

Raluca Mihaela TUDOR (IVAN)

---

**NANOMATERIALE COMPLEXE FOTOACTIVE  
OBȚINUTE PRIN TEHNICI LASER PENTRU APLICAȚII  
MEDIOAMBIENTALE**

---

Rezumat teză de doctorat

Conducător științific  
Prof. Univ. Dr. Ștefan ANTOHE

Măgurele, 2024

---

---

## Mulțumiri

Finalizarea acestei teze de doctorat reprezintă încheierea unei etape grele, dar frumoase din drumul formării mele profesionale și este rezultatul muncii susținute de-a lungul celor cinci ani de studii și cercetări alături de echipa laboratorului Sinteza Laser de Nanomateriale Funcționale (LSFN).

Cu această ocazie, doresc să îmi îndrept recunoștința către domnul Prof. Univ. Dr. Ștefan ANTOHE, conducătorul științific al acestei lucrări, pentru încrederea acordată și atenta îndrumare oferite pe întreaga perioadă de pregătire a tezei.

De asemenea, mii de mulțumiri, gânduri de apreciere și admirație țin să aduc doamnei CS I Dr. Eniko GYORGY, alături de care am lucrat în acești ani și care a avut și încă are un rol esențial în formarea mea. Cu această ocazie îi mulțumesc pentru că mi-a împărtășit din cunoștințele și abilitățile sale profesionale.

Doresc să mulțumesc membrilor comisiei de îndrumare, Conf. Univ. Dr. Petrică CRISTEA și Conf. Univ. Dr. Sorina IFTIMIE, pentru indicațiile valoroase asupra modului de organizare a rezultatelor cât și pentru înțelegerea de care au dat dovadă pe parcursul elaborării tezei.

Cele mai sincere mulțumiri adresez, de asemenea, domnului Conf. Dr. Ing. Sorin CIUCA de la Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica București (UNSTPB) care a avut un rol esențial în formarea mea ca specialist în domeniu și domnului Dr. Angel PEREZ DEL PINO de la Institutul de Știința Materialelor (ICMAB) din Barcelona pentru tot sprijinul și încrederea acordată pe întreaga perioadă de pregătire a lucrării de doctorat.

Gânduri de admirație se îndreaptă către colegele mele CS III Dr. Angela CALOTĂ și CS III Dr. Camelia POPESCU cu care am avut deosebită plăcere să lucrez în timpul elaborării acestei teze doctorale.

Doresc să mulțumesc, în mod deosebit, colegilor CS I Dr. Marian ZAMFIRESCU și CS III Dr. Florin JIPA pentru sfaturile și sugestiile oferite privind optimizarea setup-ului experimental ce au condus la conturarea și finalizarea acestui demers științific.

Le mulțumesc, de asemenea, colegelor CS III Dr. Cristina PANĂ, CS III Dr. Iuliana URZICĂ și ACS Drd. Cristina STAICU care au fost alături de mine, m-au înțeles și încurajat în momentele dificile.

---

Nu în cele din urmă, doresc să le mulțumesc persoanelor care îmi completează viața, fiicei mele Antonia și soțului meu Ionuț, care mi-au tolerat absența, m-au încurajat în momentele dificile și mi-au dat încredere pentru a duce la bun sfârșit lucrarea doctorală.

## Cuprins

<b>Introducere</b> .....	1
<b>Capitolul 1. Considerații teoretice asupra proceselor de fotocataliză</b> .....	3
Introducere .....	3
1.1 Mecanismul fotocatalizei eterogene .....	4
<b>Capitolul 2. Stadiul actual al cunoașterii materialelor nanocompozite de interes pentru aplicații medioambientale, folosind în particular raspunsul lor ca fotocatalizatori</b> .....	7
2.1 Dioxidul de titan .....	7
2.2 Oxidul de zinc .....	9
2.3 Oxidul de fier .....	9
2.4 Materiale perovskitice.....	10
2.5 Structuri fotocatalitice cu activitate în domeniul UV-vizibil / spectrul solar .....	11
2.5.1 Doparea cu N.....	11
2.5.2 Doparea cu cationi metalici.....	11
2.5.3 Cuplarea materialelor semiconductoare cu nanomateriale pe bază de carbon.....	11
2.5.4 Cuplarea a doi semiconductori .....	12
<b>Capitolul 3. Tehnici de preparare a nanomaterialelor complexe fotoactive cu accent pe tehnicile laser</b> .....	13
3.1 Metode laser de sinteza a filmelor subțiri .....	13
<b>Capitolul 4. Tehnici de caracterizare fizico-chimică și funcțională a straturilor nanocompozite</b> .....	19
<b>Capitolul 5. Rezultate originale</b> .....	23
5.1 Structuri fotoactive hibride de TiO <sub>2</sub> /rGO/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	23
5.1.1 Rezultate privind imobilizarea structurilor pe bază de rGO, TiO <sub>2</sub> , g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	23
5.1.2 Determinarea proprietăților fotocatalitice a nanostructurilor de TiO <sub>2</sub> /rGO/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ...30	30
5.2 Structuri fotoactive hibride pe bază de ZnO, rGO și MWCNT .....	32
5.2.1 Rezultate privind imobilizarea structurilor pe bază de ZnO, rGO și MWCNT .....	33
5.2.2 Determinarea proprietăților fotocatalitice a nanostructurilor de ZnO, rGO și MWCNT .....	37
5.3 Structuri fotoactive hibride pe bază de oxizi feritici perovskitici (MFO <sub>3</sub> ) și rGO .....	39
5.3.1 Determinarea proprietăților fotocatalitice a nanostructurilor de MFO <sub>3</sub> și rGO .....	39
5.4 Structuri fotoactive hibride pe bază de FeOx, rGO .....	42
5.4.1 Rezultate privind imobilizarea structurilor pe bază de FeOx, rGO.....	43
5.4.2 Determinarea proprietăților fotocatalitice a nanostructurilor de FeOx, rGO .....	46
<b>Concluzii generale</b> .....	51

<b>Contribuții originale .....</b>	<b>55</b>
<b>Perspective de viitor .....</b>	<b>56</b>
<b>Lista contribuțiilor proprii .....</b>	<b>57</b>

## Introducere

În ultimii ani, una dintre cele mai mari probleme la nivel global o reprezintă poluarea mediului acvatic din cauza deversărilor masive a unor contaminanți organici, în principal coloranți, pesticide și medicamente provenite din industria chimică și farmaceutică, agricultură, spitale, sau din apele urbane uzate. Acești compuși sunt toxici, iar prezența lor în mediul acvatic conduce la formarea unor amestecuri periculoase ce pot produce „pagube” considerabile asupra sănătății și asupra mediului, iar stabilitatea termică și chimică ridică face ca îndepărtarea lor din apele reziduale să fie, de cele mai multe ori, dificilă. Calitatea apei este esențială pentru sănătatea umană, însă pe măsură ce numărul populației este în creștere, mediile naturale suferă schimbări majore, iar intervențiile umane voluntare sau involuntare, de cele mai multe ori au un impact negativ. În prezent, asigurarea aprovizionării cu apă suficientă și sigură devine o adevărată provocare, mai ales că doar 2.5 % din totalul resurselor de apă se poate considera potabilă. În prezent, sunt disponibile la scară largă diferite procedee convenționale de tratare a apelor uzate, precum adsorbția, precipitarea, tratamentele fizico-chimice, sedimentarea etc., însă eliminarea completă a moleculelor poluante este practic imposibilă deoarece tehnicile menționate nu pot asigura degradarea completă a acestora. Deși majoritatea țărilor au elaborat legi și reglementări din ce în ce mai stricte referitoare la protecția mediului, acestea nu au rezolvat problema poluării mediului acvatic, de aceea se impune identificarea unor soluții pe termen lung pentru epurarea apei, precum și utilizarea unor tehnologii noi, ecologice la nivel global în vederea îmbunătățirii calității apei?. În acest context, atenția comunității științifice se îndreaptă tot mai mult spre dezvoltarea unor tehnologii alternative și facile de depoluare, precum procesele de oxidare avansată (AOP), separarea pe membrane, precipitarea chimică, iradierea UV [3]–[5] etc., pentru a depăși dezavantajele metodelor convenționale și a asigura apă potabilă [6]–[8]. Dintre materialele cu proprietăți fotocatalitice, se remarcă, într-o manieră deosebită, oxizii metalelor de tranziție, cei mai des utilizați fiind  $\text{TiO}_2$  și  $\text{ZnO}$ , datorită stabilității lor chimice și fotochimice, non-toxicității și costurilor reduse [11], [12]. Cu toate acestea, din cauza lărgimii benzii interzise semnificative, oxizii metalelor de tranziție absorb doar în regiunile spectrale UV, care reprezintă doar o mică parte, 4 % a radiației solare totale. Pentru a depăși aceste limitări, numeroase studii s-au concentrat asupra reducerii benzii interzise a fotocatalizatorilor în scopul extinderii spectrului de absorbție către domeniul vizibil. În acest scop, în literatura de specialitate au fost propuse diverse abordări cum ar fi doparea și co-doparea materialelor [13]–[15], precum și crearea de materiale

compozite alcătuite din mai multe tipuri de oxizi metalici [16]. O altă limitare în domeniul fotocatalizei este utilizarea în procesele industriale a materialelor sub formă de suspensii, recuperarea materialului fotocatalitic la final procesului fiind dificilă datorită procedurilor complexe de recuperare a particulelor din soluțiile tratate.

**Obiectivul principal** al prezentei teze de doctorat intitulată „**Nanomateriale complexe fotoactive obținute prin tehnici laser pentru aplicații medioambientale**” s-a axat pe dezvoltarea de noi structuri hibride complexe pentru eliminarea mai eficientă a poluanților organici cu ajutorul fotocatalizei, aceasta fiind o metodă prietenoasă cu mediul înconjurător, care permite mineralizarea completă a poluanților organici, depășind astfel neajunsurile metodelor convenționale. Structurile hibride fotoactive au fost obținute sub formă de filme subțiri în vederea îmbunătățirii eficienței de recuperare a materialului fotocatalitic la finalul procesului, precum și în vederea reutilizării acestora. De asemenea, a fost urmărită elucidarea schimbărilor structurale induse de radiația laser în timpul procesului de sinteză a structurilor obținute în vederea găsirii unor soluții convenabile, facile și cu caracter inovativ tehnologic pentru scalarea acestora în aplicații medioambientale.

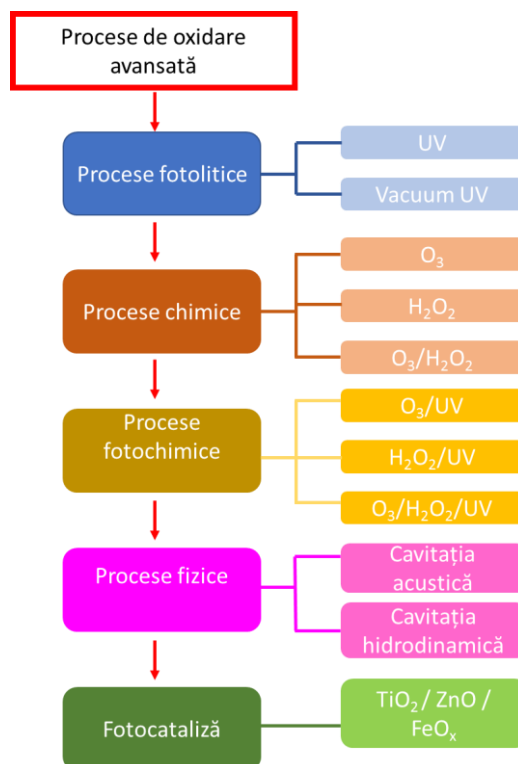


## CAPITOLUL 1

### Considerații teoretice asupra proceselor de fotocataliză

#### Introducere

Procesele de oxidare avansată (AOP) se bazează pe generarea unor specii de oxidare reactive (ROS) care induc degradarea substanțelor organice poluante rezistente. Radicalii anioni de superoxid ( $O_2^{\cdot-}$ ), peroxidul de hidrogen ( $H_2O_2$ ), și radicalii hidroxil ( $\cdot OH$ ) sunt principalele ROS, intermediari în procesele de descompunere a moleculelor poluante [17]. Principalele procese AOP utilizate pentru îndepărtarea contaminanților din apele reziduale [18] sunt prezentate în Figura 1.1 .



**Fig. 1.1.** Principalele procese avansate de oxidare utilizate pentru eliminarea contaminanților

Printre procesele AOP, oxidarea fotocatalitică eterogenă, adesea menționată ca fotocataliza, a fost intens studiată în ultimii ani. Cuvântul “fotocataliza” provine din limba greacă, și este o combinație de două cuvinte: foto („phos” înseamnă lumină) și cataliză („katalyo” înseamnă a rupe, a se descompune). În general, termenul “fotocataliza” descrie un

proces de accelerare a unei reacții chimice, sau de inducere a acesteia prin iradierea unei substanțe denumite fotocatalizator, de obicei un semiconductor. Fotocatalizatorul absoarbe radiația și intervine în transformarea chimică a reactanților. De-a lungul timpului a existat însă o lungă dezbateră cu privire la definiția exactă a acestui termen. Juan Jose și colab. [13] afirmă faptul că la început ideea unei reacții fotocatalitice era fundamentată incorect [14], deoarece se credea că lumina acționează ca un catalizator, în timp ce ea acționează întotdeauna ca un reactant care este consumat în procesul chimic. Ulterior termenul „fotocataliză” s-a utilizat pe scară largă fiind definit ca „accelerarea unei fotoreacții în prezența unui catalizator”.

În prezent, fotocataliza are o gama largă de utilizări, cele mai importante fiind:

- (i) depoluarea aerului
- (ii) tratarea apelor reziduale
- (iii) producerea  $H_2$  prin disocierea moleculelor de  $H_2O$
- (iv) curățarea suprafețelor
- (v) producerea unor suprafețe antimicrobiene
- (vi) aplicații medicale.

În funcție de starea de agregare a fotocatalizatorului și reactantului, fotocataliza poate fi grupată în două categorii:

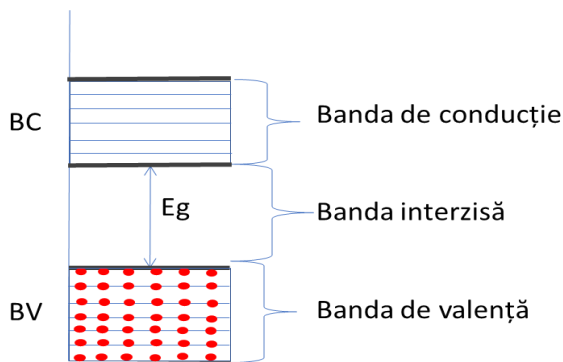
1. fotocataliza omogenă, atunci când fotocatalizatorul și reactanții sunt în aceeași fază (lichidă, gazoasă).
2. fotocataliza eterogenă, atunci când fotocatalizatorul și reactanții sunt în faze diferite: de obicei, reactanții și produșii de reacție sunt componenții unei faze fluide (gazoasă sau lichidă) iar fotocatalizatorul este un solid.

Prin reacțiile avansate de oxidare care au loc în apropierea suprafeței materialelor semiconductoare între moleculele de oxigen și apă cu electroni și goluri fotogenerați, se formează specii reactive care contribuie la degradarea și eliminarea contaminanților organici.

### ***1.1 Mecanismul fotocatalizei eterogene***

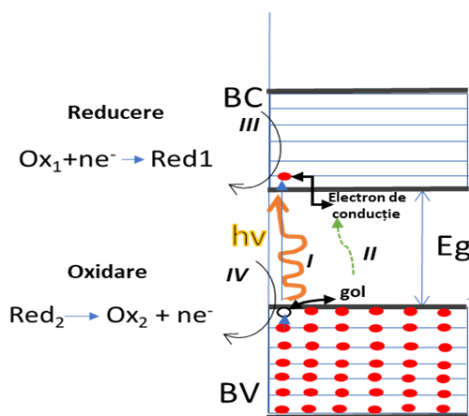
Fotocataliză eterogenă poate fi descrisă cu ajutorul reprezentării schematice a structurii electronice a unui semiconductor (Figura 1.2). Prin modelul simplificat al benzilor energetice al unui material, știm că electronii atomilor sunt plasați pe diferite nivele energetice, care pot fi grupate în benzi energetice. Conform acestui model, atât semiconductorii cât și materialele izolatoare prezintă o bandă energetică în care toate nivelele energetice sunt ocupate cu electroni și poartă numele de bandă de valență (BV) și o bandă energetică care este vacantă și poate fi

populată cu electroni liberi, numită bandă de conducție (BC). În cazul acestor materiale, se remarcă faptul că bandă de conducție este izolată de bandă de valență de o a treia bandă energetică, numită bandă interzisă (Eg).



**Fig. 1.2.** Diagrama benzilor energetice pentru materiale semiconductoare

Bandă interzisă însumează nivelele energetice care nu sunt permise electronilor, deci nu pot fi ocupate de către aceștia. Diferența dintre materialele semiconductoare și materialele izolatoare este dată de lărgimea benzii interzise. În cazul materialelor izolatoare Eg este relativ mare, depășind 4 eV, în timp ce la semiconductori această bandă este mai îngustă, fiind comparabilă cu energia pe care o pot câștiga electronii sub acțiunea unui agent exterior. Atunci când un semiconductor este supus acțiunii luminii, având un aport energetic superior benzii interzise (Figura 1.3I), se furnizează electronilor energia necesară pentru a ajunge pe un nivel energetic superior, aflat în bandă de conducție, iar în urmă lor, rămân stări energetice neocupate, denumite goluri (Figura 1.3II).



**Fig. 1.3.** Schema procesului fotocatalitic în prezența unui fotocatalizator: (I) excitarea prin fotoabsorbție; (II) generarea purtătorilor de sarcini electrice; (III) reacții de reducere; (IV) reacții de oxidare

Perechile electron-gol fotogenerate reacționează chimic cu speciile adsorbite (ioni, atomi, molecule) pe suprafața fotocatalizatorului astfel:

- Golurile sunt reducători puternici și oxidează direct compușii organici sau reacționează cu moleculele de  $H_2O$  donorii de electroni (Fig. 1.3IV), formând radicali hidroxil ( $HO\cdot$ ).
- Electronii fotogenerați reacționează cu moleculele de oxigen adsorbite pe suprafața fotocatalizatorului, formând radicali superoxid ( $O_2\cdot^-$ ) (Fig. 1.3III).

## CAPITOLUL 2

### Stadiul actual al cunoașterii materialelor nanocompozite de interes pentru aplicații medioambientale, folosind în particular răspunsul lor ca fotocatalizatori

De-a lungul ultimelor decenii, au fost dedicate eforturi de cercetare intense în domeniul materialelor utilizate pentru aplicații medioambientale, și în particular pentru eliminarea contaminanților organici din mediul acvatic. Interesul în domeniul fotocatalizei în ultimul deceniu este demonstrat de creșterea exponențială a numărului de articole publicate în acest domeniu. Din rândul materialelor semiconductoare, au beneficiat de un interes deosebit oxizii metalelor de tranziție datorită proprietăților lor electrice și optice variate. Importanța acestor materiale se datorează rolului lor de „activatori” ai reacțiilor fotocatalitice în prezența luminii.

Pentru a fi eligibile în procesele fotocatalitice, materialele semiconductoare trebuie să îndeplinească un set de cerințe minimale, astfel:

- sa aibă un cost de producție scăzut;
- sa fie stabili, adică să rămână neschimbați calitativ și cantitativ în mediul apos la finalul procesului;
- sa prezinte o suprafață specifică mare pentru a favoriza adsorbția poluantului;
- sa prezinte un grad de cristalinitate ridicat pentru a favoriza creșterea mobilității purtătorilor de sarcină, evitând astfel recombinarea;
- sa nu fie toxici.

Printre materialele semiconductoare, oxizii metalelor de tranziție precum,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{CuO}$ , au fost de asemenea intens studiate în ultimii ani pentru aplicații fotocatalitice datorită stabilității lor chimice, netoxicității și costurilor reduse [15].

#### *2.1 Dioxidul de titan*

**Dioxidul de titan ( $\text{TiO}_2$ )** este cel mai studiat semiconductor, cu aplicabilitate pe scară largă. Acest semiconductor a fost utilizat de-a lungul timpului în domenii diverse, pentru producerea de hidrogen, în dispozitive electronice, celule solare, fotodegradarea compușilor organici, inactivarea microorganismelor, fabricarea unor straturi protectoare hidrofobe, obținerea de senzori de gaz, pentru purificarea aerului și apei [16]–[18].

Deși studiat încă din anul 1938 [19], este considerat în continuare un material care promite în domeniul fotocatalizei eterogene, datorită proprietăților sale deosebite:

- prezintă o bună stabilitate chimică, inclusiv la valori extreme de pH;
  - prezintă proprietăți electrice deosebite, având o constantă dielectrică mare și nivele de energie care permit atât procese de oxidare cât și de reducere pentru generarea de ROS
  - prezintă o sensibilitate pentru domeniul UV
  - prezintă o durată de viață a perechilor electron-gol generate relativ ridicată datorită lărgimii benzii interzise ( $E_g=3,0-3,2$  eV)
  - este disponibil comercial la un preț relativ mic
  - poate fi obținut foarte ușor în laborator, sub formă de pulbere sau filme subțiri cu costuri mici
  - prezintă o bună stabilitate termică
- nu este toxic.

TiO<sub>2</sub> se găsește în cantități mari în scoarța Pământului, fiind al zecelea element ca abundență. În natură dioxidul de titan se găsește sub trei forme polimorfe stabile: *anatază* (sistem de cristalizare tetragonal), *rutil* (sistem de cristalizare tetragonal) și *brookite* (sistem de cristalizare ortorombic).

