



**Universitatea Politehnica din Bucuresti**  
**Scoala Doctorala de Știința și Ingineria Materialelor**

## **TEZA DE DOCTORAT**

**Dezvoltarea de noi nanomateriale hibride pe bază de grafenă 3D  
și TiO<sub>2</sub> pentru degradarea coloranților din apele industriale**

**Student doctorand: Elena Mădălina MIHAI (Mocirlă)**

**Conducător de doctorat: Prof. Dr. Ing. Alexandra BANU**

### **COMISIA DE DOCTORAT**

<b>Președinte</b>	<b>Prof.dr.ing. Cristian PREDESCU</b> Univ. Politehnica din București
<b>Conducător științific</b>	<b>Prof.dr.ing. Alexandra BANU</b> Univ. Politehnica din București
<b>Referenți științifici</b>	<b>Prof.dr.chim. Ecaterina MATEI</b> Univ. Politehnica din București <b>Dr.chim. Lucia Monica VECA</b> INCD pentru Microtehnologie IMT - Bucuresti <b>Prof.dr.ing. Minea</b> Univ.

*Bucuresti, 2023*

## Cuprins

Introducere .....	4
<b>PARTEA I. CERCETĂRI BIBLIOGRAFICE, OBIECTIVELE TEZEI .....</b>	<b>7</b>
Capitolul 1.....	7
Stadiul actual al cercetării în domeniul obținerii nanomaterialelor 3D cu proprietăți fotocatalitice.....	7
1.1 Considerații generale .....	7
1.2 Materiale cu proprietăți fotocatalitice utilizate în epurarea avansată a apelor uzate ....	8
1.2.2 Metode de sinteză .....	10
Capitolul 2.....	12
Obiective, metode de analiză și echipamente utilizate .....	12
2.1 Scop si obiective .....	12
2.2 Elaborarea modelului conceptual al cercetării.....	12
<b>PARTEA A IIA STUDII ȘI CERCETĂRI EXPERIMENTALE, CONTRIBUȚII ORIGINALE.....</b>	<b>14</b>
Capitolul 3.....	14
Studii si cercetări privind obținerea și caracterizarea nanomaterialelor pe bază de dioxid de titan și grafenă 3D.....	14
3.1 Studii si cercetări privind obținerea și caracterizarea nanomaterialului hibrid binar grafenă 3D pe spumă de Ni.....	14
3.1.1 Obținerea grafenei 3D pe spumă de Ni.....	14
3.1.2 Caracterizare morfo-structurală a materialului 3D-GF/Ni.....	15
3.2.1 Obținerea materialului hibrid anatas/grafenă $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$ .....	17
3.2.2 Caracterizarea morfo-structurală a hibridului $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$ .....	17
3.3 Studii și cercetări privind obținerea și caracterizarea nanomaterialului hibrid $\text{TiO}_2^{\text{RF}}/3\text{D-GF/Ni}$ .....	20
3.3.1 Obținerea materialului hibrid $\text{TiO}_2^{\text{RF}}/3\text{D-GF/Ni}$ .....	20
3.3.2 Caracterizarea materialului hibrid $\text{TiO}_2^{\text{RF}}/3\text{D-GF/Ni}$ .....	20
Concluzii.....	22
Capitolul 4.....	23
Studii și cercetări privind evaluarea performanțelor fotocatalitice a nanomaterialelor pr bază de grafenă și $\text{TiO}_2$ . Studiu de caz fotodegradarea metiloranului.....	23
4.1 Materiale și metode utilizate în determinarea performanțelor fotocatalitice ale materialelor nanohibride obținute.....	23
4.2 Studii privind determinarea activității fotocatalitice a nanomaterialului binar 3D-GF15/Ni .....	24
4.3 Studii și cercetări privind determinarea activității fotocatalitice a nanomaterialului $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$ .....	24

<b>4.4 Studii privind determinarea eficienței fotocatalitice a nanomaterialului rutil+anatas <math>TiO_2^{RF}/3D-GF/Ni</math> .....</b>	<b>26</b>
<b>4.5 Mecanismul de degradare al metiloranjului .....</b>	<b>27</b>
<b>Concluzii .....</b>	<b>28</b>
<b>Capitolul 5.....</b>	<b>30</b>
<b>Concluzii finale, contribuții originale și perspective.....</b>	<b>30</b>
<b>5.1 Concluzii finale .....</b>	<b>30</b>
<b>5.2 Contribuții originale.....</b>	<b>33</b>
<b>5.3 Perspective .....</b>	<b>34</b>
<b>BIBLIOGRAFIE .....</b>	<b>35</b>

Cuvinte cheie: Hibrid grafenă 3D-dioxid de titan, Fotocatalizator pe substrat, RF-Sputtering , Sol-gel, Activitate fotocatalitică în vizibil, Metiloranj

*O problemă actuală a secolului XXI este poluarea și în mod special poluarea apelor. Un conținut ridicat de poluanți organici persistenți provine din procesele de finisare textilă. O problemă care încă persistă este îndepărtarea coloranților din apele uzate generate de către marile industri textile. Proiectarea și dezvoltarea unor nanomateriale care să fie utilizate în procesele de oxidare avansată a devenit de un real interes pentru domeniul ingineria materialelor. Obiectivul tezei este sinteza, caracterizarea și testarea a două nanomateriale 3D pe bază de grafenă și  $TiO_2$  în vederea obținerii unei eficiențe de degradare ridicate sub radiațiile UV și radiațiile luminii solare. Totodată pentru a selecta nanomaterialul cu eficiența de degradare cea mai bună s-au avut în vedere două metode de sinteză ale dioxidului de titan și anume: Nanomaterialele obținute prin metoda sol-gel notate  $TiO_2^{SG}/3D-GF/Ni$  ce prezintă faza anatas pur iar nanomaterialele obținute prin metoda RF Sputtering notate  $TiO_2^{RF}/3D-GF/Ni$  ce prezintă o combinație de faze rutil anatas, cu faza rutil predominantă. După 180 de minute de expunere UV, nanomaterialul hibrid  $TiO_2^{SG}/3D-GF/Ni$  a înregistrat cea mai mare eficiență de degradare de 99 % iar nanomaterialul  $TiO_2^{RF}/3D-GF/Ni$  o eficiență de degradare de 97,3%. În cazul expunerii la simulatorul solar eficiența de degradare a colorantului metiloranj după numai 90 de minute pentru  $TiO_2^{SG}/3D-GF/Ni$  și  $TiO_2^{RF}/3D-GF/Ni$  a fost de 99,5% și respectiv 97,5 %. Testele de repetabilitate efectuate pentru a evalua stabilitatea fotocatalizatorilor  $TiO_2^{SG}/3D-GF/Ni$  și  $TiO_2^{RF}/3D-GF/Ni$  au prezentat fotocatalizatori roșbuști și stabili ce permit 3 cicluri secvențiale de degradare a colorantului cu aceeași eficiență de degradare după al treilea ciclu.*

## Introducere

O problemă actuală a secolului XXI este poluarea și în mod special poluarea apelor. Un conținut ridicat de poluanți organici persistenti provine din procesele de finisare textilă. O problemă care încă persistă este îndepărtarea coloranților din apele uzate generate de către marile industri textile.

Metodele clasice de purificare, cum ar fi filtrarea, floclarea, coagularea, tratamentul biologic, oxidarea catalitică, adsorbția pe cărbune activ, și tratamentul chimic utilizând clor, permanganat de potasiu, ozon, apă oxigenată și iluminare UV, nu fac decât să transforme poluanți organici persistenti în deșeuri.

O alternativă a metodelor clasice sunt procesele de oxidare avansată ce au început să fie studiate din ce în ce mai atent în vederea obținerii unor materiale care să ajute la oxidarea coloranților din ape.

Proiectarea și dezvoltarea unor nanomateriale care să fie utilizate în procesele de oxidare avansată a devenit de un real interes pentru domeniul ingineria materialelor.

Cercetarea științifică vizează obținerea unor noi materiale pentru optimizarea proceselor de fotocataliză prin conferirea unei eficiențe ridicate, reutilizabilitatea materialelor și timp îndelungat de folosire al acestora.

Nanotehnologia are un impact mare asupra multor domenii științifice și tehnice, inclusiv siguranța mediului prin diferite nanomateriale ce utilizează procese de adsorbție și separare, precum și o varietate de alte abordări, pentru a elimina poluanții, agenții patogeni și alte elemente periculoase.

Datorită suprafețelor specifice mari, proprietăților microinterfeței și potențialului de remediere, nanomaterialele sunt un subiect de interes în cercetarea mediului.

Diferite tipuri de nanomateriale, în general sub formă de pulberi, au fost testate în vederea tratării apelor uzate provenite din industria textilă, nanomateriale ce prezintă încă o serie de limitări cum ar fi recuperarea acestora în urma procesului de fotocataliză și/sau performanța/activitatea acestora sub iluminarea UV/solară pentru o eficiență de degradare mai mare.

În acest context, studiul actual urmărește dezvoltarea unor nanomateriale tridimensionale pe baza grafenă și dioxid de titan în vederea obținerii unei eficiențe de degradare ridicate sub radiațiile UV și radiațiile luminii solare a coloranților din apele reziduale.

Grafena 3D a fost crescută pe o spuma de Ni prin metoda de depunere chimică din fază de vapori utilizând drept sursă de carbon metanul ( $\text{CH}_4$ ), la o temperatură de  $1000^\circ\text{C}$  și la presiune atmosferică. Spuma de Ni pe care a fost crescută grafena prezintă avantajul obținerii unei structuri 3D cu o bună stabilitate mecanică ce poate fi manevrat ușor și chiar reutilizat în procesele de fotodegradare. Diverse metode de sinteză a dioxidului de titan, precum sol-gel, hidrotermală, depunere fizică/chimică din fază de vapori, permit obținerea acestuia sub formă de pulberi/nanoparticule, nanotuburi sau filme subțiri. În cadrul acestui studiu,  $\text{TiO}_2$  a fost sintetizat prin două metode, sol-gel și RF Sputtering în vederea selectării metodei de sinteză celei mai eficiente, rapidă și ieftină.

Deși  $\text{TiO}_2$  sub formă de nanoparticule este unul dintre cei mai eficienți fotocatalizatori, acesta prezintă și un mare dezavantaj acela al imposibilității recuperării în totalitate în urma procesului de fotocataliză.

Ținând cont de acest dezavantaj, în cadrul acestei cercetări,  $\text{TiO}_2$  a fost sintetizat sub formă de filme subțiri ce au fost depuse pe structura 3D/GF-Ni, în vederea folosirii și reutilizării materialelor obținute în procesul de fotocataliză eterogenă. S-a constatat că mai mulți factori cum ar fi, grosimea stratului de grafenă, metoda de sinteză a  $\text{TiO}_2$ , numărul de acoperiri și temperatura de calcinare au influențat activitatea fotocatalitică a nanomaterialului.

Pentru a selecta nanomaterialul cu eficiența de degradare cea mai bună s-au avut în vedere două metode de sinteză ale dioxidului de titan și anume: nanomaterialele obținute prin metoda sol-gel notate  $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$  ce prezintă faza anatas pur iar nanomaterialele obținute prin metoda RF Sputtering notate  $\text{TiO}_2^{\text{RF}}/3\text{D-GF/Ni}$  ce prezintă o combinație de faze rutil și anatas, cu faza rutil predominantă. În vederea stabilirii tratamentului termic optim pentru obținerea fazei anatas au fost efectuate depuneri pe substrat de FTO și au fost variați parametri de timp și temperatura.

Caracteristicile chimice, morfologice și structurale precum și proprietățile fotocatalitice ale nanomaterialelor dezvoltate au fost evidențiate prin analize și teste de laborator specifice. Astfel, caracteristicile morfo- compoziționale ale nanomaterialelor obținute s-au analizat cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj (SEM), difracției de raze X (XRD) și spectroscopie Raman. Pe lângă studiile de caracterizare specifice ingineriei materialului, lucrarea de doctorat abordează și metode de tratare a apelor uzate, ca adsorbție și fotocataliză.

Teza de doctorat este structurată în două părți și 5 capitole cuprinzând 17 tabele, 56 figuri și 224 de referințe bibliografice.

Partea I cuprinde două capitole, **Capitolul 1** intitulat „**Stadiul actual al cercetării în domeniul obținerii nanomaterialelor 3D cu proprietăți fotocatalitice**” cuprinde informații generale din literatura de specialitate cu privire la nanomateriale cu proprietăți fotocatalitice cu accent pe nanostructurile pe bază de grafenă și  $\text{TiO}_2$  și posibilele aplicații ale acestora în procesele de fotodegradare.

