

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI Școala Doctorală a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului



HIDROXIZI DUBLU LAMELARI CA MATERIALE AVANSATE CU PROPRIETĂȚI ȘI APLICAȚII SPECIFICE

- REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT -

Conducător de doctorat:

Prof. univ. dr. ing. Gabriela Carja

Doctorand: chim. Cornelia-Magda Puşcaşu

IAŞI - 2015

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI R E C T O R A T U L

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de 28 ianuarie 2015 la ora 13⁰⁰ în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

"HIDROXIZI DUBLU LAMELARI CA MATERIALE AVANSATE CU PROPRIETĂȚI ȘI APLICAȚII SPECIFICE"

elaborată de chimist **Cornelia-Magda Pușcașu** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

1.	Profesor dr.ing. Silvia CURTEANU , Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași	preşedinte
2.	Profesor dr.ing. Gabriela CARJA, Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași	conducător de doctorat
3.	Profesor dr. Pegie COOL , University of Antwerpen, Belgia	referent oficial
4.	Profesor dr. ing. Dragos CIUPARU , Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești	referent oficial
5.	Profesor dr. ing. Corneliu MUNTEANU , Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași	referent oficial

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.



Secretar universitate, Ing.Cristina Nagîţ

Mulțumiri

Alese mulțumiri și deosebită considerație se îndreaptă către conducătorul științific, Profesor Dr. Ing. Gabriela Carja, pentru răbdarea, înțelegerea, îndrumarea și mai ales încurajarea și sprijinul acordat pe toată perioada studiilor doctorale. Doresc de asemenea să-i mulțumesc doamnei Profesor pentru pasiunea insuflată pentru cercetare și pentru contribuția sa la formarea mea ca și cercetător.

Very special thanks go to Dr. Elena Seftel and Professor Pegie Cool, from Antwerp University, Belgium, for their conjoint efforts, support and assistance during developing my Ph.D. activities. Special thanks go also to Professor Yasuo Izumi from Chiba University, Japan.

Adresez distinse mulțumiri doamnei Profesor Pegie Cool de la Antwerp University, Belgium, domnului Profesor Dr. Ing. Dragoș Ciuparu de la Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești și domnului Profesor Dr. Ing. Corneliu Munteanu de la Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" din Iași, pentru bunăvoința și disponibilitatea recenzării acestei teze de doctorat și pentru sugestiile și recomandările oferite.

De asemenea doresc să mulțumesc colegilor pentru sprijinul, încurajarea și ajutorul acordat atunci când am avut nevoie. Adresez mulțumiri cuvenite tuturor celor care direct sau indirect au contribuit la finalizarea acestei etape științifice.

Nu în ultimul rând, doresc să mulțumesc familiei mele, care mi-a fost aproape în toate momentele dificile dar și plăcute din această perioadă și m-a sprijinit necondiționat, părinților mei Corneliu și Maria, fratelui și în mod deosebit soțului meu Paul, fiindu-le dedicată această reușită!

> Cornelia-Magda Puşcaşu Iaşi – Ianuarie 2015

CUPRINS

INTR	RODUCERE	4
NOT	AŢII	9
LIST	Ă DE FIGURI ȘI TABELE	13
PAR	FEA I. STADIUL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIU	21
CAPI PRO	ITOLUL I. HIDROXIZI DUBLU LAMELARI: SINTEZĂ ȘI PRIETĂȚI SPECIFICE	22
I.1. I.2.	 Hidroxizi dublu lamelari ca materiale avansate Metode de sinteză folosite în obținerea hidroxizilor dublu lamelari și a ansamblelor nanostructurate specifice I.2.1. Metoda coprecipitării I.2.2. Metoda schimbului ionic I.2.3. Metoda reconstrucției. Ansamble nanostructurate pe bază de hidroxizi dublu lamelari 	22 26 27 28 30
CAPI ALE NAN	ITOLUL II. ANALIZA PROPRIETĂȚILOR FIZICO-CHIMICE HIDROXIZILOR DUBLU LAMELARI ȘI ALE ANSAMBLELOR OSTRUCTURATE SPECIFICE	33
II.1.	Analiza XRD a hidroxizilor dublu lamelari și a ansamblelor nanostructurate	22
II.2.	Analiza SEM-TEM-EDX a hidroxizilor dublu lamelari și a ansamblelor	30
II.3.	Analiza prin metoda adsorției azotului la 77K a hidroxizilor dublu lamelari și a	
II.4.	Analiza FTIR și Raman a hidroxizilor dublu lamelari și a ansamblelor	44
II.5.	Analiza TG/DTG a hidroxizilor dublu lamelari și a ansamblelor nanostructurate	47 52
II.6.	Analiza UV-VIS a hidroxizilor dublu lamelari și a ansamblelor nanostructurate specifice	56
CAPI DUBI NAN	ITOLUL III. APLICAȚII SPECIFICE ALE HIDROXIZILOR LU LAMELARI ȘI ALE ANSAMBLELOR OSTRUCTUCTURATE DERIVATE	61
III.1.	Fotocataliza III.1.1. Fotocataliza utilizând hidroxizi dublu lamelari III.1.2. Fotocataliza utilizând ansamble nanostructurate pe bază de hidroxizi dublu lamelari	61 62 . 65