În aplicațiile fotocatalitice primele două forme polimorfe sunt cel mai des studiate, modul de cristalizare a acestora având un rol determinant. Forma *rutil* prezintă o bună stabilitate termică în condiții ambientale normale, însă forma *anatază* devine mai stabilă atunci când diametrul cristalelor este mai mic de 14 nm [18], [20], [21].

De asemenea, datorită absorbției optice elevate în domeniul UV și UAV, TiO<sub>2</sub> este frecvent utilizat în produse de protecție solară, produse cosmetice, acoperiri cu proprietăți de auto-curățare, precum și în sistemele fotocatalitice ce utilizează surse UV artificiale pentru decontaminarea apei și aerului [18].

Pentru îmbunătățirea proprietăților TiO<sub>2</sub> și extinderea răspunsului acestuia ca fotocatalizator către domeniul vizibil au fost propuse mai multe metode, printre care se numără: adăugarea de donori de electroni, doparea cu metale, cuplarea cu diferiți semiconductori, sensibilizarea cu coloranți etc. [16].

## 2.2 Oxidul de zinc

Oxidul de zinc (ZnO) este al doilea cel mai utilizat material în rândul fotocatalizatorilor, după dioxidul de titan. ZnO este considerat un material „multifuncțional” datorită proprietăților sale excepționale precum: stabilitate chimică, fotostabilitate ridicată și non-toxicitate [52–57]. Datorită acestor proprietăți unice, ZnO poate fi un material folosit ca material de bază pentru o gamă largă de aplicații, ca de exemplu producerea vopselelor și a cosmeticelor, sisteme electronice, senzori, sau fotocatalizatori [24].

ZnO este un semiconductor binar de tipul A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> și prezintă o bandă interzisă largă, în jurul valorii de 3.4 eV, cu absorbție redusă în domeniul vizibil [23], [27]. ZnO are trei structuri cristaline: rocksalt cubică, zinc-blende cubică și wurtzite hexagonal-compact [27], [28]. Dintre cele trei structuri, structura de tip wurtzite este cea mai comună în aplicațiile fotocatalitice, în timp ce structurile rocksalt, respectiv zinc-blende sunt mai dificil de sintetizat [27]–[29].

Aceste două faze cristaline necesită tehnici speciale de sinteză, condiții de presiune și temperatură ridicate, în timp ce structura de tip wurtzite poate fi obținută în condiții de presiune și temperatură ambientale și are o stabilitate termodinamică foarte bună. De asemenea, direcțiile de creștere ale planelor cristaline afectează fotoeficiența structurilor, datorită faptului că reacțiile fotocatalitice au loc la interfața dintre catalizator și moleculele de poluant [31]. Mai mult, fotoeficiența este puternic influențată de morfologie, precum și de suprafața activă specifică.

## 2.3 Oxidul de fier

Oxidul de fier este un material utilizat de milenii. În antichitate oxizii de fier au fost folosiți în pigmenți pentru pictarea peșterilor și a mormintelor. În prezent se cunosc 8 faze cristaline ale oxizilor de fier [101–103]. Dintre acestea, cei mai comuni sunt Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (magnetită), γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemită) și α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematită) [35].

În ultimele decenii, au fost fabricate pe scară largă nanoparticulele de oxid de fier cu diverse morfologii și structuri. Proprietățile acestor materiale depind în mare măsură de dimensiunea și forma particulelor. Controlul compoziției chimice, dimensiunii și a proprietăților electrice și magnetice acestor oxizi permite utilizarea lor într-o varietate de aplicații cum ar fi: senzori, dispozitive de stocare, pigmenți, biosenzori, imagistica prin rezonanța magnetică și catalizatori [33], [36]–[38].

În particular, răspunsul oxizilor de fier ca fotocatalizatori este rezultatul a trei contribuții majore, aflate în interconexiune și anume: (i) proprietățile optice, (ii) proprietățile

morfologice ale suprafeței (porozitatea în particular) și (iii) integrațiile interfazice suprafață-molecule organice. Utilizarea oxizilor de fier în aplicații de fotocataliză a devenit de interes datorită benzii interzise mai înguste în comparație cu  $\text{TiO}_2$ , precum și, datorită stabilității lor chimice ridicate, abundenței mari și toxicității scăzute [39].

#### **2.4 Materiale perovskitice**

Structurile de oxizi bimetaliți  $\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$  sunt considerați a treia generație de fotocatalizatori [40]. Printre acestea, structurile de tip perovskit, sunt studiate datorită proprietăților fizico-chimice unice, cum ar fi stabilitatea chimică și termică ridicată, conductivitatea electrică excelentă, precum și caracterul lor redox [41].

De obicei, compozitele de tip perovskit se formează la temperaturi ridicate pentru că acestea sunt alcătuite din doi sau mai mulți oxizi cu temperaturi de topire ridicate, însă metodele de sinteză pentru aceste materiale depind de aplicație și de cerințele impuse de activitatea în care urmează să fie folosite. Deși materialele perovskitice sunt fotocatalizatori promițători, activitatea fotocatalitică este limitată de recombinația rapidă a perechilor electron-gol, în interval de timp de ordinul nanosecundelor. În acest sens extinderea timpului de viață a perechilor de sarcini fotogenerate este un obiectiv primordial pentru îmbunătățirea performanțelor catalitice. Formarea heterojuncțiilor multi-componente pe bază de materiale perovskitice reprezintă o strategie promițătoare pentru îmbunătățirea proprietăților fotocatalitice, prin modificarea structurii benzilor energetice, în vederea separării purtătorilor de sarcină și implicit creșterea duratei de viață a perechilor fotogenerate. Astfel, prevenirea recombinației purtătorilor de sarcină, este cu siguranță unul dintre cele mai importante obiective de cercetare în domeniul fotocatalizei. În funcție de metoda de sinteză utilizată, proprietățile fizico-chimice ale acestor materiale pot fi controlabile, având un potențial crescut pentru utilizarea lor în aplicații la scară largă pentru îndepărtarea contaminanților organici prezenți în apele reziduale. Controlul morfologiei și diametrului cristalelor, aria efectivă și porozitatea sunt doar câteva dintre principale mijloace de îmbunătățire a selectivității și sensibilității acestor materiale în aplicații fotocatalitice.



## **2.5 Structuri fotocatalitice cu activitate în domeniul UV-vizibil / spectrul solar**

Pentru creșterea eficienței de descompunere catalitică a poluanților organici ar fi ideal ca materialele utilizate să fie activate atât de radiația UV cât și de radiația vizibilă, dar și de întreg spectrul solar. Datorită lărgimii benzii interzise, majoritatea materialelor fotocatalitice absorb numai o fracțiune redusă, domeniul UV, din energia solară, care reprezintă doar 5% din radiația solara totală. Reducerea benzii interzise cu scopul de a extinde domeniul de absorbție al materialelor spre spectrul vizibil, aproximativ 42% din spectrul total, ar avea efecte pozitive pentru utilizarea eficientă a energiei solare. În ultimii ani în literatura de specialitate au fost raportate strategii de activare a materialelor semiconductoare UV-active cu radiație vizibilă, prin doparea sau cuplarea acestora cu alte materiale semiconductoare cu bandă interzisă mai îngustă.

### **2.5.1 Doparea cu N**

Doparea cu N a devenit una dintre cele mai studiate teme de cercetare în domeniu, în ultimii ani [42]–[44] și a fost raportată ca fiind o soluție posibilă pentru reducerea benzii interzise și pentru îmbunătățirea proprietăților fotocatalitice în comparație cu materialele pure. Introducerea atomilor de N în structura semiconducătorilor generează o nouă bandă energetică în apropierea benzii de valență a acestora și astfel purtătorii de sarcină sunt promovați inițial pe banda nou generată, pentru ca mai apoi să facă tranziția în banda de conducție, utilizând energie de activare din domeniul vizibil.

### **2.5.2 Doparea cu cationi metalici**

După cum se știe, o alta inconveniență a fotocatalizatorilor este recombinarea rapidă a purtătorilor de sarcină fotogenerați. O soluție fiabilă pentru a rezolva aceasta problemă este adăugarea de nanoparticule metalice care pot să capteze electronii liberi fotogenerați la interfața metal-oxid, lăsând ionii să participe în procesul de fotodegradare a contaminanților organici [45]. Printre cei mai utilizați cationi metalici se regăsesc Fe, Cu, Ni, Co, Mn, Al, și W.

### **2.5.3 Cuplarea materialelor semiconductoare cu nanomateriale pe bază de carbon**

Datorită dezvoltării accelerate din domeniul materialelor fotocatalitice, tendințele actuale sunt îndreptate către utilizarea materialelor pe bază de carbon. Nanomaterialele pe bază

de carbon îmbunătățesc performanțele fotocatalitice ale materialelor oxidice prin : (i) capacitatea mare de adsorbție a poluanților; (ii) absorbția ridicată în domeniul vizibil; și (iii) procesele de separare și transport a purtătorilor de sarcină [46].

Pe lângă aceste caracteristici minime impuse, materialele pe bază de carbon dispun de stabilitate ridicată în mediul apos, inclusiv la valori extreme de pH, rezistență la coroziune și pot fi obținute prin tehnici cu costuri reduse. Aceste proprietăți, dar și compoziția chimică a acestor materiale reprezintă doar câteva dintre principalele avantaje ale utilizării acestora ca suport pentru materialele semiconductoare în structuri fotoactive hibride. Din categoria materialelor “suport” pe bază de carbon o atenție deosebită se îndreaptă către carbunele activ, și materialele pe baza de grafit: grafen, nanotuburi, fulerene și nanoparticulele cuantice de carbon (CQD).

#### ***2.5.4 Cuplarea a doi semiconductori***

Activarea structurilor fotoactive în domeniul vizibil, alături de reducerea proceselor de recombinare de sarcini poate fi obținută și prin cuplarea a doi sau mai multi semiconductori cu valori diferite ale benzilor interzise, formând astfel heterojonțiuni. În cazul heterojonțiunilor, performanțele fotocatalitice depind de decalajul benzilor interzise ale semiconductoarelor care alcătuiesc acest tandem, deoarece sarcinile excitate migrează de la un semiconductor la celălalt semiconductor. În acest caz, benzile de energie din semiconductori trebuie să fie aliniată astfel încât să favorizeze tranziția electronilor și a golurilor.

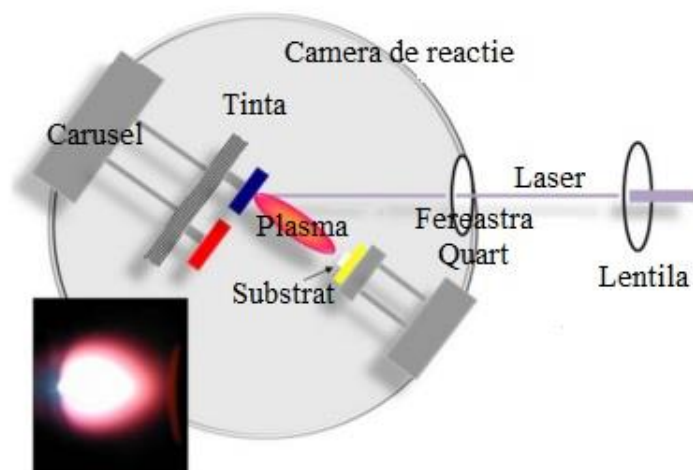
## CAPITOLUL 3

### Tehnici de preparare a nanomaterialelor complexe fotoactive cu accent pe tehnicile laser

#### *3.1 Metode laser de sinteza a filmelor subțiri*

Prima încercare de obținere a unor filme subțiri utilizând ablația laser (cuvânt provenit din latină “Ablatio”, care înseamnă îndepărtare/ejectare) a avut loc în anul 1965 atunci când H. M. Smith și A. F. Turner [47] au reușit să ableze un material dintr-o țintă solidă cu ajutorul unui laser cu rubin, însă rezultatele nu au fost promițătoare, deoarece filmele obținute nu aveau grosime uniformă și nu erau aderențe pe substrat. Următorii 20 de ani au fost dedicați înțelegerii fenomenului de obținere a unor filme subțiri prin ejectarea unui material dintr-o țintă solidă sub acțiunea unui fascicul laser, iar în anul 1987, Dijkkamp și colaboratorii [48] au reușit să transfere un material cu o structură complexă, Y-Ba-Cu, extrem de dificil de obținut sub forma de film subțire prin alte metode de depunere. Această reușită, a constituit punctul de plecare a tehnicilor bazate pe ablație laser și cunoscute sub numele de depunere laser pulsată (PLD prescurtare din engleza “Pulsed Laser Deposition”). PLD-ul în esență, este un proces de fabricare simplu. Materialul ce urmează să fie “ablat” este preparat sub formă de “pastilă” solidă și este denumit “țintă”, în timp ce colectorul pe care urmează să fie depus acesta este numit “colector/substrat”. O descriere pe scurt al procesului PLD ar putea fi următoarea: ținta este introdusă în interiorul unei camere de reacție, iar fasciculul laser este direcționat prin camera către suprafața țintei, unde va disloca o cantitate de material ce va fi mai apoi depusă pe suprafața colectorului, formând astfel un film subțire cu grosime controlabilă, de la câțiva zeci de nanometri, până la câțiva microni [6].

În Figura 3.1 am prezentat o schemă reprezentativă a procesului PLD.



**Fig. 3.1.** Schema metodei de depunere PLD. Fasciculul laser este direcționat în camera de reacție printr-o fereastră de cuarț și focalizat pe suprafața țintei solide. Imaginea inserată în stânga jos, prezintă o imagine reală a plasmei [49]

Procesul de depunere a filmelor subțiri, prin tehnica PLD, are loc în patru etape succesive:

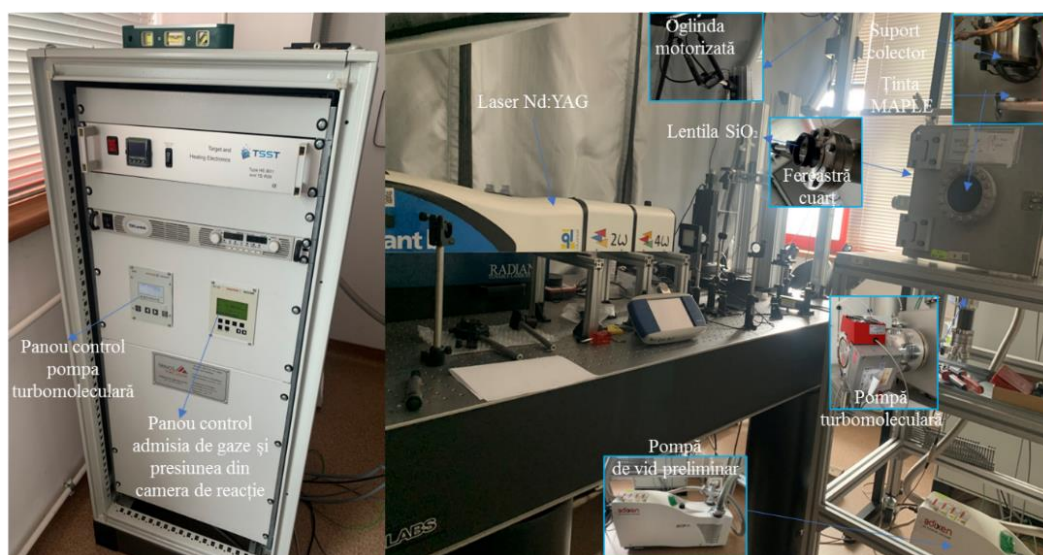
- I. Radiația laser acționează asupra țintei și este absorbită pe suprafață;
- II. Ca rezultat al primei etape are loc topirea, evaporarea sau sublimarea materialului iradiat, și ca urmare producerea și expansiunea plasmei;
- III. Plasma generată de radiația laser este direcționată către colectorul aflat la o distanță de câțiva centimetri față de țintă. Această etapă durează numai câteva microsecunde. În timpul depunerii, temperatura colectorului este controlată și menținută constantă pe durata întregului proces;
- IV. În etapa a patra are loc nucleația și creșterea stratului pe suprafața colectorului.

La finalul anilor 90, Laboratorul de Cercetări Navale al Statelor Unite (NRL) propune o altă tehnică laser pulsată ce implică folosirea unui mecanism mai puțin agresiv de transfer, tehnică numită “Evaporarea laser pulsată asistată de o matrice” (MAPLE) [50].

Atât tehnica PLD, cât și tehnica MAPLE se bazează pe iradierea directă a unei ținte solide de către un fascicul laser pulsă, în urma căruia materialul de interes este evaporat, transportat și depus pe un colector plasat paralel, la o distanță de câțiva centimetri. Însă tehnica MAPLE este o variantă mai “soft”, deoarece în acest caz, materialul care urmează a fi depus este dizolvat într-un solvent volatil, iar apoi soluția este înghețată în azot lichid și menținută astfel în timpul procesării. În acest caz, energia este absorbită în principal de solvent și astfel materialul de interes este protejat, spre deosebire de metoda PLD, unde radiația laser este

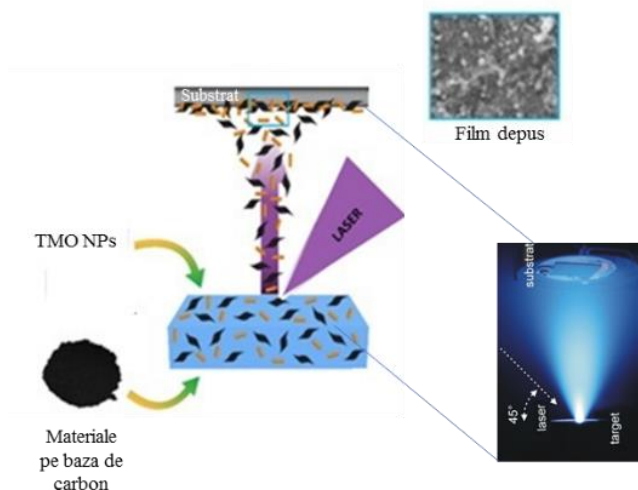
absorbită pe suprafața materialului, inducând efecte fotochimice ireversibile datorită energiei ridicate. Tehnica MAPLE s-a dovedit o tehnică viabilă de-a lungul anilor pentru obținerea de filme ultrafine, omogene și aderente, cu un control riguros asupra grosimii filmelor.

Experimentele MAPLE din cadrul prezentei teze au fost realizate în laboratorul LSFN (Sinteza laser de nanomateriale funcționale), din cadrul departamentului CETAL INFLPR, utilizând instalația experimentală prezentată în Figura 3.2.



**Fig. 3.2.** Dispozitiv experimental MAPLE folosit în experimentele prezentate în această teză

Instalația experimentală a fost alcătuită dintr-o camera de iradiere fabricată din oțel inoxidabil și o sursă laser cu emisie în domeniul spectral UV, Nd: YAG (266 nm,  $\tau$ FWHM  $\sim$ 3 ns, 10 Hz) (Brilliant B, Quantel, Franța). Descrierea unui experiment MAPLE este următoarea: un puls laser UV este dirijat de un sistem de oglinzi către fereastra de intrare a camerei de reacție, unde trece printr-o lentilă ( $\text{SiO}_2$ ,  $f = 50/75/100$  cm și  $D=2$ inch) într-o camera vidată și este focalizat pe suprafața țintei criogenice, la un unghi de incidență de  $45^\circ$ . Figura 3.3 ilustrează montajul experimental folosit pentru pregătirea straturilor hibride utilizate în această lucrare.



**Fig. 3.3.** Schema montajelor experimentale MAPLE utilizate pentru fabricarea structurilor hibride

Camera de reacție este realizată din oțel inoxidabil. Pentru iradierea uniformă a țintei, este necesară focalizarea radiației laser în diferite puncte de pe suprafața acesteia. De aceea, înainte de lentila de focalizare și fereastra de acces a fasciculului laser, în camera de reacție, a fost inserată o oglindă motorizată care permite baleierea fasciculului laser pe o arie largă ( $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ) a suprafeței țintei criogenate în timpul depunerii în funcție de comenzile prestabilite de către operator.

Menținerea în camera de reacție a unui mediu controlat fără impurități atmosferice este o condiție esențială pentru obținerea unui film de calitate. Aceasta se asigură cu ajutorul unei pompe rotative (Pfeiffer Vacuum). Pentru a menține presiunea de experiment dorită, constantă, în interiorul camerei de depunere, se folosește o joja de presiune calibrată (Pfeiffer Vacuum model PBR260). Înainte de fiecare experiment, camera de reacție este evacuată până la o presiune de  $2 \times 10^{-4}$  mbar, iar în timpul procesului de depunere presiunea din camera variază în funcție de prezența gazelor de lucru, inerte sau reactive, în domeniul 2-20 Pa.

În vederea preparării țintelor MAPLE au fost utilizate atât materiale comerciale achiziționate de la diferite companii de specialitate, cât și materiale obținute în laborator. Nanofibrele de oxizi feritice perovskitici utilizate ca materiale precursori au fost preparate prin electrospunare în cadrul Institutului de Chimie Inorganică din Cologne, Germania, deoarece, spre deosebire de cele comerciale, nanofibrele obținute prin electrospunare prezintă suprafețe specifice mai mari.

În Tabelul 3.1 se regăsesc detalii despre materialele precursori utilizate pentru prepararea viitoarelor ținte MAPLE, în vederea obținerii materialelor hibride nanocompozite din cadrul prezentei teze.