**Capitolul 2** intitulat „**Obiective, metode de analiza și echipamente utilizate**” cuprinde informații cu privire la obiectivele, metodologia cercetării și a planului experimental. Totodată, în acest capitol sunt descrise pe scurt metodele de analiză și echipamentele utilizate în vederea caracterizării nanomaterialelor obținute pe bază de grafenă 3D și  $\text{TiO}_2$ . Partea a II a Studii și cercetări experimentale, contribuții originale, este structurată în trei capitole al căror conținut, pe scurt este următorul:

**Capitolul 3** intitulat „**Studii privind obținerea și caracterizarea nanomaterialelor pe bază de grafenă 3D și  $\text{TiO}_2$** ” prezintă metodele de sinteza folosite și caracterizarea materialelor fotocatalitice pe bază de grafenă 3D și  $\text{TiO}_2$ , analizând fiecare component al nanomaterialelor hibride. Caracterizarea nanomaterialelor obținute s-a realizat prin investigarea structurii și morfologiei, utilizând măsurători de difracție de raze X (XRD), spectroscopie Raman și microscopie electronică de baleiaj (SEM). În vederea utilizării nanomaterialelor obținute în procesul de fotocataliză sub iluminarea cu radiație UV/vizibil s-au efectuat teste pentru determinarea valorii benzii interzise.

**Capitolul 4**, intitulat „**Studii privind evaluarea performanțelor fotocatalitice ale nanomaterialelor pe bază de grafenă 3D și  $\text{TiO}_2$** ” relevă rezultatele obținute pentru materialele fotocatalitice de tip 3D-GF/Ni și  $\text{TiO}_2/3\text{D-GF/Ni}$  în procesele de fotodegradare a colorantului metiloranj (MO). În vederea demonstrării eficienței de degradare a colorantului studiat testele de fotocataliză au fost efectuate atât în prezența radiației UV (365 nm) cât și în prezența radiației solare. Totodată nanomaterialele 3D obținute au fost testate și în vederea reutilizării acestea prezentând aceeași eficiență în cadrul ciclului numărul 3.

**Capitolul 5** intitulat „**Concluzii finale, contribuții originale și perspective**” sintetizează concluziile cercetării subliniind contribuțiile originale și direcțiile viitoare de cercetare. Prin urmare, s-au proiectat, obținut și testat 2 nanomateriale hibride pe bază de grafenă 3D și  $\text{TiO}_2$ , sintetizate prin două metode diferite: prin metoda sol-gel  $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$  și prin metoda RF Sputtering,  $\text{TiO}_2^{\text{RF}}/3\text{D-GF/Ni}$ .

Ambele nanomateriale sintetizate și caracterizate prezintă avantajul imobilizării dioxidului de titan pe suport fix ceea ce face ca acestea să fie obținute prin metode simple și cu costuri

mici, reutilizabile și eficiente. De asemenea ambele nanomateriale au prezentat răspuns în domeniul vizibil înregistrând o eficiență de degradare a colorantului semnificativă.

## **PARTEA I. CERCETĂRI BIBLIOGRAFICE, OBIECTIVELE TEZEI**

### **Capitolul 1**

#### **Stadiul actual al cercetării în domeniul obținerii nanomaterialelor 3D cu proprietăți fotocatalitice**

##### **1.1 Considerații generale**

Pe măsură ce populația umană și degradarea mediului continuă să crească, lipsa unei surse de apă potabilă constituie o preocupare majoră având în vedere starea actuală a resurselor de apă ale lumii. Se așteaptă ca lipsa de apă potabilă să se agraveze în următorii ani, deficitul de apă apărând la nivel global din cauza secetelor, creșterii populației și urbanizării. Industria textilă este una dintre cele mai mari surse de contaminare a apelor cu coloranți. Numeroase tehnologii precum distilarea, tratarea cu dezinfectanți chimici, filtrarea cu nisip, filtrarea cu membrane poroase și procese de oxidare avansată au fost folosite în trecut pentru purificarea apei. Din păcate acestea s-au dovedit a fi ineficiente din cauza volumului mare de ape reziduale. Contaminarea apelor cu poluanți organici persistenți a făcut ca aceste tehnologii să nu îi poată îndepărta în totalitate rezultând deșeuri toxice în urma tratamentelor aplicate. De asemenea tehnologiile de tratare a apelor reziduale necesită costuri ridicate de întreținere. Toate aceste inconveniente au dus la necesitatea **dezvoltării de nanomateriale** care să prezinte activitate fotocatalitică pentru procesele de îndepărtare a coloranților din apele contaminate.

Nanomaterialele sunt definite ca materiale care constau din nanoparticule dintre care cel puțin 50% au una sau mai multe dimensiuni între 1 și 100 nm.[1]

Dimensiunile lor mici nu numai că măresc funcționalitatea suprafeței în volum, dar conduc și la proprietăți fizice care diferă adesea de omologii lor macroscopici sau de bulk în multe aspecte, inclusiv caracteristici electronice, optice și magnetice.[2–7]

Aplicațiile de mediu ale nanotehnologiei includ tratarea apei și a apelor uzate, în care diferite nanomateriale utilizează procese de adsorbție și separare, precum și o varietate de alte abordări, precum fotocataliza eterogenă în prezența nanomaterialelor semiconductoare, pentru a elimina poluanții, agenții patogeni și alte elemente periculoase.

Coloranții sunt substanțe organice naturale sau sintetice, care au proprietatea de a colora corpurile cu care intră în contact, fibre textile, piele, hârtie, etc și care absorb lumina din domeniul vizibil al spectrului electromagnetic.

Aceștia se clasifică după: structura lor chimică și proprietățile lor față de fibre în procesul de vopsire.

Structura chimică a coloranților îi clasifică pe aceștia în două categorii după natura unităților structurale și după natura cromoforilor tipici.

Coloranții în funcție de structura lor chimică se structurează astfel: azoici (ex. metiloranj), nitro, nitrozo, metinici și polimetinici, antrachinonici, acridinici, azinici (albastru de metilen), coloranți de indigo, coloranți de sulf, etc. [9].

## **1.2 Materiale cu proprietăți fotocatalitice utilizate în epurarea avansată a apelor uzate**

Ingineria materialelor în fotocataliză eterogenă este asociată cu transformările care au loc la nivel molecular pe suprafața catalizatorului. Eficiența fotocatalizatorului este corelată cu suprafața lor specifică. În acest context, nanostructurile sub formă de pulberi, cu suprafață specifică mare, au fost sintetizate, dar acestea sunt dificil de recuperat după tratarea apei, cu excepția cazului în care sunt immobilizate pe un substrat. Mai mult, eficiența este îmbunătățită și mai mult dacă substratul este suficient de conductiv pentru a favoriza separarea perechilor electron-gol generate la interacțiunea cu sursa de lumină [23,24].

### ***Caracteristici ale dioxidului de titan***

Dioxidul de titan este un semiconductor de tip n care absoarbe fotonii în domeniul UVA (320 – 400 nm), ceea ce limitează aplicarea lui în sistemele care utilizează energia solară; cu toate acestea, este frecvent utilizat în multiple aplicații, ca electrod în celulele foto



(electro) chimice [27], condensatori sau celule solare [28-31], fotodegradarea compușilor organici, purificarea apei și aerului în prezența surselor UV. Un avantaj important al dioxidului de titan îl constituie costul redus de sinteză, precum și stabilitatea chimică și eficiența fotocatalitică ridicată în domeniul de absorbție al acestuia. Numeroase studii au prezentat diverse metode de sinteză a dioxidului de titan în toate formele polimorfe (anatas, rutil și brookit), precum și activitatea lor fotocatalitică excepțională în domeniul UV. Pentru a îmbunătăți activitatea fotocatalitică în domeniul vizibil, au fost propuse mai multe abordări de a reduce banda interzisă a  $\text{TiO}_2$  și anume: dopare cu metale sau nemetale, reducerea  $\text{TiO}_x$ , sensibilizarea cu coloranți.

### ***Caracteristici ale grafenei***

Grafena și mai recent grafena 3D este un material relativ nou ce joacă un rol foarte important în procesele fotocatalitice.

Grafena este formată din atomi de carbon hibridizați  $sp^2$  cu aranjament hexagonal. Încă de când a fost descoperită din 2004 [38], grafena și derivații acesteia au fost foarte utilizați în foarte multe aplicații, nanocompozitele fotocatalitice fiind una dintre ele. Grafena are o structură bidimensională unică, cu suprafață specifică mare, conductivitate și mobilitate electronică ridicate. În consecință, grafena poate inhiba mai eficient recombinația perechilor electron-gol generate la interacțiune cu sursa de iradiere și poate îmbunătăți astfel eficiența fotocatalitică a nanomaterialelor din care face parte [39]. Grafena prezintă o conductivitate termică ridicată ( $\approx 5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), o mobilitate excelentă a purtătorilor de sarcină la temperatura camerei ( $200\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), o suprafață specifică foarte mare (calculată -  $\approx 2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), o transparență ridicată, o rezistență mecanică foarte bună ( $2,4 \pm 0,4 \text{ TPa}$ ) și capacitatea de a transporta densități mari de curent electric ( $108 \text{ A cm}^{-2}$ ) [40-45].

### ***Caracteristici ale hibridizilor pe bază de dioxid de titan și grafenă***

În ultimele decenii, au fost aplicate diferite încercări de îmbunătățire a eficienței catalitice a  $\text{TiO}_2$  [58.59]. Datorită benzii interzise mari,  $\text{TiO}_2$  este activ numai sub iradiere cu lumină UV; Având în vedere că procentul domeniului UV reprezintă mai puțin de 5% din spectrul solar incident total pe Pământ, în ultimii ani cercetările s-au concentrat pe extinderea absorbției de lumină a  $\text{TiO}_2$  în domeniul vizibil. Scopul cercetării fotocatalizei în prezența  $\text{TiO}_2$ , ca și în cazul altor semiconductori, este reprezentat de combinația de  $\text{TiO}_2$  cu alte nanomateriale pentru a obține atât activarea acestora în domeniul vizibil, cât și îmbunătățirea capacității de adsorbție, cu limitarea simultană a vitezei de recombinație a perechilor electron-gol.

## 1.2.2 Metode de sinteză

### *Metoda sol-gel utilizată pentru depunerea filmelor subțiri de dioxid de titan*

Filmele subțiri și nanostructurile fotocatalitice pe bază de  $\text{TiO}_2$  sunt acum utilizate pe scară largă pentru o varietate de aplicații, cum ar fi remedierea mediului, geamuri cu autocurățare, generare de hidrogen și material antibacterian datorită proprietăților lor chimice, electrice și optice [89-94].

Filmele subțiri pot fi aplicate pe diferite substraturi și sunt utilizate în locul materialelor sub formă de pulbere, ceea ce duce la reduceri substanțiale de costuri pentru procesele de recuperare și regenerare a fotocatalizatorului. Proiectarea filmelor subțiri la scară nanometrică permite funcționalități distincte de suprafață cu proprietăți mecanice, chimice și fizice, și performanță fotocatalitică îmbunătățită [95]. Filmele subțiri de  $\text{TiO}_2$  cu proprietăți fotocatalitice pot conține anatas, rutil sau o combinație a ambelor faze.

Filmele subțiri de  $\text{TiO}_2$  au fost sintetizate prin mai multe tehnici complexe, cum ar fi depunerea chimică din fază de vapori (CVD) [96,97], sinteza hidrotermală [98,99], depunere chimică din fază de vapori organo-metalici (MOCVD) [100,101], pulverizare [102,103], depunere din fază lichidă (LPD) [104,105], depunere electroforetică [106], depunere fizică din fază de vapori (PVD) [107], depunere prin ablație cu laser în pulsuri [108,109], sol-gel [110,111], depunere electrochimică [112], depunere în strat atomic (ALD) [113] etc. Majoritatea acestora necesită, însă o temperatură și presiune de depunere ridicate, o excepție fiind metoda sol-gel, o abordare comună și simplă de sinteză datorită eficacității, omogenității compoziționale și fiabilității. Prin controlul tranziției sol-gel și prin vascozitatea solului, pot fi obținute o varietate de forme cu porozitatea și textura dorite, și cel mai important, se poate efectua la temperatura camerei, fără a necesita instrumente speciale costisitoare.

**Metoda RF Sputtering** utilizată pentru depunerea de filme subțiri printr-o abordare de tip „top-down” a filmelor de dioxid de titan prezintă avantajul că funcționează bine cu ținte izolate și permite acoperiri uniforme pe suprafețe mari. În plus, câmpul electric din interiorul camerei de depunere în plasma se modifică cu frecvența RF, ceea ce evită orice efecte de încărcare. În timpul pulverizării cu magnetron, argonul și oxigenul servesc drept gaz de plasma și, respectiv, gaz reactiv. Astfel, presiunea parțială a oxigenului poate influența parametrii de descărcare, cum ar fi potențialul plamei, tensiunea de descărcare, viteza de depunere și compoziția ionică a descărcării și, prin urmare, compoziția și cristalinitatea filmelor de  $\text{TiO}_2$  depuse, proprietăți esențiale în procesele fotocatalitice.

## **Depunerea chimică din faza de vapori (CVD) pentru creșterea grafenei**

Sunt disponibile o varietate de metode CVD care pot fi folosite pentru a sintetiza materiale pe baza de grafenă. În funcție de caracteristicile parametrilor de procesare, aceste metode pot fi clasificate în funcție de temperatura, presiune, natura precursorului, debitul gazului, sursa de activare/energie etc.

