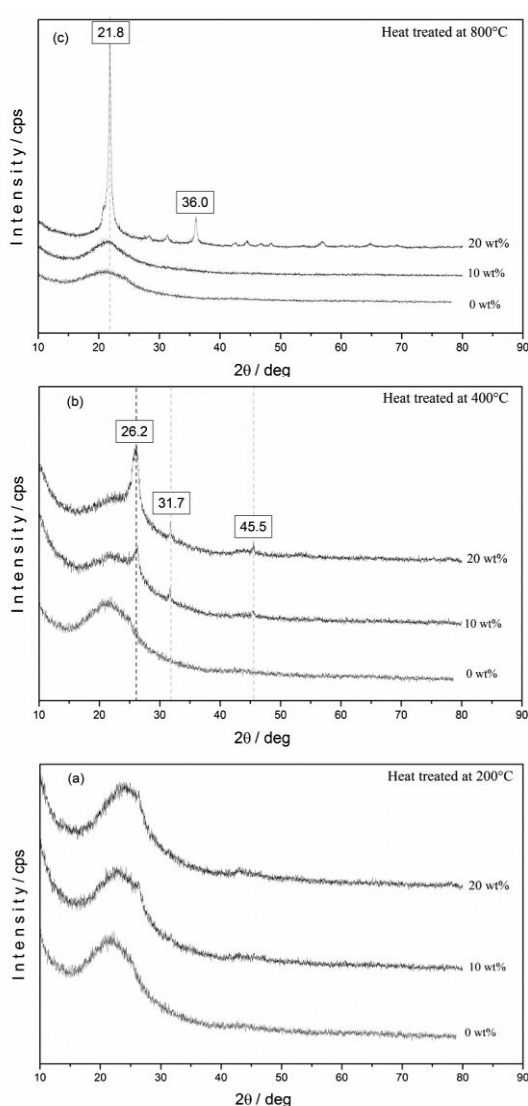


Фиг. 31. Схема за зол-гел синтез на RGO/SiO₂ композити.

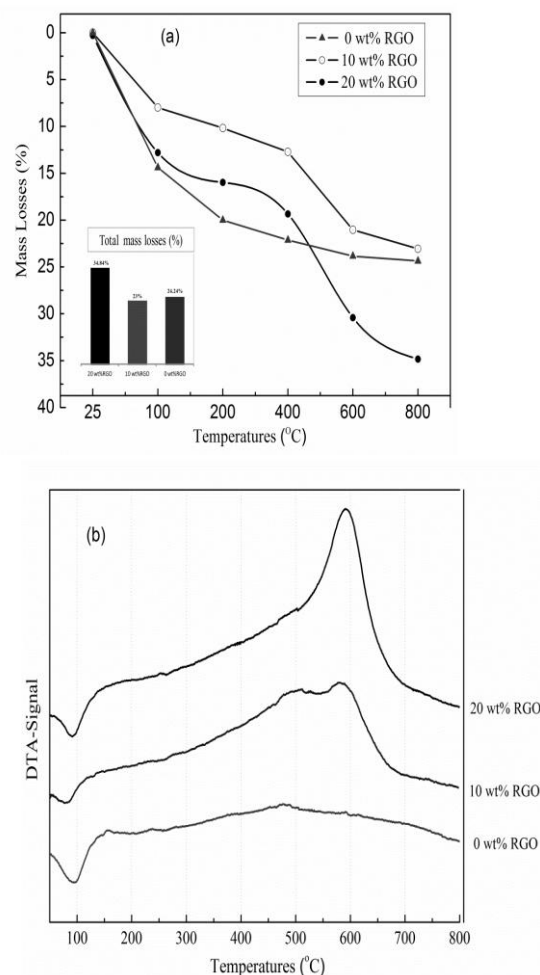
Рентгенограмите на образци, съдържащи 10 и 20 мас % RGO, показват присъствие на различни кристални фази при нагряване (Фиг. 32). Образците, нагreti до 200°C съдържат аморфен SiO₂ и RGO. При по-високи температури (400°C) е регистрирано присъствие на лигнит (JCPDS 05-0625). Всички въглерод съдържащи фази се разпадат над 550°C. Образецът с 10 мас % RGO е напълно аморфен при 800°C, докато в другия образец с участие на 20 мас % RGO при същата температура изкристализира кристобалит (JCPDS 11-0695). Очевидно, повишаването на съдържанието на RGO стимулира появата на кристобалит. Съгласно ТГ кривите, показани на Фиг. 33а, образците показват значителна загуба на маса над 100°C. Това е съпроводено с отделянето на вода и CO, CO₂. Забелязва се още, че загубата на маса при образца, съдържащ 20 мас % RGO (10b), е по-висока от тази на образец 10a с участие

на 10 мас % RGO. Фигура 33b представя ДТА кривите на изследваните образци. От тях става ясно, че силният екзотермичен ефект около 600°C при образца съдържащ 20 мас % RGO (10b) се дължи на изгарянето на въглерод.

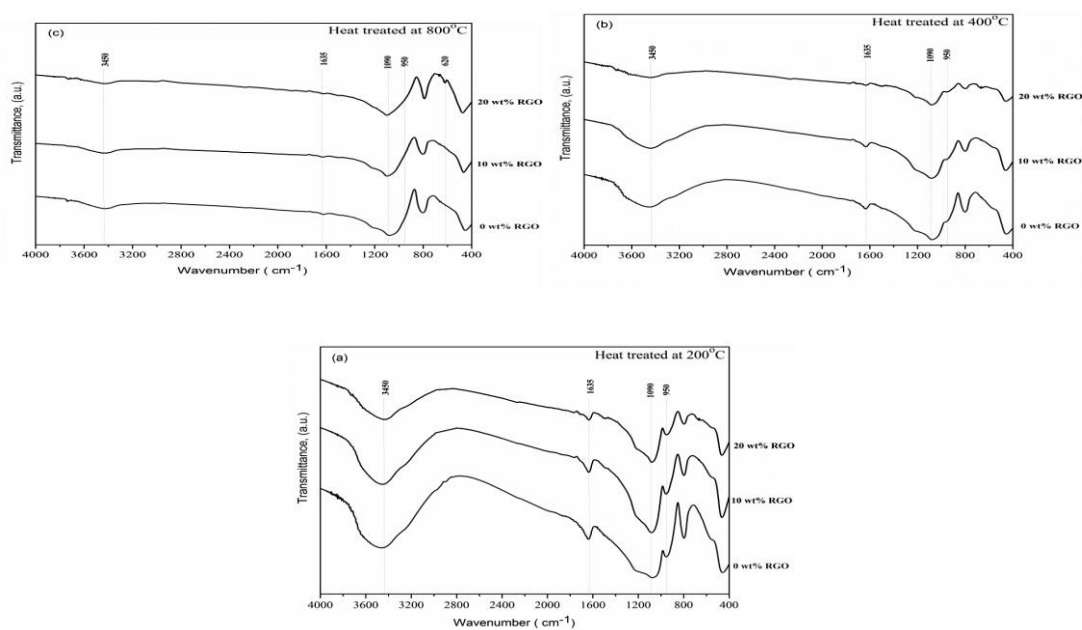
ИЧ спектрите на образци, нагreti при 200, 400 и 800°C, са представени на Фиг. 34. От фигурата се вижда, че абсорбционната ивица при 950 cm^{-1} намалява до 400°C и се трансформира в рамо, което може да се свърже със заместването на Si-OH групите от асиметричните Si-O-Si мостови връзки. Доминиращата при 1090 cm^{-1} (800°C) ивица се свързва с трептенията на Si-O-Si връзките в SiO_4 тетраедрите. Слабата ивица при 660 cm^{-1} , наблюдавана в спектъра на образец с 20 % RGO (образец 10b), може да се отнесе към формирането на кристобалит. Ивиците, дължащи се на колебанията на водните молекули, са около 3450 и 1635 cm^{-1} и интензитетът им намалява с повишаване на температурата. Тези резултати са в добро съответствие с тези, получени от РФА анализа.