**Tabelul 3.1:** Materialele folosite pentru prepararea viitoarelor ținte MAPLE

Tip de nanomateriale	Furnizor	Domenii de concentrații	Solvent utilizat	
TMO	TiO <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	5 at. %	AD
	ZnO	Sigma-Aldrich	3 at. % - 6 at. %	AD
	FeO II, III	Sigma-Aldrich	6 at. %	AD
Materiale pe baza de carbon	GO	NanoInnova Technologies	1 wt % - 8 at. %	AD
	MWCNT	Sigma-Aldrich	1 at. % - 3 at. %	AD
	Uree	Sigma-Aldrich	2 M	AD
	Amoniac	Sigma-Aldrich	4 M	AD
	Mela	Sigma-Aldrich	0.3 M	AD
Structuri perovskitice	BiFeO <sub>3</sub>	-	3 at. %	AD
	LaFeO <sub>3</sub>	-	3 at. %	AD

Soluțiile precursorare au fost preparate prin dizolvarea materialelor de baza în apă distilată. După preparare, dispersiile sunt amestecate la temperatura camerei cu ajutorul unui agitator magnetic (excepție de la această etapa fac dispersiile cu conținut de FeO II, III) timp de 30 de minute și apoi sunt menținute în baie de ultrasunete timp de alte 30 de minute în vederea asigurării omogenității lor. După ce soluțiile sunt omogenizate, urmează etapa de preparare a viitoarelor ținte MAPLE astfel: din dispersiile preparate anterior, se colectează ~3.5 mL de soluție apoasă alcătuită din compuși anorganici/organici și matricea de solvent (în acest caz, apa distilată) și se pipetează, într-un suport de aluminiu, cu diametrul de 2 cm și înălțimea de 1 cm. Ținta este apoi răcită, până la solidificare, prin imersarea suportului de aluminiu în azot lichid (77 K).





## Capitolul 4

### Tehnici de caracterizare fizico-chimică și funcțională a straturilor nanocompozite

Morfologia suprafeței filmelor a fost investigată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM). Structura și compoziția chimică a straturilor au fost studiată prin microscopie electronică de transmisie (TEM), TEM de înaltă rezoluție (HRTEM), microscopie de transmisie electronică prin scanare (STEM) și spectroscopie de raze X (EDX). Structura cristalină a materialelor a fost analizată prin difracție de electroni și transformată Fourier a imaginilor HRTEM. Legăturile chimice între elemente au fost investigate prin spectroscopie în infraroșu (FTIR), precum și prin spectroscopie de fotoelectroni (XPS). Proprietățile optice ale filmelor au fost analizate prin spectroscopie UV-vizibil.

Activitatea fotocatalitică a straturilor nanocompozite hibride a fost studiată și comparată cu activitatea straturilor de referință. Eficiența de degradare a fost evaluată din scăderea concentrației soluțiilor apoase de molecule organice în timp. Experimentele de fotodegradare au fost efectuate sub iradiere cu lumina UV sau lumină vizibilă, într-un fotoreactor LZC-ICH2, de la Luzchem Research Inc, Canada.

În tabelul 4.1 sunt prezentate metodele de caracterizare utilizate pentru fiecare tip de nanostructuri obținută în cadrul tezei.

**Tabel 4.1:** Metode de caracterizare a nanostructurilor obținute

Nanostructuri	Investigații de laborator	Metodă de caracterizare
	Caracterizare morfologică	FE-SEM;
	Caracterizare structurală	TEM; HRTEM; STEM; FFT;
TiO <sub>2</sub> /GO/uree	Caracterizare chimică	S-FTIR; XPS; EDX;
	Caracterizare funcțională	Măsurarea proprietăților optice prin spectroscopie UV-vizibil; Determinarea proprietăților fotocatalitice prin iradiere în UV și vizibil;

<b>Nanostructuri</b>	<b>Investigații de laborator</b>	<b>Metodă de caracterizare</b>
TiO <sub>2</sub> /GO/mela	Caracterizare morfologică	FE-SEM;
	Caracterizare structurală	TEM; HRTEM; STEM; FFT;
	Caracterizare chimică	S-FTIR; XPS; EDX;
	Caracterizare funcțională	Masurarea proprietăților optice prin spectroscopie UV-vizibilă; Determinarea proprietăților fotocatalitice prin iradiere în UV și vizibil;
TiO <sub>2</sub> /GO/NH <sub>3</sub>	Caracterizare morfologică	FE-SEM;
	Caracterizare structurală	TEM; HRTEM; STEM; FFT;
	Caracterizare chimică	S-FTIR; XPS; EDX;
	Caracterizare funcțională	Masurarea proprietăților optice prin spectroscopie UV-vizibilă; Determinarea proprietăților fotocatalitice prin iradiere în UV și vizibil;
ZnO/GO/MWCNT	Caracterizare morfologică	XHR-SEM;
	Caracterizare structurală	TEM; HRTEM; STEM; FFT;
	Caracterizare chimică	ATR-FTIR; XPS; EDX;
	Caracterizare funcțională	Masurarea proprietăților optice prin spectroscopie UV-vizibilă; Determinarea proprietăților fotocatalitice prin iradiere în UV și vizibil;

<b>Nanostructuri</b>	<b>Investigații de laborator</b>	<b>Metodă de caracterizare</b>
GO/MFeO <sub>3</sub>	Caracterizare morfologică	FE-SEM;
	Caracterizare structurală	HRTEM; XRD;
	Caracterizare chimică	XPS;
	Caracterizare funcțională	Masurarea proprietăților optice prin spectroscopie UV-vizibil; Determinarea proprietăților fotocatalitice prin iradiere in UV si vizibil;
FeO <sub>x</sub> /GO	Caracterizare morfologică	SEM; XHR-FE-SEM;
	Caracterizare structurală	HRTEM; STEM; FFT; HAADF-STEM;
	Caracterizare chimică	XPS; EDX;
	Caracterizare funcțională	Masurarea proprietăților optice prin spectroscopie UV-vizibil; Determinarea proprietăților fotocatalitice prin iradiere in UV si vizibil;



## Capitolul 5

### Rezultate originale

#### 5.1 Structuri fotoactive hibride de TiO<sub>2</sub>/rGO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Concentrațiile materialelor de bază utilizate pentru prepararea dispersiilor folosite ca ținte în experimente MAPLE sunt prezentate în Tabelul 5.1.

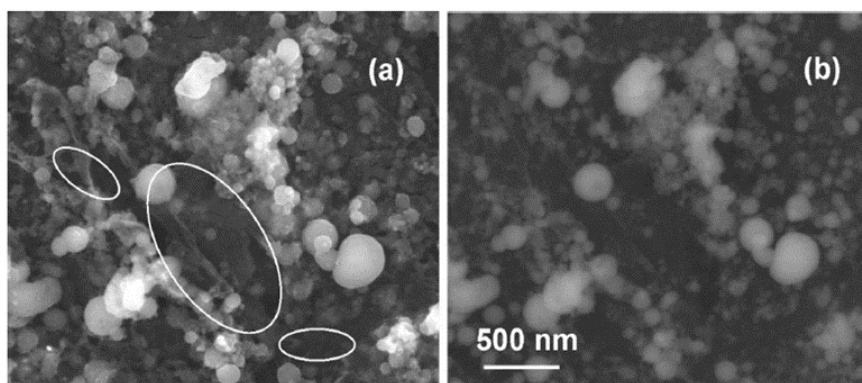
**Tabel 5.1:** Valorile concentrațiilor de TiO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>, NH<sub>3</sub> și GO utilizate pentru prepararea dispersiilor ținta [51], [52]:

Proba	TiO <sub>2</sub> (g/L)	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O (M)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> (M)	NH <sub>3</sub> (M)	GO (g/L)
TiO <sub>2</sub> /uree	50	2	-	-	-
TiO <sub>2</sub> /GO	50	-	-	-	50
TiO <sub>2</sub> /GO/uree	50	2	-	-	50
TiO <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	50	-	-	4	-
TiO <sub>2</sub> /GO/NH <sub>3</sub>	50	-	-	4	50
TiO <sub>2</sub> /mela	50	-	0.3	-	-
TiO <sub>2</sub> /GO/mela	50	-	0.3	-	50

#### 5.1.1 Rezultate privind imobilizarea structurilor pe bază de rGO, TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

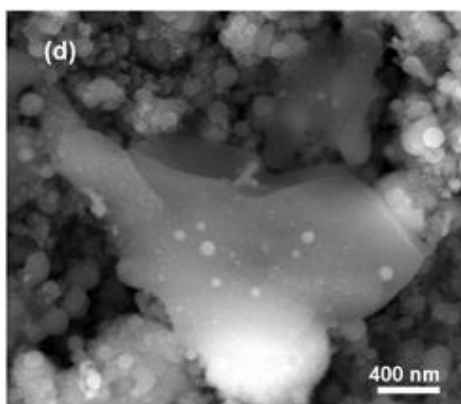
Morfologia suprafeței probelor a fost studiată prin microscopie electronică de baleiaj prin emisie de câmp (FE-SEM). Imaginile FE-SEM al nanocompozitelor binare TiO<sub>2</sub>/uree [51] sunt prezentate în Figura 5.1. În cazul acestor investigații am înregistrat atât imagini de electroni secundari (a) cât și imagini de electroni retro-împrăștiați (b), pe aceeași arie a probei de TiO<sub>2</sub>/uree. Morfologia superficială a straturilor nanocompozite obținute este caracterizată prin prezența particulelor sferice cu diametre între 10-100 nm. Pe lângă particulele sferice se pot observa structuri lamelare (zonele marcate în Figura 5.1a). Aceste regiuni însă nu sunt vizibile în cazul imaginii de electroni retro-împrăștiați (Figura 5.1b), fapt ce sugerează că aceste structuri lamelare sunt alcătuite din elemente cu număr atomic mic, cel mai probabil carbon și

azot provenit de la moleculele de uree. Pe de altă parte, particulele sferice pot fi observate clar datorită faptului că Ti este un element cu număr atomic mare.



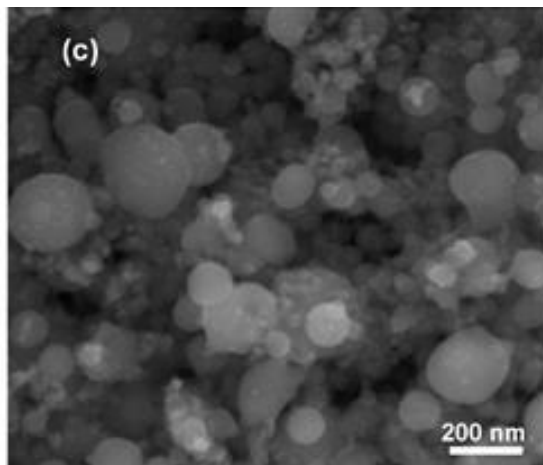
**Fig. 5.1.** Imagini FE-SEM ale straturilor nanocompozite binare  $\text{TiO}_2$  /ureea: imagini de electroni secundari ( a) și imagini de electroni retro-împrăștiați (b) [51]

În Figura 5.2 sunt prezentate imagini FE-SEM ale straturilor binare  $\text{TiO}_2$ /melamină [52] obținute prin iradierea țintelor MAPLE cu conținut de 5 at %  $\text{NP}_s$  de  $\text{TiO}_2$  și 4 M melamină. Și în acest caz, am observat că pe suprafața straturilor depuse sunt prezente atât particule sferice, cât și structuri lamelare, stratificate.



**Fig. 5.2.** Imagini FE-SEM ale straturilor subțiri compozite obținute din ținte de  $\text{TiO}_2$ /melamină [52]

Conform raportărilor din literatura de specialitate, tratamentul termic al melaminei sau ureei conduce la formarea unor structuri de tip  $\text{C}_3\text{N}_4$  cu suprafețe plane, stratificate [53]. Pentru a elucida această incertitudine privind posibila formare a structurilor de tip  $\text{C}_3\text{N}_4$ , am pregătit o probă de control de  $\text{TiO}_2/\text{NH}_3$  (Figura 5.3). În acest caz nu am observat structuri stratificate pe suprafața probei.

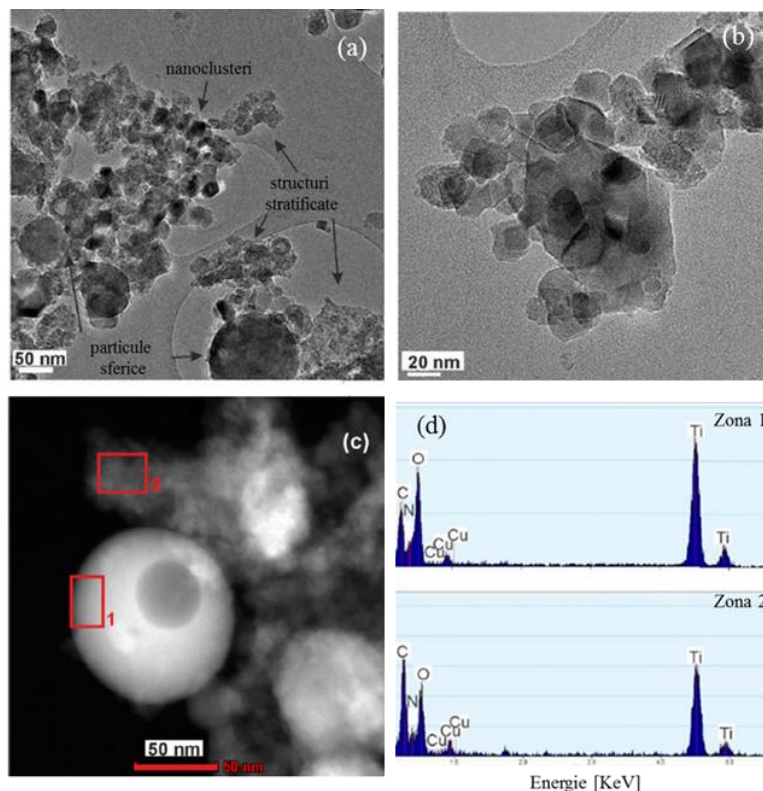


**Fig. 5.3.** Imagini FE-SEM ale straturilor subțiri compozite obținute din ținte de  $\text{TiO}_2/\text{NH}_3$  [52]

În consecință, aceste rezultate confirmă faptul că structurile plane identificate în cazul probelor binare  $\text{TiO}_2$ /uree și  $\text{TiO}_2$ /melamină provin din uree și melamină iradiate și sunt depozitate ulterior pe suprafața substratului.

Următorul pas în vederea caracterizării structurilor hibride obținute în cadrul tezei de doctorat a fost investigarea morfologiei și structurii cristaline a materialelor prin microscopie electronice prin transmisie și spectroscopie de raze X .

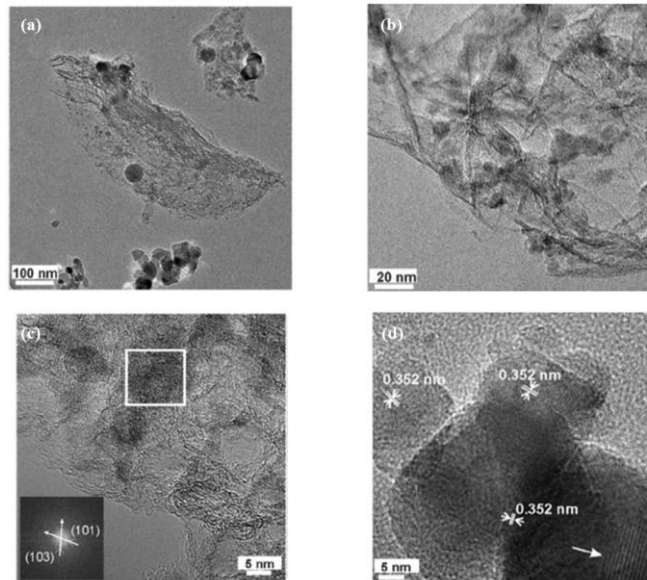
Straturile binare  $\text{TiO}_2$ /uree au fost investigate prin TEM, HRTEM, STEM și EDX, rezultatele fiind prezentate în Figura 5.4. Imaginile TEM ale straturilor binare  $\text{TiO}_2$ /uree prezintă diferite structuri, precum nanoclusteri, nanoplăchete cu margini ascuțite (Figura 5.4b), structuri stratificate și particule sferice de dimensiuni nanometrice (Figura 5.4a). Investigațiile STEM (Figura 5.4c) au confirmat că particulele sferice prezente în probă sunt înconjurate de un material stratificat. Cu ajutorul investigațiilor EDX (Figura 5.4d) am obținut informații despre compoziția chimică a nanoparticulelor sferice, zona 1, și a materialului stratificat care înconjoară nanoparticulele zona 2, Figura 5.4c. Spectrele EDX prezintă peak-uri caracteristice elementelor Ti, O, C și N în cazul ambelor zone. În cazul materialului stratificat care înconjoară particulele sferice, intensitatea liniilor caracteristice C și N este mai mare decât în cazul particulelor sferice, fapt ce sugerează că particulele sferice sunt alcătuite din  $\text{TiO}_2$  acoperit de un material organic compus din C și N. Pe de altă parte, materialul stratificat (zona 2) în mare parte organic, prezintă nanoparticule sferice încorporate în acesta.



**Fig. 5.4.** (a) Imagine TEM vedere generală, (b) imagine TEM a unei structuri lamelare (c) imagine STEM ale straturilor nanocompozite binare  $\text{TiO}_2$ /uree și (d) spectrele EDX corespunzătoare zonelor marcate în imaginile STEM ale straturilor binare  $\text{TiO}_2$ /uree [51]

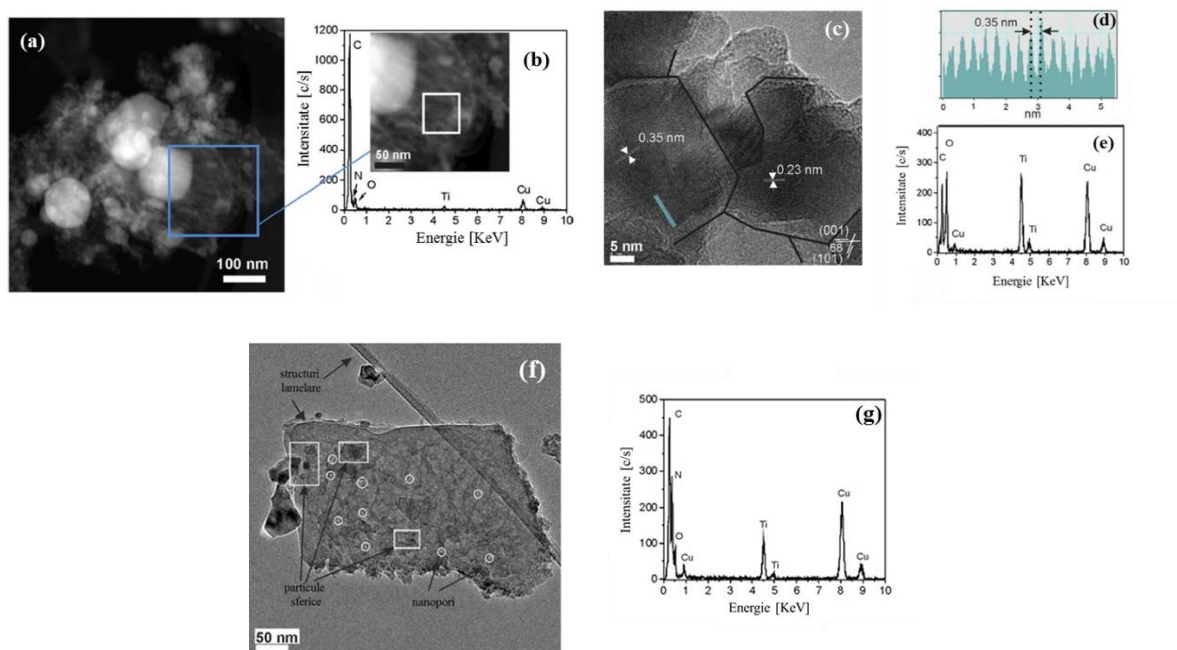
În Figura 5.5 am prezentat rezultatele investigațiilor TEM și HRTEM ale straturilor nanocompozite ternare  $\text{TiO}_2$ /GO/uree. Plachetele de GO depuse pe substrat prezintă o structură rugoasă, transparentă (Figura 5.5b). Planurile cristaline paralele ale plachetelor de GO pot fi identificate clar în imaginile HRTEM prezentate în Figura 5.5c și d, acestea fiind acoperite cu nanoparticule sferice. Imaginile FFT inserate în Figura 5.5c ale zonelor marcate corespund planurilor (101) și (103) a  $\text{TiO}_2$  faza anatasă. De asemenea, structurile alcătuite din nanoparticule sferice și material organic, pot fi identificate în figura 5.4a, similare cu cele identificate în cazul straturilor nanocompozite binare  $\text{TiO}_2$ /uree (Fig. 5.4). Distanțele interplanare de 0.352 nm corespund planului cristalin (101) ale  $\text{TiO}_2$  faza anatasă (Figura 5.5d).