O serie de precursori au fost raportați în procesele de creștere a grafenei, precum surse de carbon solid, lichid și gazos. Cel mai utilizat precursor de carbon este, însă, forma gazoasă, ca de exemplu metanul. În general, depunerea grafenei prin metoda CVD folosește ca substrat de creștere și catalizator un metal (ex. Cu, Ni) în prezența unui amestec de hidrocarburi gazoase și hidrogen la temperaturi ridicate (1000°C în cazul substratului de nichel) și presiune atmosferică. Pe lângă rolul de catalizator, substratul metalic are și rol de „șablon”, ce dă materialului carbonic forma finală. Astfel, filmele metalice produc grafene 2D, în timp ce spumele metalice produc rețele grafenice tridimensionale.

## **Aplicațiile hibridilor pe bază de grafenă și dioxid de titan în degradarea coloranților din apele uzate.**

Scopul dezvoltării acestor hibridi de TiO<sub>2</sub>-grafenă a fost de a extinde activitatea fotocatalitică în domeniul vizibil. Multiple studii au demonstrat potențialul compozitelor rGO-TiO<sub>2</sub> în procesele fotocatalitice. Fotoactivitatea acestora în degradarea MO a demonstrat că diferite faze cristaline ale TiO<sub>2</sub> prezintă comportamente diferite la iradiere în UV și vizibil datorită mecanismelor diferite de transfer de sarcină. Performanțele fotocatalitice ale compozitelor pe bază de grafenă și derivați ai acestora și dioxidul de titan, în procesele de degradare a MO depind de natura și compoziția acestora. Degradarea fotocatalitică în prezența radiației UV a atins valori de 70% [169] și chiar 100 % [168, 170,173], în timp ce performanțele în domeniul vizibil, într-un număr mult mai redus, au fost cuprinse între 50 [170] și 99 [167].

## Capitolul 2

### Obiective, metode de analiză și echipamente utilizate

#### 2.1 Scop si obiective

Teza de doctorat intitulată „Dezvoltarea de noi nanomateriale hibride pe bază de grafena 3D și  $\text{TiO}_2$  pentru degradarea coloranților din apele industriale” are ca scop principal proiectarea, obținerea, caracterizarea și optimizarea unor nanomateriale tridimensionale bazate pe grafenă și dioxid de titan, cu potențial pentru degradarea coloranților din apele reziduale uzate provenite din industria textilă.

**Obiectivul general** al studiilor întreprinse în aceasta teză de doctorat a fost proiectarea, sinteza și caracterizarea unor nanomateriale avansate cu proprietăți oxidative ale poluanților organici persistenți din ape reziduale. Principalele caracteristici care au stat la baza acestui studiu în sintetizarea nanomaterialelor au fost: eficiența de degradare înregistrată în domeniul UV-Vis, cu accent pe domeniul vizibil, stabilitate și suprafața activă mare, care să permită recuperarea și regenerarea rapidă și ieftină, folosirea unor precursori relativ accesibili, costuri scăzute de sinteza a materialului, care să permită un transfer tehnologic către mediul industrial. Plecând de la acest cumul de cerințe s-a propus realizarea unui material hibrid nanostructurat format din grafenă tridimensională și dioxid de titan pe suport de nichel. Pentru evidențierea activității fotocatalitice s-a realizat un studiu de caz utilizând ca poluant colorantul metiloranj.

#### 2.2 Elaborarea modelului conceptual al cercetării

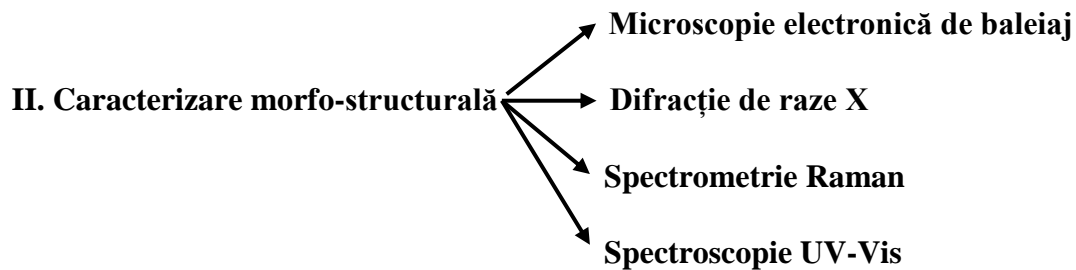
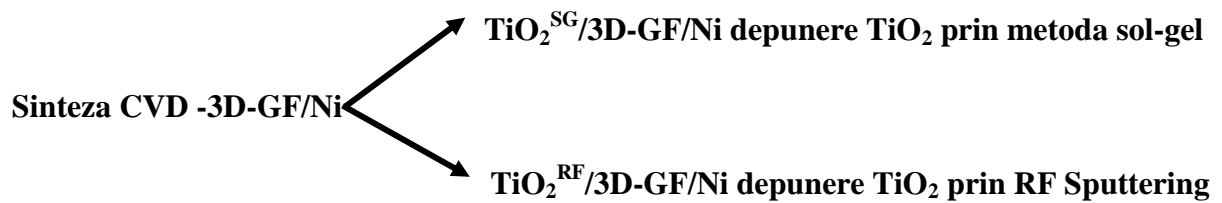
În vederea obținerii nanomaterialelor cu rol de fotocatalizator s-a început cu informații existente în literatura de specialitate privind obținerea unor nanomateriale accesibile și durabile care să prezinte multiple utilizări în procesul de decontaminare a poluanților organici din ape reziduale.

Metodologia de cercetare, planul de lucru, obținerea, caracterizarea morfo-structurală și testarea nanomaterialelor au fost realizate în cadrul Institutului Național de Cercetare - Dezvoltare pentru Microtehnologie - IMT București. Materialul 3D-GF/Ni obținut prin metoda CVD a fost oferit de către Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Inginerie Electrică ICPE-CA. Caracterizarea electrochimică a nanomaterialelor s-a realizat în cadrul

laboratorului de coroziune și ingineria suprafeței din cadrul Facultății de Ingineria Industrială și Robotică.

Etapele ce au stat la baza elaborării tezei de doctorat sunt următoarele :

### **I. Sinteza materialelor**



### **III. Testarea proprietăților fotocatalitice ale nanomaterialului în prezența colorantului MO și expunere la UV și Vizibil.**

**PARTEA A II A STUDII ȘI CERCETĂRI EXPERIMENTALE,  
CONTRIBUȚII ORIGINALE**

**Capitolul 3**

**Studii și cercetări privind obținerea și caracterizarea nanomaterialelor pe bază de dioxid de titan și grafenă 3D**

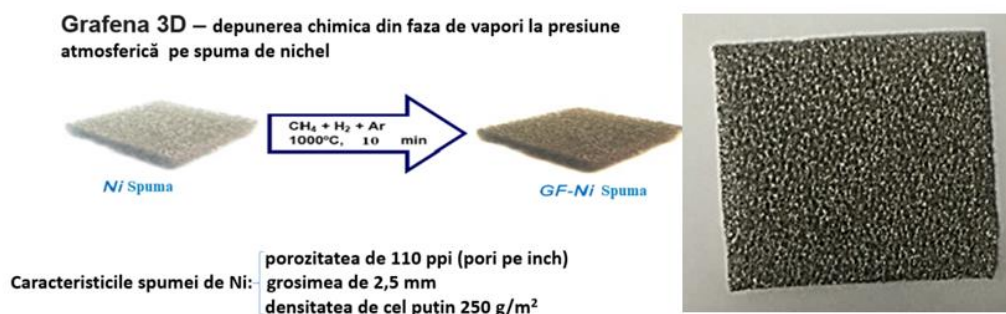
În acest capitol sunt prezentate cercetările experimentale cu privire la sinteza și caracterizarea nanomaterialelor 3D-GF/Ni,  $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$  și  $\text{TiO}_2^{\text{RF}}/3\text{D-GF/Ni}$ .

Rețelele de grafenă 3D-GF/Ni au fost obținute prin tehnica de depunere chimică din faza de vapori (CVD) pe spumă comercială standard de nichel, folosind un amestec de metan și hidrogen în prezență de argon. Metodele folosite în aceasta teză pentru depunerea filmelor subțiri de  $\text{TiO}_2$  sunt metoda „bottom-up” sol-gel, ce a constat în sinteza solului de  $\text{TiO}_2$  urmată de tratament termic după depunere, pentru materialul ce va fi denumit  $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$  și metoda „top-down” pulverizare în radiofrecvență (RF sputtering) dintr-o țintă de titan într-un amestec de argon și oxigen, material ce va fi denumit  $\text{TiO}_2^{\text{RF}}/3\text{D-GF/Ni}$ . Cele două metode au permis obținerea fazei anatas în cazul metodei sol-gel, însă un amestec de anatas și rutil în cazul metodei RF sputtering.

**3.1 Studii și cercetări privind obținerea și caracterizarea nanomaterialului hibrid binar grafenă 3D pe spumă de Ni.**

**3.1.1 Obținerea grafenei 3D pe spumă de Ni**

Metoda generală de sinteză a 3D-GF/Ni este prezentată schematic în figura 3.1.1



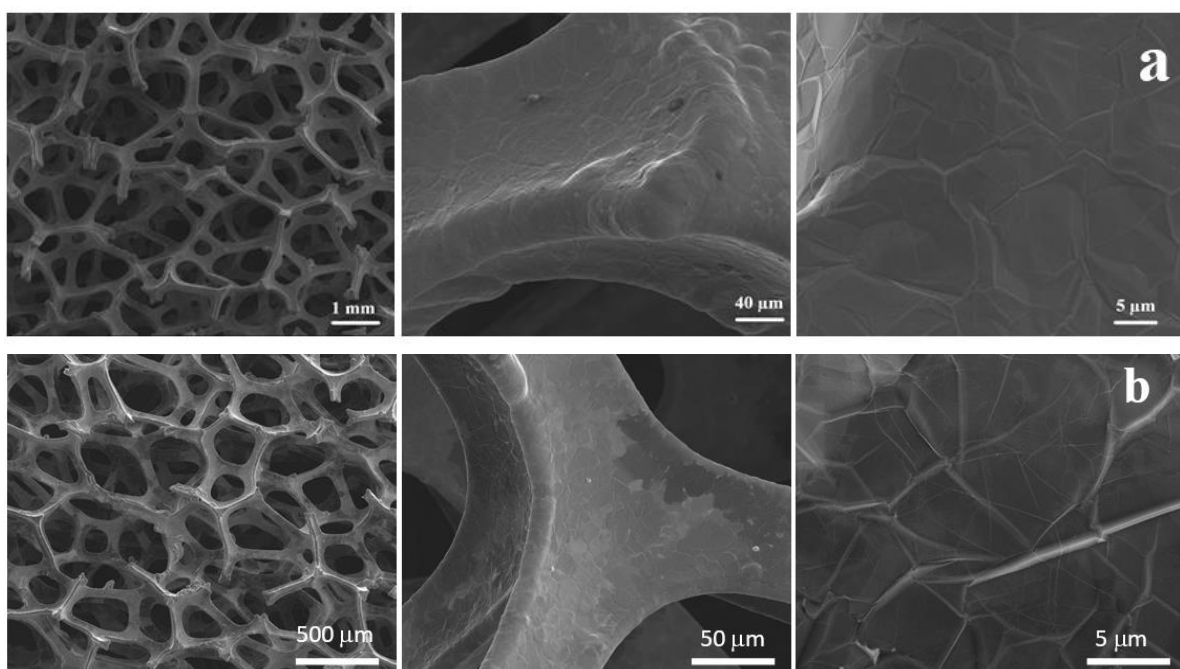
**Fig. 3.1.1** Reprezentarea schematică a sintezei materialului 3D-GF/Ni prin CVD și imaginea foto a materialului

În vederea obținerii structurii de grafene 3D s-a utilizat ca șablon o spumă de nichel comercială produsă de Gelon LIB Group cu următoarele caracteristici: număr de pori pe inch: 110 PPI, densitatea  $\geq 250 \text{ g/m}^2$ , grosimea  $\leq 2,5 \text{ mm}$ .