III.2.	Cataliza	72
	III.2.1. Cataliza utilizând hidroxizi dublu lamelari	. 73
	lll.2.2. Cataliza utilizand ansamble nanostructurate pe baza de hidroxizi dublu lamelari	76
PAR' EXP DOC	TEA A II-A. REZULTATELE CERCETĂRILOR ERIMENTALE DESFĂȘURATE PRIN ACTIVITATEA DE TORAT; CONTRIBUȚII PROPRII	. 80
CAP FIZI HIDI	ITOLUL IV. OBȚINEREA ȘI STUDIUL PROPRIETĂȚILOR CO-CHIMICE ALE MATERIALELOR PRECURSOARE DE TIP ROXIZI DUBLU LAMELARI	81
IV.1.	Sinteza și studiul proprietăților fizico-chimice ale materialelor precusoare de tip ZnTi-LDH precum și a oxizilor micsti corespunzători.	. 82
IV.2.	Sinteza și studiul proprietăților fizico-chimice ale materialelor precusoare de tip ZnSn-LDH precum și a oxizilor micști corespunzători	. 89
IV.3.	Sinteza și studiul proprietăților fizico-chimice ale materialelor precusoare de tip ZnGa-LDH	. 93
IV.4.	Sinteza și studiul proprietăților fizico-chimice ale materialelor precusoare de tip ZnFeAl-LDH	95
IV.5.	Sinteza și studiul proprietăților fizico-chimice ale materialelor precusoare de tip MgZnFeAl-LDH	. 1(
CAP	ITOLUL V. OBȚINEREA ȘI STUDIUL PROPRIETĂȚILOR	
FIZI BAZ	CO-CHIMICE ÀLE ANSAMBLELOR NANOSTRUCTURATE PE ă de hidroxizi dublu lamelari	1(
V 1	Sinteza și studiul proprietăților fizico-chimice ale ansamblelor nanostructurate de	
V.I.	tipul $M_xO_y/LDHs$	1(
	V.1.1. Sinteza și studiul proprietăților fizico-chimice ale ansamblelor nanostructurate de tip $CeO_2/LDHs$.	1
	V.1.1.1.Sinteza și studiul proprietăților fizico-chimice ale ansamblelor	
	nanostructurate de tip $CeO_2/ZnTi-LDH$ precum și a oxizilor micști corespunzători	1
	nanostructurate de tin CeO ₂ /ZnSn-LDH precum si a oxizilor micsti corespunzători	1'
	V 1.2. Sinteza și studiul proprietăților fizico-chimice ale ansamblelor	1.
	nanostructurate de tip $Fe_2O_3/LDHs$	1
	V.1.2.1. Sinteza și studiul proprietăților fizico-chimice ale ansamblelor nanostructurate de tip $Fe_2O_3/ZnAlFe-LDH$	1
V.2.	Sinteza și studiul proprietăților fizico-chimice ale ansamblelor nanostructurate de tipul M/LDHs	13
	V.2.1. Sinteza și studiul proprietăților fizico-chimice ale ansamblelor nanostructurate de tipul Ag/ZnGa-LDH și Au/ZnGaLDH	1.

VI.1.	Degradarea fotocatalitică a fenolului și compușilor derivați de fenol din soluții organice reziduale simulate cu utilizarea materialelor de tip LDHs și ansamblelor nanostructurate de tipul $M_xO_y/LDHs$
	VI.1.1. Descompunerea fotocatalitică a fenolului cu materiale de tip LDHs și ansamble nanostructurate de tipul M _x O _y /LDHs VI.1.1.1. Mecanismul general de descompunere al fenolului
	VI.1.1.2. ZnTi-LDH, CeO ₂ /ZnTi-LDH și oxizii derivați ca sisteme fotocatalitice.
	VI.1.1.3. ZnSn-LDH, CeO ₂ /ZnSn-LDH și oxizii derivați ca sisteme fotocatalitice
	VI.1.1.4. ZnFeAl-LDH şi Fe ₂ O ₃ /ZnFeAl-LDH ca sisteme fotocatalitice
	VI.1.2. Descompunerea fotocatalitică a nitro-fenolilor cu materiale de tip LDHs și ansamble nanostructurate de tipul $M_xO_y/LDHs$
	VI.1.2.1. ZnFeAl-LDH și Fe ₂ O ₃ /ZnFeAl-LDH ca sisteme fotocatalitice pentru descompunerea a 4-nitrofenolului.
	VI.1.2.2. ZnFeAl-LDH și Fe ₂ O ₃ /ZnFeAl-LDH ca sisteme fotocatalitice pentru descompunerea a 2,4-dinitrofenolului
VI.2.	Degradarea fotocatalitică a coloranților industriali din soluții organice reziduale simulate cu materiale de tip LDHs
	VI.2.1. MgZnFeAl-LDHs ca sisteme fotocatalitice pentru descompunerea coloranților industriali Drimaren Red și Nylosan Navy
VI.3.	Reducerea fotocatalitică a CO ₂ cu materiale de tip LDHs și ansamble nanostructurate de tipul M/LDHs
	VI.3.1. ZnGa-LDH, Au/ZnGa-LDH și Ag/ZnGa-LDH ca sisteme fotocatalitice pentru reducerea CO ₂ la metanol și CO
CON	CLUZII GENERALE
ACTI	IVITATEA ȘTIINȚIFICĂ PRIVIND SUBIECTUL TEZEI DE
ACTI DOC'	IVITATEA ȘTIINȚIFICĂ PRIVIND SUBIECTUL TEZEI DE FORAT