**Fig. 5.5.** Imagini (a, b) TEM, (c, d) HRTEM ale straturilor nanocompozite ternare  $\text{TiO}_2$  /GO/uree [51]

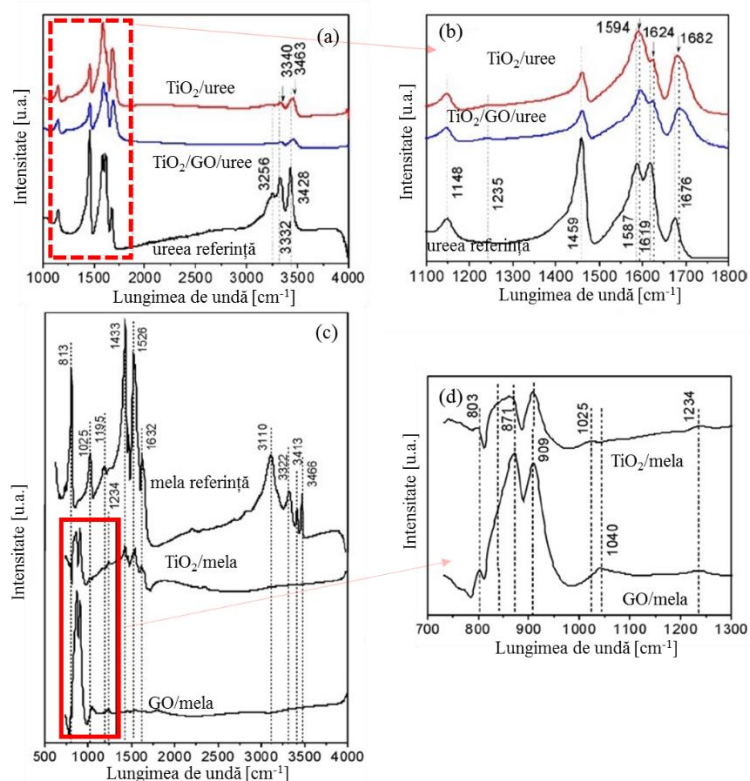
În Figura 5.6 am prezentat rezultatele investigațiilor TEM, STEM și HRTEM ale straturilor nanocompozite ternare  $\text{TiO}_2$ /GO/mela.



**Fig. 5.6.** Imagine STEM (a), (b) spectrul EDX corespunzător zonei marcate în (a), (c) HRTEM, (d) profilul de-a lungul liniei marcate în imaginea HRTEM și (e) spectrul EDX corespunzător imaginii HRTEM; (f) imaginea TEM a unei structuri lamelare și (g) spectrul EDX corespunzător imaginii (f) straturilor nanocompozite obținute din ținte de  $\text{TiO}_2$ /GO/mela [52]

În imaginea STEM (Figura 5.6a) se pot observa nanoparticule sferice pe suprafața structurilor lamelare, cât și în interiorul acestora. Astfel, investigațiile STEM confirmă încorporarea particulelor sferice în structurile poroase stratificate. Spectrul EDX corespunzător zonei marcate în Figura 5.8a este compus din liniile elementelor C, O și Ti, ale plachetelor de GO și ale nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$ , și confirmă prezența nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$ , precum și a materialelor pe bază de carbon, rGO și g- $\text{C}_3\text{N}_4$  [51]. De asemenea, investigațiile HRTEM au evidențiat formarea de structuri plane, lamelare și poroase (Figura 5.6c), tipice carburilor de azot formate după piroliza melaminei la temperaturi ridicate. Profilul trasat de-a lungul liniei marcate în Figura 5.8c confirmă o distanța interplanară de 0.35 nm, corespunzător planului cristalin (101) al  $\text{TiO}_2$ , faza anatasă (Figura 5.6d). Unghiul măsurat dintre planele cristalografice (101) și (001) din imaginea HRTEM este în concordanță cu valoarea calculată teoretic [54]. Spectrul EDX corespunzător este compus din liniile elementelor C, O și Ti ale plachetelor de GO și ale nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$ . Apariția liniilor de Cu în spectrele EDX se datorează pregătirii probelor în vederea efectuării analizelor TEM și provin de la grilele de microscop fabricate din Cu. În plus, investigațiile TEM, precum și spectrul EDX corespunzător (Figura 5.8f și g) confirmă prezența unor structuri diferite, precum nanoparticule sferice de  $\text{TiO}_2$ , dar și structuri lamelare stratificate pe bază de carbon pe suprafața cărora sunt identificați numeroși micropori [52].

În continuare, probele au fost analizate prin micro-spectroscopie FTIR pentru a studia legăturile chimice dintre elemente. În figura 5.7 am prezentat spectre S-FTIR pentru probele de referință de uree și melamină obținute prin tehnica drop-cast din dispersii utilizate pentru prepararea țintelor MAPLE și spectrele straturilor binare și ternare de  $\text{TiO}_2$ /uree, respectiv  $\text{TiO}_2$ /GO/uree (Figura 5.7a,b) și  $\text{TiO}_2$ /melamină, respectiv  $\text{TiO}_2$ /GO/melamină (Figura 5.7c,d) obținute prin tehnica MAPLE.



**Fig. 5.7.** Spectre S-FTIR ale probelor drop-cast uree și straturilor de  $\text{TiO}_2/\text{uree}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{uree}$ , (a), drop-cast melamină și ale straturilor  $\text{TiO}_2/\text{mela}$  și  $\text{GO}/\text{mela}$  (c) spectre generale (b) și (d) spectre înregistrate cu rezoluție înaltă a zonele marcate în figurile (a), respectiv (c) [51], [52]

În cazul nanocompozitelor binare  $\text{TiO}_2/\text{uree}$  am identificat toate benzile caracteristice ureei, însă intensitatea relativă a benzilor s-a modificat comparativ cu spectrul de referință al ureei, caracteristică ce confirmă descompunerea moleculelor de uree în timpul procesării laser. Benzile nou identificate situate la  $1624 \text{ cm}^{-1}$ , respectiv  $1235 \text{ cm}^{-1}$ , se pot atribui vibrațiilor de întindere caracteristice legăturilor C=N și C-N tipice inelelor de triazină și heptazină ale  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . De asemenea, în cazul structurilor binare, am observat o deplasare a benzilor situate la  $1676$  și  $1578 \text{ cm}^{-1}$  către lungimi de undă mai mari, caracteristică ce confirmă modificarea ureei în timpul procesării laser și pot fi atribuite superpoziției ureei datorate vibrațiilor de întindere și rotație a legăturilor C-N și C=N [55], [56]. Benzile caracteristice nanocompozitelor ternare  $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{uree}$  sunt de asemenea, prezentate în Figura 7 a și b, fiind similare celor caracteristice nanocompozitelor binare  $\text{TiO}_2/\text{uree}$ . În cazul nanocompozitelor ternare  $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{uree}$ , am observat faptul că intensitatea benzii situate la  $1624 \text{ cm}^{-1}$  crește. Această modificare apărută se datorează superpoziției vibrațiilor de întindere caracteristice legăturilor C=C ale GO cu vibrațiile corespunzătoare legăturii C=N ale moleculelor de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . În plus, nu am identificat

grupări funcționale cu conținut de oxigen caracteristice GO, fapt ce sugerează gradul înalt de reducere al plachetelor de GO în timpul procesului de iradiere laser.

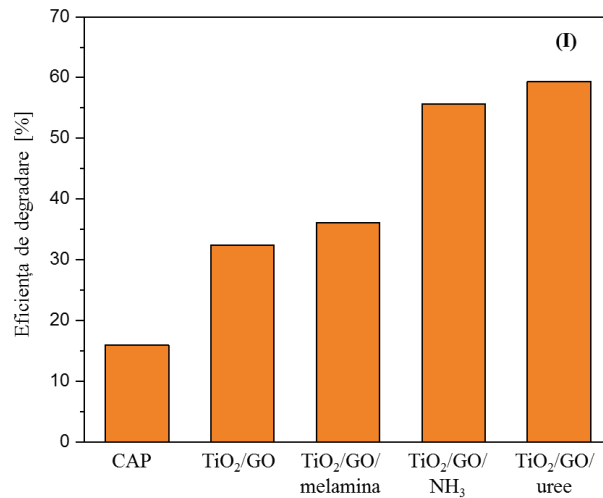
Pe de altă parte, în cazul nanocompozitelor binare  $\text{TiO}_2$ /melamina, comparativ cu referința de melamină, banda de la  $1025\text{ cm}^{-1}$  este redusă semnificativ și nu este prezentă în spectrul probei GO/melamină. Pe de altă parte, prezența benzilor situate la  $1433$  și  $1526\text{ cm}^{-1}$  confirmă prezența legăturilor C=N, iar banda de la  $1632\text{ cm}^{-1}$ , prezența legăturilor C=N ale moleculelor de g- $\text{C}_3\text{N}_4$  [52], [57]–[60]. Atât în spectrele  $\text{TiO}_2$ /mela, cât și GO/mela am identificat o bandă mai puțin intensă situată la  $1234\text{ cm}^{-1}$ , care poate fi atribuită vibrațiilor de întindere C-N [58], [61]. În plus, în ambele spectre sunt prezente două benzi adiționale, situate la  $871$  și  $909\text{ cm}^{-1}$ . Aceste benzi, sunt atribuite conform literaturii modurilor de deformare ale heptazinei în g- $\text{C}_3\text{N}_4$  [62]. În spectrul probei GO/melamină benzile din regiunea  $1400$ - $1650\text{ cm}^{-1}$  sunt absente. Lipsa acestor benzi poate fi explicată prin descompunerea triazinei în urma iradierii laser.

### ***5.1.2 Determinarea proprietăților fotocatalitice a nanostructurilor de $\text{TiO}_2$ /rGO/g- $\text{C}_3\text{N}_4$***

Activitatea fotocatalitică a straturilor nanocompozite hibride  $\text{TiO}_2$ /GO/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  a fost studiată prin măsurarea concentrației soluțiilor apoase de MO și CAP la intervale regulate de timp. În acest scop au fost preparate soluții apoase de MO și CAP cu concentrații inițiale de 4 ppm. Probele au fost imersate în 2 ml de soluții în cuve de cuarț și au fost agitate continuu în timpul experimentelor de fotodegradare cu ajutorul unui agitator magnetic. Experimentele de fotodegradare au fost efectuate sub iradiere cu lumină UV într-un fotoreactor LZC-ICH2, de la Luzchem Research Inc, Canada. Pentru iradiere am folosit lămpi de  $16 \times 8\text{ W}$  cu lungimi de undă de emisie centrate pe lungimea de undă de  $360\text{ nm}$  și domeniul de emisie  $300$ - $400\text{ nm}$ , LZC-UVA. Eficiența de fotodegradare a fost evaluată prin monitorizarea schimbării concentrației soluției apoase de MO și CAP în timp, ex-situ, cu ajutorul spectrofotometrului Shimadzu UV-2600.

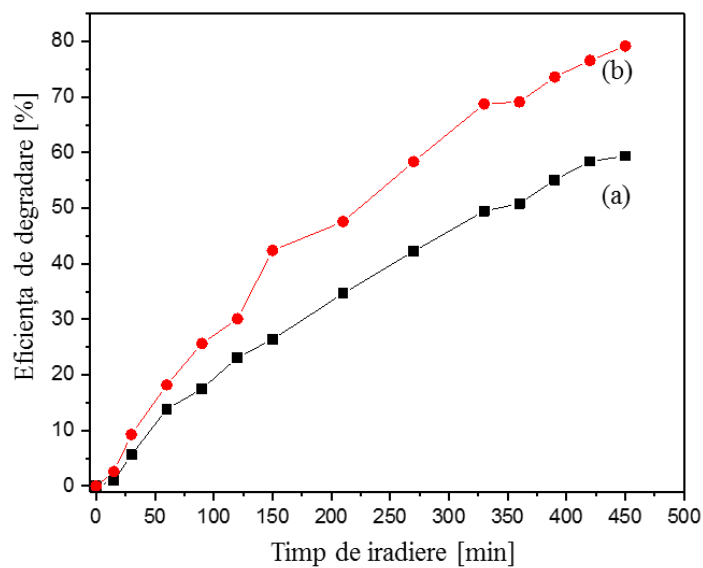
Eficiența de degradare fotocatalitică sub lumină UV a nanocompozitelor de  $\text{TiO}_2$ /GO/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  în funcție de timpul de iradiere este prezentată în Fig. 5.8. În absența nanocompozitelor, soluția de CAP prezintă o auto-degradare de numai 16% după 420 de minute de iradiere. Pe de altă parte, în prezența structurilor binare de  $\text{TiO}_2$ /GO, 33% din concentrația inițială de CAP a fost descompusă după 420 de minute de iradiere cu lumină UV. Pe de altă parte, eficiența

fotocatalitică a nanocompozitelor ternare atinge la 40% pentru  $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{melamină}$ , respectiv 54% și 74% în cazul  $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{NH}_3$  și  $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{uree}$ .



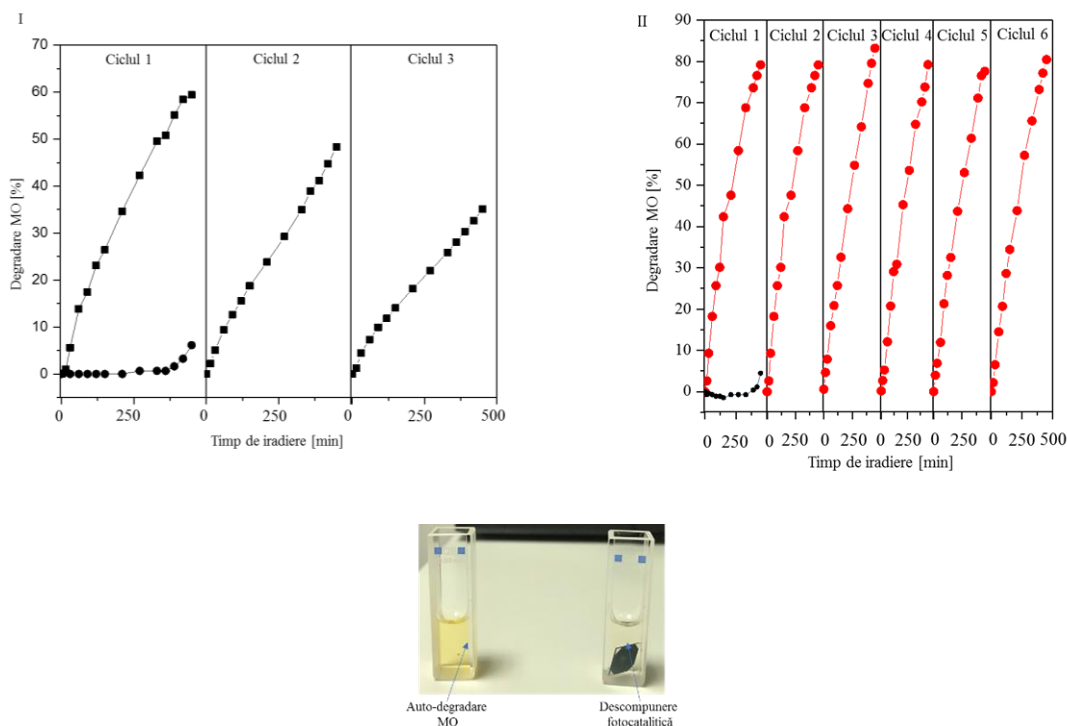
**Fig. 5.8.** (I) Fotoliza CAP și eficiența de degradare a structurilor compozite după 420 min de iradiere cu lumină UV [51], [52]

În urma rezultatelor obținute prin degradarea moleculelor de CAP pentru testarea stabilității nanocompozitelor am folosit probele ternare cu eficiență catalitică asemănătoare ( $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{uree}$  și  $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{NH}_3$ ) pentru degradarea soluțiilor de colorant (MO).



**Fig. 5.9.** Degradarea fotocatalitică a MO în prezența structurilor de  $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{uree}$  (a) și  $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{NH}_3$  (b) după 450 min de iradiere cu lumină UV [51], [52]

Cea mai mare eficiența de degradare s-a observat în cazul nanocompozitelor ternare  $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{NH}_3$ , ajungând la 80% după 450 min (Fig. 5.9b). Pe de altă parte, eficiența de degradare în cazul  $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{uree}$  (Fig. 5.9a) ajunge la 58% după 450 min de iradiere. În vederea aplicațiilor practice viitoare, stabilitatea și reutilizabilitatea fotocatalizatorilor sunt aspecte critice. În acest sens, probele au fost supuse unor experimente succesive de fotodegradare, în vederea testării proprietăților de reciclare. În cazul nanocompozitelor  $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{uree}$ , după al treilea experiment de degradare, eficiența de fotodegradare ajunge la 35 % după 450 de minute de iluminare UV (Figura 5.10I). În acest caz, scăderea eficienței poate fi atribuită fie adsorbției moleculelor organice pe suprafața catalizatorului [63]–[65], modificărilor de compoziție a fotocatalizatorului în timpul testelor de degradare, transformarea oxidului în hidroxid [26], [66], sau dizolvarea treptată a ureei în apă în timpul proceselor de degradare. Pe de altă parte, eficiența fotocatalitică a nanocompozitelor  $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{NH}_3$  măsurată după primul test de degradare de 80% s-a menținut după 6 teste succesive (Figura 5.10II).



**Fig. 5.10.** Teste de degradare succesive ale straturilor  $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{uree}$  (I) [51] și  $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{NH}_3$  (II). Imaginea inserată prezintă soluția apoasă de MO în absența fotocatalizatorilor cât și în prezența acestora după 450 de minute de iradiere UV [52]

## 5.2 Structuri fotoactive hibride pe bază de $\text{ZnO}$ , $r\text{GO}$ și $\text{MWCNT}$

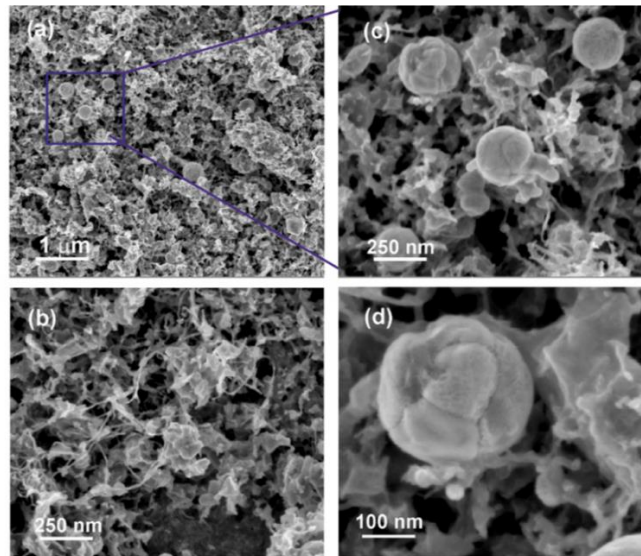
Concentrațiile precursorilor în dispersiile preparate sunt prezentate în Tabelul 5.2.

**Tabel 5.2:** Valorile concentrațiilor de ZnO, GO și MWCNT utilizate pentru prepararea dispersiilor țintă

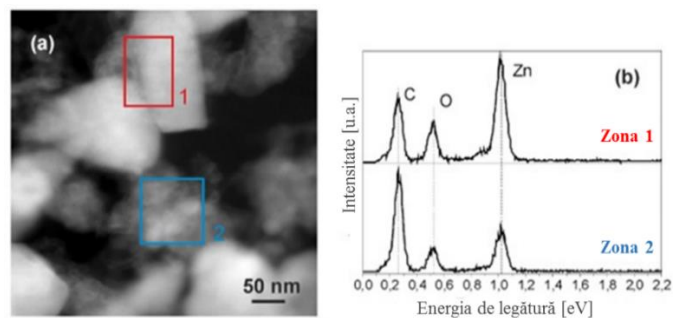
Proba	ZnO (g/L)	GO (g/L)	MWCNT(g/L)
ZnO	60	-	-
GO	-	60	-
ZnO/GO	60	60	-
ZnO/GO/MWCNT_1	60	60	10
ZnO/GO/MWCNT_1.5	60	60	15
ZnO/GO/MWCNT_3	60	60	30
ZnO/GO/MWCNT_3_3	30	60	30

### 5.2.1 Rezultate privind imobilizarea structurilor pe bază de ZnO, rGO și MWCNT

Morfologia și structura cristalină a straturilor obținute au fost investigate prin XHRSEM (Figura 5.11). În Figura 5.11a se poate observa formarea unor structuri poroase pe suprafața straturilor depuse din dispersii de ZnO/rGO/CNT. Aceste structuri poroase sunt alcătuite din plachete de GO și MWCNT (Figura 5.11b), acoperite cu nanoparticule sferice, cu dimensiuni de câteva sute de nm (Figura 5.11c, d). În cazul particulelor sferice cu suprafață mare (Figura 5.11d) pot fi observate neregularități, precum și fisuri formate cel mai probabil datorită topirii nanoparticulelor de oxid inițiale în dispersie, urmată de fuziunea acestora. De asemenea, pentru a elucidă compoziția probelor la scala nanometrică, am efectuat investigațiile STEM și EDX. Rezultatele acestor investigații sunt prezentate în Figura 5.12. Spectrele EDX au fost analizate pentru două zone distincte ale aceleași probe. Spectrul EDX corespunzător este compus din liniile elementelor prezente în probe, precum C, O și Zn, însă intensitatea acestora este diferită în cele două zone. Linia corespunzătoare elementului Zn este mult mai intensă (zona 1), în timp ce în zona 2 elementul dominant este C. Prin urmare, putem concluziona faptul că în zona 1 nanoparticulele sunt ZnO, iar prezența C se datorează nanomaterialelor pe baza de C, GO și MWCNT din apropierea acestora. Pe de altă parte, zona 2 corespunde plachetelor de GO acoperite cu nanoparticulele ZnO.