Фиг. 32. Рентгенограми на образци съдържащи 0, 10 и 20 мас % RGO нагreti при 200 (a), 400 (b) и 800°C (c).



Фиг. 33. Термичен анализ на изследваните образци съдържащи 0, 10 и 20 мас % RGO: (a) TG и (b) DTA.

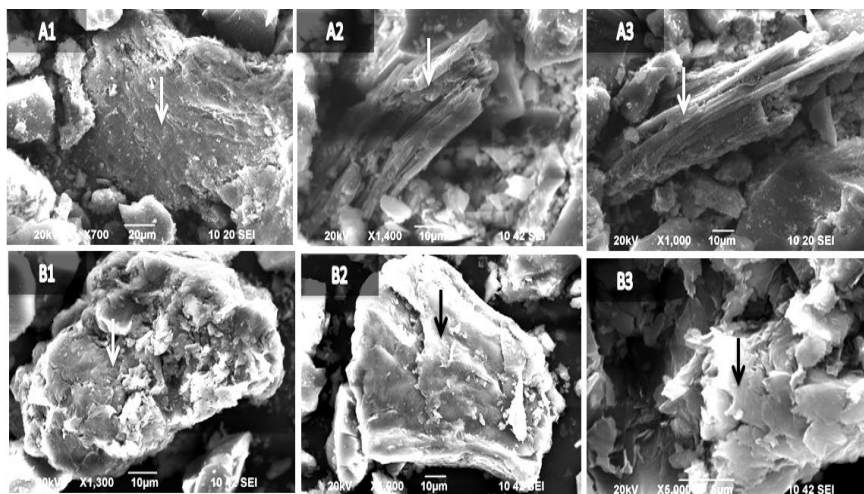


Фиг. 34. ИЧ спектри на образци 10а и 10b, нагreti при 200°C (а), 400°C (b) и 800°C

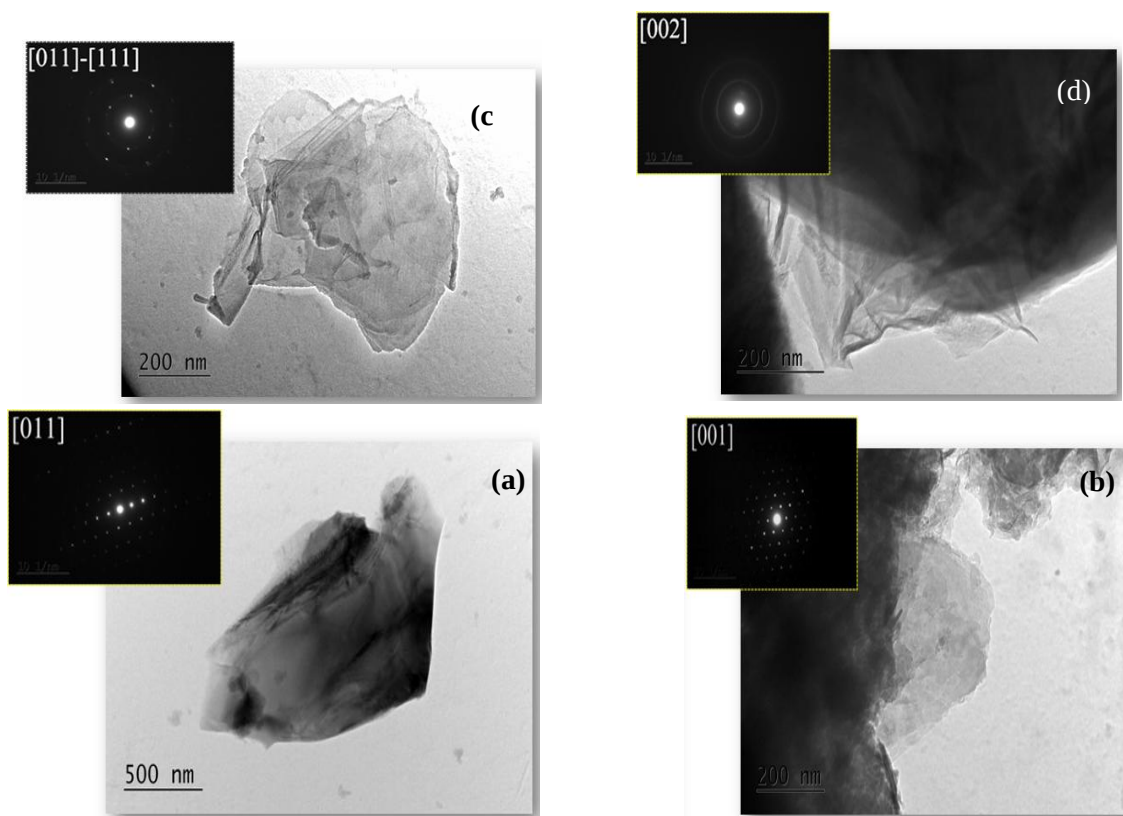
Таблица 5. Елементен анализ в различни точки от образците.

Образец		C, мас %	O, мас %	Si, мас %	Общо
10 мас % RGO	A1	37.48	51.5	11.02	100
	A2	29.91	54.81	15.28	100
	A3	71.16	24.54	4.31	100
20 мас % RGO	B1	20.13	39.29	40.57	100
	B2	77.5	21.15	1.34	100
	B3	76.73	21	2.27	100

На Фиг. 35 са показани СЕМ изображенията на дискутираните по-горе образци, които имат сходна морфология. Елементният анализ е представен на Таблица 5. Получените резултатите показаха, че в отделни участъци е регистрирано различно количество въглерод. Причината е нееднаквото разпределение на RGO слоевете в матрицата.



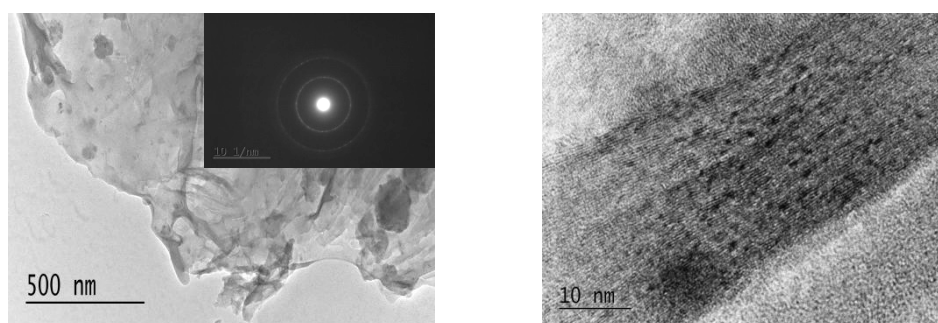
Фиг. 35. SEM изображения на образци нагreti при 200°C съдържащи (A) RGO 10 мас %; (B) RGO 20 мас %. Стрелките показват точките, в които е извършен елементният анализ (Таблица 5).