Rezumatul tezei de doctorat prezintă, într-o formă succintă, rezultatele originale obținute, concluziile generale și bibliografia selectivă. La redactarea rezumatului s-a păstrat aceeași numerotare pentru figurile, tabelele și referințele bibliografice utilizate în cadrul tezei de doctorat.

INTRODUCERE

Nanomaterialele, ramură a nanotehnologiei, reprezintă un domeniu prioritar în ultimii ani datorită potențialului larg de aplicații ale acestora de la electronică la agricultură, construcții, medicină, farmacie și nu în ultimul rând protecția mediului. Odată cu dezvoltarea tuturor domeniilor de activitate socială, știința nanomaterialelor a devenit din ce în ce mai studiată de către cercetători.

Acest domeniu complex al materialelor structurate la scară nanometrică prezintă o direcție importantă de cercetare concretizată în principal în jurul materialelor de tip hidroxizi dublu lamelari (LDHs) datorită naturii, structurii și proprietăților specifice caracteristice acestor materiale. Versatilitatea hidroxizilor dublu lamelari face posibilă obținerea de noi materiale cu proprietăți remarcabile capabile să acționeze ca materiale avansate în numeroase aplicații cu impact mondial. Mai mult, proprietatea inteligentă specifică hidroxizilor dublu lamelari permite auto-asamblarea acestora în condiții specifice prin manifestarea efectului caracteristic de memorie structurală. Astfel, posibilitatea fabricării ansamblelor nanostructurate pe bază de LDHs, cu proprietăți și aplicații deosebite, reprezintă un subiect de actualitate în laboratoarele de cercetare din întreaga lume.

Luând în considerare aspectele generale menționate mai sus, activitățile de cercetare ale căror rezultate sunt prezentate în această teză de doctorat, au avut ca scop obținerea de noi formulări compoziționale de tipul ansamblelor nanostructurate pe bază de hidroxizi dublu lamelari ce prezintă proprietăți și aplicații specifice. În acest context, inițial, au fost sintetizate și caracterizate materialele precursoare de tip hidroxizi dublu lamelari cu diferite rapoarte cationice M^{2+}/M^{3+} sau M^{2+}/M^{4+} . Obținerea ansamblelor nanostructurate s-a realizat pe baza efectului de memorie structurală a LDHs, iar studiul proprietăților fizico-chimice s-a realizat prin numeroase tehnici avansate de caracterizare. Rezultatele obținute relevă faptul că aceste categorii de materiale sunt capabile să dezvolte proprietăți optice și fotocatalitice deosebite cu o bună aplicabilitate în protecția mediului, în procese precum fotodegradarea compușilor organici toxici din mediile apoase dar și în procese de fotoreducere a CO_2 .

Obiectivele cercetării desfășurate în cadrul tezei de doctorat sunt:

- ✓ Fabricarea unor noi formulări compoziționale de tipul hidroxizilor dublu lamelari cu diferite rapoarte cationice M²⁺/M³⁺ sau M²⁺/M⁴⁺
- ✓ Fabricarea ansamblelor nanostructurate ce conțin nanoparticule de metal sau oxizi metalici matrici de tipul argilelor anionice
- ✓ Obținerea sistemelor de oxizi micști corespunzători hidroxizilor dublu lamelari sintetizați și ansamblelor nanostucturate ce conțin nanoparticule de metal sau oxizi metalici – matrici de tipul argilelor anionice
- ✓ Studii fizico-chimice ale hidroxizilor dublu lamelari, ansamblelor nanostructurate derivate şi oxizilor metalici micşti corespunzători folosind tehnici experimentale moderne de analiză precum: XRD, FTIR, Raman, TG/DTG, TEM, SEM, EDX, UV-VIS şi adsorbția N₂ la 77K.
- Aplicații ale nanoarhitecturilor nou fabricate de tip hidroxizi dublu lamelari, ansamble nanostructurate derivate și sisteme de oxizi metalici micști, ca materiale cu proprietăți fotocatalitice eficiente.