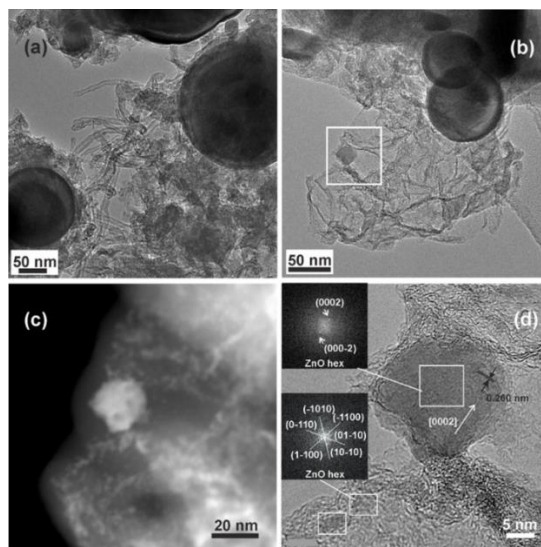
**Fig. 5.11.** Imaginile XHRSEM ale straturilor 6 at. % GO/6 at.% ZnO/1 at.% MWCNT, (a) vedere generală, și (b-d) rezoluție mărită a zonelor selectate [67]



**Fig. 5.12.** Imagine (a) STEM și spectre (b) EDX corespunzătoare zonelor marcate în imaginea (a) [67]

În Figura 5.13 am prezentat rezultatele investigațiilor TEM, HRTEM, STEM, și imaginile FFT ale zonelor marcate (inseate în Figura 5.13d). Deoarece componentele straturilor hibride nanoparticule de ZnO, MWCNT, plachete de GO sunt transparente pentru fasciculul de electroni, am transferat pe suporturile de TEM o parte din materialul imobilizat pe substraturi, prin presare directă pe suprafața probelor. Prin această metodă de preparare a probelor am obținut o densitate relevantă de fragmente de material pe suporturile de TEM, cu evitarea modificărilor structurale sau morfologice.

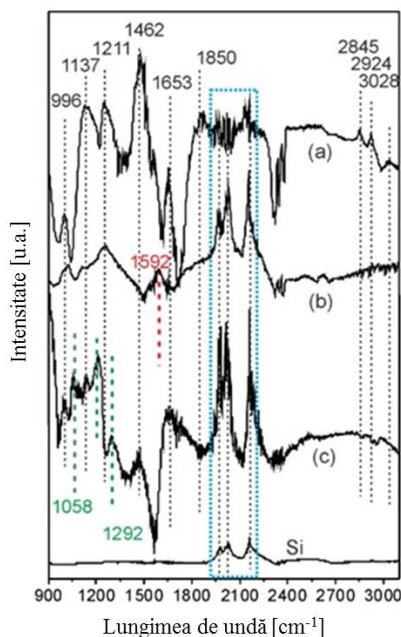




**Fig. 5.13.** Imagini (a, b) TEM, (c) STEM și (d) HRTEM ale straturilor de 6 at. % GO/6 at.% ZnO/1 at.% MWCNT. Inserțiile din Fig. 5.22d corespund imaginilor FFT ale zonelor marcate [67]

În Figura 5.13a și b sunt prezentate imaginile TEM a două fragmente diferite, care confirmă prezența MWCNT și a plachetelor de GO precum și a particulelor sferice de diametre de zeci de nm. Imaginea din Figura 5.13d corespunde zonei marcate în Figura 5.13b. Investigațiile STEM au arătat că MWCNT și plachetele de GO sunt acoperite de particule de dimensiuni nanometrice. Contrastul imaginii STEM este proporțional cu numărul atomic  $Z$  al elementelor prezente în probele investigate. Elemente mai grele, metalele par mai strălucitoare și ușor de diferențiat de cele mai ușoare, C sau O [68]. Astfel, zonele cu contrast mai mare indică prezența Zn în probe. În imaginea HRTEM a aceleiași zone (Figura 5.13d) se pot distinge planurile cristaline ale fazei hexagonale ZnO, pe lângă straturile paralele ale plachetelor de GO. Distanța interplanară de 0.26 nm poate fi atribuită planului atomic (0002) al ZnO hexagonal [69]–[71], format cel mai probabil în timpul transferului materialului evaporat de la țintă la suprafața substratului. Imaginea FFT corespunzătoare este formată din spoturi de difracție, care confirmă natura monocristalină ale particulelor de ZnO. Pentru particulele mici, de câțiva nm care acoperă suprafața plachetelor de GO au fost măsurate distanțe interplanare de 0.28 nm, corespunzând planurilor (1010) ale ZnO hexagonal [69]–[71].

În continuare, am investigat compoziția chimică și legăturile dintre elemente ale materialelor de bază, precum și ale straturilor nanohibride obținute prin spectroscopie FTIR-ATR.



**Fig. 5.14.** Spectrele FTIR ale (a) plachetelor de GO (b) MWCNT utilizate pentru prepararea dispersiilor MAPLE, (c) stratului hibrid 6 at. % GO/6 at.% ZnO/1 at.% MWCNT depus pe substrat de Si, precum și spectru FTIR al substratului de Si [67]

In Fig. 5.14 am prezentat spectrul ATR-FTIR al probelor de GO (a) și MWCNT (b) de referință obținute prin tehnica drop-cast din dispersii utilizate pentru prepararea tintelor MAPLE și spectrul stratului hibrid 6 at. % GO/6 at.% ZnO/1 at.% MWCNT obținut prin tehnica MAPLE. Benzile negative situate între numerele de undă de 900 și 1000  $\text{cm}^{-1}$ , dar și între 1550 și 1750  $\text{cm}^{-1}$ , precum și 2300 și 2400  $\text{cm}^{-1}$  pot fi atribuite moleculelor de  $\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{CO}_2$  atmosferice [72], [73]. Liniile de absorbție situate la 1966, 2030 și 2152  $\text{cm}^{-1}$  (zona marcată în Figura 5.23) sunt prezente atât în materialele de bază, în stratul hibrid, cât și în substratul de Si, și corespund liniilor de diamant ale cristalului ATR [74]. În spectrul plachetelor GO banda de absorbție de la 996  $\text{cm}^{-1}$  poate fi atribuită vibrațiilor de deformare în plan C-H [75], în timp ce benzile situate la 1137 și 1211  $\text{cm}^{-1}$ , vibrațiilor de întindere C-O ale grupărilor funcționale epoxidice [76]. Vibrațiile C-O pot contribui, de asemenea, la linia situată la 996  $\text{cm}^{-1}$  [77]. Liniile situate la 1462 și 1653  $\text{cm}^{-1}$  pot fi atribuite vibrațiilor de întindere caracteristice legăturilor simple C-OH și legăturilor duble C = C [78], [79]. Banda de la 1850  $\text{cm}^{-1}$  poate fi atribuită vibrațiilor de întindere caracteristice legăturilor duble C = O ale grupărilor carbonil și carboxil [79], [80]. Liniile de intensitate redusă situate la 2845, 2924 și 3028  $\text{cm}^{-1}$  pot fi atribuite prezenței vibrațiilor de întindere C-H simetrice și asimetrice [75], [77].

Spectrul FTIR al MWCNT (Figura 5.14b) este compus din linii centrate la 996 și 1137, 1211  $\text{cm}^{-1}$  caracteristice vibrațiilor de întindere C-H și respectiv C-O, iar linia situată la 1592  $\text{cm}^{-1}$  este atribuită vibrațiilor de întindere C=C. În cazul benzii corespunzătoare legăturii duble C = C am observat o deplasare spre lungimi de undă mai mici în comparație cu spectrul plachetelor de GO (Figura 5.14a). Deplasarea acestei benzi a fost corelată cu nivelul stării de oxidare, fiind situate la lungimi de undă inferioare, în probe neoxidate [81]. De asemenea, în literatură s-a raportat deplasarea liniei spre lungimi de undă mai mari în urma oxidării plachetelor de grafen [81].

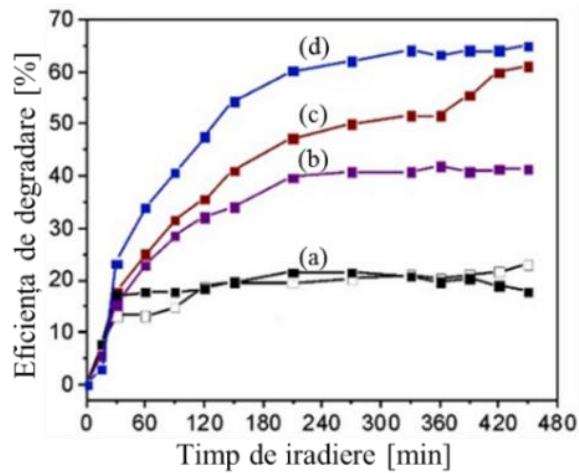
Liniile de absorbție ale stratului ZnO/GO/1 at.% MWCNT (Figura 5.14c) pot fi atribuite legăturilor C-H, C-O, C-OH, precum și legăturilor duble C=C, similar benzilor materialelor de bază, plachete de GO și MWCNT. Totuși, spre deosebire de materialele de bază, în acest caz, am observat o deplasare a liniei situate la 1211  $\text{cm}^{-1}$  către lungimi de undă inferioare. De asemenea, am identificat apariția unor noi linii, la 1058 și 1292  $\text{cm}^{-1}$ , care pot fi atribuite formării de noi grupări funcționale, care conțin legături C-O simple. Pe de altă parte, intensitatea liniei situată la 1462  $\text{cm}^{-1}$  corespunzătoare legăturilor C-OH este semnificativ mai mică comparativ cu spectrul plachetelor de GO. De asemenea, nu pot fi identificate linii corespunzătoare legăturilor duble C=O. Aceste caracteristici sugerează reducerea GO și a MWCNT, precum și, diminuarea numărului de grupări funcționale și a legăturilor C-OH și C=O în timpul procesării laser.

### ***5.2.2 Determinarea proprietăților fotocatalitice a nanostructurilor de ZnO, rGO și MWCNT***

Activitatea fotocatalitică a structurilor hibride pe bază de ZnO/rGO/CNT a fost investigate prin degradarea moleculelor de antibiotic, cloramfenicol (CAP), sub iradiere cu lumină UV și vizibil.

În prezența luminii UV soluția de CAP, în absența catalizatorilor, prezintă o auto-degradare de aproximativ 20 % după 450 de minute de expunere la lumina UV. Pe de altă parte, a fost evaluată și eficiența de degradare a straturilor monocomponent, GO și ZnO, în vederea utilizării acestora drept referință. În prezența straturilor de GO eficiența de degradare a CAP este similară cu auto-degradarea, în absența catalizatorilor (Fig. 5.15a). După cum se poate observa în Figura 5.15b, eficiența de degradare se dublează comparativ cu fotoliza soluției de CAP odată cu prezența startului de ZnO. Pe de altă parte, scăderea concentrației soluției de CAP este mult mai semnificativă, în prezența straturilor binare de ZnO/GO (Fig. 5.15c),

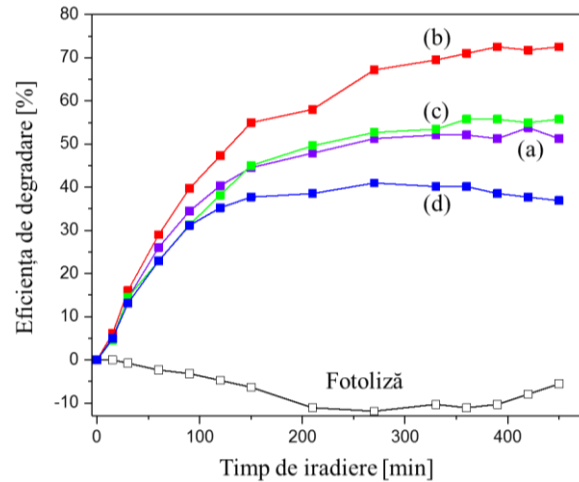
precum și ternare de ZnO/GO/MWCNT (Figura 5.33d), până la 60 %, respectiv 65% din concentrația inițială, după 450 de minute de expunere la lumină UV.



**Fig. 5.15.** Eficiența de auto-fotodegradare a CAP în lumină UV și degradarea fotocatalitică a CAP în prezența straturilor de (a) 6 at. % GO, (b) 6 at. % ZnO, (c) 6 at. % GO/6 at. % ZnO și (d) 6 at. % GO/6 at. % ZnO/3 at. % MWCNT

Pe de altă parte, în cazul iradierii cu lumină vizibilă, soluția de CAP în absența probelor, nu prezintă auto-degradare. În schimb, în prezența nanocompozitelor hibride, am observat scăderea absorbției soluției de CAP, fapt ce indică scăderea concentrației soluțiilor în timpul iradierilor datorită descompunerii fotocatalitice a moleculelor de CAP.

După 450 minute de iradiere a soluției de CAP cu lumină vizibilă, în prezența probelor binare de 6 at. % GO/6 at. % ZnO (Fig. 5.16a), 50 % din concentrația inițială a CAP a fost descompusă. În prezența probelor ternare, eficiența de degradare cea mai semnificativă a fost măsurată pentru proba 6 at. % GO/6 at. % ZnO/1 at. % MWCNT (Figura 5.16b). În acest caz, 70% din concentrația inițială a fost descompusă după 450 de minute de iradiere cu lumină vizibilă. În plus, am observat faptul că odată cu creșterea concentrației de MWCNT, eficiența de degradare fotocatalitică a moleculelor de CAP scade (Figura 5.16c). Pe de altă parte, reducând cantitatea de ZnO am obținut un efect similar, eficiența de degradare a fost redusă (Figura 5.16d)



**Fig. 5.16.** Eficiența de auto-fotodegradare și degradarea fotocatalitică a CAP în prezența straturilor de (a) 6 at. % GO/6 at. % ZnO, (b) 6 at. % GO/6 at. % ZnO/1 at. % MWCNT, (c) 6 at. % GO/6 at. % ZnO/1.5 at. % MWCNT și (d) 6 at. % GO/3 at. % ZnO/1 at. % MWCNT după 450 de minute de iradiere cu lumină vizibilă [67]

### 5.3 Structuri fotoactive hibride pe bază de oxizi feritici perovskitici ( $MFO_3$ ) și rGO

Pentru acest studiu au fost obținute două tipuri de structuri hibride pe bază de oxizi perovskitici, ferita de bismut ( $BiFeO_3$ ) și de lantan ( $LaFeO_3$ ) și rGO sub formă de filme subțiri cu concentrații între 1-5 at. %, condițiile experimentale fiind prezentate în tabelul 5.3.

**Tabel 5.3:** Condițiile experimentale pentru creșterea filmelor subțiri de  $MFeO_3/GO$

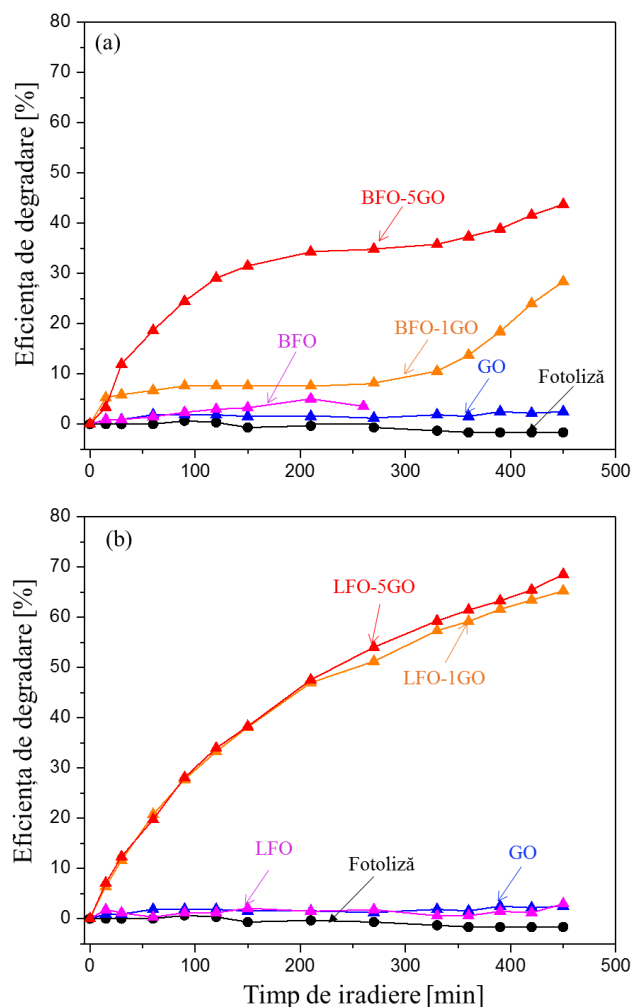
Denumire probă	Compoziție probă			Substrat utilizat
	GO [g/L]	$BiFeO_3$ [g/L]	$LaFeO_3$ [g/L]	
BFO	-	30	-	FTO/Cu
LFO	-	-	30	FTO/Cu
GO	50	-	-	FTO/Cu
BFO-1GO	10	30	-	FTO/Cu
BFO-5GO	50	30	-	FTO/Cu
LFO-1GO	10	-	30	FTO/Cu
LFO-5GO	50	-	30	FTO/Cu

#### 5.3.1 Determinarea proprietăților fotocatalitice a nanostructurilor $MFO_3$ și rGO

Eficiența de degradare fotocatalitică a nanocompozitelor de MFO ( $M=Bi, Li$ )/rGO a fost investigată sub lumină UV și vizibilă în prezența moleculelor de MO.

În absența probelor, nu am observat auto-degradarea moleculelor de MO în timpul iradierii cu lumină UV, sau formarea de produși secundari. În prezența nanocompozitelor hibride am observat scăderea absorbției soluției de MO, fapt ce indică scăderea concentrației soluțiilor în timpul iradierii, datorită descompunerii fotocatalitice a moleculelor de colorant.

Rezultatele studiilor de fotodegradare în prezența radiației UV sunt prezentate în Figura 5.17. Structurile monocomponente de referință GO, BFO, LFO prezintă o eficiență de degradare scăzută. Numai 5 % din concentrația inițială a colorantului a fost descompusă după 450 de minute de iradiere cu lumină UV.



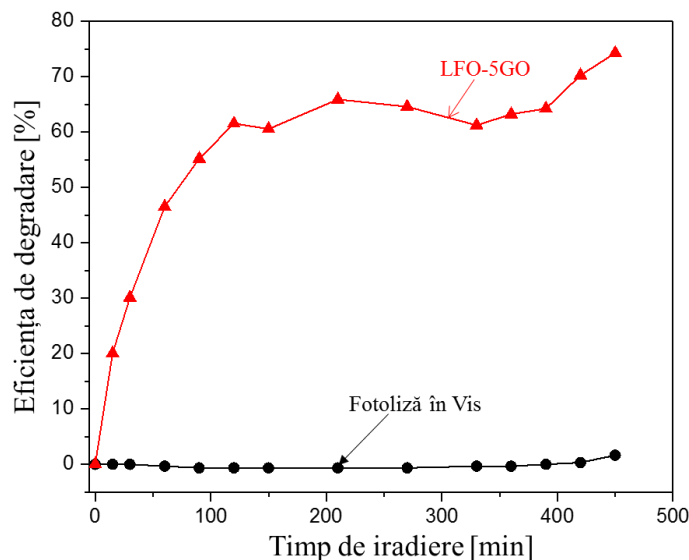
**Fig. 5.17.** Eficiența de degradare fotocatalitică a straturilor GO, BFO, BFO/GO (a) și LFO, LFO/GO (b) sub iradiere cu lumină UV [82]

Eficiența fotocatalitică a probelor a crescut treptat, atât în cazul compozitelor BFO/GO (Figura 5.17a), cât și în cazul LFO/GO (Figura 5.17b), odată cu creșterea concentrației plachetelor de GO comparativ cu probele de BFO și LFO nedopate. Eficiența fotocatalitică a

probelor hibride rGO/BFO și rGO/LFO cu 5 at. % GO, crește până la 43 și respectiv, 73 % după 450 min de iradiere cu lumină UV.

În urma rezultatelor obținute în domeniul UV, pentru testarea răspunsului catalizatorilor în domeniul vizibil am folosit proba ternară cu eficiența cea mai ridicată, LFO-5GO, pentru degradarea soluțiilor de colorant (MO).

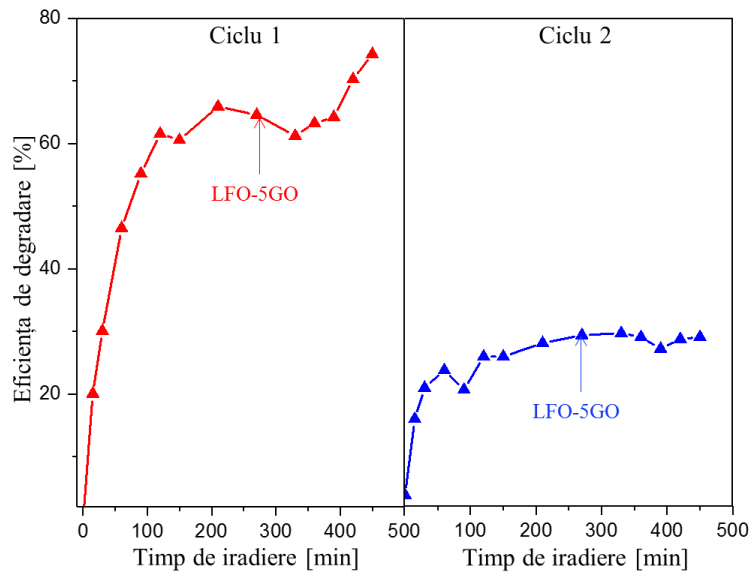
Rezultatele testelor de fotodegradare ale moleculelor de MO sub iradiere cu lumină vizibilă sunt prezentate în Figura 5.18.



**Fig. 5.18.** Eficiența de degradare fotocatalitică sub acțiunea luminii în domeniul vizibil ale straturilor LFO-5GO după 450 de minute de iradiere [82]

Soluția de MO în absența probelor, în timpul iradierii cu lumină vizibilă nu a prezentat auto-degradare, și nici formare de produși secundari. În schimb, în prezența nanocompozitelor hibride LFO-5GO, moleculele de MO sunt eliminate în proporție de aprox. 75%, confirmând astfel fotoactivitatea catalizatorului în domeniul vizibil.

Pentru testarea stabilității stratului de LFO-5GO am efectuat teste de degradare succesive sub acțiunea luminii în domeniul vizibil.