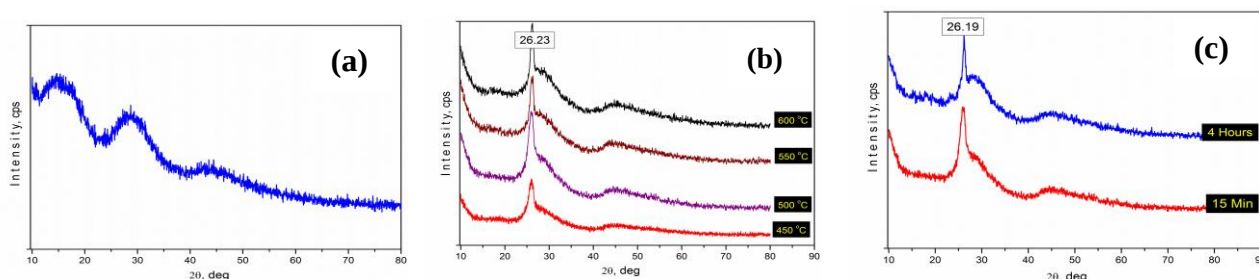
Фиг. 36. ТЕМ изображения за образец 10b - морфология и електронна дифракция на (a) α - кварц, (b) β - тридимит, (c) графит и (d) RGO.

ТЕМ изследванията и електронната дифракция на тези състави са показани на Фиг. 36 и от тях става ясно, че морфологията и дифракцията за образец 10b (с 20 мас % RGO) показват ниски стойности за междуплоскостното разстояние d_{002} между 3.647Å и 3.825Å, което в сравнение със стойностите за образец 8 (RGO) те са от 3.586Å до

4.016Å. Установено е, че този образец съдържа различни кристални фази: SiO₂ (тридимит), PDF 77-126, SiO₂ (α – кварц), PDF 65-2466, C от графит, 2H PDF 75-1621, а също и RGO и аморфен SiO₂. Различните полиморфни модификации на SiO₂ не са регистрирани чрез РФА. Фигура 37 представя морфологията, електронната дифракция и микрография (HRTEM) на слой от RGO в композитния материал. Както се вижда от нея, ясно се разграничават кристалните равнини на графена. Това ни дава допълнителна информация за междуплоскостното разстояние d_{002} , което е 3.530Å на RGO вътре в композитния материал, което е по-малко от това на RGO в образец 8 (3.850 Å).



Фиг. 37. Морфология, електронна дифракция и HRTEM на RGO слоеве в композита.



Фиг. 38. Рентгенограми на: синтезираното стъкло (a), композита RGO/стъкло нагрято при различни температури (b) и нагрят при 500°C с време на задръжка 15 min и 4 часа (c).

Синтез на композит, съдържащ RGO и нискотопимо оксидно стъкло

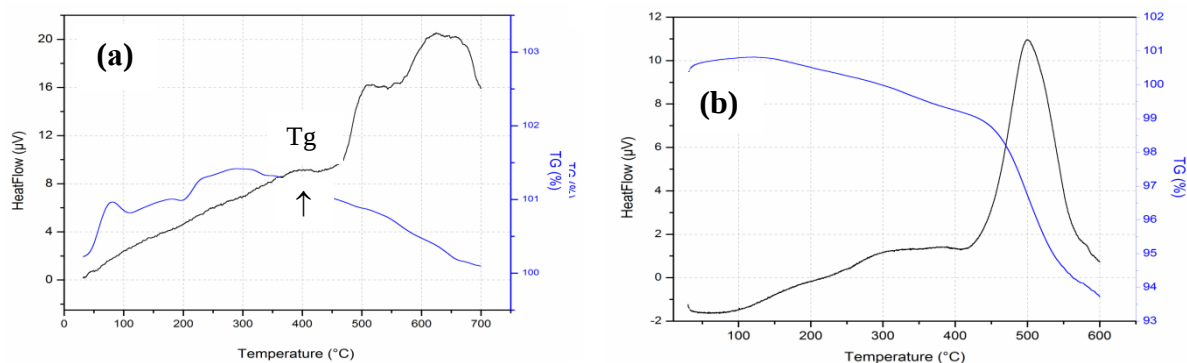
За синтеза на нанокомпозит съдържащ RGO и нискотопимо оксидно стъкло е използвано предварително синтезирано оксидно стъкло.

Синтез на стъкло в системата PbO-ZnO-B₂O₃.

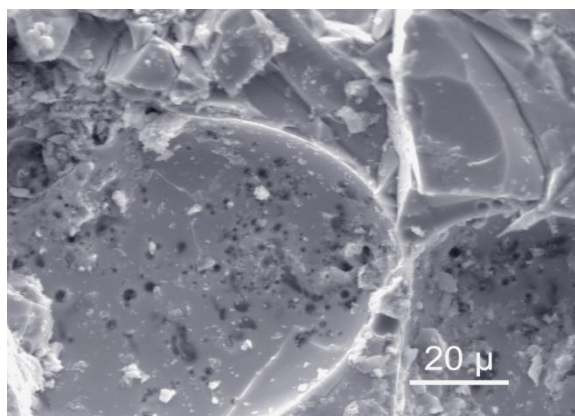
Имайки предвид данните за стъклообразуването в трикомпонентната система PbO-ZnO-B₂O₃ [INTERGLAD 7], ние се спряхме на един нискотопим номинален състав 40PbO:10ZnO:50B₂O₃. Приготвена бе шихта (40 гр) с използването на следните прекурсори ZnO, PbO и H₃BO₃. Шихтата беше хомогенизирана и стопена при 650°C за 30 мин в корундов тигел на въздух. Стъкло бе получено чрез охлаждане между две

медни плочи (скорост на охлаждане $\sim 10^2\text{-}10^3$ K/s).