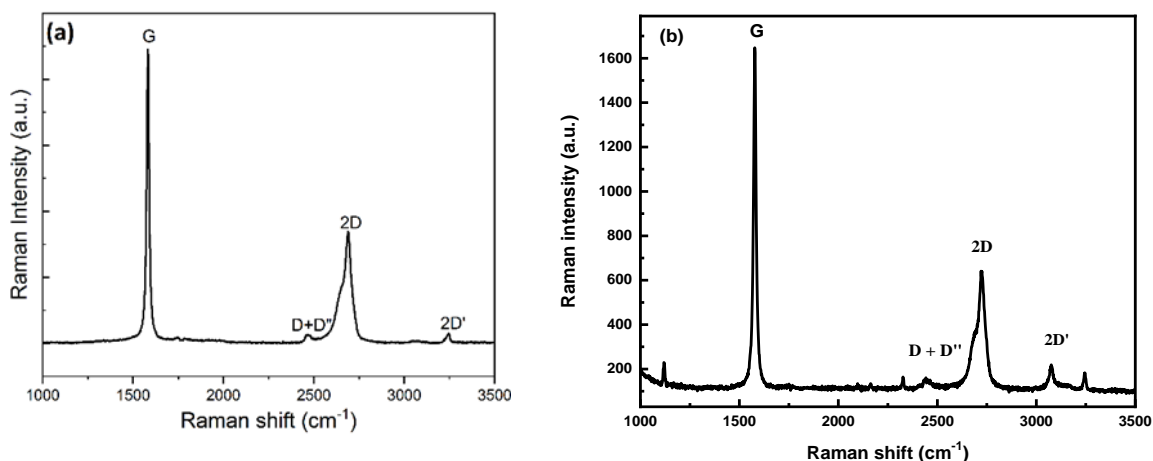
Structura de grafenă 3D a fost obținută prin sinteză pe o spumă de nichel prin metoda de depunere chimică din fază de vapori (CVD), utilizând drept sursă de carbon metanul ( $\text{CH}_4$ ), la o temperatură de  $1000^\circ\text{C}$  și la presiune atmosferică pentru perioade diferite de timp (10 și 15 minute). Gazele utilizate în procesul CVD au fost furnizate de către SIAD România și au următoarele caracteristici: argon (puritate  $> 99,999\%$ ), hidrogen (puritate  $> 99,995\%$ ) și metan (puritate  $> 99,9995\%$ ). Depunerile de grafenă au fost realizate pe spumă de nichel cu dimensiuni de  $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ .

### 3.1.2 Caracterizare morfo-structurală a materialului 3D-GF/Ni

Examinarea SEM pentru materialele sintetizate relevă formarea unei rețele continue de grafenă cu pliuri specifice, care reproduce structura spumei de Ni. Caracterizările structurale ulterioare indică formarea grafenului cu unul și cu câteva straturi, cu o dezvoltare nesemnificativă a defectelor, atât în cazul grafenei crescute 10 minute cât și în cazul grafenei crescute 15 minute. Aspectul morfologic al nanomaterialelor 3D-GF/Ni crescute timp de 10 și 15 minute sunt prezentate în figura 3.1.2, ce scoate în evidență o suprafață netedă a grafenei cu o structură bine-definită.

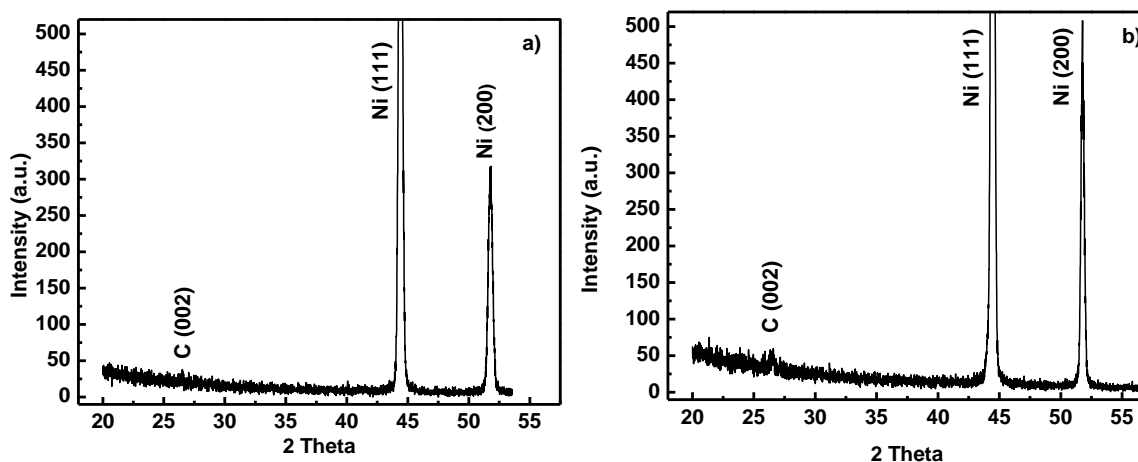


**Fig 3.1.2** Imagini SEM a nanomaterialelor a) 3D-GF10/Ni b) 3D-GF15/Ni



**Fig 3.1.3** Spectre Raman pentru a) 3D-GF10/Ni și b) 3D-GF15/Ni

Datele înregistrate de spectroscopia Raman, prezentate în Fig. 3.1.3, indică faptul că stratul de grafenă crescută 10 și 15 minute 3D-GF/Ni prezintă caracteristicile unui material sp<sup>2</sup> de înaltă calitate, lipsit de defecte, cum ar fi discontinuități de creștere sau alte defecte structurale.



**Fig. 3.1.4** Difractograme de raze X pentru a) 3D-GF10/Ni și b) 3D-GF15/Ni

Spectrele de difracție de raze X ale structurilor 3D-GF10/Ni și 3D-GF15/Ni sunt prezentate în figura 3.1.4. În cazul ambelor structuri putem distinge maxime ale intensității de difracție ale rețelei de carbon și ale substratului de nichel. Poziția maximului intensității difracției de grafit, este situată la  $2\theta = 26,44^\circ$  pentru ambele probe.

În concluzie, timpul de creștere al grafenei (10 sau 15 minute) pe spuma de Ni nu influențează morfologia sau structura grafenei 3D, toate caracterizările materialelor ce au fost prezentate în paralel fiind asemanatoare sau chiar identice.



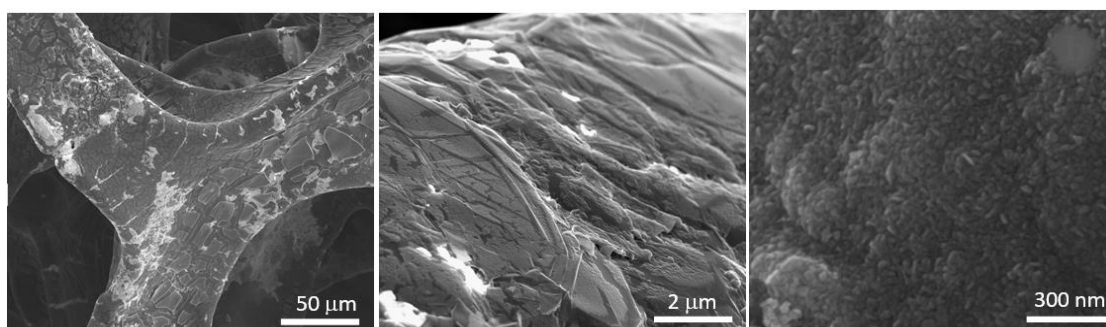
### 3.2.1 Obținerea materialului hibrid anatas/grafenă $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$

Sinteza solului a fost efectuată într-un glovebox, în atmosfera de azot dintr-o soluție de izopropoxid de titan (IV) (0,966 g) în etanol (34 ml). După 5 minute de agitare la 300 rpm, s-au adăugat treptat 0,5 ml de HCl 37%, urmată de agitare suplimentară timp de 1 oră la 60°C într-o fiolă de sticlă închisă ermetic și apoi lasată la temperatura camerei timp de 24 de ore înainte de depunere.

Filmul de dioxid de titan a fost depus pe structurile de grafenă tridimensională și calcinate în aer la o temperatură și pentru o perioadă de timp optime pentru obținerea fazei anatas. Astfel, solul de  $\text{TiO}_2$  a fost depus prin imersie pe ambele fețe ale substratului 3D-GF/Ni utilizând trei sau patru cicluri de imersie cu un tratament de 10 minute la 100°C după fiecare ciclu de depunere.

Substratul a fost apoi transferat în cuptor și calcinat la 450°C în aer, timp de 2 ore cu o rampă de încălzire de 3,5 grade/min, urmată de răcire naturală la temperatura camerei pentru a produce hibridul  $\text{TiO}_2$  pe bază de grafenă, notat ca  $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$  caracterizat și utilizat în continuare în testele fotocatalitice. Tratamentul de calcinare a fost stabilit în urma unor studii de tratament termic.

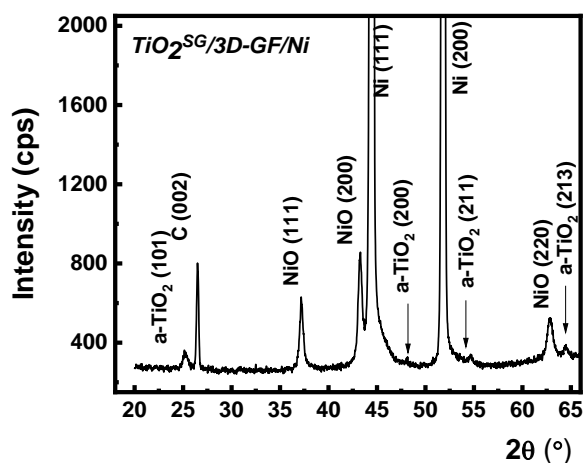
### 3.2.2 Caracterizarea morfo-structurală a hibridului $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$



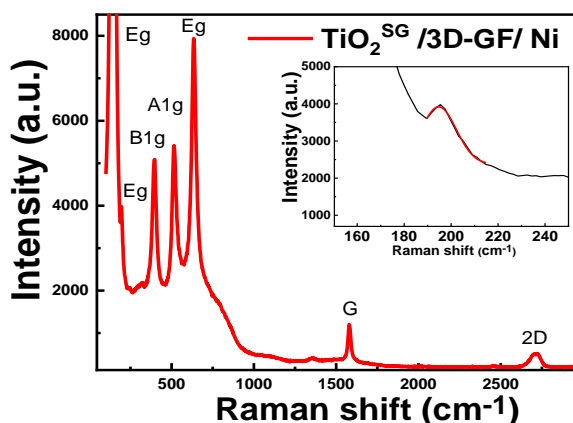
**Fig. 3.2.1** Imagini SEM ale nanomaterialului  $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$  la diferite mărimi, arătând uniformitatea și morfologia filmului de  $\text{TiO}_2$ , care acoperă în întregime structura 3D-GF/Ni cu formarea unor structuri nanometrice de tip „nanoflower”.

După depunerea filmului subțire de  $\text{TiO}_2$  și calcinarea la 450° C timp de 2 ore, filmul subțire de  $\text{TiO}_2$  urmează arhitectura spumei 3D-GF/Ni și prezintă formarea unor structuri nanometrice de tip „nanoflower” (Fig. 3.2.1 ). După 4 cicluri de depunere, filmul de  $\text{TiO}_2$  acoperă uniform suprafața spumei de grafenă cu doar câteva fisuri.

Caracterizarea structurală a rețelei 3D-GF/Ni acoperite cu  $\text{TiO}_2$  investigat prin analiza XRD și Raman este prezentată în Fig. 3.2.2, respectiv Fig. 3.2.3, și indică prezența tuturor componentelor. Spectrele de difracție cu raze X prezentate în Fig. 3.2.2 arată un pic de difracție de grafit la  $2\theta = 26,44^\circ$  împreună cu vârfurile la  $44,50^\circ$ ,  $51,86^\circ$  și  $63,39^\circ$  corespunzătoare substratului de Ni și picurile atribuite planurilor (101), (200), (211) și (213) caracteristice fazei anatas.



**Fig. 3.2.2** Difractograma de raze X pentru nanomaterialul  $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$

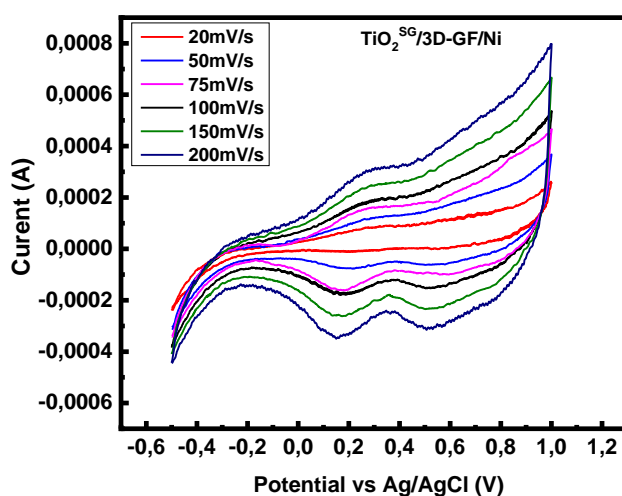


**Fig. 3.2.3** Spectru Raman pentru nanomaterialul  $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$

Formarea fazei anatas este confirmată fără ambiguitate și în spectrele Raman prezentate în Fig. 3.2.3. Amprețele fazei anatas cu modurile de vibrație active Raman  $A_{1g}+2B_{1g}+3E_g$  centrate la  $147$  ( $E_g$ ),  $198$  ( $E_g$ ),  $398$  ( $B_{1g}$ ),  $517$  ( $B_{1g}$  sau  $A_{1g}$ ) și  $636$  ( $E_g$ )  $\text{cm}^{-1}$ , indicând faza de anatas în proporție de 100%. În plus, absența benzii D, centrată în mod obișnuit la  $\sim 1350$   $\text{cm}^{-1}$  și asociată cu defectele straturilor de grafenă, indică creșterea rețelei de grafen de înaltă calitate.