**Fig. 5.19.** Eficiența de degradare fotocatalitică sub acțiunea luminii în domeniul vizibil ale straturilor LFO-5GO după două teste de degradare consecutive [82]

După cum se poate observa în Figura 5.19, eficiența fotocatalitică în cazul straturilor LFO-5GO scade până la 27% în timpul celui de al doilea ciclu de degradare. Saturarea în acest caz poate fi atribuită adsorbției moleculelor de colorant MO pe suprafața BFO în timpul testelor de fotodegradare.

#### 5.4 Structuri fotoactive hibride pe bază de FeOx, rGO

Concentrațiile materialelor de bază utilizate pentru prepararea dispersiilor folosite ca ținte în experimente MAPLE sunt prezentate în Tabelul 5.4.

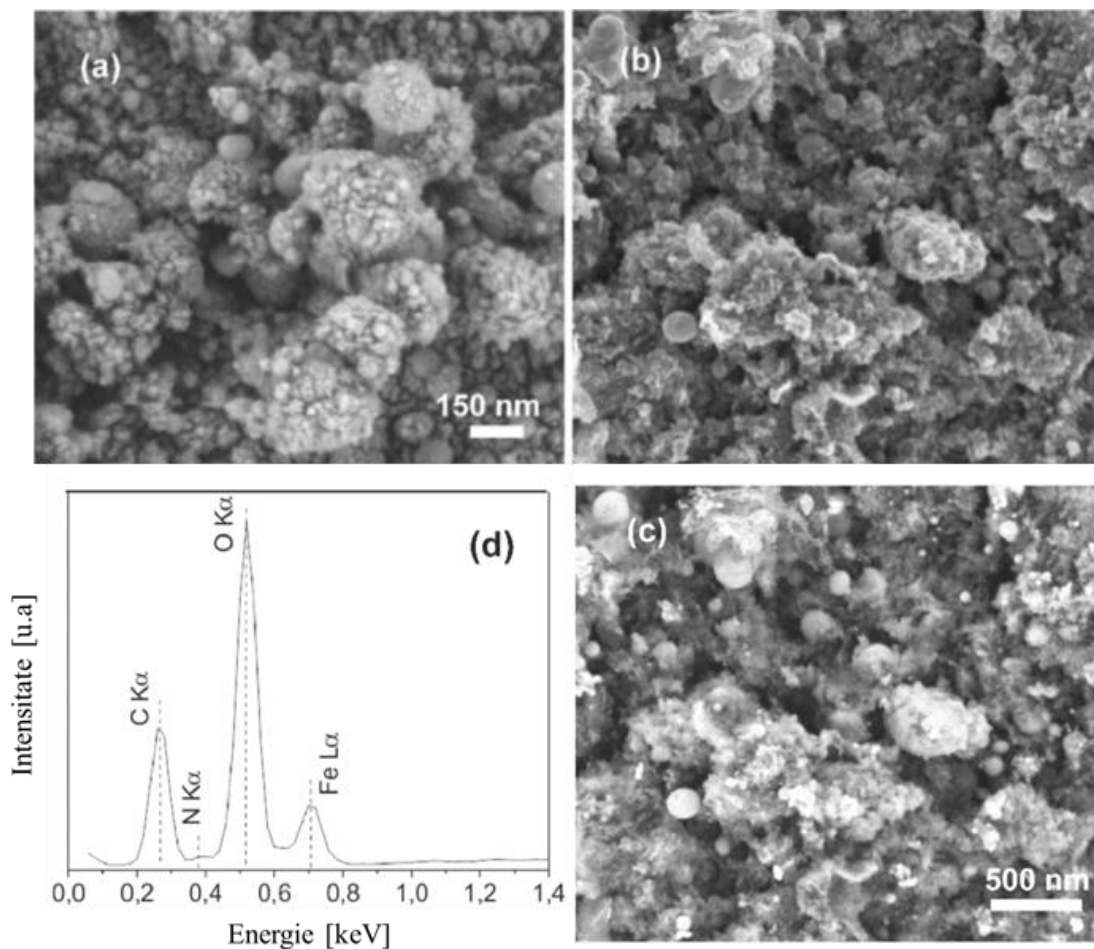
**Tabelul 5.4:** Denumirea probelor și concentrațiile materialelor de bază folosite pentru prepararea dispersiilor

Denumirea probelor	Substrat	FeO <sub>x</sub> [g/L]	GO [g/L]
FeO6	Cuarț/ Siliciu	60	-
GO6	Cuarț/ Siliciu	-	60
6FeO/4GO	Cuarț/ Siliciu	60	40
6FeO/6GO	Cuarț/ Siliciu	60	60
6FeO/8GO	Cuarț/ Siliciu	60	80



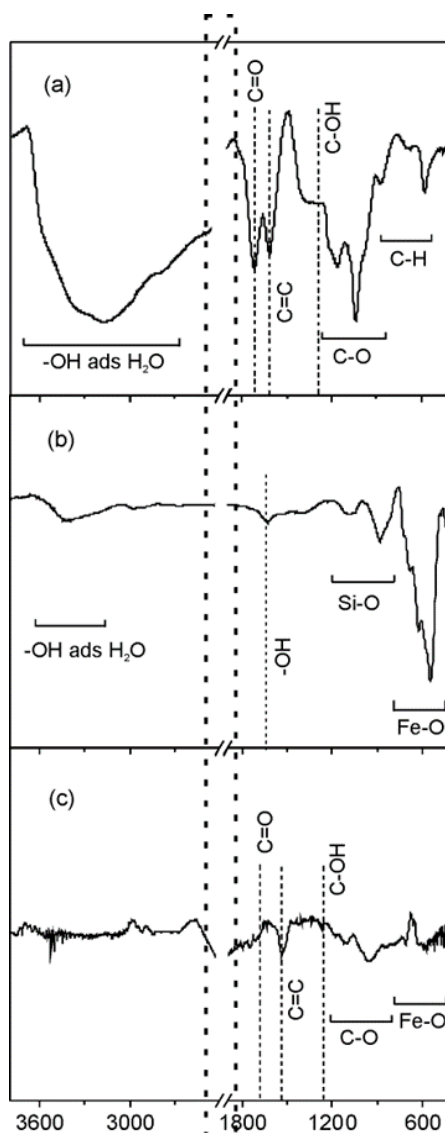
#### 5.4.1 Rezultate privind imobilizarea structurilor pe bază de FeOx, rGO

Imaginile HRX-FE-SEM ale straturilor de FeOx și ale straturilor hibride FeOx / GO sunt prezentate în Figura 5.20a-c. Morfologia stratului de FeOx (Fig. 5.20a) este caracterizată de prezența nanoparticulelor de dimensiuni similare cu cele ale nanoparticulelor de FeOx utilizate pentru prepararea dispersiilor MAPLE și nanoparticule cu diametre mai mici de câțiva zeci de nanometrii, sub dimensiunea celor inițiale. Apariția acestor particule pe suprafață poate fi datorată fie fenomenelor de topire ce au loc în timpul procesării laser urmate de fenomenul de “dewetting” (dezintegrarea particulelor inițiale în particule mai mici), fie fenomenului de condensare a materialului evaporat din ținta criogenată. În cazul straturilor hibride de FeOx/rGO au fost obținute atât imagini de electroni secundari (Fig. 5.20b) cât și imagini de electroni retro-împrăștiați (Fig. 5.20c), ambele obținute pe aceeași arie a probei. În imaginile de electroni secundari, am identificat o structură mai poroasă a straturilor hibride de FeOx/rGO comparativ cu straturile de FeOx. Straturile hibride sunt alcătuite din nanoparticule sferice cu dimensiuni similare celor identificate în cazul stratului de FeOx, ancorate pe suprafața plachetelor de GO (Fig. 5.20b). În cazul imaginii de electroni retro-împrăștiați (Figura 5.20c) putem observa clar variația compozițională și distribuția nanoparticulelor de FeOx, contrastul imaginilor BSE fiind proporțional cu numărul atomic Z al elementelor prezente în probele investigate. Elemente mai grele, metalele par mai strălucitoare și ușor de diferențiat de cele mai ușoare, carbon sau oxigen. În consecință, structurile lamelare prezente pe suprafața straturilor hibride FeOx/GO sunt mai întunecate, fapt ce sugerează că aceste structuri sunt alcătuite din elemente cu număr atomic mic (în cazul nostru C și O provenite de la plachetele de GO), în timp ce particulele sferice pot fi observate clar datorită faptului că Fe este un element cu număr atomic mare. Spectrul EDX corespunzător stratului hibrid FeOx/GO (Figura 5.20d) este compus din liniile elementelor C, O și Fe, confirmând astfel prezența nanoparticulelor de FeOx, precum și a materialelor pe bază de carbon, rGO.



**Fig. 5.20.** Imagini XHR-FE-SEM ale straturilor de FeOx pur (a), straturilor binare FeOx/GO: imagini de electroni secundari (b) și imagini de electroni retro-împrăștiați (c) și spectrul EDX corespunzător FeOx/GO [66]

Compoziția chimică și legăturile chimice ale straturilor au fost investigate prin spectroscopie ATR-FTIR. Spectrele ATR-FTIR ale plachetelor de GO și ale nanoparticulelor de FeOx utilizate pentru prepararea dispersiilor inițiale, precum și ale stratului hibrid 6FeO/6GO sunt prezentate în Figura 5.21. Liniile de absorbție situate între  $1966$  și  $2400\text{ cm}^{-1}$  (zona marcată în Figura 5.21) sunt prezente atât în materialele de bază, cât și în stratul hibrid și corespund liniilor de diamant ale cristalului ATR [83].



**Fig. 5.21.** Spectrul ATR-FTIR al plachetelor de GO (a) al nanoparticulelor de FeOx (b) utilizate pentru prepararea dispersiilor inițiale, precum și al stratului hibrid 6FeO/6GO (c) [66]

În cazul plachetelor de GO utilizate pentru prepararea dispersiilor (Fig. 5.21a) benzile situate între 3600 și 2600  $\text{cm}^{-1}$  pot fi atribuite vibrațiilor de alungire O-H a moleculelor de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbite și a grupărilor de carboxil [84], [85]. Pe de altă parte, vibrațiile de O-H pot contribui și la banda situată la aproximativ 1612  $\text{cm}^{-1}$  atribuită vibrațiilor de alungire C=C [84], [86]. Banda de absorbție situată la 1714  $\text{cm}^{-1}$  poate fi atribuită vibrațiilor de alungire C=O ale grupărilor carbonil și carboxil [86], în timp ce banda de intensitate scăzută la aproximativ 1334  $\text{cm}^{-1}$  poate fi atribuită vibrațiilor de deformare C-OH ale grupărilor de hidroxil [87], [88]. Benzile de absorbție de la 1167 și 1038  $\text{cm}^{-1}$  corespund vibrațiilor de alungire C-O-C asimetrice și simetrice, în timp ce banda de la 876  $\text{cm}^{-1}$  ar putea fi atribuită vibrațiilor de deformare C-O-

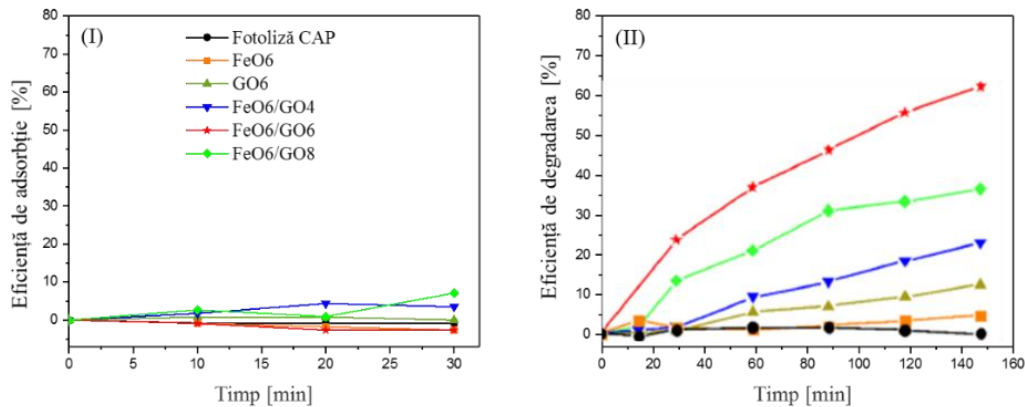
C ale grupărilor epoxidice [89]. De asemenea, benzile de intensitate scăzută situate în regiunea numerelor de undă mai mici în spectrul plachetelor de GO au fost atribuite vibrațiilor C-H [78].

În spectrul ATR- FTIR al nanoparticulelor de FeOx (Figura 5.21b) utilizate pentru prepararea dispersiilor MAPLE, banda situată de la  $550\text{ cm}^{-1}$  poate fi atribuită vibrațiilor de alungire Fe-O [90]. Banda situată la  $885\text{ cm}^{-1}$  corespunde vibrațiilor Fe-O-OH caracteristice hidroxidului de Fe care includ și vibrațiile de deformare în plan și în afara planului ale grupărilor OH caracteristice fazei goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) a hidroxidului de Fe. Benzile centrate la  $1085$  și  $1620\text{ cm}^{-1}$  corespund vibrațiilor O-H ale moleculelor de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbite pe suprafața nanoparticulelor de FeOx, în timp ce banda situată la  $3420\text{ cm}^{-1}$  corespunde vibrațiilor de alungire O-H [84], [91]. Banda de intensitate scăzută centrată la  $1085\text{ cm}^{-1}$  poate fi atribuită vibrațiilor de alungire Si-O ale oxidului de Si (111) utilizat ca substrat pentru măsurători în IR FTIR-ATR.

Pe de altă parte, spectrul stratului hibrid 6FeO/6GO (Figura 5.21c) este compus din benzi atribuite legăturilor duble C=C ale structurii aromatice a grafenului, precum și legăturilor simple C-O ale grupărilor funcționale epoxidice ale plachetelor de GO, dar și legăturilor Fe-O ale nanoparticulelor FeOx transferate în urma iradierii laser. Benzile caracteristice Fe-O-H pot fi suprapuse cu vibrațiile de deformare C-O-C ale grupărilor epoxidice, deoarece cele două tipuri de vibrații prezintă benzi de absorbție apropiate. Mai mult, benzile corespunzătoare legăturilor duble C=O, respectiv legăturilor simple C-OH prezintă o intensitate foarte scăzută, fapt ce sugerează reducerea semnificativă a plachetelor de GO în timpul procesării laser, datorită diminuării numărului de grupări carboxil, carbonil, epoxi și hidroxil cu conținut de oxigen.

#### ***5.4.2 Determinarea proprietăților fotocatalitice a nanostructurilor de FeOx, rGO***

Eficiența fotocatalitică a straturilor de FeOx și GO de referință, precum și a straturilor hibride FeOx/GO a fost testată pentru degradarea moleculelor CAP prin iradiere în domeniul spectral vizibil timp de 150 de minute. Performanțele fotocatalitice ale probelor au fost evaluate prin monitorizarea schimbării concentrației soluțiilor apoase de CAP prin înregistrarea spectrelor de absorbție ale soluțiilor, la intervale egale de timp. De asemenea, am studiat și fenomenele de fotoliza și adsorbție în vederea cuantificării contribuției acestor procese la întreg procesul de eliminare a contaminatului CAP și a minimizării erorilor datorate degradării non-fotocatalitice. Experimentele de fotoliza, de fotodegradare și de adsorbție au fost efectuate la scală de laborator, la temperatura camerei, în condiții de pH neutru.



**Fig. 5.22** (I) Eficiența de adsorbție în condiții de întuneric a straturilor de 6FeO, 6GO, 6FeO/4GO, 6FeO/6GO, 6FeO/8GO, și (II) Fotoliza și eficiența de descompunere fotocatalitică a soluțiilor CAP iradiate cu lămpi cu emisie în domeniul vizibil în prezența straturilor MAPLE [66]

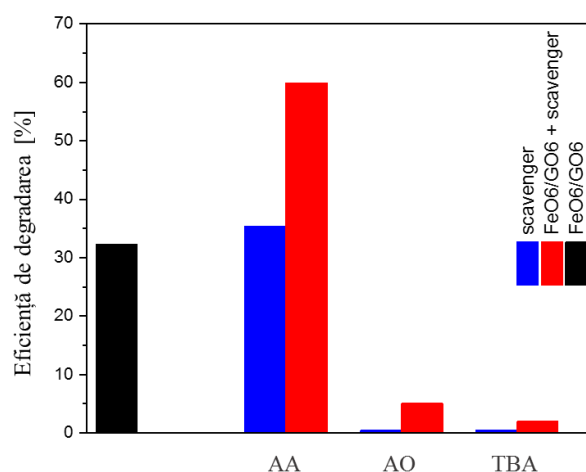
Spectrul de absorbție UV-vizibil a soluției CAP în absența fotocatalizatorilor rămâne neschimbat atât în condiții de întuneric, cât și în timpul iradierii, ceea ce indică stabilitatea și absența fotolizei, pe toată perioada de testare. De asemenea, stratul de FeOx pur are o eficiență de degradare fotocatalitică foarte scăzută, de ordinul câtorva procente după 150 de minute (Figura 5.22II) și confirmă eficiența scăzută de descompunere fotocatalitică a oxizilor de fier, raportată deja în literatura de specialitate pentru moleculele organice care nu reacționează cu oxidul în condiții de întuneric [92]. În cazul stratului de GO pur, eficiența de descompunere rămâne, de asemenea, sub 10% după 150 de min de iradiere în vizibil (Figura 5.22II). Eficiența de degradare a FeOx a fost îmbunătățită semnificativ în prezența plachetelor de GO, ajungând la aproximativ 23, respectiv 65% pentru straturile hibride obținute din 6 at.% FeOx/4 at.% GO și 6 at.% FeOx/6 at. % GO după 150 min de iradiere. Pe de altă parte, odată cu creșterea concentrației plachetelor de GO până la 8 at.% în dispersia iradiată s-a observat o scădere a eficienței fotocatalitice, până la aproximativ 36% după 150 de minute de iradiere în domeniul vizibil. Totuși, eficiența de adsorbție în acest caz, a fost îmbunătățită în comparație cu compozitele cu conținut mai mic de GO (Figura 5.22I). Diminuarea activității fotocatalitice a oxizilor semiconductori cu creșterea concentrației de GO a fost deja raportată în literatura de specialitate și a fost asociată cu reducerea suprafeței active a oxidului [93], prin acoperirea nanoparticulelor de oxid de către plachetele de GO. Astfel, scăderea eficienței de degradare a straturilor hibride de 6FeO/8GO se datorează scăderii ariei efective, fapt ce conduce la

diminuarea numărului de perechi electron-gol și astfel a radicalilor reactivi, necesari pentru descompunerea moleculelor organice în urma procesului fotocatalitic.

Pentru a elucida contribuția speciilor active la performanțele fotocatalitice ale structurilor hibride utilizate, am ales ca model de studiu proba cu cea mai mare eficiență fotocatalitică, 6FeO/6GO. Pentru determinarea rolului radicalilor  $\cdot O_2^-$ ,  $h^+$  și  $\cdot OH$  în procesul de fotodegradare care are loc în prezența straturilor compozite s-au utilizat ca scavengeri reactivi AA, AO și TBA. În vederea cuantificării contribuției speciilor active, am efectuat simultan, teste de degradare a probei 6FeO/6GO cu lumină vizibilă timp de 60 de minute, atât în prezența, cât și în absența moleculelor de scavengeri, rezultate prezentate în Figura 5.23. De asemenea, am efectuat experimente de control pentru a monitoriza fotoliza soluțiilor apoase de CAP, la adăugarea scavengerilor. Concentrațiile scavengerilor utilizați sunt ilustrate în Tabelul 5.5.

**Tabel 5.5:** Concentrațiile scavengerilor utilizați în testele de degradare sub iradiere cu lumină vizibilă

Scavenger utilizat	$C_M$ [mol/L]	Degradare soluției CAP în prezența FeO6/GO6 [%]	Fotoliza soluției CAP [%]
AA	0.5	59.92	35.43
AO	0.5	5.3	0
TBA	0.5	2	0



**Fig. 5.23.** Eficiența de fotodegradare a 6FeO/6GO în absența și în prezența scavengerilor AA, AO și TBA, precum și fotoliza soluțiilor apoase de CAP indusă de adăugarea scavengerilor în absența straturilor compozite [66]

În prezența AA, eficiența de fotodegradare a 6FeO/6GO a fost mai scăzută decât suma contribuțiilor din auto-degradare induse de scavenger și degradarea fotocatalitică în prezența stratului catalitic, confirmând faptul că radicalii  $\cdot O_2^-$  contribuie la procesul de descompunere fotocatalitică. Pe de altă parte, în prezența AO și TBA eficiența de fotodegradare a 6FeO/6GO a scăzut la 5 respectiv 2%, confirmând astfel faptul că  $h^+$  și speciile reactive  $\cdot OH$  au un rol decisiv în timpul procesului de degradare fotocatalitică al straturilor hibride utilizate.





## Concluzii generale

În cadrul tezei de doctorat cu tema “*Nanomateriale complexe fotoactive obținute prin tehnici laser pentru aplicații medioambientale*”, au fost sintetizate atât structuri monocomponent cât și structuri binare sau ternare hibride pe bază de oxizi ale metalelor tranziționale și materiale pe bază de carbon dopate cu scopul de a obține proprietăți favorabile utilizării acestora în aplicațiile fotocatalitice. Structurile au fost crescute pe suporturi solide, sub formă de filme subțiri, prin tehnica evaporării laser pulsate asistată matricial, folosind un laser cu emisie în domeniul spectral UV (UV-MAPLE).