Композитът RGO/стъкло е получен чрез добавянето на 20 мас % RGO (образец 9) към стрито на прах до 10 μm стъкло. Образецът беше термично нагрят по два начина: 1. нагряване при 450, 500, 550, 600°C със задръжка при всяка температура 15 мин и 2. нагряване при постоянна температура (500°C) и задръжка от 4 ч. Всички операции бяха извършени на въздух в корундови тигли. Аморфното състояние на получения състав е потвърдено с РФА (Фиг. 38a). Значителна част от аморфната фаза се запазва дори и след добавянето на RGO към стъклообразния прах, но кристална фаза бе регистрирана с присъствието на един дифракционен пик, който може да се свърже с наличието на RGO. Редуцираният графенов оксид се запазва в аморфната стъкловидна матрица при термично третиране на 450, 500, 550 и 600°C за 15 мин и след нагряване в продължение на 4 часа при 500°C Фиг. 38b, с. Вероятно спичането на стъкловидните частици и RGO пластинките при избраните температури предпазва графена от окисление и той се запазва в стъкловидната матрица. Независимо от това има възможност част от графена да реагира с кислорода от въздуха при нагряването. Промяната в интензитета на пика в рентгенограмата може да се свърже с изгарянето на част от RGO по време на спичането. Този процес беше потвърден и с ДТА анализ. Не бе наблюдавана съществена загуба на маса на чистото стъкло и температурата му на застъкляване е около $T_g \approx 415^\circ\text{C}$ (Фиг. 39a). Докато ДТА/ТГ кривите на композита RGO/стъкло след спичане показват загуба на маса около 6.3 % и силен екзотермичен ефект около 500°C (Фиг. 39b.) Тази загуба на маса би могла да се свърже с процеса на изгаряне, в следствие на което се отделя CO_2 . За сравнение на чистия RGO (образец 9) загубата на маса на въздух е около 89 % при нагряване над 400°C. СЕМ изображенията на композита RGO/стъкло показаха формирането на хомогенна морфология и структура с наличие на пори, резултат от изгарянето на въглерода (Фиг. 40). От така представените резултати може да се обобщи, че успешно е синтезиран композит, съдържащ стъкло, с равномерно разпределени в него слоеве от RGO, което предполага подобряване на свойствата и намирането на евентуални бъдещи приложения за този композит след провеждане на специализирани изследвания в тази насока.



Фиг. 39. ДТА/ТГ криви на стъкло от системата PbO-ZnO-B₂O₃ (a) и композит, съдържащ стъкло и 20 мас % RGO (b) на въздух.



Фиг. 40. СЕМ микрография на композит, съдържащ 80 мас. % стъкло и 20 мас % RGO.

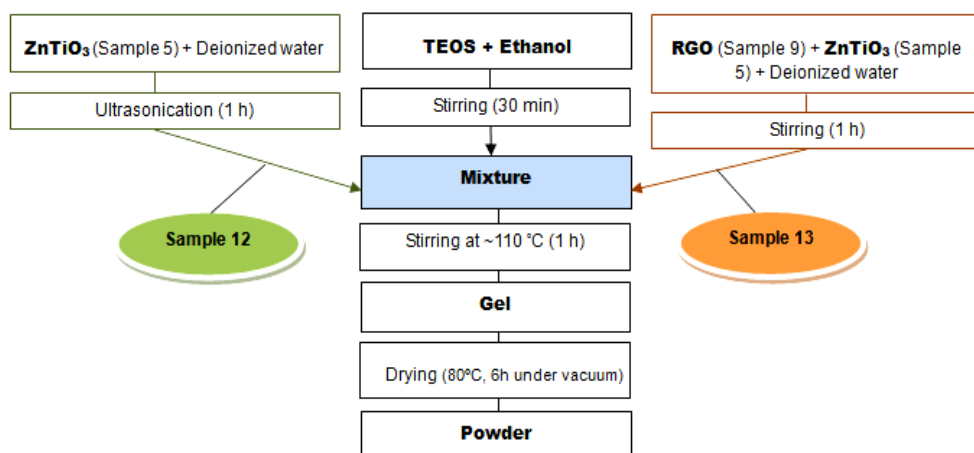
Зол-гелен синтез на композити в системата SiO₂-ZnO-TiO₂-RGO

Синтезирани са два образца от тази система (12 и 13) чрез използването на зол-гелен метод. Двата композита са с номинални състави 12 (75SiO₂*12.5ZnO*12.5TiO₂, мас %) и 13 (55SiO₂*12.5ZnO*12.5TiO₂*20RGO, мас %) и методиката на синтез е описана по-долу.

Образец 12 (75SiO₂*12.5ZnO*12.5TiO₂, мас %)

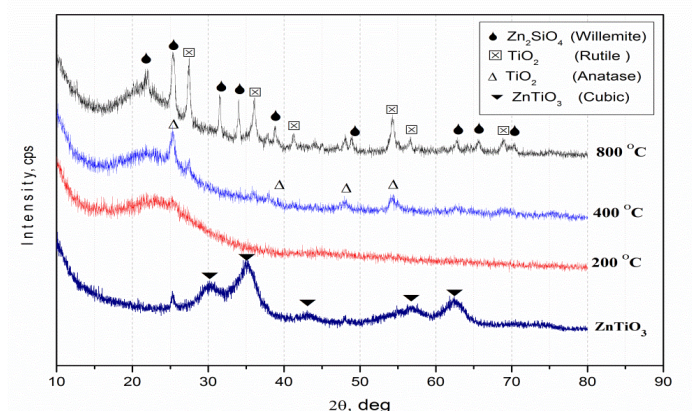
За получаването на този композит ние използвахме предварително синтезиран нанопрах от ZnTiO₃ вместо чист TiO₂ и ZnO с цел да се предотврати взаимодействието между ZnO и SiO₂, както и да се запази постоянно съотношението ZnO/TiO₂. Полученият ZnTiO₃ според предложената схема (образец 5, Фиг. 7) е разтворен в 10 мл дейонизирана вода и е подложен на ултразвук за 1 ч. Зол от SiO₂ е получен чрез смесването на 5 мл TEOS с етанол и разбъркване за 30 мин с магнитна бъркалка. В последната стъпка от синтеза разтворът от ZnTiO₃ е добавен към зола от SiO₂ чрез разбъркване 1 ч при 110°C до получаване на крайния продукт (Фиг. 41). Компонентите SiO₂ и ZnTiO₃ са смесени при спазване на изходното съотношение 75/25, мас %.

Образец 13 ($55\text{SiO}_2 \cdot 12.5\text{ZnO} \cdot 12.5\text{TiO}_2 \cdot 20\text{RGO}$, мас %). Предварително синтезирания RGO прах (от предходния експеримент – образец 9) бе разтворен в 10 мл дейонизирана вода и смесен в подходящо съотношение с ZnTiO_3 при постоянно разбъркване за 1 ч. След това полученият $\text{ZnTiO}_3/\text{RGO}$ разтвор бе добавен към SiO_2 зол получен от TEOS чрез интензивно разбъркване за 1 h при 110°C . SiO_2 , ZnTiO_3 и RGO са смесени спазвайки изходното съотношение $55\text{SiO}_2 \cdot 12.5\text{ZnO} \cdot 12.5\text{TiO}_2 \cdot 20\text{RGO}$, мас %. Така получените образци (12 и 13) бяха последователно подложени на изпаряване на водна баня, сушене и нагряване при 200, 400 и 800°C с 1 ч задръжка на въздух (Фиг. 41).

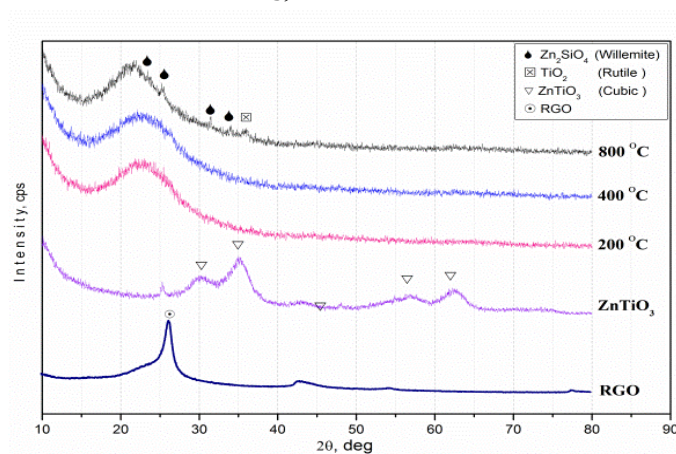


Фиг. 41. Схема за синтез на образци 12 и 13.