Măsurătorile benzii interzise din spectroscopia de reflectanță difuză au permis o estimare a benzii interzise în valoare de 3,15 eV pentru filmul de  $\text{TiO}_2$  depus pe un substrat de cuarț și de 3.07 eV pentru cel depus pe grafenă după îndepărtarea suportului de nichel (3D-GF). Rezultate ce sugerează o influență foarte mică a grafenului asupra benzii interzise a  $\text{TiO}_2$ .

Curbele de voltametrie ciclică sunt teste electrochimice ce evaluează potențialele redox ale sistemului reversibil. Testele electrochimice au fost efectuate într-un sistem format din probă de lucru, electrodul de referință  $\text{Ag}/\text{AgCl}/3\text{M}$  și contra electrodul de Pt, în soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH neutru și pH acid (3), la temperatura camerei. Intervalul de potențial este de la -0.5 până la 1V, viteza de baleiere fiind de 100 mV/s.



**Fig. 3.2.4** Voltamograma ciclică  $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF}/\text{Ni}$  – Variația cu viteza de baleiere, în intervalul de potențial -0,5 - +1V, în mediu neutru

Pentru a verifica performanța nanomaterialului  $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF}/\text{Ni}$  realizat la tratamentul termic  $450^\circ\text{C}$  -2h, testele de CV au fost efectuate la diferite viteze de scanare. În intervalul de tensiune de -0.5 ~ 1V, forma curbei CV este în principiu constantă cu creșterea vitezei de scanare, aceasta fiind reprezentată în figura 3.2.4. Curbele CV păstrează o formă quasi-reversibilă bună, cu o zonă integrală mai mare la o viteză de scanare mai mare, ceea ce arată că performanța răspunsului nanomaterialului la variația tensiunii este relativ bună, iar nanomaterialul deține proprietăți capacitive semnificative. Creșterea densității de curent este direct proporțională cu creșterea vitezei de baleiere, ceea ce se poate explica prin difuzia și migrarea rapidă a ionilor în circuit închis.

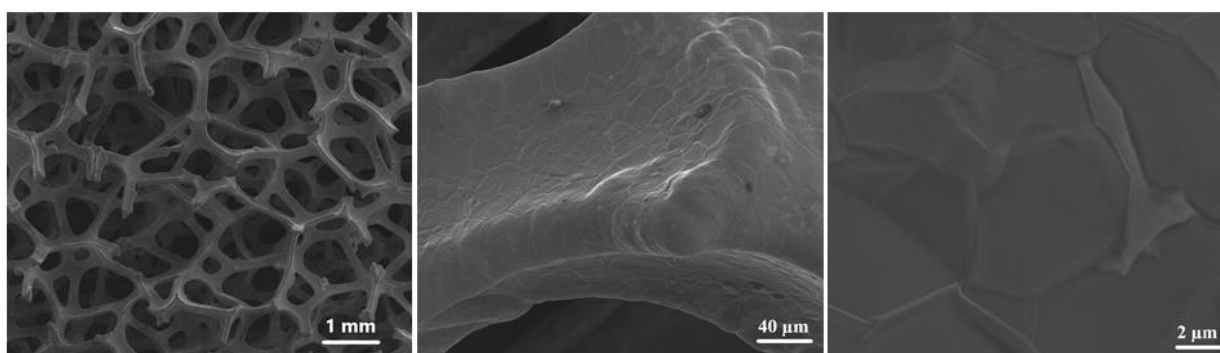
### 3.3 Studii și cercetări privind obținerea și caracterizarea nanomaterialului hibrid $\text{TiO}_2^{\text{RF}}/3\text{D-GF/Ni}$

#### 3.3.1 Obținerea materialului hibrid $\text{TiO}_2^{\text{RF}}/3\text{D-GF/Ni}$

În cea de a doua variantă de obținere a filmului subțire de  $\text{TiO}_2$  s-a utilizat un sistem de depunere prin pulverizare în radiofrecvență, PlasmalabSystem400 (Oxford Instruments, Marea Britanie). Depunerile au fost efectuate dintr-o țintă de titan (Ti) (99,5%), în timp ce se utilizează argon (Ar - 99,999%) ca gaz de pulverizare și oxigen molecular ( $\text{O}_2$  - 99,999%) ca gaz reactiv. Pentru acest set de depuneri, probele au oscilat într-un plan paralel sub ținta de Ti cu un unghi de  $30^\circ$  ( $15^\circ$  stânga și  $15^\circ$  dreapta) pentru o mai bună uniformitate.

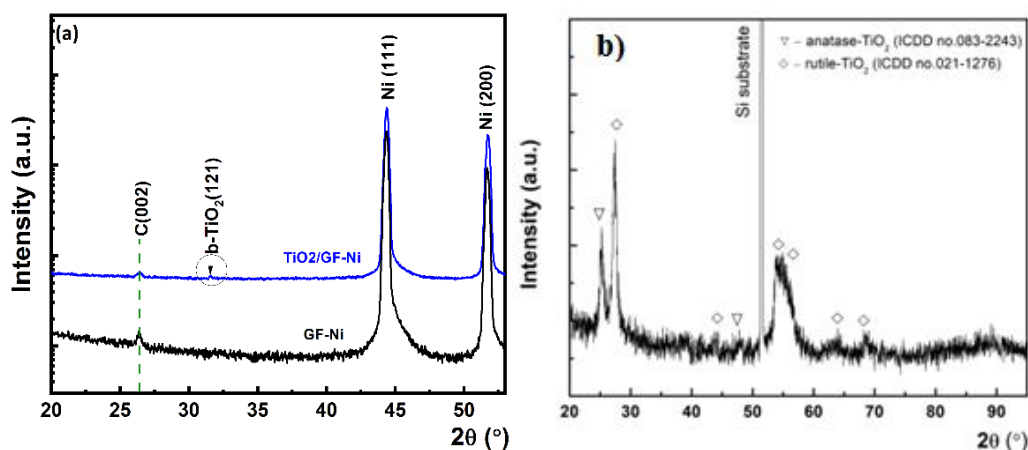
#### 3.3.2 Caracterizarea materialului hibrid $\text{TiO}_2^{\text{RF}}/3\text{D-GF/Ni}$

Filmul subțire de  $\text{TiO}_2$  depus prin metoda RF Sputtering ce are o grosime de 30 nm are o morfologie granulară, cuprinzând nanoparticule agregate și interconectate într-o peliculă continuă și uniformă pe substratul 3D-GF/Ni (Fig. 3.3.1).



**Fig 3.3.1** Imagini SEM la diferite mărimi pentru nanomaterialul  $\text{TiO}_2^{\text{RF}}/3\text{D-GF/Ni}$

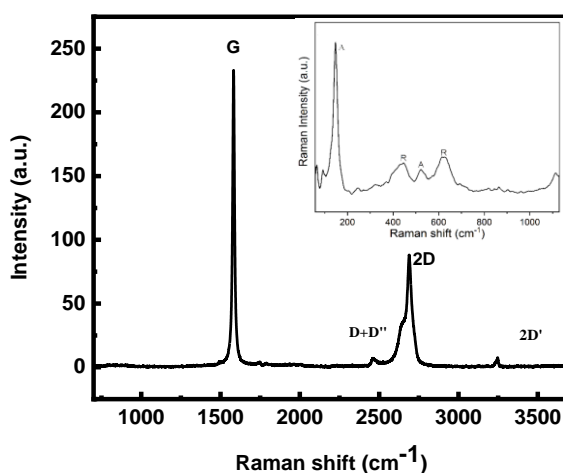
Spectrele de difracție cu raze X ale  $\text{TiO}_2^{\text{RF}}/3\text{D-GF/Ni}$  sunt prezentate în figura 3.3.2. Picul difracției de grafit, este situat la  $2\theta = 26,44^\circ$ , ceea ce duce la o distanță interplanară de  $\sim 0,36$  nm înainte și după depunerea  $\text{TiO}_2$ , conform legii lui Bragg:  $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$ , unde  $\lambda$  este lungimea de undă a fascicolului incident de raze X. Analiza XRD a  $\text{TiO}_2$  depus în condiții identice pe un substrat de siliciu, prezentat în Fig. 3.3.1b, indică în mod distinct formarea unui amestec de fază cristalină, anatas și rutil, având simetrie hexagonală și parametri de rețea  $a=b=0,38$  nm și  $c = 0,92$  nm pentru anatas și  $a=b=0,46$  nm și  $c = 0,29$  nm pentru rutil. Faza predominantă, în proporție de 78%, fiind faza rutil.



**Fig. 3.3.2** Spectre de difracție de raze X pentru (a) grafena crescuta prin CVD pe spuma de Ni (3D-GF/Ni, linie neagră) și TiO<sub>2</sub><sup>RF</sup>/3D –GF/Ni (linia albastră), (b) TiO<sub>2</sub> depus pe Si.

Indexarea a fost realizată folosind baza de date ICDD. [223]

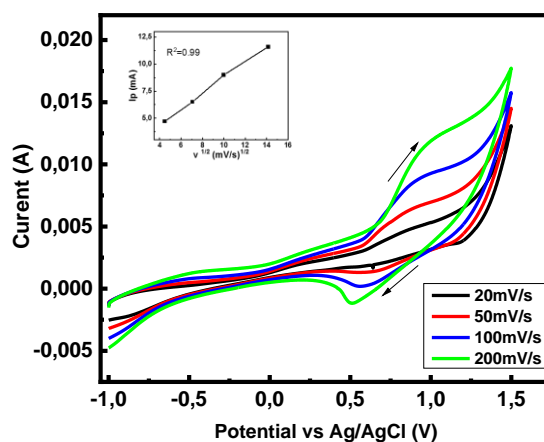
Spectrele Raman ale nanomaterialului TiO<sub>2</sub><sup>RF</sup>/3D-GF/Ni prezentate în Fig. 3.3.3, indică formarea unei faze mixte rutil-anatas cu picuri caracteristice TiO<sub>2</sub> anatas (147,5 cm<sup>-1</sup>, 526,2 cm<sup>-1</sup>), precum și TiO<sub>2</sub> rutil (445,2 cm<sup>-1</sup>, 614,5 cm<sup>-1</sup>). În plus, după depunerea filmului de TiO<sub>2</sub> pe structura 3D-GF/Ni, poziția benzilor G (1584,6 cm<sup>-1</sup>), 2D (2684,2 cm<sup>-1</sup>) și D' (1622,4 cm<sup>-1</sup>) specifice grafenei, este aproape identică cu aceea din grafena înainte de depunerea dioxidului de titan. Analiza Raman indică obținerea nanomaterialului TiO<sub>2</sub><sup>RF</sup>/3D-GF/Ni de înaltă calitate și fără defecte ale rețelei grafenice și prezența unei structuri mixte formate din fază anatas și rutil.



**Fig. 3.3.3** Spectru Raman pentru nanomaterialul TiO<sub>2</sub><sup>RF</sup>/3D –GF/Ni (A = anatas, R = rutil).

Voltamogramele ciclice înregistrate la diferite viteze de scanare, de la 20 la 200 mV/s, pentru a observa reversibilitatea procesului și modul în care influența structurii poroase poate fi

evaluată sunt prezentate în Fig.3.3.4. În insert, figura prezintă dependența liniară a maximului de curent față de rădăcina pătrată a vitezei de scanare, indicând prezența unui proces controlat de difuzie.



**Fig. 3.3.4** Curbe CV înregistrate în soluție 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> la diferite viteze de scanare (Dependența I<sub>pa</sub> de  $v^{1/2}$  înserată pentru nanomaterialul hibrid TiO<sub>2</sub><sup>RF</sup>/3D –GF/Ni)

**Concluzii** – materialele studiate au fost sintetizate prin depunere chimică în faza de vapori în cazul grafenei pe nichel (3D-GF/Ni), iar hibridul TiO<sub>2</sub>/3D-GF/Ni prin depunerea de dioxid de titan folosind metoda sol-gel și respectiv RF Sputtering. Caracterizările morfologice de suprafață arată că atât depunerea de grafena cât și filmul de TiO<sub>2</sub> a replicat structura spumei de Ni. Investigatiile XRD și Raman sugerează prezența unei structuri în fază mixtă de anatas și rutil pentru filmele subțiri de TiO<sub>2</sub> depuse prin RF Sputtering și faza anatas în cazul filmelor subțiri obținute prin metoda sol-gel. Voltametria ciclică a indicat stabilitatea electrochimică a materialului hibrid sintetizat.