Noutatea și originalitatea rezultatelor obținute constă în:

- Prepararea de noi materiale de tip hidroxizi dublu lamelari prezentând nanostructuri specifice prin încorporarea parțială și/sau totală a cationilor divalenți, trivalenți și tetravalenți și prin varierea raportului molar al acestora.
- ✓ Obținerea ansamblelor nanostructurate derivate de tipul M_xO_y/LDHs şi M/LDHs, din materialele precursoare de tip LDHs şi studiera proprietăților specifice prin metode adecvate de analiză.
- ✓ Obținerea sistemelor de oxizi micști corespunzători materialelor precursoare de tip LDHs și nanostructurilor preparate pe baza efectului de memorie structurală, precum și caracterizarea acestora prin diferite tehnici moderne de analiză.
- ✓ Testarea nanoarhitecturilor nou fabricate în procesul de fotocataliză prin:

- ✓ reacții de degradare a unor compuşi fenolici (fenol, 4-nitrofenol şi 2,4dinitrofenol) în soluții apoase, utilizând radiația ultravioletă;
- reacții de descompunere a unor coloranți organici industriali (Drimaren Red și Nylosan Navy) în soluții apoase utilizând radiația solară;
- ✓ reacții de reducere a CO₂ la metanol şi CO, utilizând H₂ şi radiația UVvizibilă.
- ✓ Studierea influenței tratamentului termic aplicat nanocompozitelor asupra proceselor de descompunere a poluanților organici prin fotocataliză.
- ✓ Studierea influenței procentului de nanoparticule de oxid metalic (M_xO_y) depus pe matricea de tip LDHs asupra mecanismelor de fotodegradare a poluanților organici.
- ✓ Studierea influenței efectului de rezonanță plasmonică de suprafață (SPR) a nanoparticulelor de metal (M = Au şi Ag) din cadrul ansamblelor nanostructurate de tip M/LDH, asupra mecanismului de fotoreducere a dioxidului de carbon.

Teza de doctorat este structurată în două părți ce cuprind în total șase capitole.

Partea I – Stadiul cunoașterii în domeniu ce cuprinde trei capitole.

Partea a II-a – *Rezultatele cercetărilor experimentale desfășurate prin activitatea de doctorat; Contribuții proprii* ce cuprinde alte trei capitole.

Pe lângă aceste două părți principale, teza de doctorat mai cuprinde și *Introducere*, *Notații*, *Listă de figuri și tabele*, *Concluzii generale*, *Activitatea științifică privind subiectul tezei de doctorat* precum și *Bibliografie*.

Capitolul I – HIDROXIZI DUBLU LAMELARI: SINTEZĂ ȘI PROPRIETĂȚI SPECIFICE – cuprinde informații generale privind hidroxizii dublu lamelari cu aprofundarea metodelor de sinteză cele mai utilizate în preparare acestora precum și cu trecerea în revistă a celor mai importante proprietăți specifice.

Capitolul II – ANALIZA PROPRIETĂȚILOR FIZICO-CHIMICE ALE HIDROXIZILOR DUBLU LAMELARI ȘI ALE ANSAMBLELOR NANOSTRUCTURATE SPECIFICE – prezintă tehnicile de caracterizare fizico-chimică care vor fi utilizate pentru analiza proprietăților hidroxizilor dublu lamelari, ale ansamblelor nanostructurate și ale sistemelor de oxizi micști corespunzători. Sunt detaliate informațiile oferite de fiecare analiză, aparatele specifice folosite cu principiile de funcționare, modul de obținere și interpretare a datelor experimentale, iar la finalul fiecărei metode, pentru o mai bună întelegere, sunt exemplificate studii din literatura de specialitate.

Capitolul III – APLICAȚII SPECIFICE ALE HIDROXIZILOR DUBLU LAMELARI ȘI ALE ANSAMBLELOR NANOSTRUCTUCTURATE DERIVATE – prezintă aplicațiile specifice ale materialelor de tip LDHs, cu precădere cataliza și fotocataliza. Sunt detaliate principiile și mecanismele proceselor cu exemple concrete din literatura de specialitate. Acest capitol încheie partea stadiului actual al cunoșterii în domeniu, unde s-au prezentat metode, tehnici și aplicații menite să constituie baza de plecare a cercetărilor experimentale din această teză de doctorat.

Capitolul IV – OBȚINEREA ȘI STUDIUL PROPRIETĂȚILOR FIZICO-CHIMICE ALE MATERIALELOR PRECURSOARE DE TIP HIDROXIZI DUBLU LAMELARI – acest capitol deschide partea de contribuții proprii a tezei de doctorat. Sunt prezentate protocoalele experimentale ale materialelor precursoare de tip hidroxizi dublu lamelari: **ZnTi-LDH** ($M^{2+}:M^{4+} = 3:1$), **ZnSn-LDH** ($M^{2+}:M^{4+} = 3:1$), **ZnGa-LDH** ($M^{2+}:M^{3+} = 3:1$), **ZnAIFe-LDH** ($M^{2+}:M^{3+} = 2:1$ și $M^{2+}:M^{3+} = 3:1$) și **MgZnFeAI-LDH** [($Mg^{2+}+Zn^{2+}$):(Fe³⁺+Al³⁺) = 3:0:1.5:0.5 = MgFeAI-LDH, ($Mg^{2+}+Zn^{2+}$):(Fe³⁺+Al³⁺) = 0:3:1.5:0.5 = ZnFeAILDH, ($Mg^{2+}+Zn^{2+}$):(Fe³⁺+Al³⁺) = 1.5:1.5:1.5:0.5 = MgZnFeAI-LDH] dar și procedurile de obținere a oxizilor micști derivați. Fiecare material precursor, împreună cu sistemele de oxizii micști corespunzători, sunt caracterizați prin tehnici avansate de analiză iar rezultatele sunt prezentate cu scopul studierii și evidențierii proprietăților specifice ale materialelor sintetizate.