Рентгенограмите на изследваните образци нагreti на 200, 400 и 800°C са показани на Фиг. 42 и 43. От тях се вижда, че образец 12 (Фиг. 42) е напълно аморфен само до 200°C , докато при 400°C са регистрирани малки пикове от анатаз (трите силни 2θ пика: 25.35° ; 48.08° ; 37.78° , JCPDS 04-0477). Относителният размер на TiO_2 наночастиците в образец 12 е около 28 nm. По-нататъшното повишаване на температурата до 800°C доведе до появата на рутил (трите силни 2θ пика: 27.46° ; 54.34° ; 36.05° , JCPDS04-0551) както и на кристален Zn_2SiO_4 (трите силни 2θ пика: 34.01° ; 31.54° ; 25.53° , JCPDS 08-0492). Вероятно в хода на нагряването ZnTiO_3 реагира и се разтваря в кисела среда, в резултат на което при ниски температури е получен хомогенен аморфен образец. Другият образец (Фиг. 43) съдържащ 20 мас % RGO (13) е аморфен до 800°C . Трябва да се отбележи, че типичния дифракционен пик за RGO (най-силен пик при $2\theta \approx 26.2^\circ$) не е регистриран в рентгенограмите. Вероятно редуцираният графенов оксид се запазва в аморфното състояние и възпрепятства кристализацията при нагряване.



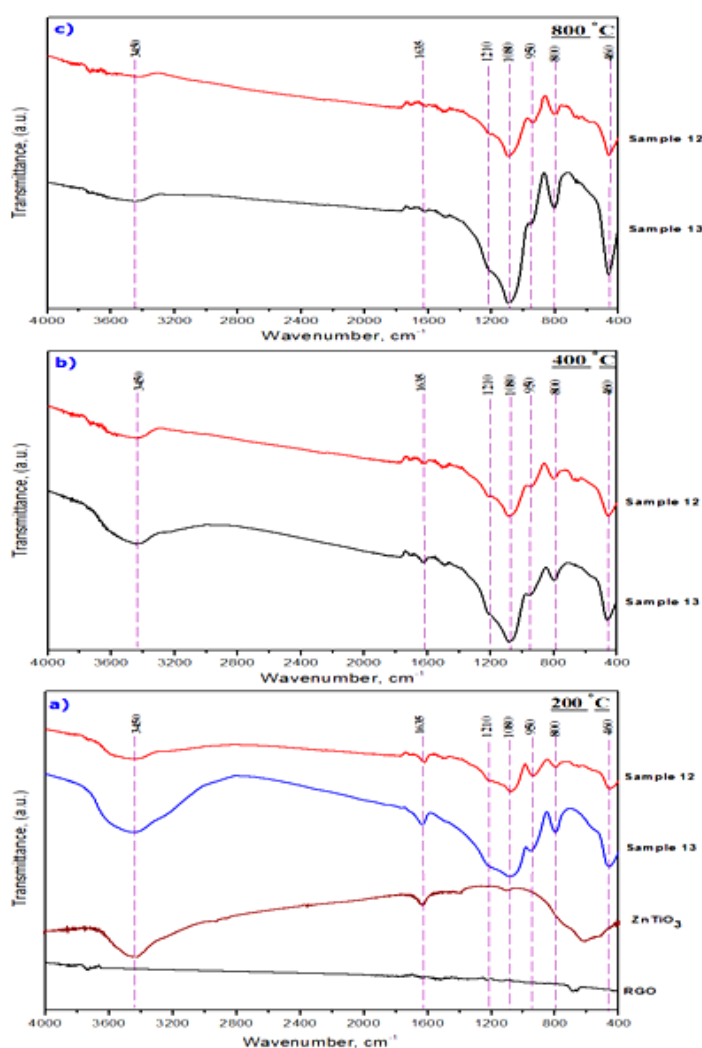
Фиг. 42. Рентгенограми на образец 12, нагрят до 800°C и съпоставен с чист ZnTiO_3 , използван за синтеза.



Фиг. 43. Рентгенограми на образец 13, нагрят до 800°C и съпоставен с чист ZnTiO_3 и RGO, използвани за синтеза.

ИЧ спектрите на нагнетите при 200, 400 и 800°C образци са показани на Фиг. 44 а, б, с. Най-общо може да се каже, че ИЧ спектрите на изследваните образци не се различават съществено. И двата образца нагreti при 200°C показват добре оформени ивици при 460 - 450, 800, 950 - 940, 1080 и 1210 cm^{-1} . Добре известно е, че ивици в интервала 700 - 400 cm^{-1} биха могли да се свържат с вибрациите на TiO_6 групите в ZnTiO_3 . Ивиците съответстващи на колебанията на ZnO_n полиедрите се припокриват отчасти с тези на TiO_6 групите тъй като са под 500 cm^{-1} . От друга страна, нискоенергийните ивици при около 460 - 450 cm^{-1} могат да се свържат с деформационните колебания на Si-O-Si връзките в SiO_4 групите. Широката ивица около 800 cm^{-1} е отнесена към симетричните валентни колебания (ν_s) на SiO_4 групите. Най-интензивната ивица в ИЧ спектрите е при около 1100-1080 cm^{-1} и може да бъде отнесена към несиметричните валентни колебания (ν_{as}) на SiO_4 единиците. На ИЧ спектрите се забелязват още широки ивици при 3400 и 1600 cm^{-1} , които постепенно изчезват с

повишаване на температурата. Ивицата центрирана около 960 cm^{-1} се запазва в спектрите дори и при високи температури (800°C), така че тя се дължи не само на Si-OH, но и на формирането на Si-O-Ti (Zn) връзки или с колебанията на изолираните SiO_4 групи в цинковия ортосиликат. Присъствието на високочестотна ивица центрирана около 3450 cm^{-1} може да се свърже с вибрациите на повърхностни хидроксилни групи и химически свързана вода, докато тази при 1635 cm^{-1} отговаря на O-H деформационни колебания на физически свързаната вода. Експериментален факт обаче е, че ивицата при 1080 cm^{-1} , която е характерна за полимерната силикатна мрежа остава доминираща в температурния интервал $200\text{-}800^\circ\text{C}$, което означава, че такава мрежа е формирана в образците.

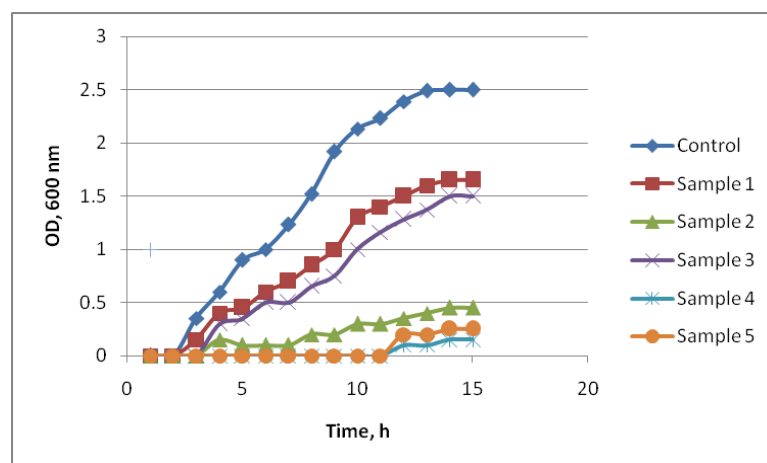


Фиг. 44. ИЧ спектри на образци 12 и 13, нагreti при 200°C (a), 400°C (b) и 800°C (c).