## Capitolul 4

### **Studii și cercetări privind evaluarea performanțelor fotocatalitice a nanomaterialelor pe bază de grafenă și TiO<sub>2</sub>. Studiu de caz fotodegradarea metiloranjului.**

În acest capitol sunt prezentate rezultatele obținute în procesele de fotodegradare a colorantului metiloranj (MO), utilizând nanomateriale de tip 3D sintetizate din grafenă tridimensională și TiO<sub>2</sub>. Filmul de dioxid de titan a fost depus prin metode diferite, sol-gel și pulverizare în radiofrecvență (eng. RF sputtering), subliniind principalele proprietăți structurale și morfologice responsabile de procesul de fotodegradare a unui colorant azoic aromatic foarte rezistent, metiloranj, atât în domeniul UV, cât și în domeniul vizibil.

#### **4.1 Materiale și metode utilizate în determinarea performanțelor fotocatalitice ale materialelor nanohibride obținute**

Testele de fotodegradare pentru fiecare component al materialelor hibride obținute, grafena 3D depusă pe spuma de nichel și cele două nanomateriale hibride TiO<sub>2</sub><sup>SG</sup>/3D-GF/Ni și TiO<sub>2</sub><sup>RF</sup>/3D-GF/Ni, s-au efectuat atât în domeniul UV, cât și în domeniul vizibil. Testele fotocatalitice au fost realizate într-un volum de 10 ml soluție metiloranj (9.98 mg/L), folosind ca sursa de iradiere UV, atât o sursă UV de 6W cu lungime de undă fixă la 365 nm, cât și o lampa cu mercur de tip Pen-Ray cu emisie primară la 254 nm și emisie secundară la 180 nm. Pentru studiile fotocatalitice în domeniul vizibil s-a folosit un simulator solar cu o putere de 100 mW/cm<sup>2</sup>. Iradierea soluției de metiloranj în prezența fotocatalizatorului s-a realizat până la decolorare, 180 minute în cazul iradierii UV și 90 minute în cazul simulatorului solar.

Pentru a evalua eficiența fotocatalizatorului s-au studiat următoarele aspecte: stabilitatea colorantului la acțiunea radiației UV/vizibil (fotoliză), adsorbția colorantului pe suprafața nanomaterialului și fotocataliza colorantului. Eficiența degradării a fost evaluată prin analiza colorimetrică a concentrației de colorant rezidual la fiecare 30 de minute de expunere la sursa de lumina, cu următoarea formulă:

$$D = (A_0 - A_1) / A_0 * 100\%; \quad (\text{ecuația 4.1})$$

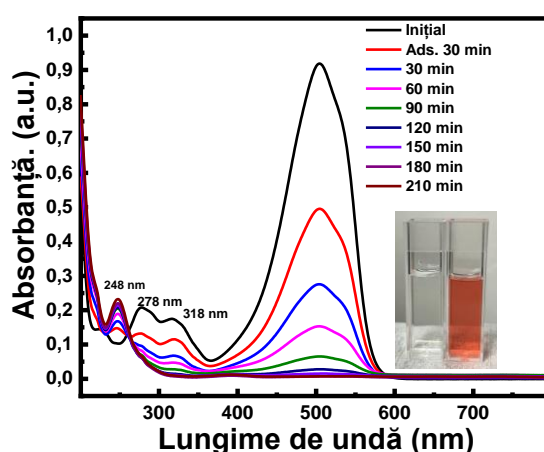
unde D este eficiența de degradare, A<sub>0</sub> este absorbanta metiloranjului în soluția inițială și A<sub>1</sub> este absorbanta soluției de metiloranj după degradare.

#### 4.2 Studii privind determinarea activității fotocatalitice a nanomaterialului binar 3D-GF15/Ni

Spectrele UV-vis și variația concentrației în timp la expunerea la lumină vizibilă și UV au evidențiat stabilitatea soluției de MO, practic nu are loc fotoliza acestuia, soluția își păstrează concentrația inițială după 90 de minute de iradiere. În prezența fotocatalizatorului 3D-GF15/Ni s-a observat o bună capacitate de adsorbție, concentrația înregistrând o scădere de 24% după 30 de minute de contact cu colorantul la întuneric. Eficiența degradării colorantului fiind de 88% și 89% după 90 de minute de iradiere cu lumina vizibilă și respectiv UV-365.

#### 4.3 Studii și cercetări privind determinarea activității fotocatalitice a nanomaterialului $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$

Studiile desfășurate pe materialul nanohibrid  $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$  au avut ca scop determinarea eficienței fotocatalitice a hibridului anatas/grafenă, precum și evidențierea influenței cantității de dioxid de titan depusă și a pH-ului soluției asupra eficienței fotocatalitice de degradare a metiloranjului. Figura 4.3.1 prezintă spectrele de absorbție achiziționate, după diferite perioade de expunere și evidențiază evoluția maximului azocromoforului de 504 nm cu creșterea timpului de expunere la lumina UV în prezența fotocatalizatorului. Scăderea intensității celor trei benzi de absorbție, 504, 318 și 276 nm poate fi pusă în corelație cu legătura azo și tranziția  $\pi-\pi^*$  în inelele aromatice ale colorantului și indică ruperea legăturii azo a cromoforului din colorant. În același timp, apare o nouă bandă la 248 nm care ar putea fi asociată cu formarea unor produși secundari rezultați în urma procesului de degradare a colorantului.

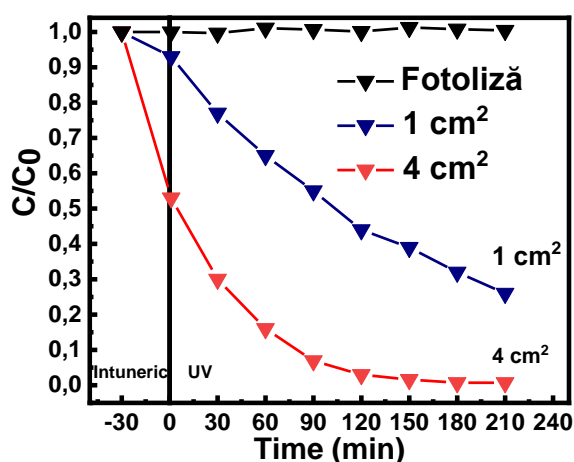


**Fig. 4.3.1** Spectre de absorbție care prezintă fotodegradarea colorantului de metiloranj sub iradiere UV în prezența a 4 cm<sup>2</sup> de fotocatalizator  $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$ . Inset: fotografia soluției de colorant înainte (portocaliu) și după 210 min (incolor) de expunere la UV. [224]



Dupa cum se observă în fotografia înserată (Fig 4.3.1), după expunere la UV-365 nm timp de 210 de minute, culoarea soluției a trecut de la o nuanță de portocaliu într-o soluție incoloră, ceea ce indică o decolorare integrală a colorantului dar o degradare incompletă, în soluție apărând cu certitudine alte molecule care nu au putut fi încă identificate.

Studii pe epruvete cu suprafața geometrică de  $1\text{ cm}^2$  și  $4\text{ cm}^2$  pe care s-a depus  $\text{TiO}_2$  în condiții identice (4 cicluri) au aratat o influența puternică pe care suprafața o are asupra procesului fotocatalitic. De asemenea, s-a observat o mai mare adsorbție a colorantului pe unitate de volum, generând un numar mai mare de centri reactivi prin creșterea ariei geometrice la  $4\text{ cm}^2$ , susținând în continuare îmbunătățirea semnificativă a eficienței de degradare pe măsură ce mai multe molecule de colorant sunt plasate aproape de suprafața fotocatalitică.

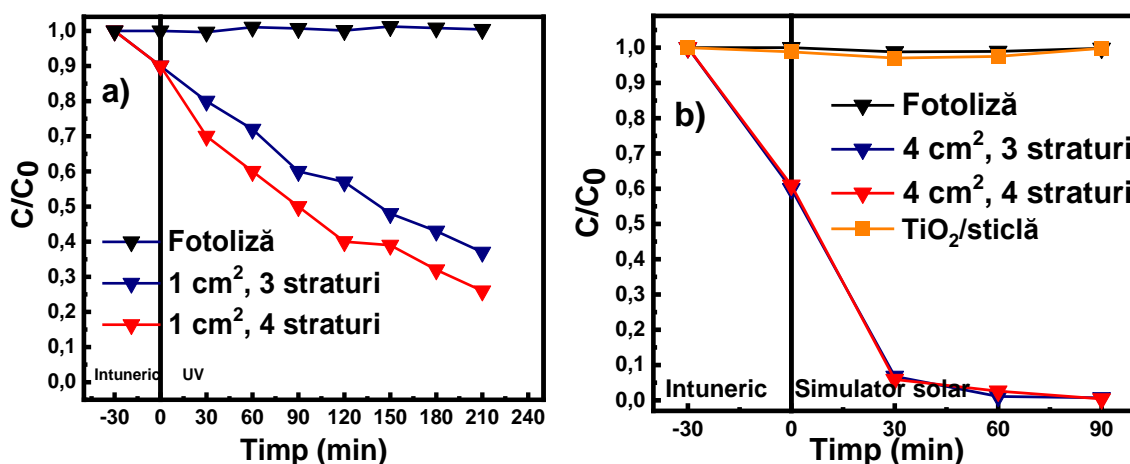


**Fig. 4.3.2** Influența suprafeței geometrice a nanofotocatalizatorului  $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$  preparate în condiții identice, asupra decolorării fotochimice prin expunere la UV a soluției de metiloranj. [224]

Studiul fotocatalitic al  $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$  a fost extins la condițiile de iradiere cu un simulator solar. Pentru a pune în evidență influența cantității de  $\text{TiO}_2$  depusă pe unitatea de suprafața s-au realizat depuneri de trei și patru straturi pe suprafața de  $1\text{ cm}^2$  și  $4\text{ cm}^2$ . Cantitățile depuse fiind de 1,2 mg și respectiv 1,6 mg în cazul suprafeței de  $1\text{ cm}^2$  și 6 mg, respectiv 8 mg în cazul suprafeței de  $4\text{ cm}^2$ .

Nanomaterialele de  $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$  obținute au fost testate în aceleași condiții de volum și concentrație de metiloranj, iar profilul de timp al raportului  $C_1/C_0$  la iradiere UV-365 și vizibilă, este prezentat în Fig 4.3.3 Analiza diagramelor indică o influență semnificativă în

cazul epruvetelor de 1 cm<sup>2</sup>, cu o creștere a eficienței de degradare de la 62% la 73% după 210 de minute de expunere la UV-364 nm (Fig 4.3.3a). Inșă, în cazul epruvetelor de 4 cm<sup>2</sup> expuse la lumina vizibilă eficiența degradării MO se observă un comportament similar pentru patru cicluri de depunere și trei cicluri de depunere, cu o eficiență de degradare de 99,5% și, respectiv 99,2%, după 90 de minute de iradiere (Fig 4.3.3b).



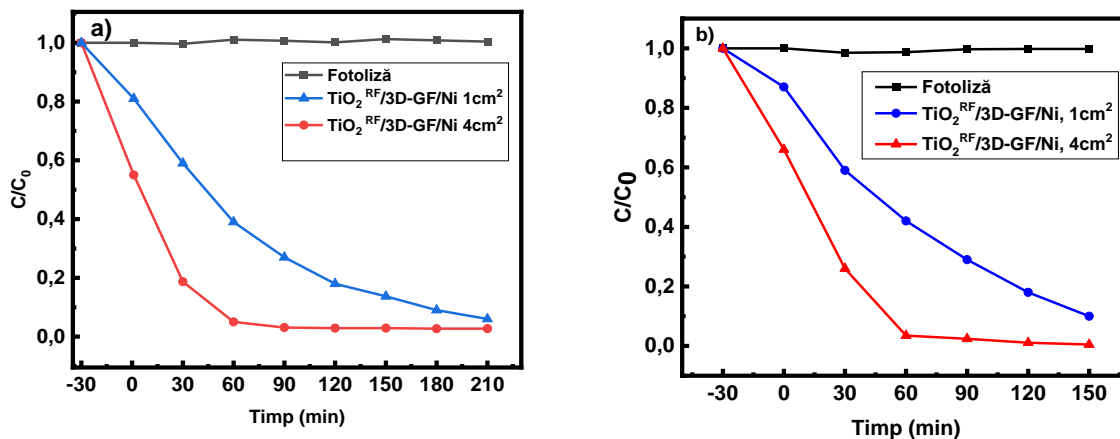
**Fig. 4.3.3** Influența cantității de TiO<sub>2</sub> pe unitatea de suprafață asupra degradării MO în prezența TiO<sub>2</sub><sup>SG</sup>/3D-GF/Ni, după expunerea la radiația: a- UV și b-vizibilă [224]

Creșterea eficienței de fotodegradare sub lumina soarelui simulată ar putea fi atribuită, în general, unei creșteri a absorbției în domeniul vizibil și/sau separării eficiente a purtătorilor de sarcina la interfața carbon-anatas. De asemenea, fotocatalizatorul TiO<sub>2</sub><sup>SG</sup>/3D-GF/Ni este robust și stabil, permițând trei cicluri secvențiale de fotodegradare cu aceeași eficiență după al treilea ciclu în cazul specimenului de 4 cm<sup>2</sup>.