Capitolul V – OBȚINEREA ȘI STUDIUL PROPRIETĂȚILOR FIZICO-CHIMICE ALE ANSAMBLELOR NANOSTRUCTURATE PE BAZĂ DE HIDROXIZI DUBLU LAMELARI – acest capitol include metodele de fabricare și caracterizarea fizico-chimică ale ansamblelor nanostructurate pe bază de LDHs și ale oxizilor micști corespunzători. S-au obținut, pe baza efectului de memorie structurală, două tipuri de ansamble nanocompozite $M_xO_y/LDHs$ și M/LDHs care, la rândul lor au fost diferite prin (i) varierea nanoparticulelor de oxizi metalici/metal depuse pe suprafața LDHs, (ii) procentul de nanoparticule de oxizi metalici depuse pe LDHs, (iii) varierea cationilor din structura materialelor precursoare (iv) rapoartele diferite ale cationilor ce intră în compoziția materialelor precursoare, (vi) varierea materialelor precursoare folosite pentru același tip de nanoparticule de oxizi metalici folosite și (vii) varierea metodelor de preparare folosite. Prin urmare, ansamblele nanoarhitectonice prezentate în acest capitol sunt: $CeO_2/ZnTi-LDH$, $CeO_2/ZnSn-LDH$ (cu $n\%CeO_2/ZnSn-LDH$, n = 0.15 moli și 0.25 moli), $Fe_2O_3/ZnFeAI-LDH$ (cu $Fe_2O_3/ZnxFeAI-LDH$, x = 2, 3), Au/ZnGa-LDH (Au/ZnGa-SI = prin schimb ionic, Au/ZnGa-Reconst = prin reconstrucție) și Ag/ZnGa-LDH (Ag/ZnGa-SI = prin schimb ionic, Ag/ZnGa-Reconst = prin reconstrucție).

Capitolul VI – APLICAȚII SPECIFICE ALE HIDROXIZILOR DUBLU LAMELARI ȘI ALE ANSAMBLELOR NANOSTRUCTURATE DERIVATE – cuprinde aplicațiile studiate experimental ale nanoarhitecturilor preparate, caracterizate și prezentate în capitolele anterioare. Fotocataliza a fost aplicația generală comună, prin care s-a analizat degradarea unor poluanți fenolici (fenol, 4-nitrofenol și 2,4-dinitrofenol), degradarea unor coloranți industriali (Nylosan Navy și Drimaren Red) și reducerea CO_2 cu H_2 la metanol și CO.

Rezultatele obținute în urma cercetărilor efectuate în cadrul tezei de doctorat au fost valorificate prin publicarea a 7 articole în reviste cotate ISI, 2 articole în reviste cotate BDI, 1 capitol de carte publicat, precum și prin participarea la 10 manifestări științifice naționale și 20 manifestări științifice internaționale.

PARTEA A II-A. REZULTATELE CERCETĂRILOR EXPERIMENTALE DESFĂȘURATE PRIN ACTIVITATEA DE DOCTORAT; CONTRIBUȚII PROPRII

CAPITOLUL II. OBȚINEREA ȘI STUDIUL PROPRIETĂȚILOR FIZICO-CHIMICE ALE MATERIALELOR PRECURSOARE DE TIP HIDROXIZI DUBLU LAMELARI (Capitolul IV și V din teză)

Hidroxizii dublu lamelari sunt utilizați cu succes ca precursori în fabricarea de noi materiale cu proprietăți mezoporoase comparabile cu matricea inițială. În acest capitol sunt prezentate metodele de obținere ale materialelor de tip LDHs precursoare precum și studiul proprietăților fizico-chimice ale acestora. Luând în considerare aspectele teoretice prezentate în prima parte a tezei de doctorat, materialele precursoare de tip hidroxizii dublu lamelari studiate au fost obținute folosind metoda clasică a coprecipitării directe la pH constant după următoarea schemă:



Figura IV.1. Schema protocolului experimental de obținere a materialelor precursoare de tip LDHs



Figura V.1. Schema protocolului experimental de sinteză a ansamblelor nanstructurate pe bază de LDHs precum și trecerea în revistă a principalelor tehnici de caracterizare

Protocolul experimental de sinteză presupune amestecarea a două soluții, una formată din săruri precursoare iar cealaltă din agenți de precipitare. După coprecipitarea acestor două soluții, prin adăugarea lor concomitent în vasul de reacție, urmează etapa de maturare a probei. Separarea se poate face prin filtrare la vid sau centrifugare, iar uscarea se realizează în etuvă (Figura IV.1.).