Concluziile adunate pe parcursul desfășurării prezentei lucrări și contribuțiile originale sunt prezentate în ordinea secțiunilor din Capitolul 5 al lucrării:

### *5.1 Structuri fotoactive hibride de $TiO_2/rGO/g-C_3N_4$*

Am obținut prin tehnica MAPLE reactivă structuri multicomponent hibride alcătuite din plachete de oxid de grafen dopate cu azot, nanoparticule de  $TiO_2$  și nanostructuri  $C_3N_4$ .

Tehnica laser dezvoltată permite creșterea și dezvoltarea de straturi multicomponente hibride, într-un singur proces tehnologic. Am utilizat ca materiale de bază plachete de grafen, ureea, melamina și nanoparticulele de  $TiO_2$ .

Cel mai semnificativ rezultat al acestui studiu este obținerea moleculelor de  $g-C_3N_4$  din uree sau melamină, fără procesări termice suplimentare cu ajutorul tehnicii MAPLE reactive, spre deosebire de tehnicile de sinteză raportate în literatura de specialitate, care implică temperaturi de calcinare ridicate. Astfel, utilizarea radiației laser pentru sinteza unor materialelor noi inexistente în natura pornind de la precursori organici deschide o nouă posibilitate pentru fabricarea de structuri complexe cu proprietăți noi de interes pentru aplicațiile de mediu.

Eficiența fotocatalitică semnificativă a straturilor nanocompozite alcătuite din GO redus, nanoparticule de  $TiO_2$  și nanotuburi de carbon poate fi atribuită efectelor sinergice dintre materialele constitutive. Eficiența de fotodegradare a stratului hibrid a fost semnificativ mai mare decât suma eficiențelor straturilor pure de  $TiO_2$  și GO. Plachetele de GO reduse și  $g-C_3N_4$  asigură transportul eficient al purtătorilor de sarcină în nanocompozitele hibride contribuind astfel la reducerea ratei de recombinație a sarcinilor fotogenerate și implicit la creșterea timpului de viață al fotocatalizatorilor.

De asemenea, reutilizabilitatea straturilor sintetizate a fost testată și corelată cu structura chimică a suprafețelor. În urma testelor de degradare consecutive, straturile hibride își păstrează stabilitatea și eficiența de degradare. Aceste proprietăți asigură reutilizabilitatea probelor.

Rezultatele obținute demonstrează versatilitatea tehnicii de depunere MAPLE pentru fabricarea sistemelor hibride pe baza de grafen dopat și oxizi ai metalelor tranziționale pentru aplicații de depoluare a apelor uzate.

### ***5.2 Structuri fotoactive hibride pe bază de ZnO, rGO și MWCNT***

Am sintetizat filme subțiri hibride alcătuite din nanoparticule de ZnO, plachete de GO și nanotuburi de carbon funcționalizate. Filmele au fost crescute pe substraturi de SiO<sub>2</sub> și Si.

Structurile preparate prezintă pe suprafață structuri poroase, acoperite cu nanoparticule sferice, cu dimensiuni de câteva sute de nm.

Depunerile au fost efectuate la temperatura camerei în atmosfera de azot în vederea studierii gradului de reducere al grupărilor funcționale cu conținut de oxigen și gradul de includere a azotului în structura plachetelor de GO și a nanotuburilor de CNT în urma procesării laser. Aceste caracteristici au fost analizate prin XPS și FTIR. Rezultatele acestor analize au evidențiat includerea azotului în structura materialelor carbonice și reducerea parțială a grupărilor funcționale cu conținut de oxigen ale plachetelor de GO și CNT.

A fost investigată influența concentrației materialelor de bază asupra proprietăților optice și funcționale ale materialelor sintetizate cu scopul găsirii parametrilor optimi în vederea obținerii unor structuri fotoactive performante.

Analizele de reflectanță au arătat o tendință de scădere a benzii interzise în cazul structurilor hibride, odată cu creșterea concentrației de CNT, însă s-a observat o scădere în cazul concentrației de 3 at. %, valoarea obținută, rămâne totuși mai mică decât lărgimea benzii interzise a filmelor binare.

Am studiat activitatea fotocatalitică a probelor sintetizate atât în lumină UV cât și vizibil în prezența moleculelor de CAP. Eficiența fotocatalitică îmbunătățită a materialelor hibride în comparație cu straturile pure de ZnO și GO depuse în condiții identice a fost atribuită efectelor sinergice dintre materialele constituente. Eficiența de fotodegradare a stratului hibrid a fost semnificativ mai mare decât suma eficiențelor straturilor pure de ZnO și GO.

Radiația UV generează perechi electron-gol pe suprafața NP de ZnO. Plachetele de GO contribuie la reducerea ratei de recombinare a sarcinilor fotogenerate prin separarea și

transportul eficient al purtătorilor de sarcină și formarea radicalilor hidroxil și superoxid, responsabili pentru oxidarea și degradarea moleculelor de coloranți organici.

În urma iradierilor în vizibil, cu energii fotonice sub valoare benzii interzise a NP de ZnO, moleculele de antibiotic acționează ca sensibilizatori în reacțiile de degradare.

Prin corelarea datelor fizico-chimice și funcționale ale structurilor ZnO:rGO:MWCNT s-a stabilit că dopajul maxim de CNT în filme poate ajunge la 3 at.%. pentru obținerea unor performanțe fotocatalitice îmbunătățite.

Prosibilitatea de reciclare a straturilor sintetizate a fost, de asemenea, testată și corelată cu structura chimică a suprafețelor. În urma testelor de degradare consecutive, straturile hibride își păstrează stabilitatea și eficiența de degradare. Aceste proprietăți asigură reutilizabilitatea probelor. S-a demonstrat că reducerea eficienței în urma testelor de degradare ulterioare se datorează conversiei treptate a legăturilor Zn-O în  $Zn(OH)_2$ , modificare evidențiată prin XPS.

### **5.3 Structuri fotoactive hibride pe bază de oxizi feritici perovskitici ( $MFO_3$ ) și rGO**

Am obținut filme  $MFO_3$ : rGO cu diferite concentrații de GO prin tehnica MAPLE reactiva. Filmele MAPLE au prezentat suprafețe poroase și relativ uniforme.

Am studiat activitatea fotocatalitică a probelor sintetizate atât în lumină UV cât și în vizibil în prezența moleculelor de colorant MO.

În cazul materialelor hibride  $MFO_3$ : rGO au fost observate performanțe fotocatalitice îmbunătățite comparativ cu straturile pure de  $MFO$  și GO depuse în condiții identice, performanțe ce au fost atribuite efectelor sinergice dintre materialele constituente.

Capacitatea de eliminare a moleculelor de MO a straturilor nanocompozite  $MFO_3$ : rGO ( $M = Bi, Li$ ) se îmbunătățește odată cu creșterea concentrației plachetelor de GO comparativ cu probele de BFO și LFO nedopate. Eficiența fotocatalitică a probelor hibride rGO/BFO și rGO/LFO cu 5 at. % GO, crește până la 43 și respectiv, 73 % după 450 min de iradiere cu lumină UV.

În urma rezultatelor obținute în domeniul UV, testarea răspunsului catalizatorilor în domeniul Vis s-a realizat pentru proba ternară cu eficiența cea mai mare pentru degradarea soluțiilor de colorant (MO). În cazul iradierii cu lumină vizibilă, moleculele de MO sunt eliminate în proporție de aprox. 75%, confirmând astfel răspunsul catalizatorului și în domeniul vizibil.

Obținerea unor structuri fotoactive performante atât în domeniul UV, cât și în domeniul vizibil, poate permite dezvoltarea unor structuri UV/Vis active scalabile spre aplicații practice.

#### 5.4 Structuri fotoactive hibride pe bază de $FeO_x$ , rGO

S-au obținut straturile hibride GO/ $FeO_x$  pe substraturi de  $SiO_2$  și Si conductor prin depunere laser pulsată asistată matricial la temperatura camerei. În urma procesării laser au fost obținute morfologii rugoase și neregulate.

S-a urmărit identificarea parametrilor optimi de creștere a straturilor GO: $FeO_x$  în vederea obținerii unor compozite caracterizate prin banda interzisă îngustă, cu absorbție și eficiență fotocatalitică ridicată în domeniul vizibil.

Analizele de compoziție chimică au evidențiat includerea azotului în structura plachetelor de GO, precum și reducerea parțială a grupărilor funcționale cu conținut de oxigen ale acestora.

Activitate fotocatalitică a fost evaluată în domeniul spectral vizibil. În contact cu soluțiile de MO structurile hibride au prezentat performanțe fotocatalitice îmbunătățite comparative cu straturile monocomponent.

De asemenea, s-a urmărit elucidarea contribuției speciilor active la performanțele fotocatalitice ale structurilor hibride utilizate. În acest scop am ales ca model de studiu proba cu cea mai mare eficiență fotocatalitică, 6FeO/6GO. În vederea cuantificării contribuției speciilor active, am efectuat simultan, teste de degradare a probei cu lumină vizibilă timp de 60 de minute, atât în prezența, cât și în absența moleculelor de scavengeri. Rezultatele au confirmat că  $h^+$  și speciile reactive  $\cdot OH$  au un rol decisiv în timpul procesului de degradare fotocatalitică al moleculelor de MO.

Fiabilitatea straturilor sintetizate a fost, de asemenea, testată prin teste de degradare succesive. În timpul celui de al treilea test de degradare straturile hibride nu mai prezintă eficiență fotocatalitică. Pierderea progresivă a eficienței fotocatalitice în acest caz, poate fi o consecință a absorbției moleculelor organice pe suprafața catalizatorului, producând astfel scăderea suprafeței active a acestuia și implicit blocarea absorbției radiației vizibile.

S-a dorit de asemenea optimizarea concentrațiilor la limita maximă a dopajului de GO în filmele cu  $FeO_x$ , în vederea evitării obținerii efectului de reducere a suprafeței active a oxidului, generat prin acoperirea nanoparticulelor de oxid de către plachetele de GO. În urma testelor de fotocataliză, s-a ajuns la concluzia că limita maximă a dopajului de GO în filmele  $FeO_x$ :rGO poate atinge valoarea de  $\sim 8$  at. %. Dincolo de această concentrație de GO, efectele reducerii suprafeței active devin predominante.

Aceste caracteristici recomandă straturile ce au concentrații mai mici de 8 at. % GO, ca fiind compoziții optime, pentru dezvoltarea unor structuri fotoactive promițătoare în aplicații practice.

### ***Contribuții originale***

În cele ce urmează voi trece succint în revista activitățile principale desfășurate în cadrul elaborării prezentei lucrări care au condus la obținerea și testarea proprietăților fizico-chimice și funcționale ale structurilor prezentate anterior cu scopul evidențierii contribuțiilor originale. Dintre acestea sunt amintite următoarele:

- ✓ efectuarea unui studiu amplu în literatura de specialitate cu accent pe nanomaterialele pe bază de oxizi ai metalelor tranziționale în vederea identificării unor elemente de noutate și originalitate în demersul științific de dezvoltare a unor structuri hibride complexe utilizate în depoluarea mediului acvatic;
- ✓ realizarea de teste preliminare cu scopul de a identifica materialele cu cea mai bună aderență și uniformitate la depunere pe substraturile utilizate;
- ✓ obținerea unor materiale fotocatalitice uniforme pe suporturi solide transparente, metalice sau flexibile la temperatura camerei cu structuri și orientări cristaline preferențiale;
- ✓ realizarea de experimente de optimizare a parametrilor de depunere în vederea obținerii unor transformări fotochimice preferențiale în urma interacției laserului cu materia;
- ✓ obținerea unor structuri de tip “drop-cast” a materialelor de bază utilizate pentru prepararea viitoarelor ținte MAPLE, în scopul utilizării acestora ca etalon ulterior pentru compararea performanțelor fotoactive cu filmele subțiri obținute;
- ✓ selectarea metodelor de investigarea a proprietăților fizico-chimice și funcționale ale materialelor de bază, precum și a structurilor hibride obținute;
- ✓ selectarea moleculelor de contaminanți organici utilizați în vederea monitorizării eficienței de fotodegradare a structurilor obținute;
- ✓ stabilirea unui set-up experimental în vederea alegerii parametrilor optimi de lucru în procesul de iradiere cu lumină UV sau vizibilă;
- ✓ validarea fiabilității structurilor hibride prin teste de degradare succesive atât în domeniul UV, cât și în vizibil;
- ✓ corelarea performanțelor fotocatalitice ale structurilor hibride cu rolul speciilor active în răspunsul catalizatorului prin teste de iradiere în prezenta diferiților scavengeri.

### ***Perspective de viitor***

În opinia mea, domeniul nanostructurilor complexe crescute prin tehnici laser, va continua curba de dezvoltare ascendentă, din două motive: posibilitatea de dezvoltare facilă și rapidă a unor structuri complexe cu proprietăți favorabile decontaminării și depoluării, și posibilitatea de a le utiliza în aplicații de stocare a energiei.

Dezvoltarea carierei mele după susținerea Tezei de Doctorat se va axa pe dezvoltarea materialelor hibride multifuncționale, atât cu aplicabilitate în aplicații de decontaminare a apelor reziduale cât și pentru dispozitive electronice și optoelectronice transparente și flexibile utilizate în aplicații de stocare a energiei. Din acest motiv, mă opresc în continuare asupra câtorva idei ce vor constitui obiectivele cercetărilor viitoare la care voi lua parte:

✓ dezvoltarea și îmbunătățirea unor materiale noi obținute din precursori organici în urma procesării laser, inexistente în natura precum carburile de azot cu potențial de degradare a contaminanților organici din apele reziduale și capacitate ridicată de stocare a energiei;

✓ ajustarea benzii interzise a semiconductorilor utilizați cu scopul extinderii răspunsului în domeniul vizibil, prin realizarea unor structuri complexe pe bază de grafen dopat cu heteroatomi (N, B, S sau P) în vederea modificării proprietăților optice și electronice ale grafenului;

✓ dezvoltarea unor metode de analiză a soluțiilor rezultate în urma proceselor de degradare în vederea cuantificării cantității de carbon rezidual

✓ scalarea instalației de testare a performanțelor fotocatalitice utilizată în laborator la nivel pilot cu scopul de a demonstra versatilitatea și maturitatea tehnologiei.

**Lista contribuțiilor proprii****• Lucrări științifice pe tematica tezei publicate în reviste cotate ISI:**

1. **R. Ivan**; A. Pérez del Pino; I. Yousef; C. Logofatu; E György; „*Laser-induced synthesis and photocatalytic properties of hybrid organic–inorganic composite layers*”, Journal of Materials Science 54, 3927-3941, 2019. **IF (2019)= 3.553, AIS= 0.565**

<https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-018-3144-0>

2. **R. Ivan**; C. Popescu; A. Pérez del Pino; C. Logofatu; E György; „*Carbon-based nanomaterials and ZnO ternary compound layers grown by laser technique for environmental and energy storage applications*”, Applied Surface Science, 509, 2020. **IF (2020)= 6.707, AIS= 0.873**

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943322030115X>

3. A. Queraltó; E. György; **R. Ivan**; Á. Pérez del Pino; R. Frohnhoven, S. Mathur; „*Enhanced UV-Vis Photodegradation of Nanocomposite Reduced Graphene Oxide/Ferrite Nanofiber Films Prepared by Laser-Assisted Evaporation*”, Crystals, 10, 2020. **IF (2020)= 2.589, AIS= 0.481**

<https://www.mdpi.com/2073-4352/10/4/271>

4. **R. Ivan**; Á. Pérez del Pino; I. Yousef; C. Logofatu; E György; „*Laser light induced synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> – carbon based nanomaterial photocatalyst layers with enhanced degradation efficiency toward antibiotics in aqueous medium*”, Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry, 399, 112616, 2020. **IF (2020)= 4.291, AIS= 0.518**

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603020304159>

5. L. P. Garcia; **R. Ivan**; A. Pérez del Pino; C. Logofatu; C. Negrila; E. György; „*Boron and nitrogen co-doped carbon-based nanomaterials/nickel oxide/hydroxide hybrids for sunlight induced photocatalytic water cleaning*”, Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 676, 132159, 2023. **IF (2023)=5.518, AIS=0.6**

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775723012438>

6. **R. Ivan**; C. Popescu; V.A. Antohe; S. Antohe; C. Negrila; C. Logofatu; A. Pérez del Pino; E. György; „*Iron oxide/hydroxide doped graphene-like visible-light active photocatalytic layers for antibiotics removal from wastewater*”; Scientific Reports, 13 (2740) 1-18, 2023. **IF (2023)= 4.4997, AIS= 1.129**

<https://www.nature.com/articles/s41598-023-29927-9>

- **Alte lucrări științifice publicate în reviste cotate ISI:**

1. Á. Pérez del Pino; M. A. Ramadana; P. G. Lebièrea; **R. Ivan**; C. Logofatu; I. Yousef; E. György;

„Fabrication of graphene-based electrochemical capacitors through reactive inverse matrix assisted pulsed laser evaporation”, Applied Surface Science, 484, 245–256, 2019. **IF (2019)= 6.182, AIS= 0.772**

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433219311195>

**SUMA TOTALĂ IF=33.837; SUMA TOTALĂ AIS=4.938**

- **Lucrări științifice prezentate la Conferințe Internaționale:**

1. **R. Ivan**; E György; C. Popescu; Á. Pérez del Pino; C. Logofatu „*Reduced graphene oxide / transition metal oxide / urea composite materials for photocatalytic degradation of organic pollutants in aqueous medium*”, 7th International Symposium on Transparent Conductive Materials (TCM), Creta, Grecia, 14-17 octombrie 2018 - **prezentare poster**

2. **R. Ivan**; C. Popescu; A. Pérez del Pino; C. Logofatu; E. György; „*Transition metal oxide – carbon based nanomaterials photocatalyst layers synthesized by laser techniques*”; EMRS Spring, Nisa, Franța, 26-31 mai 2019 - **prezentare poster**

3. **R. Ivan**; C. Popescu; S. Antohe; A. Pérez del Pino; C. Logofatu; E. György; „*Laser synthesis of hybrid materials for removal of pharmaceutical products from aqueous solution*”; 19th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science (IBWAP), Constanța, România, 15-20 iulie 2019 - **prezentare orală**

4. **R. Ivan**; E. György; S. Antohe; A. Pérez del Pino; C. Logofatu; „*Fabrication of hybrid nanostructures by laser technique for removal of toxic organic compounds*”; Nanotextology, Salonic, Grecia, 6-9 iulie 2021 - **prezentare poster**

5. **R. Ivan**; S. Antohe; A. Pérez del Pino; C. Logofatu; E. Gyorgy; „*Hybrid Materials for Environmental Application*”; 1st Central and Eastern European Conference on Physical Chemistry & Materials Science (CEEC-PCMS1), Split, Croația, 26-30 iulie 2022 - **prezentare poster**

6. **R. Ivan**; E. Gyorgy; S. Antohe; A. Pérez del Pino; C. Logofatu; „*Fabrication of hybrid nanostructures by laser technique for photocatalytic degradation of emerging pollutants*”; TCM - 8th International Symposium on Transparent Conductive Materials & 12th International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics, Heraklion, Grecia, 16-21 octombrie 2022 - **prezentare orală**



7. **R. Ivan**; I. Urzica; S. Antohe; A. Pérez del Pino; E. Gyorgy; „*Laser synthesis of hybrid materials for removal of pharmaceutical products from aqueous solution*”, EmergeMAT 5th International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering, București, România, 27-28 octombrie 2022 - **prezentare poster**, Premiul I la competiția de postere
8. **R. Ivan**; E. Gyorgy; S. Antohe; A. Pérez del Pino; C. Logofatu; „*Hybrid Materials for Environmental Applications*”, Scoala de Iarna ICTP - Winter College on Optics:Terahertz Optics and Photonics, Trieste, Italia, 06 – 17 februarie 2023 - **prezentare poster**
9. **R. Ivan**; E. Gyorgy; A. Pérez del Pino; S. Antohe; „*Fabrication of hybrid nanostructures by laser technique for water decontamination*”, RAD 11, 11th International Conference on Radiation, Natural Sciences, Medicine, Engineering, Technology and Ecology, Herceg Novi, Muntenegru, 19-23 iunie 2023 - **prezentare orală**
10. I. Urzica; **R. Ivan**; A. Pérez del Pino; E. Gyorgy; „*Hybrid nanomaterials for elimination of harmful contaminants from water*”, 6th International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering (EmergeMAT), București, România, 9-10 noiembrie 2023 - **prezentare poster**
11. **R. Ivan**; I. Urzica; S. Antohe; A. Pérez del Pino; E. Gyorgy; „*Transition metal oxide – carbon-based nanomaterials photocatalyst layers synthesized by laser techniques*”, 6th International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering (EmergeMAT), București, România, 9-10 noiembrie 2023 - **prezentare poster**
12. E. Gyorgy; R. Ivan; I. Urzica; C.Negrila; A. Perez del Pino; “*Nanohybrid photocatalyst layers obtained by MAPLE technique for microorganisms decomposition under solar light irradiation*”, High Power Laser Ablation (HPLA2024), Santa Fe, New Mexico, USA, 26 February–1 March 2024 – **prezentare orală**



### ***Referințe bibliografice***

- [1] R. Andrezzi, V. Caprio, A. Insola, R. M.-C. today, and undefined 1999, “Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery,” *Elsevier*, Accessed: Feb. 12, 2019.
- [2] N. Mahamuni, Y. A.-U. sonochemistry, and undefined 2010, “Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: a review with emphasis on cost estimation,” *Elsevier*, Accessed: Feb. 12, 2019. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417709001576>.
- [3] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, “Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–12, Mar. 2008, doi: 10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2007.12.003.
- [4] Z. Long, Q. Li, T. Wei, G. Zhang, Z. R.-J. of hazardous materials, and undefined 2020, “Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water,” *Elsevier*.
- [5] P. Singh *et al.*, “Emerging trends in photodegradation of petrochemical wastes: a review,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, no. 22, pp. 22340–22364, Nov. 2016, doi: 10.1007/S11356-016-7373-Y.
- [6] Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, and C. Li, “Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations,” *Chemical Reviews*, vol. 114, no. 19. American Chemical Society, pp. 9987–10043, Oct. 08, 2014, doi: 10.1021/cr500008u.
- [7] J. Chen, F. Qiu, W. Xu, S. Cao, H. Z.-A. C. A. General, and undefined 2015, “Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub>-based materials,” *Elsevier*.
- [8] R. Daghrir, P. Drogui, and D. Robert, “Modified TiO<sub>2</sub> for environmental photocatalytic applications: A review,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 52, no. 10. pp. 3581–3599, Mar. 13, 2013, doi: 10.1021/ie303468t.
- [9] W. Raza, S. Faisal, M. Owais, D. B.-R. Advances, and undefined 2016, “Facile fabrication of highly efficient modified ZnO photocatalyst with enhanced photocatalytic, antibacterial and anticancer activity,” *pubs.rsc.org*, Accessed: Jan. 16, 2020.
- [10] J. Chen, F. Qiu, W. Xu, S. Cao, H. Z.-A. C. A. General, and undefined 2015, “Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub>-based materials,” *Elsevier*.