#### 4.4 Studii privind determinarea eficienței fotocatalitice a nanomaterialului rutil+anatas TiO<sub>2</sub><sup>RF</sup>/3D-GF/Ni

Nanomaterialul hibrid TiO<sub>2</sub><sup>RF</sup>/3D-GF/Ni obținut prin metoda RF sputtering ce prezintă un amestec de faze anatas și rutil, cu faza predominantă rutil (78%), a fost evaluat din punct de vedere fotocatalitic în același studiu de caz de degradare al metiloranjului. Testele de degradare ale metiloranjului în funcție de tipul de iradiere, UV-365 nm sau simulatorul solar, pentru nanomaterialul cu fază mixtă rutil-anatas și suprafața geometrică de 1 cm<sup>2</sup> și 4 cm<sup>2</sup> sunt prezentate în figura 4.4.1. Se observă că nanomaterialul cu o suprafață geometrică de 1 cm<sup>2</sup> prezintă o eficiență a degradării similară cu materialul TiO<sub>2</sub><sup>RF</sup>/3D-GF/Ni cu suprafața geometrică de 4cm<sup>2</sup> cu diferența că fotocatalizatorul cu aria de 4 cm<sup>2</sup> atinge decolorarea

maximă după 180 de minute de iradiere UV, în timp ce pentru 1 cm<sup>2</sup> este nevoie de 210 minute pentru a atinge aceeași eficiență de degradare (Fig 4.4.1a). În cazul expunerii la simulatorul solar, eficiența degradării ajunge la o valoare de 97.5% după 90 de minute de iradiere, similar eficienței obținute la iradiere UV-365 nm după 180 de minute de expunere.



**Fig. 4.4.1** Degradarea metiloranjului în funcție de iradiere a) UV și b) simulator solar pentru nanomaterialul TiO<sub>2</sub><sup>RF</sup>/3D-GF/Ni cu suprafața geometrică de 1 cm<sup>2</sup> și 4 cm<sup>2</sup>

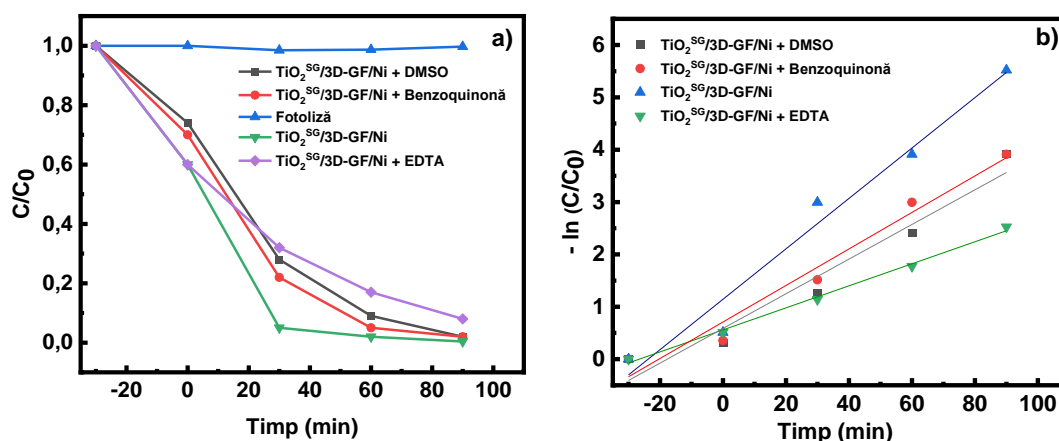
Testele de repetabilitate au demonstrat, de asemenea, menținerea eficienței degradării la aceeași valoare și după trei cicluri de utilizare.

#### 4.5 Mecanismul de degradare al metiloranjului

Mecanismul fotocatalitic în nanomaterialele pe bază de hibrizi ai grafenei cu semiconductori este în general atribuit heterojoncțiunilor formate de cele două componente și generarea diferitelor specii oxidative reactive (goluri, radicali hidroxil și superoxidici). Ca procesele de degradare să aibe loc este importantă poziția benzilor de conducție și valență față de potențialele redox ale speciilor active. Valorile obținute pentru faza anatas cu banda interzisă  $E_g = 3.07$  eV sunt -0.23 eV și 2.84 eV, banda de conducție și respectiv de valență.

În vederea stabilirii principalelor specii active generate în timpul proceselor fotocatalitice s-au efectuat o serie de experimente de fotodegradare în prezența inhibitorilor. Acidul etilendiaminotetraacetic (EDTA), *p*-benzochinona (BQ) și dimetilsulfoxidul (DMSO) sau *tert*-butanolul (<sup>t</sup>BuOH) au fost folosiți ca inhibitori de goluri ( $h^+$ ), radicali superoxidici ( $\bullet O_2^-$ ) și respectiv radicali hidroxil ( $\bullet OH$ ). Prezența speciilor active în procesele de fotodegradare a fost determinată prin evaluarea variației în timp a concentrației  $C/C_0$  după adaugarea compușilor ce inhibă generarea speciilor active datorită afinității față de acestea. Rezultatele obținute pentru hibridul de TiO<sub>2</sub><sup>SG</sup>/3D-GF/Ni la expunere UV și simulatorul solar în prezența și

absența inhibitorilor de goluri (EDTA), radicali superoxidici (BQ) și radicali hidroxil (DMSO) sunt prezentate în Fig. 4.5.1, indică o reducere a ratei de degradare, sugerând o contribuție majoră a golurilor și o contribuție mai mică a radicalilor hidroxil și superoxidici în procesele de oxidare ale metiloranjului.



**Fig. 4.5.1** Fotodegradarea MO de către  $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$  în prezența inhibitorilor de goluri – EDTA, radicali superoxid – benzochinonă și radicali hidroxil – DMSO sub expunere la simulatorul solar

Astfel, activitatea fotocatalitică crescută observată în hibrizi  $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$  poate fi o contribuție cumulată datorată de eficiența interfețelor  $\text{TiO}_2$ /grafenă care împiedică recombinările electron-gol și astfel un număr mai mare de goluri reacționează cu moleculele de  $\text{H}_2\text{O}$  sau HO pentru a forma radicali hidroxil care cresc procesul de degradare al colorantului.

**Concluzii** - Sistemele formate din soluțiile de coloranți și catalizatorii fotocatalitici au fost supuse în paralel următoarelor etape: (i) iradiere cu UV și lumină solară simulată a soluțiilor timp de 210 minute și respectiv 90 minute pentru studiul procesului de fotoliză; (ii) contact direct cu materialul fotocatalizator timp de 30 minute, fără iradiere pentru studiul fenomenului de adsorbție; (iii) contact direct cu materialul fotocatalizator și iradiere în domeniul UV, timp de 210 minute sau vizibil timp de 90 minute pentru studiul procesului de fotodegradare.

- Nanomaterialele hibride 3D-GF/Ni,  $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$  și  $\text{TiO}_2^{\text{RF}}/3\text{D-GF/Ni}$  au demonstrat a fi eficiente pentru degradarea colorantului metiloranj sub iradiere UV și solară.
- Studiul procesului de fotocataliză a evidențiat influența câtorva parametri care influențează eficiența procesului de fotodegradare: raportul suprafața geometrică a

catalizatorului/volumul de soluție, cantitatea de catalizator- grafenă respectiv  $\text{TiO}_2/\text{cm}^2$  de material, pH-ul soluției.

- La un raport fotocatalizator-soluție de colorant adecvat  $\text{cm}^2/\text{mL}$ , de minimum 1/10, eficiența de degradare este mai mare de 90% după 30 de minute de expunere la soare și 90 de minute de expunere la lumină UV, făcând ca nanomaterialul hibrid  $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$  să fie unul dintre cei mai eficienți fotocatalizatori cu activitate în vizibil pentru descompunerea colorantului azoic, metiloranj.
- Eficiența de degradare a nanomaterialelor  $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$  și  $\text{TiO}_2^{\text{RF}}/3\text{D-GF/Ni}$  de 99,5 % și respectiv 97,5% înregistrată în 90 de minute de iradiere în domeniul vizibil depășesc performanțele raportate până în prezent pentru fotocatalizatori imobilizați pe diferite substraturi [198-212].
- Speciile oxidative majoritare implicate în procesul de fotodegradare a metiloranjului au fost golurile și într-o proporție mai mică radicali hidroxil și superoxidici.

## Capitolul 5

### Concluzii finale, contribuții originale și perspective

#### 5.1 Concluzii finale

În cadrul tezei de doctorat intitulată *“Dezvoltarea de noi nanomateriale hibride pe bază de grafenă 3D și TiO<sub>2</sub> pentru degradarea poluanților din apele industriale”*, au fost sintetizate și caracterizate sisteme fotocatalitice hibride pe bază de dioxid de titan și grafenă tridimensională în vederea degradării poluanților persistenți din ape.

Rolul nanomaterialelor hibride obținute este acela de a deservi drept fotocatalizator în epurarea apelor contaminate cu coloranți proveniți din industria textilă. Performanțele fotocatalitice ale acestora au fost testate în prezența unui colorant sintetic (MO) atât sub iradiere UV cât și a unui simulator solar.

Studiile de literatura cu privire la activitatea fotocatalitică a nanomaterialelor evidențiază existența a numeroase nanomateriale ce au fost explorate ca foto- și electro-catalizatori. Cele mai studiate sunt dioxidul de titan sau numerosi alți oxizi metalici, iar recent nitrura de carbon grafitic (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), grafena și derivații săi au castigat o atenție semnificativă în domeniul fotocatalizei.

Grafena are o structură bidimensională unică, cu suprafață, conductivitate și mobilitate electronică ridicată ceea ce face ca aceasta să poată reduce eficient recombinarea perechilor electron-gol și să poată îmbunătăți astfel eficiența fotocatalitică a materialelor semiconductoare.

Deși particulele de dioxid de titan au prezentat o eficiență mai mare de degradare a coloranților decât cea a filmelor de dioxid de titan prin suprafața specifică mare, acestea prezintă și un mare dezavantaj și anume acela al dificultății recuperării și reutilizării dintr-un mediu apos, acestea necesitând tehnologii avansate ce sunt foarte costisitoare.

Pornind de la grafena tridimensională sintetizată prin metoda CVD pe spuma de nichel ca suport au fost sintetizați hibridi de dioxid de titan și grafena 3D.

Pentru obținerea hibridilor s-au abordat două metode una „top-down”, precum RF sputtering și alta de tip „bottom-up”, precum metoda sol-gel.

Dioxidul de titan depus prin procesul RF Sputtering a dus la obținerea unui film uniform și continuu pe întreaga suprafața a grafenei, dar în fază mixtă de rutil și anatas, conform investigațiilor XRD și Raman, rezultând nanomaterialul notat  $\text{TiO}_2^{\text{RF}}/3\text{D-GF/Ni}$ .

Pe de altă parte, metoda sol-gel a dus la sinteza de filme subțiri cu o singură fază, anatas, conform investigațiilor XRD și Raman, rezultând nanomaterialul notat  $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$ .

În vederea caracterizării morfo-structurale au fost efectuate analize de morfologie și compoziție elementală prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) iar pentru determinarea fazei s-au realizat măsurători de difracție de raze X (XRD) și spectroscopie Raman. Caracterizarea electrochimică a structurilor de tip 3D-GF/Ni,  $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$  și  $\text{TiO}_2^{\text{RF}}/3\text{D-GF/Ni}$  a fost efectuată prin intermediul testelor de voltametrie ciclică.

În urma analizelor de morfologie și compoziție s-a constatat că atât în cazul materialului hibrid obținut prin metoda sol-gel cât și în cazul materialului obținut prin metoda RF Sputtering stratul de grafenă este complet acoperit cu filmul subțire de  $\text{TiO}_2$  care prezintă însă mici fisuri, rezultând astfel materialul hibrid inovativ  $\text{TiO}_2/3\text{D-GF/Ni}$ .

În plus, caracterizările morfologice de suprafață arată că și după depunerea filmului subțire de  $\text{TiO}_2$ , proba își păstrează structura poroasă, atât stratul de grafenă, cât și filmul de  $\text{TiO}_2$  replicând structura spumei de Ni.

Voltametria ciclică a fost utilizată pentru a caracteriza stabilitatea electrochimică a materialului hibrid sintetizat; nu au fost detectate reacții redox cu participarea materialului. Ambele materiale obținute au prezentat stabilitate electrochimică înregistrându-se până la 50 de cicluri cu aceeași formă unele chiar indentice în cadrul unei voltamograme.

Atât materialul depus prin RF Sputtering ce prezintă o combinație de faza anatas și rutil, cât și materialul depus prin metoda sol-gel, ce prezintă numai faza anatas, au prezentat un maxim de oxidare în cadrul voltamogramei ciclice înregistrată în soluție de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  MO în  $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  electrolit în jurul valori de  $0,36 \text{ V}$ , respectiv  $0,450 \text{ V}$ .