Obținerea ansamblele nanostructurate de tipul $M_xO_y/LDHs$ și M/LDHs s-a realizat prin metoda reconstrucției. Procedura experimentală de sinteză presupune în primă fază tratarea termică a hidroxizilor dublu lamelari obținuți în prealabil prin metoda coprecipitării directe la pH constant, după care proba proaspăt calcinată este introdusă într-o soluție apoasă ce conține atât cationii cât și anionii de interes. Amestecul se agită viguros pentru un anumit interval de timp după care materialul rezultat este separat prin centrifugare și uscat. Schema protocolului experimental cu pașii descriși aferenți este prezentată în Figura V.1.

Proprietățile fizico-chimice ale argilelor precursoare, ale ansamblelor nanostructurate precum și ale oxizilor micști corespunzători obținuți prin aplicarea unui tratamet termic controlat materialelor au fost investigate cu ajutorul unor tehnici de analiză avansate precum difracția de raze X (XRD), analiza termogravimetrică (TG/DTG), adsorbția N₂ la 77K, spectroscopia IR cu transformată Fourier (FT-IR), spectroscopia Raman, spectroscopia ultraviolet-vizibil (UV-VIS) și microscopia electronică de baleiaj (SEM) cuplată cu un specroscopia de raze X prin dispersie de energie (EDX).

II.1.1. Sinteza și studiul proprietăților fizico-chimice ale probelor ZnTi-LDH, CeO₂/ZnTi-LDH și ale oxizilor micști corespunzători

Sinteza materialului precursor ZnTi-LDH și ale sistemului de oxizi micști derivați

Hidroxizii dublu lamelari continând Zn²⁺ și Ti⁴⁺ cu un raport cationic de 3 la 1 au fost preparați prin metoda coprecipitării la pH constant conform schemei din Figura IV.1. În ceea ce privește procedura standard, proba a fost obținută prin adăugarea lentă a unui amestec de Zn(NO₃)₂*6H₂O (Acros Organics, 98%) și TiCl₄ (Aldrich, 99,9%) soluție (1M în total) peste o soluție de Na₂CO₃ (2 x 10⁻³M) sub agitare magnetică. În timpul sintezei valoarea pH-ului a fost mentinută constantă la valoarea de 7.5 prin adăugare de cantități corespunzătoare de soluție 2M de NaOH. Proba rezultată a fost maturată aproximativ 24 ore, a fost recuperată prin filtrare, spălară de câteva ori cu apă bidistilată și uscată la temperatura camerei. După calcinarea la diferite temperaturi de până la 750°C timp de 8 ore, probele au fost notate ca ZnTi-T°C, unde T reprezintă temperatura de calcinare.

Sinteza ansamblului nanostructurat CeO₂/ZnTi-LDH și ale sistemului de oxizi micști derivați

lg de argilă anionică ZnTi-LDH proaspăt calcinată la temperatura de 550°C timp de 14 ore a fost adaugată sub agitare energică în 250 mL soluție apoasă de Ce(SO₄)₂*4H₂O (Aldrich, \geq 98%) de concentrație 0.1 M, astfel încât valoarea finală a pH-ului mediului de reconstrucție a fost ~ 9. Proba obținută au fost maturată la temperatură ambiantă timp de 45 minute, spălată, centrifugată, uscată sub vid și notată ca CeO₂/ZnTi-LDH. După calcinarea la diferite temperaturi de până la 750°C timp de 8 ore, probele au fost notate ca CeO₂/ZnTi-T°C, unde T reprezintă temperatura de calcinare.

Studiul proprietăților fizico-chimice ale ZnTi-LDH, CeO₂/ZnTi-LDH și ale sistemelor de oxizi micști derivați

Difractogramele de raze X ale materialelor ZnTi-LDH și CeO₂/ZnTi-LDH împreună cu oxizii metalici micști obținuți prin calcinarea la diferite temperaturi sunt prezentate în Figuriele IV.2. și V.3.

Rezultatele XRD relevă faptul că după calcinarea la 600°C (Figura IV.2.b), proba ZnTi-LDH suferă transformări în principal într-o rețea de tip wurtzit împreună cu cristale foarte mici de Zn₂TiO₄ cu o structură cubică de spinel invers. Acest lucru poate fi privit ca un avantaj adițional al metodei de sinteză pentru a obține o structură de spinel invers foarte bine cristalizată în condiții de temperatură moderată. Atunci când nanoparticulele de CeO₂ sunt depuse pe materialul ZnTi-LDH, caracteristicile structurale împreună cu natura oxizilor metalici micști obținuți prin tratament termic sunt diferite. Spectrele XRD (Figura V.3.b) indică formarea unei faze aproape complet amorfe. Cristalitele foarte mici cu structură de LDHs sunt probabil acoperite de faza amorfă sau nanoparticulele de CeO₂ sunt extrem de mici și nu pot fi detectate prin difracția de raze X. Dar, în spectroscopia Raman, apar benzi ale acestor nanoparticule ce rezolvă aceste constrângeri (Figura V.6.).