Антибактериални тестове

Имайки предвид фазовите трансформации, описани по-горе, за извършване на

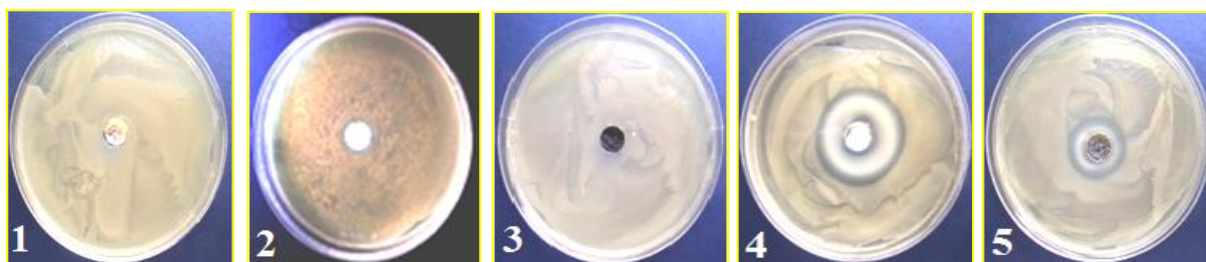
антибактериалните тестове ние се спряхме на образци, нагreti на 200°C, тъй като над тази температура се формира хетерогенна структура, съдържаща няколко кристални фази. Между другото е добре известно, че аморфните метални оксиди притежават редица предимства, като например лесно приготвяне при стайна температура, по-висока повърхностна площ, възможност за дотиране с различни химични субстанции и инкорпориране в матрицата. Антимикробната активност е тествана спрямо бактерията *E. коли* K12 чрез измерването на инхибиторна зона, формирана около материалите и наблюдаване на динамиката на израстване на бактерията в течна LB среда по време на култивиране на щама в присъствие на материала. Фигура 45 показва кривите на израстване на бактерията. Нарастването на щама в течна LB среда без присъствие на материал показва типичен ход на нарастване и това бе използвано като контролна проба. *E. коли* K12 култивирана в присъствие на $75\text{SiO}_2*12.5\text{ZnO}*12.5\text{TiO}_2$, мас % (образец 12) показва добре изявено инхибиране на живите клетки и доведе до подтискане на тяхното израстване в сравнение с контролната проба. При култивиране и проследяване на тези процеси в присъствие на другия композит $55\text{SiO}_2*12.5\text{ZnO}*12.5\text{TiO}_2*20\text{RGO}$, мас % (образец 13) се установи сходно поведение, но резултатите показаха по-добър инхибиторен ефект при сравняването със състав 12. Присъствието на нанопрах от ZnTiO_3 в средата доведе до слабо подтискане на нарастването на клетките, докато този процес за другите прахообразни материали от SiO_2 и RGO показва поведение сходно до това на контролния образец, демонстриращ пълно отсъствие на бактерициден ефект.



Фиг. 45. Бактериални криви на нарастване на *E.коли* K12 (контролна проба) в присъствие на SiO_2 (1), ZnTiO_3 (2), RGO (3), образец 12 (4) и образец 13 (5).

Инхибиторният ефект на изследваните материали бе потвърден и с прилагането

на друг метод, а именно измерване на инхибиторните зони формирани около материала. Наблюдаваните резултати демонстрират ясни зони свободни от микробно израстване около тестваните материали: образец 12, образец 13 и ZnTiO_3 нанопрах след 24 ч инкубиране на културата. Образец 12 демонстрира по-висока бактерицидна активност и формира 13.5 мм инхибиторна зона около нанокompозита, докато другия образец 13 формира 6.75 мм зона. Чистият ZnTiO_3 нанопрах демонстрира само 3 мм инхибиторна зона. Резултатите показаха, че само материалите SiO_2 и RGO прахове не демонстрират никакви инхибиторни зони (Фиг. 46, Таблица 5).



Фиг. 46. Антибактериална активност на изследваните образци спрямо *E. коли* K12 култивирани в твърда LB среда след 24 ч: SiO_2 (1), ZnTiO_3 (2), RGO (3), образец 12 (4), образец 13 (5)

И в двата случая извършените тестове показаха наличие на антибактериална активност за образци 12 и 13, което би могло да се обясни със синергичния ефект на действие на фазите ZnO , TiO_2 в силикатната матрица. Повече експерименти са необходими за изясняване на ролята на RGO върху фотокаталитичните и антибактериални свойства (диаграма състав - свойство).

Таблица 5. Определен инхибиторен диаметър на изследваните образци.

Образци		Инхибиторен диаметър, мм (<i>E. коли</i> K12)
1	SiO_2	-
2	ZnTiO_3	3
3	RGO	-
4	образец 12	13.5
5	образец 13	6.75

И з в о д и

Въз основа на получените резултати са направени следните изводи:

1. Разработена е модифицирана схема за зол-гелен синтез на наноразмерни прахове в системата ZnO-TiO₂.

2. Установено бе, че последователността на добавяне на прекурсорите оказва влияние върху вида на крайния продукт, в резултат на което са получени аморфни или кристални образци съдържащи анатаз.

3. Чист ZnTiO₃ (кубичен) е получен чрез зол-гелен метод с използването на лимонена киселина монохидрат и нагряване при 500°C. Установено е, че той проявява фотокаталитична активност спрямо органичното багрило Малахитово зелено. За първи път е установено, че ZnTiO₃ показва силна антимикробна активност спрямо бактерията *E. коли*.

4. Получен е нов композит в системата Ag-TiO₂-ZnO чрез зол-гелен метод. Установено е, че при ниски температури (300-400°C) композита съдържа аморфна фаза, елементарно сребро и ZnO. При нагряване на 600°C бе получен композит Ag/ZnO/ZnTiO₃ (атомно съотношение 1:2:3) съдържащ три активни кристални фази.

5. За първи път е установено, че композитът Ag/ZnO/ZnTiO₃ притежава добра фотокаталитична активност спрямо багрилото Малахитово зелено при облъчване с УВ светлина. Доказана е неговата антибактериална активност спрямо високи концентрации на бактерията *E. коли*, която е напълно унищожена за 30 - 40 min в присъствие и отсъствие на УВ облъчване.

6. Потвърдено е, че редуциран графенов оксид (RGO) може да бъде получен чрез използването на модифициран химичен метод и е проверена неговата термична стабилност.

7. Композитен материал RGO/SiO₂ е получен чрез зол-гелен метод и е проверена неговата термична стабилност. Установено е, че от състав с високо съдържание на RGO (20 мас. % и 80 мас. % SiO₂) се получава кристобалит при 800°C. Доказано е, че полученият композит е с повишена термична стабилност спрямо чистия RGO.