Activitatea fotocatalitică a nanomaterialelor hibride a fost validată atât în sistemul de iluminare UV cât și sub iradiere cu un simulator solar la o putere de iradiere de  $100 \text{ mW/cm}^2$ . Utilizarea nanomaterialelor, 3D-GF/Ni,  $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$  și  $\text{TiO}_2^{\text{RF}}/3\text{D-GF/Ni}$  în degradarea fotochimică a poluanților organici persistenti, mai exact a colorantului metiloranj a prezentat o eficiență a degradării a ficărui material în parte atât în domniul vizibil cât și în domeniul UV.

În cadrul procesului de fotodegradare s-a studiat contribuția fiecărui proces și anume adsorbție și fotodegradare în prezența și absența fotocatalizatorului.

Sistemele formate din soluțiile de coloranți și catalizatorii fotosensibili au fost testate prin următoarele etape: (i) fotoliza soluției de metiloranj - iradiere UV și cu simulator solar timp de 210/90 minute; (ii) adsorbție la întuneric - contact direct cu materialul fotocatalizator timp de 30 minute pentru a asigura echilibrul adsorbție-desorbție, (iii) fotodegradare - contact direct cu materialul fotocatalizator și iradiere în UV și vizibil, până la decolorare, timp de 210 minute și respectiv 90 de minute.

Pentru un raport fotocatalizator-colorant adecvat (8 mg  $\text{TiO}_2$  – 10mg/L), eficiența de degradare este mai mare de 90% după 30 de minute de expunere la simulatorul solar și 90 de minute de expunere UV, făcând ca  $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$  să fie unul dintre cei mai eficienți fotocatalizatori activați de lumina solară pentru a decolora colorantul azoic, metiloranj.

De asemenea, trebuie menționat și aportul pe care îl aduce materialul 3D-GF/Ni în primul rând prin eficiența adsorbției ce s-a dovedit a fi 42 % după numai 30 de minute de contact cu soluția la întuneric.

După 180 de minute de expunere UV-365 nm, nanomaterialul hibrid  $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$  a înregistrat cea mai mare eficiență de degradare de 99 % iar nanomaterialul  $\text{TiO}_2^{\text{RF}}/3\text{D-GF/Ni}$  o eficiență de degradare de 97,3% și numai 89,2 % în cazul 3D-GF/Ni.

În cazul expunerii la simulatorul solar eficiența de degradare după numai 90 de minute pentru  $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$ ,  $\text{TiO}_2^{\text{RF}}/3\text{D-GF/Ni}$  și 3D-GF/Ni a fost de 99,5% 97,5 % și respectiv 88%.

Eficiența de degradare mai mare în cazul nanomaterialului  $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$  poate fi justificată prin efectul indus de masa/polimorfismul dioxidului de titan. Cantitatea de  $\text{TiO}_2$  mai mare depusă în cazul acestei probe de 8 mg în comparație cu 6 mg cât a fost depus în cazul nanomaterialului  $\text{TiO}_2^{\text{RF}}/3\text{D-GF/Ni}$ , faza anatas 100% în primul caz și respectiv mixtă rutil (78%) - anatas (22%) în al doilea caz.

Dupa 3 cicluri de reutilizare al celor două nanomateriale,  $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$  și  $\text{TiO}_2^{\text{RF}}/3\text{D-GF/Ni}$  cu o suprafață geometrică de  $4\text{cm}^2$ , acestea au demonstrat o eficiență de degradare similară cu aceea din primul ciclu, ceea ce demonstrează faptul ca au o bună capacitate de regenerare, cu păstrarea proprietăților fotocatalitice după 270 de minute de expunere la simulatorul.



## 5.2 Contribuții originale

Pentru a pune în evidență contribuțiile originale s-a avut în vedere desfășurarea mai multor activități de cercetare care au ajutat la sinteza, caracterizarea și testarea nanomaterialelor obținute pe bază de grafenă 3D și  $\text{TiO}_2$ . Dintre acestea sunt prezentate următoarele:

- Intocmirea unui studiu cât mai complex în literatura de specialitate cu privire la nanomaterialele hibride, cu scopul prezentării unor elemente de originalitate în demersul științific de obținere a unor nanomateriale hibride pe bază de grafenă 3D și  $\text{TiO}_2$  utilizate în depoluarea apei;
- Realizarea unor teste preliminare în care s-au variat parametri de proces, pe diferite substraturi (FTO, Si, cuarț) pentru a identifica parametrii optimi de obținere a structurii de tip grafenă 3D - $\text{TiO}_2$  și caracteristicile oxidului metalic; Pe Si s-a depus  $\text{TiO}_2$  prin RF sputtering pentru a determina grosimea filmului depus, iar pe cuarț pentru a determina banda interzisă.
- Proiectarea și sinteza unor nanomateriale hibride de ultima generație, în care materialul activ este immobilizat pe substrat, cu proprietăți fotocatalitice excelente în domeniul vizibil al spectrului electromagnetic, datorită structurii tridimensionale și a interfețelor create între grafenă și dioxidul de titan.
- Elaborarea unui model conceptual al cercetării care s-a materializat în metode de sinteză pentru fiecare componentă a structurilor hibride precum și de caracterizări morfologice și electrochimice: caracterizarea morfo-structurală prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), determinarea fazei, a structurii și a purității prin spectroscopie de raze X și prin spectroscopie Raman, stabilirea compoziției elementale prin spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDS) și testarea proprietăților electro-chimice prin metoda voltametriei ciclice.
- Studiul proprietăților fotocatalitice în prezența unui colorant frecvent folosit în industria textilă și foarte rezistent la procesele de degradare, metiloranj.
- În vederea caracterizării și testării activității fotocatalitice a nanomaterialelor a fost proiectat un set-up experimental format dintr-o incintă metalică echipată cu un agitator magnetic care să asigure omogenitatea soluțiilor și care poate fi conectată la diferite echipamente cum ar fi de exemplu lampa UV, simulator solar,

potențostat electrochimic. Toate testele fotocatalitice s-au desfășurat în interiorul acestei incinte.

- Studiul proprietăților fotocatalitice în prezența unui colorant frecvent folosit în industria textilă și foarte rezistent la procesele de degradare, metiloranj.
- Elaborarea unui plan de lucru cu privire la experimentele de laborator în vederea stabilirii parametrilor optimi de lucru specifici procesului de degradare al colorantului. În acest sens s-a elaborat un plan de lucru complex, rațional, plan ce a fost urmat cu perseverență.
- Au fost alese variantele optime de materiale pentru care s-au studiat parametrii de oxidare a MO (concentrație, pH, lungime de undă UV) care să asigure o degradare cvasitotală a MO.
- Importanța metodei de sinteză pentru obținerea fazei anatas cu cele mai bune performanțe în prezența radiației vizibile a spectrului electromagnetic.
- Testarea și validarea performanțelor fotocatalitice ale nanomaterialelor de tip 3D-GF/Ni,  $\text{TiO}_2^{\text{SG}}/3\text{D-GF/Ni}$  și  $\text{TiO}_2^{\text{RF}}/3\text{D-GF/Ni}$  și stabilirea mecanismului de degradare al metiloranjului.

### 5.3 Perspective

- Evaluarea performanțelor fotocatalitice și pentru alți coloranți, inclusiv poluanți organici persistenti.
- Continuarea testelor în vederea stabilirii mecanismului de degradare al metiloranjului pentru ambele materiale
- Determinarea suprafeței specifice a nanomaterialelor sintetizate
- Proiectarea la scară pilot a unui reactor de depoluare în regim continuu utilizând nanomaterialele fotocatalizatoare

## **BIBLIOGRAFIE**

- [1] Recommendation on the Definition of Nanomaterial, European Commission, Brussels, Belgium 2011, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32011H0696> (accessed: May 2019).
- [2] D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, *Chem. Rev.* 2016, 116, 10343.
- [3] R. Kodama, *J. Magn. Magn. Mater.* 1999, 200, 359.
- [4] H. Kim, R. P. Carney, J. Reguera, Q. K. Ong, X. Liu, F. Stellacci, *Adv. Mater.* 2012, 24, 3857.
- [5] A. Cirri, A. Silakov, B. J. Lear, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2015, 54, 11750.
- [6] M. Reza Nejadnik, W. Jiskoot, *J. Pharm. Sci.* 2015, 104, 698.
- [7] C. Gong, M. R. S. Dias, G. C. Wessler, J. A. Taillon, L. G. SalamancaRiba, M. S. Leite, *Adv. Opt. Mater.* 2017, 5, 1600568.
- [8] Savage, N. & Diallo, M. S. Nanomaterials and Water Purification: Opportunities and Challenges. *Journal of Nanoparticle Research* 7, 331–342 (2005).
- [9] Ihsanullah, I. MXenes (two-dimensional metal carbides) as emerging nanomaterials for water purification: Progress, challenges, and prospects. *Chemical Engineering Journal* 388, 124340 (2020).
- [10] Keshav K. Singh, Role of Nanotechnology and Nanomaterials for Water Treatment and Environmental Remediation, *International Journal of New Chemistry* (2020)
- [11] Das, R. et al. Recent advances in nanomaterials for water protection and monitoring. *Chemical Society Reviews* (2017).
- [12] Ibadon, A.O.; Fitzpatrick, P. Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications. *Catalysts* 2013, 3, 189–218
- [13] Wei, W.; Liu, D.; Wei, Z.; Zhu, Y. Short-range  $\pi$ - $\pi$  stacking assembly on P25 TiO<sub>2</sub> nanoparticle for enhanced visible-light photocatalysis. *ACS Catal.* 2017, 7, 652–663.
- [14] Jiang, W.J.; Liu, Y.F.; Wang, J.; Zhang, M.; Luo, W.J.; Zhu, Y.F. Separation-free polyaniline/TiO<sub>2</sub> 3D hydrogel with high photocatalytic activity. *Adv. Mater. Interfaces* 2016, 3, 9.
- [15] Tatsuma, T.; Saitoh, S.; Ohko, Y.; Fujishima, A. TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> photoelectrochemical anticorrosion system with an energy storage ability. *Chem. Mater.* 2001, 13, 2838–2842.
- [16] Sajan, C.P.; Wageh, S.; Al-Ghamdi, A.A.; Yu, J.G.; Cao, S.W. TiO<sub>2</sub> nanosheets with exposed {001} facets for photocatalytic applications. *Nano Res.* 2016, 9, 3–27.
- [17] Chen, X.; Mao, S.S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.* 2007, 107, 2891–2959.
- [18] Tong, H.; Ouyang, S.X.; Bi, Y.P.; Umezawa, N.; Oshikiri, M.; Ye, J.H. Nano-photocatalytic materials: Possibilities and challenges. *Adv. Mater.* 2012, 24, 229–251.
- [19] Anpo, M.; Tackeuchi, M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *J. Catal.* 2003, 216, 505–516.
- [20] Al-Harbi, L.M.; El-Mossalamy, E.H.; Arafa, H.M.; Al-Owais, A.; Shah, M.A. TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with Tetra-pad Shape Prepared by an Economical and Safe Route at very Low Temperature. *Mod. Appl. Sci.* 2011, 5, 130–135.

## Diseminarea rezultatelor

### Articole publicate in reviste cotate Web of Science in domeniul tezei de doctorat

1. **Elena Madalina Mihai**, Iuliana Mihalache, Anca-Ionela Istrate, Cristina Banciu, Cosmin Romanitan, Oana Brancoveanu, Eugenia Tanasa, Alexandra Banu, Lucia Monica Veca , Self-Sustained Three-Dimensional Macroporous TiO<sub>2</sub>-Graphene Photocatalyst for Sunlight Decolorization of Methyl Orange, *Nanomaterials*, 12, 4393, 2022, IF: 5,719

<https://doi.org/10.3390/nano12244393>

### Articole publicate in reviste indexate Web of Science in domeniul tezei de doctorat

2. **Elena Madalina Mihai**, Anca-Ionela Istrate, Octavian Gabriel Simionescu, Cristina Banciu, Cosmin Romanitan, Florin Comanescu, Alexandra Banu, L.Monica Veca, Synthesis of TiO<sub>2</sub>/GF-Ni hybrid materils by a combined chemical vapor deposition/ RF Magnetron Sputtering approach, *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, Vol. 83, Iss. 4, 2021, ISSN 1454-2331

3. Alexandra Banu, **Madalina Mocirla**, Gizem Nur Soylu, Preliminary study of electrochemical advanced oxidation of organic dyes on TiO<sub>2</sub>, *MATEC Web of Conferences* **299**, 01002 (2019 ) *MTeM 2019*, <https://doi.org/10.1051/mateconf/201929901002>

4. Luciana Laura Dincă (Shamieh) Alexandra Banu, Gizem Nur Soylu, Gabriel Dobri and **Madalina Elena Mocirla (Mihai)**, The effects of growth TiO<sub>2</sub> nanotubes on forged TI6AL4V alloyand selective laser sintered TI6AL4V alloy surfaces for environmental and medical applications, *MATEC Web of Conferences* **299**, 01005 (2019), *MTeM 2019*, <https://doi.org/10.1051/mateconf/201929901005>