Figura V.3. Difractogramele de raze X ale probelor (a) ZnTi-LDH, (b) CeO₂/ZnTi-LDH, (c) CeO₂/ZnTi-600°C si CeO₂/ZnTi-750°C. Pentru claritate, proba ZnTi-LDH este prezentata în imaginea inserată.



Figura V.3. Difractogramele de raze X ale probelor (a) ZnTi-LDH, (b) CeO₂/ZnTi-LDH, (c) CeO₂/ZnTi-600°C si CeO₂/ZnTi-750°C. Pentru claritate, proba ZnTi-LDH este prezentata în imaginea inserată.

Utilizând ecuația Scherrer dimensiunile cristalitelor s-au calculat și datele sunt prezentate în Tabelul IV.1. și V.1. Argila ZnTi-LDH cristalizează într-o simetrie romboedrică 3R și pe baza legii lui Bragg (picurile caracteristice (003) și (001)) parametrii celulei unitare "c" și "a" au fost estimați ca fiind egali cu 2.057 nm și 0.31 nm.

Tabelul IV.1. și V.1.

Influența sintezei și a condițiilor de tratament termic asupra compoziției de fază și asupra dimensiunii cristalitelor.

Probă	ZnTi-LDH	ZnTi-600°C	ZnTi-750°C	
^a Fază/ ^b dimensiunea	LDH/5.3	ZnO/34.3	ZnO/40.84	
cristalitelor (nm)		$Zn_2TiO_4/9.06$	$Zn_2TiO_4/36.3$	
	CeO ₂ /ZnTi-LDH	CeO ₂ /ZnTi-600°C	CeO ₂ /ZnTi-750°C	
^a Fază/ ^b dimensiunea	CeO ₂ /nd LDH/nd	CeO ₂ /19.46	CeO ₂ /40.54	
cristalitelor (nm)		$Zn_2TiO_4/17.36$	$Zn_2TiO_4/17.05$	
^{<i>a</i>} Se bazează pe observațiile XRD și Raman.				

^b Calculat pe baza ecuatiei Scherrer și pe selectarea planurilor (003) pentru faza LDH; selectarea planurilor (100) pentru faza ZnO; (111) pentru faza CeO₂; (311) pentru faza Zn₂TiO₄.

nd – nedeterminat.

Rezultatele evidențiază că scăderea distanței interlamelare reflectată de paramentru "c" și creșterea distanței cation-cation din lamelele de tip brucit, reflectată de parametrul "a" al celulei unitare, indică faptul că materialul obținut cu Ti⁴⁺ incorporat în lamelele de tip brucit prezintă structura caracteristică lamelară.

Figura V.4. A-C prezintă imaginile SEM și TEM ale probei ZnTi-LDH înainte și după procesul de reconstrucție. Imaginea SEM a probei inițiale ZnTi-LDH arată morfologia caracteristică hidroxizilor dublu lamelari constând din particule de tip plachete de formă hexagonală interconectate între ele cu o dimensiune medie de 400 nm. După etapa de reconstrucție, proba obținută, CeO₂/ZnTi-LDH, păstrează morfologia de tip plachete a particulelor constituente dar cu o scădere a dimeniunii medii a acestora la 150 nm (Figura V.4 B). Scăderea dimensiunii particulelor ansamblului nanostructurat CeO₂/ZnTi-LDH poate fi atribuită procesului de reconstrucție care decurge printr-un mecanism de dizolvare – recristalizare astfel încât materialul obținut este caracterizat printr-o dimeniune medie mai mică a plachetelor de LDHs.

Micrografiile SEM dezvăluie, de asemenea, uniformitate în dimensiunea particulelor constituente pentru ZnTi-LDH precum și pentru ansamblele nanostructurate CeO₂/ZnTi-LDH. Mai mult decât atât, observațiile făcute pe baza imaginilor SEM pot fi bine corelate cu concluziile analizei XRD privind nano-asamblarea nanoparticulelor foarte mici de CeO₂ pe matricea de tip LDHs. În acord cu cele menționate aceste nanoparticule de CeO₂ nu pot fi observate cu tehnica SEM datorită dimensiunilor lor mici. Suplimentar, s-a folosit analiza TEM pentru a dovedi formarea acestor nanoparticule de CeO₂ foarte mici dar și pentru a investiga dispersia acestora pe straturile de tip LDHs. Imaginea TEM cu analiza chimică EDX

corespunzatoare probei asamblate $CeO_2/ZnTi-LDH$ (Figura V.4. C și D) indică formarea nanoparticulelor de CeO_2 puternic dispersate, cu o formă regulată și cu o dimensiune medie de 5 nm.