8. За първи път са получени RGO/стъкло композитни материали чрез стапяне във въздушна среда. Установено е, че те са термично стабилни до 600°C.

9. Синтезиран е нанокompозитен материал с участието на SiO₂, ZnO, TiO₂ и редуциран графенов оксид (RGO) чрез прилагането на зол-гелен метод. Установено бе, че внасянето на RGO в SiO₂-ZnO-TiO₂ система запазва аморфното състояние на образците до 800°C.

9. Изследвана е антимикробната активност спрямо бактерията *E. коли* K12 на аморфните образци със състав: 75SiO₂*12.5ZnO*12.5TiO₂ и 55SiO₂*12.5ZnO*12.5TiO₂*20RGO, (мас %) чрез два различни метода (инхибиторна зона и криви на нарастване).

Установено е, че те проявяват добри антимикробни свойства.

Списък с публикации, включени в дисертацията

1. **A. Shalaby**, A. Bachvarova-Nedelcheva, R. Iordanova, Y. Dimitriev, A. Stoyanova, H. Hitkova, N. Ivanova, “*Sol-gel synthesis and properties of nanocomposites in the Ag/TiO₂/ZnO system*”, **J. Optoelect. Adv. Mater.**, vol. 17, iss. 1-2, (2015) pp. 248-256.
2. **A. Shalaby**, L. Aleksandrov, R. Iordanova, A. Staneva, Y. Dimitriev, “*Synthesis and characterization of glass doped reduced graphene oxide*”, **J. Chem. Techn. Metall.**, v. 50 (4) (2015) pp. 474-477.
3. **A. Shalaby**, D. Nihtianova, P. Markov, A. D. Staneva, R. S. Iordanova, Y. B. Dimitriev, “*Structural analysis of reduced graphene oxide by transmission electron microscopy*”, **Bulg. Chem. Commun.**, v. 47 (1) (2015) pp. 291–295.
4. **A. Shalaby**, V. Yaneva, A. Staneva, L. Aleksandrov, R. Iordanova, Y. Dimitriev, “*Thermal stability of RGO and RGO/SiO₂ nanocomposite prepared by sol-gel technique*”. **Nanoscience & Nanotechnology** – Nanostructured materials application and innovation transfer, iss. 14, (2014) pp. 120-125.
5. **A. Shalaby**, A. Bachvarova-Nedelcheva, R. Iordanova, Y. Dimitriev, “*Study the effect of citric acid on the crystallinity of ZnO/TiO₂ nano-powders*”, **J. Chem. Techn. Metall.**, v. 48 (6) (2013) pp. 585-590.
6. **A. Shalaby**, Y. Dimitriev, R. Iordanova, A. Bachvarova-Nedelcheva and Tz. Iliev, “*Modified sol-gel synthesis of submicron powders in the system ZnO-TiO₂*”, **J. Univ. Chem. Techn. Metall.**, vol. 46 (2) (2011) pp. 137-142.
7. A. Stoyanova, Y. Dimitriev, **A. Shalaby**, A. Bachvarova-Nedelcheva, R. Iordanova, M. Sredkova, “*Antibacterial properties of ZnTiO₃ synthesized by sol-gel method*”, **J. Optoelect. Biomed. Mater.**, vol. 3 (1) (2011) pp. 24 – 29.

Списък с участия в конференции, семинари и училища

1. **A. Shalaby**, Ts. Angelova, N. Georgieva, A. Staneva, A. Bachvarova-Nedelcheva, R. Iordanova, Y. Dimitriev, *Preparation, characterization and antibacterial properties of $\text{ZnTiO}_3/\text{SiO}_2$ and $\text{RGO}/\text{ZnTiO}_3/\text{SiO}_2$ nanocomposites*, XII scientific poster session for young scientists, doctoral and full-time students, May, 22-nd, 2015, UCTM – Sofia, Bulgaria.

2. **A. Shalaby**, D. Nihtianova, P. Markov, A. Staneva, R. Iordanova, Y. Dimitriev, *Structural analysis of silica glass matrix containing modified graphene*, XII scientific poster session for young scientists, doctoral and full-time students, May, 22-nd, 2015, UCTM – Sofia, Bulgaria.

3. **A. Shalaby**, A. Bachvarova-Nedelcheva, R. Iordanova, A. Staneva, Y. Dimitriev, *Low temperature synthesis of $\text{RGO}/\text{ZnTiO}_3/\text{SiO}_2$ nanocomposites*, VI-th Balkan Conference on Glass Science and Technology, 18-th Conference on Glass and Ceramics, 01.10-04.10.2014, Nessebar, Bulgaria.

4. **A. Shalaby**, L. Aleksandrov, R. Iordanova, A. Staneva, Y. Dimitriev, *Synthesis and characterization of glass doped reduced graphene oxide*, VI-th Balkan Conference on Glass Science and Technology, 18-th Conference on Glass and Ceramics, 01.10-04.10.2014, Nessebar, Bulgaria.

5. **A. Shalaby**, D. Nihtianova, P. Markov, A. Staneva, L. Aleksandrov, R. Iordanova, Y. Dimitriev, *structural analysis of RGO and RGO/SiO_2 nanocomposite by transmission electron microscopy*, V-th National Crystallographic Symposium NCS2014, 25-27 Sep, 2014, UCTM, Sofia, Bulgaria.

6. **A. Shalaby**, A. Staneva, L. Aleksandrov, R. Iordanova, Y. Dimitriev, *Preparation, characterization and thermal stability of RGO/SiO_2 nanocomposite*, Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security (NATO), 29.05.2014- 06.06.2014, Sozopol, Bulgaria.

7. **A. Shalaby**, V. Yaneva, A. Staneva, L. Aleksandrov, R. Iordanova, Y. Dimitriev, *Thermal stability of graphene & graphene - SiO_2 nanocomposite prepared by sol-gel technique*, 15th International workshop on Nanoscience and Nanotechnology (NANO), 21 - 23 November 2013, Sofia, Bulgaria.

8. **A. Shalaby**, A. Bachvarova-Nedelcheva, R. Iordanova, Y. Dimitriev, *Study the effect of citric acid on the crystallinity of ZnO/TiO_2 nanocomposites*, Anniversary Scientific Conference with International Participation (60 years UCTM), June 4, 2013 – June 5, 2013, Sofia, Bulgaria.

9. **A. Shalaby**, A. Bachvarova-Nedelcheva, R. Iordanova, Y. Dimitriev, *Nanocomposites in the $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{Ag}$ system and their photocatalytic activities*, Anniversary Scientific Conference with International Participation (60 years UCTM), June 4, 2013 – June 5, 2013, Sofia, Bulgaria.

10. **A. Shalaby**, A. Bachvarova-Nedelcheva, R. Iordanova and Y. Dimitriev, *Low-temperature synthesis of materials in the system $\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ and their antibacterial properties*, VII scientific poster session for young scientists 19 May 2010, UCTM, Sofia, Bulgaria.

11. **A. Shalaby**, Intensive School on Conservation Science focused on Surface Processing of ceramic and cultural heritage materials Organized by the European Chemistry and Chemical Engineering Network, the Institute of Materials Science (CSIC-Seville University) & Euromediterranean co-operation in Research and Education, from 14 to 19 July 2014 in Seville, Spain.