- [11] Y. Nosaka, A. N.-C. reviews, and undefined 2017, “Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis,” *ACS Publ.*, Accessed: Feb. 08, 2022. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.chemrev.7b00161>.
- [12] M. N. Evans, C. & Emomotimi, and E. Bamuza-Pemu, “INVESTIGATION OF PHOTOCATALYSIS AS AN ALTERNATIVE TO OTHER ADVANCED OXIDATION PROCESSES FOR THE TREATMENT OF FILTER BACKWASH WATER Report to the Water Research Commission,” 2010.
- [13] J. J. Rueda-Marquez, I. Levchuk, P. Fernández Ibañez, and M. Sillanpää, “A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters,” *J. Clean. Prod.*, vol. 258, p. 120694, Jun. 2020, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2020.120694.
- [14] A. Mills, S. L. H.-J. of photochemistry and photobiology A, and undefined 1997, “An overview of semiconductor photocatalysis,” *Elsevier*.
- [15] T. Schiros *et al.*, “Connecting Dopant Bond Type with Electronic Structure in N-Doped Graphene,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 8, pp. 4025–4031, Aug. 2012, doi: 10.1021/nl301409h.
- [16] A. Miyoshi, S. Nishioka, and K. Maeda, “Water Splitting on Rutile TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 24, no. 69, pp. 18204–18219, Dec. 2018, doi: 10.1002/CHEM.201800799.
- [17] H. Dharma, J. Jaafar, N. Widiastuti, H. M.- Membranes, and undefined 2022, “A Review of Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>)-Based Photocatalyst for Oilfield-Produced Water Treatment,” *mdpi.com*, Accessed: Jun. 09, 2022. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2077-0375/12/3/345>.
- [18] S. Peiris, H. B. de Silva, K. N. Ranasinghe, S. V. Bandara, and I. R. Perera, “Recent development and future prospects of TiO<sub>2</sub> photocatalysis,” *J. Chinese Chem. Soc.*, vol. 68, no. 5, pp. 738–769, May 2021, doi: 10.1002/JCCS.202000465.
- [19] J. M. Coronado, F. Fresno, M. D. Hernández-Alonso, and R. Portela, “Design of advanced photocatalytic materials for energy and environmental applications,” 2013.
- [20] A. Eddiouane, H. Chaib, ... A. N.-A. C., and undefined 2018, “First principles investigation of electronic properties and high refractive index of rutile TiO<sub>2</sub> for photovoltaic applications,” *aip.scitation.org*, vol. 2056, p. 20005, Dec. 2056, doi: 10.1063/1.5084978.
- [21] Z. W. Qu and G. J. Kroes, “Theoretical study of the electronic structure and stability of titanium dioxide clusters (TiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> with n = 1-9,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 18, pp. 8998–9007, May 2006, doi: 10.1021/JP056607P.

- [22] D. Segets, J. Gradl, R. K. Taylor, V. Vassilev, and W. Peukert, “Analysis of optical absorbance spectra for the determination of ZnO nanoparticle size distribution, solubility, and surface energy,” *ACS Nano*, vol. 3, no. 7, pp. 1703–1710, Jul. 2009, doi: 10.1021/NN900223B.
- [23] A. Kołodziejczak-Radzimska, T. J.- Materials, and undefined 2014, “Zinc oxide—from synthesis to application: a review,” *mdpi.com*, Accessed: Jun. 28, 2022. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/1996-1944/7/4/2833>.
- [24] Z. Fan, J. L.-J. of nanoscience and nanotechnology, and undefined 2005, “Zinc oxide nanostructures: synthesis and properties,” *ingentaconnect.com*.
- [25] P. Singh *et al.*, “Emerging trends in photodegradation of petrochemical wastes: a review,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, no. 22, pp. 22340–22364, Nov. 2016, doi: 10.1007/s11356-016-7373-y.
- [26] E. György, C. Logofatu, Á. del Pino, ... A. D.-C., and undefined 2018, “Enhanced UV- and visible-light driven photocatalytic performances and recycling properties of graphene oxide/ZnO hybrid layers,” *Elsevier*, Accessed: Jun. 28, 2022. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027288421732309X>.
- [27] A. Janotti, C. V. de W.-R. on progress in physics, and undefined 2009, “Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor,” *iopscience.iop.org*, 2009, doi: 10.1088/0034-4885/72/12/126501.
- [28] F. Abdullah, N. Bakar, M. B.-J. of hazardous materials, and undefined 2022, “Current advancements on the fabrication, modification, and industrial application of zinc oxide as photocatalyst in the removal of organic and inorganic,” *Elsevier*,
- [29] S. M. Lam, J. C. Sin, A. Z. Abdullah, and A. R. Mohamed, “Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: A review,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 41, no. 1–3, pp. 131–169, 2012, doi: 10.1080/19443994.2012.664698.
- [30] M. Zare *et al.*, “Emerging Trends for ZnO Nanoparticles and Their Applications in Food Packaging,” *ACS Food Sci. Technol.*, 2022.
- [31] E. S. Jang, J. H. Won, S. J. Hwang, and J. H. Choy, “Fine tuning of the face orientation of ZnO crystals to optimize their photocatalytic activity,” *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 24, pp. 3309–3312, Dec. 2006, doi: 10.1002/ADMA.200601455.
- [32] R. Cornell and U. Schwertmann, “The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses,” 2003, doi: 10.1002/3527602097.ins.
- [33] W. Wu, C. Jiang, V. R.- Nanoscale, and undefined 2015, “Recent progress in magnetic iron oxide–semiconductor composite nanomaterials as promising photocatalysts,” *pubs.rsc.org*.
- [34] H. Guo, A. B.-J. of M. C. A, and undefined 2013, “Naturally occurring iron oxide nanoparticles: morphology, surface chemistry and environmental stability,” *pubs.rsc.org*, Accessed: Jan. 17, 2023. [Online].
- [35] P. Xu, G. Zeng, D. Huang, C. Feng, ... S. H.-S. of the T., and undefined 2012, “Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review,” *Elsevier*,
- [36] S. Laurent *et al.*, “Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations and biological applications,” *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 6, pp. 2064–2110, Jun. 2008, doi: 10.1021/CR068445E.
- [37] L. Zhou, J. Yuan, Y. W.-J. of materials chemistry, and undefined 2011, “Core–shell structural iron oxide hybrid nanoparticles: from controlled synthesis to biomedical applications,” *pubs.rsc.org*, 2011, doi: 10.1039/C0JM02172E.
- [38] W. Wu, Q. He, C. J.-N. research letters, and undefined 2008, “Magnetic iron oxide

- nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies,” *Springer*, Accessed: Jan. 17, 2023.
- [39] R. van de Krol, Y. Liang, J. S.-J. of M. Chemistry, and undefined 2008, “Solar hydrogen production with nanostructured metal oxides,” *pubs.rsc.org*, doi: 10.1039/b718969a.
- [40] J. Kong, T. Yang, Z. Rui, and H. Ji, “Perovskite-based photocatalysts for organic contaminants removal: Current status and future perspectives,” *Catal. Today*, vol. 327, pp. 47–63, May 2019, doi: 10.1016/J.CATTOD.2018.06.045.
- [41] H. Wang, Q. Zhang, M. Qiu, B. H.-J. of M. Liquids, and undefined 2021, “Synthesis and application of perovskite-based photocatalysts in environmental remediation: a review,” *Elsevier*.
- [42] Z. Long, Q. Li, T. Wei, G. Zhang, Z. R.-J. of hazardous materials, and undefined 2020, “Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water,” *Elsevier*.
- [43] V. Kumari, A. Mittal, J. Jindal, ... S. Y.-F. of materials, and undefined 2019, “S-, N- and C-doped ZnO as semiconductor photocatalysts: A review,” *Springer*, Accessed: Mar. 09, 2023. [Online]. Available: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11706-019-0453-4>.
- [44] T. Mao, M. Liu, L. Lin, Y. Cheng, C. F.- Polymers, and undefined 2022, “A Study on Doping and Compound of Zinc Oxide Photocatalysts,” *mdpi.com*, 2022, doi: 10.3390/polym14214484.
- [45] K. Awazu *et al.*, “A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 5, pp. 1676–1680, Feb. 2008, doi: 10.1021/ja076503n.
- [46] H. Zhang, X. Lv, Y. Li, Y. Wang, and J. Li, “P25-graphene composite as a high performance photocatalyst,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 1, pp. 380–386, Jan. 2010, doi: 10.1021/NN901221K/SUPPL\_FILE/NN901221K\_SI\_001.PDF.
- [47] H. Smith, A. T.-A. Optics, and undefined 1965, “Vacuum deposited thin films using a ruby laser,” *opg.optica.org*, Accessed: Mar. 23, 2023. [Online]. Available: <https://opg.optica.org/abstract.cfm?uri=ao-4-1-147>.
- [48] D. Dijkamp *et al.*, “Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high Tc bulk material,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 8, pp. 619–621, 1987, doi: 10.1063/1.98366.
- [49] L. Martin, Y. Chu, R. R.-M. S. and E. R, and undefined 2010, “Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films,” *Elsevier*.
- [50] J. A. Greer, “Design challenges for matrix assisted pulsed laser evaporation and infrared resonant laser evaporation equipment,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 105, no. 3, pp. 661–671, Nov. 2011, doi: 10.1007/S00339-011-6611-X.
- [51] R. Ivan, C. Popescu, A. P. del Pino, I. Yousef, C. Logofatu, and E. György, “Laser-induced synthesis and photocatalytic properties of hybrid organic–inorganic composite layers,” *J. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 5, pp. 3927–3941, Mar. 2019, doi: 10.1007/s10853-018-3144-0.
- [52] R. Ivan, A. Pérez del Pino, I. Yousef, C. Logofatu, and E. György, “Laser synthesis of TiO<sub>2</sub>–carbon nanomaterial layers with enhanced photodegradation efficiency towards antibiotics and dyes,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 399, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.jphotochem.2020.112616.
- [53] Y. He *et al.*, “Comparing two new composite photocatalysts, t-LaVO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and m-LaVO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, for their structures and performances,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 14, pp. 5905–5915, Apr. 2014, doi: 10.1021/IE4043856.
- [54] C. K. Nguyen, H. G. Cha, and Y. S. Kang, “Axis-oriented, anatase TiO<sub>2</sub> single crystals

- with dominant {001} and {100} facets,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 11, no. 9, pp. 3947–3953, Sep. 2011, doi: 10.1021/cg200815t.
- [55] P. Sharma and Y. Sasson, “A photoactive catalyst Ru-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for hydrogen transfer reaction of aldehydes and ketones,” 2017, Accessed: Sep. 16, 2019. [Online]. Available: <https://pubag.nal.usda.gov/catalog/6399277>.
- [56] A. Lazauskas, J. Baltrusaitis, L. P.- Carbon, and undefined 2016, “Characterization of urea derived polymeric carbon nitride and resultant thermally vacuum deposited amorphous thin films: Structural, chemical and,” *Elsevier*.
- [57] Z. Lin, M. K. Song, Y. Ding, Y. Liu, M. Liu, and C. P. Wong, “Facile preparation of nitrogen-doped graphene as a metal-free catalyst for oxygen reduction reaction,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 10, pp. 3381–3387, Feb. 2012, doi: 10.1039/C2CP00032F.
- [58] P. Praus, L. Svoboda, M. Ritz, I. Troppová, ... M. Š.-M. C. and, and undefined 2017, “Graphitic carbon nitride: Synthesis, characterization and photocatalytic decomposition of nitrous oxide,” *Elsevier*, Accessed: Feb. 01, 2021. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058417302122>.
- [59] A. Stolz *et al.*, “Melamine-derived carbon sponges for oil-water separation,” *Carbon N. Y.*, vol. 107, pp. 198–208, Oct. 2016, doi: 10.1016/J.CARBON.2016.05.059.
- [60] G. Makhlof, M. Hassan, M. Nour, Y. K. Abdel-Monem, and A. Abdelkhalik, “Evaluation of fire performance of linear low-density polyethylene containing novel intumescent flame retardant,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 130, no. 2, pp. 1031–1041, Nov. 2017, doi: 10.1007/s10973-017-6418-x.
- [61] Y. Zheng, Z. Zhang, C. L.-J. of P. and P. A, and undefined 2017, “A comparison of graphitic carbon nitrides synthesized from different precursors through pyrolysis,” *Elsevier*.
- [62] J. Liu, T. Zhang, Z. Wang, G. Dawson, and W. Chen, “Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 38, pp. 14398–14401, Sep. 2011, doi: 10.1039/C1JM12620B.
- [63] M. Hamandi, G. Berhault, ... C. G.-A. C. B., and undefined 2017, “Reduced graphene oxide/TiO<sub>2</sub> nanotube composites for formic acid photodegradation,” *Elsevier*.
- [64] N. Miranda-García, S. Suárez, M. Maldonado, S. M.-C. Today, and undefined 2014, “Regeneration approaches for TiO<sub>2</sub> immobilized photocatalyst used in the elimination of emerging contaminants in water,” *Elsevier*, Accessed: Sep. 16, 2019. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092058611400025X>.
- [65] M. Kovacic, N. Kopicic, H. Kusic, U. L. Stangar, D. D. Dionysiou, and A. L. Bozic, “Reactivation and reuse of TiO<sub>2</sub>-SnS<sub>2</sub> composite catalyst for solar-driven water treatment,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, no. 3, pp. 2538–2551, Jan. 2018, doi: 10.1007/s11356-017-0667-x.
- [66] R. Ivan *et al.*, “Iron oxide/hydroxide–nitrogen doped graphene-like visible-light active photocatalytic layers for antibiotics removal from wastewater,” *Sci. Reports 2023 131*, vol. 13, no. 1, pp. 1–18, Feb. 2023, doi: 10.1038/s41598-023-29927-9.
- [67] R. Ivan, C. Popescu, Á. del Pino, ... C. L.-A. S., and undefined 2020, “Carbon-based nanomaterials and ZnO ternary compound layers grown by laser technique for environmental and energy storage applications,” *Elsevier*.
- [68] S. J. Pennycook, “Structure Determination Through Z-Contrast Microscopy.”
- [69] Y. Kaneti, Z. Zhang, J. Yue, ... Q. Z.-P. C., and undefined 2014, “Crystal plane-dependent gas-sensing properties of zinc oxide nanostructures: experimental and theoretical studies,” *pubs.rsc.org*, Accessed: Jan. 20, 2020.
- [70] X. Liu, L. Ye, S. Liu, Y. Li, X. J.-S. reports, and undefined 2016, “Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> by ZnO Micro/nanomaterials with Different Morphologies and Ratios

- of {0001} Facets,” *nature.com*, Accessed: Jan. 20, 2020.
- [71] H. Li *et al.*, “A novel exposed facet dependent topological transformation mechanism from hydrozincite microspheres into hierarchical mesoporous ZnO structures,” *Elsevier*.
- [72] T. Schädle, B. Pejčić, B. M.-A. Methods, and undefined 2016, “Monitoring dissolved carbon dioxide and methane in brine environments at high pressure using IR-ATR spectroscopy,” *pubs.rsc.org*, Accessed: Jan. 20, 2020. [Online]. Available: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/ay/c5ay02744f>.
- [73] K. Coenen, F. Gallucci, B. Mezari, ... E. H.-J. of C., and undefined 2018, “An in-situ IR study on the adsorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on hydrotalcites,” *Elsevier*.
- [74] C. Fang *et al.*, “Preparation of ‘natural’ diamonds by HPHT annealing of synthetic diamonds,” *pubs.rsc.org*, Accessed: Jun. 04, 2023.
- [75] S. Sakong and P. Kratzer, “Hydrogen vibrational modes on graphene and relaxation of the C-H stretch excitation from first-principles calculations,” *J. Chem. Phys.*, vol. 133, no. 5, Aug. 2010, doi: 10.1063/1.3474806.
- [76] B. Gupta, N. Kumar, K. Panda, V. Kanan, S. J.-S. reports, and undefined 2017, “Role of oxygen functional groups in reduced graphene oxide for lubrication,” *nature.com*.
- [77] A. Gholizadeh, A. Malekzadeh, and F. Pourarian, “Rapid and efficient synthesis of reduced graphene oxide nano-sheets using CO ambient atmosphere as a reducing agent,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 22, pp. 19402–19412, Nov. 2018, doi: 10.1007/s10854-018-0069-y.
- [78] C. Galande, A. Mohite, A. Naumov, W. Gao, L. C.-S. reports, and undefined 2011, “Quasi-molecular fluorescence from graphene oxide,” *nature.com*, Accessed: Jan. 20, 2020. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/srep00085>.
- [79] Y. Xu, H. Bai, G. Lu, C. Li, and G. Shi, “Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 18, pp. 5856–5857, May 2008, doi: 10.1021/ja800745y.
- [80] M. Lee *et al.*, “Production of graphene oxide from pitch-based carbon fiber,” *nature.com*.
- [81] N. Bandara, Y. Esparza, J. W.-S. reports, and undefined 2017, “Graphite oxide improves adhesion and water resistance of canola protein–graphite oxide hybrid adhesive,” *nature.com*, Accessed: Jan. 20, 2020.
- [82] A. Queraltó, E. György, R. Ivan, Á. Pérez Del Pino, R. Frohnhoven, and S. Mathur, “Enhanced UV-Vis photodegradation of nanocomposite reduced graphene oxide/ferrite nanofiber films prepared by laser-assisted evaporation,” *mdpi.com*, doi: 10.3390/cryst10040271.
- [83] C. Fang *et al.*, “Preparation of ‘natural’ diamonds by HPHT annealing of synthetic diamonds,” *pubs.rsc.org*, Accessed: Jan. 20, 2020.
- [84] S. Neelakandan, P. Kanagaraj, ... R. S.-R., and undefined 2016, “Effect of sulfonated graphene oxide on the performance enhancement of acid–base composite membranes for direct methanol fuel cells,” *pubs.rsc.org*.
- [85] C. Moreno-Castilla, M. A. Ferro-García, J. P. Joly, I. Bautista-Toledo, F. Carrasco-Marín, and J. Rivera-Utrilla, “Activated Carbon Surface Modifications by Nitric Acid, Hydrogen Peroxide, and Ammonium Peroxydisulfate Treatments,” *Langmuir*, vol. 11, no. 11, pp. 4386–4392, Nov. 1995, doi: 10.1021/LA00011A035.
- [86] V. Sharma, Y. Jain, M. Kumari, R. Gupta, S. K. Sharma, and K. Sachdev, “Synthesis and Characterization of Graphene Oxide (GO) and Reduced Graphene Oxide (rGO) for Gas Sensing Application,” *Macromol. Symp.*, vol. 376, no. 1, Dec. 2017, doi: 10.1002/MASY.201700006.
- [87] B. Ossoinon, D. B.-R. advances, and undefined 2017, “Synthesis and characterization of sulfophenyl-functionalized reduced graphene oxide sheets,” *pubs.rsc.org*.



- [88] M. Fu, Q. Jiao, Y. Zhao, H. L.-J. of M. C. A, and undefined 2014, “Vapor diffusion synthesis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hollow sphere/graphene composites as absorbing materials,” *pubs.rsc.org*, 2014, doi: 10.1039/c3ta14050d.
- [89] P. Maity, ... S. K.-... on D. and, and undefined 2008, “Improvement in surface degradation properties of polymer composites due to pre-processed nanometric alumina fillers,” *ieeexplore.ieee.org*.
- [90] H. Rashidi Nodeh, W. A. Wan Ibrahim, I. Ali, and M. M. Sanagi, “Development of magnetic graphene oxide adsorbent for the removal and preconcentration of As(III) and As(V) species from environmental water samples,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, no. 10, pp. 9759–9773, May 2016, doi: 10.1007/S11356-016-6137-Z.
- [91] M. Morita, H. Takahashi, ... S. Y.-P. C., and undefined 2014, “Why does the IR spectrum of hydroxide stretching vibration weaken with increase in hydration?,” *pubs.rsc.org*.
- [92] C. Kormann, D. Bahnemann, M. H.-J. of Photochemistry, and undefined 1989, “Environmental photochemistry: Is iron oxide (hematite) an active photocatalyst? A comparative study:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>,” *Elsevier*, pp. 161–169, 1989.
- [93] S. PRABHU, K. PONNUSAMY, and D. Maruthamani, “Synthesis of SnO<sub>2</sub> and Zn doped SnO<sub>2</sub> Nanoparticles by Flame Oxidation Process for Photocatalytic degradation of Methylene Blue Dye,” 2021, doi: 10.21203/rs.3.rs-935602/v1.