12. **A. Shalaby**, Thematic intensive school on Conservation Science focused on fibrous materials, by The Euromediterranean cooperation in Research and Education & Historical and Folklore Museum, 8-11 Sep., 2015 organized in Larissa, Greece.

Забелязани цитати

I. A. Shalaby, Y. Dimitriev, R. Iordanova, A. Bachvarova-Nedelcheva, Tz. Iliev, "Modified sol-gel synthesis of submicron powders in the system ZnO-TiO₂", *J. Univ. Chem. Tech. and Metall.*, **46** (2) (2011) pp. 137-142.

Цитирана от:

1. N. Kaneva, A. Bojinova, "Photocatalytic action of zinc ferrite and ZnO/Zinc ferrite films in the degradation of Reactive black 5", *Comptes Rendus de L'Academie Bulgare des Sciences*, **65** (10) (2012) pp. 1349-1356

2. N. Kaneva, A. Bojinova, K. Papazova, D. Dimitrov, "Effect of the solvents on photocatalytic performance of ZnO sol-gel films", *Nanoscience & Nanotechnology*, **13**, (2013) pp. 110 - 113

3. N. Kaneva, A. Bojinova, K. Papazova, D. Dimitrov, "Photocatalytic ZnO/TiO₂ films: preparation, characterization and photocatalytic degradation of orange II", *Nanoscience & Nanotechnology*, **13**, (2013) pp. 114 - 117

4. N. Kaneva, S. Siuleiman, A. Bojinova, K. Papazova, D. T. Dimitrov, I. Gracheva, S. Karpova, V. A. Moshnikov, "Nanosized composite thin films of SiO₂-ZnO for photocatalytic decomposition of organic dyes - structure and characterization", *Bulg. Chem. Commun.*, vol. **45** (4) (2013) pp. 611-616

5. S. Siuleiman, D. Raichev, A. Bojinova, D. Dimitriev, K. Papazova, "Nanosized composite ZnO/TiO₂ thin films for photocatalytic applications", *Bulg. Chem. Commun.*, vol. **45** (4) (2013) pp. 649-654

6. N. Kaneva, P. Georgiev, K. Balashev, A. Bojinova, K. Papazova, D. Dimitrov, "Enhanced photocatalytic degradation of Malachite green by nanocrystalline ZnO/Au thin films", *Nanoscience & Nanotechnology*, **14**, p. 59-62, eds. E. Balabanova, E. Mileva, Sofia, 2014

7. S. Todorova, I. Yordanova, A. Naydenov, H. Kolev, Z. Cherkezova-Zheleva, K. Tenchev and B. Kunev, Cobalt-manganese supported oxides as catalysts for complete *n*-hexane and methane oxidation: relationship between structure and catalytic activity, *Rev. Roum. Chim.*, **59**(3-4) (2014) 259-265

8. B. Lokesh, N. Madhusudhana Rao, S. Kaleemulla, A. Sivakumar, Freeze-drying synthesis and characterisation of Na composites of ZnO, TiO₂ and ZnTiO₃ semiconductor oxides, *Chemical Papers*, v. **69** (11) (2015) pp. 1481-1490

II. A. Stoyanova, Y. Dimitriev, A. Shalaby, A. Bachvarova-Nedelcheva, R. Iordanova, M. Sredkova, “Antibacterial properties of ZnTiO₃ synthesized by sol-gel method”, Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials, vol. 3, iss. 1 (Jan-Mar) (2011) p. 24 – 29.

Цитирана от:

1. Zahid Ali, Sajad Ali, Iftikhar Ahmad, Imad Khan, H.A. Rahnamaye Aliabad, “Structural and optoelectronic properties of the zinc titanate perovskite and spinel by modified Becke–Johnson potential”, **Physica B: Condensed Matter**, Vol. 420 (1), 2013, p. 54–57.

2. L. Nikam, R. Patil, R. Panmand, S. Kadam, K. Sivanandan, B. Kale, Novel Ag@Zn₂TiO₄ Nanocomposite and Its Enhanced Antibacterial Activity, **Advanced Science, Engineering and Medicine**, Vol. 5 (7), 2013, pp. 688-692(5).

3. N. Kaneva, A. Bojinova, K. Papazova, D. Dimitrov, "Effect of the solvents on photocatalytic performance of ZnO sol-gel films", **Nanoscience & Nanotechnology**, 13, (2013) pp. 110 - 113

4. N. Kaneva, A. Bojinova, K. Papazova, D. Dimitrov, "Photocatalytic ZnO/TiO₂ films: preparation, characterization and photocatalytic degradation of orange II", **Nanoscience & Nanotechnology**, 13, (2013) pp. 114 - 117

5. N. Kaneva, S. Siuleiman, A. Bojinova, K. Papazova, D. T. Dimitrov, I. Gracheva, S. Karpova, V. A. Moshnikov, "Nanosized composite thin films of SiO₂-ZnO for photocatalytic decomposition of organic dyes - structure and characterization", **Bulg. Chem. Commun.**, vol. 45 (4) (2013) pp. 611-616

6. S. Siuleiman, D. Raichev, A. Bojinova, D. Dimitrov, K. Papazova, "Nanosized composite ZnO/TiO₂ thin films for photocatalytic applications", **Bulg. Chem. Commun.**, vol. 45 (4) (2013) pp. 649-654

7. N. Kaneva, A. Ponomareva, L. Krasteva, D. Dimitrov, K. Papazova, G. Suchaneck, V. Moshnikov, Surface and photocatalytic properties of nanostructured ZnO thin films doped with iron, **Bulg. Chem. Commun.**, 45 (4) (2013) pp. 635-643.

8. S. Labib, H.S. Refai, S.M. Ismail, Effect of heat treatment on structure evolution and properties of nano zinc titanate ceramics, **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science and Engineering Technology)**, 45(3) (2014) 169-176.

9. N. Kaneva, P. Georgiev, K. Balashev, A. Bojinova, et al., “Enhanced photocatalytic degradation of Malachite green by nanocrystalline ZnO/Au thin films”, **Nanoscience & Nanotechnology** 14, p. 59-62, eds. E. Balabanova, E. Mileva, Sofia, 2014.

III. A. Shalaby, A. Bachvarova-Nedelcheva, R. Iordanova, & Y. Dimitriev, A study on the effect of citric acid on the crystallinity of ZnO/TiO₂ nanopowders Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 48 (2013) pp. 585–590.

Цитирана от:

1. Budigi Lokesh, Nasina Madhusudhana Rao, Shaik Kaleemulla, Amaravadi Sivakumar, Freeze-drying synthesis and characterisation of Na composites of ZnO, TiO₂ and ZnTiO₃ semiconductor oxides, **Chemical Papers**, v. 69 (11) (2015) pp. 1481-1490.

Научни награди

- Награда за най-добър постер на **12-тата научна постерна сесия за млади учени, организирана в ХТМУ - София, 22 Май 2015, София, България.**
- Награда за 3-то място в постерна сесия на международната конференция по **“Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security”**, състояла се на 29.05.2014 – 06.06.2014 в Созопол, България.
- Награда за Първо място в **7-та научна постерна сесия за млади учени, организирана в ХТМУ - София, 19 Май, 2010, София, България.**

Научно-преподавателска дейност

Съръководител и консултант на дипломни работи на български студенти (магистри), обучаващи се в ХТМУ - София.