Figura V.4. Imagini microscopice ale celor mai representative probe: Imagini SEM ale (A) ZnTi-LDH şi (B) CeO₂/ZnTi-LDH; (C) Imagine TEM şi (D) Analiza EDX a probei CeO₂/ZnTi-LDH

Stabilitatea termică și transformarea de fază în temperatură au fost studiate prin metoda TG/DTG. Figura V.5. prezintă profilele DTG a probelor ZnTi-LDH și CeO₂/ZnTi-LDH. Pentru proba ZnTi-LDH, structura lamelară are o stabilitate termică scazută și incepe să se dehidroxileze și să se decarbonateze în intervalul 200 – 300°C. O altă pierdere de masă este observată între 400°C și 500°C care poate fi atribuită transformării materialului în structura de tip ZnO, peste această temperatură apare difuzia în stare solidă a cationilor și formarea structurii de tip spinel. După depunerea nanoparticulelor de CeO₂ pe argila precursoare ZnTi-

LDH, structura soluției obținută din oxizi micști prezintă o pierdere de masă la temperatură mai scazută, două mici pierderi de masă până la 600°C și o tranziție endotermă majoră în intervalul 700 – 800°C. Prima pierdere de masă poate fi atribuită pierderii moleculelor de apă adsorbite pe suprafață. Două mici tranziții se observă între 300°C și 600°C care pot fi corelate cu transformarea într-o rețea oxidică. Pierderea de masă observată la temperaturi mai ridicate este cel mai probabil atribuită eliminării anionilor sulfat și cristalizării complete a structurii de tip spinel. Aceste observații sunt confirmate de asemenea cu ajutorul măsurătorilor XRD, Raman și UV-Vis DR pe oxizii micști derivați obținuți prin calcinare la 600°C și 750°C.



Figura V.5. Profilele TG/DTG ale probelor ZnTi-LDH (curbele negre) și CeO₂/ZnTi-LDH (curbele rosii)



Figura V.6. Spectrele Raman ale probelor (a) CeO₂/ZnTi-LDH, (b) CeO₂/ZnTi-600°C, (c) CeO₂/ZnTi-750°C şi (d) ZnTi-750°C

Figura V.6. prezintă spectrele Raman ale unor probe reprezentative. Spectrele Raman ale probei reconstruite CeO₂/ZnTi-LDH (Figura V.6.-a) arată şapte benzi principale cu maxime la 399 cm⁻¹, 453 cm⁻¹, 565 cm⁻¹, 611 cm⁻¹, 715 cm⁻¹, 1008 cm⁻¹ și 1062 cm⁻¹. Primele două benzi pot fi atribuite virației legăturilor cation – oxigen din unitățile M(OH)_x, (M = Zn sau Ti). Următoarele benzi pot fi considerate ca o amprentă clară a prezenței anionilor sulfat din galeria interlamelară a regiunii LDHs. Modurile de vibrație centrate la 1008 cm⁻¹, 1062 cm⁻¹, 715 cm⁻¹ și 611 cm⁻¹ pot fi atribuite prezenței anionilor sulfat cu o simetrie scazută. Modul v_3 este divizat dar nu sunt redate poziții de bandă separate. Acesta este o dovadă clară a prezenței anionilor sulfat cu simetrie scazută pentru anionul liber de la T_d la C₃ sau C_{3v} întrun mediu restrâns în galeria interlamelară care generează divizarea modului v_3 . La 464 cm⁻¹ se observă un umăr care corespunde vibratiei F_{2g} pentru structura cubică de fluorină indicând prezența nanoparticulelor foarte fine de CeO₂ pe suprafața probei reconstruite.

Când proba este calcinată la 600°C, profilul de spectre Raman arată prezența unei benzi de vibrație foarte intensă la 464 cm⁻¹ care indică cristalizarea completă și creșterea nanoparticulelor de CeO₂. Vibrațiile caracteristice pentru unitățile Zn-OH și Ti-OH sunt acum observate ca niște umeri de intensitate scazută indicând faptul că structura de LDHs se schimbă într-o soluție solidă cu o ordonare bună a cationilor.

II.1.2. Sinteza și studiul proprietăților fizico-chimice ale probelor ZnSn-LDH, CeO₂/ZnSn-LDH și ale oxizilor micști corespunzători

Sinteza materialului precursor ZnSn-LDH și ale sistemului de oxizi micști derivați

Hidroxizii dublu lamelari continând Zn²⁺ și Sn⁴⁺ cu un raport cationic de 3 la 1 au fost preparați prin metoda coprecipitării la pH constant conform schemei din Figura IV.1. Proba a fost obținută prin adăugarea lentă a unui amestec de soluții de ZnCl₂ și SnCl₄*5H₂O (1M în total) peste o soluție de Na₂CO₃ (2 x 10⁻³M) sub agitare magnetică. În timpul sintezei valoarea pH-ului a fost mentinută constantă la 7 prin adăugare de cantități corespunzătoare de soluție 0.1 M de NaOH. Proba rezultată a fost maturată aproximativ 12 ore, a fost recuperată prin filtrare, spălată de câteva ori cu apă bidistilată și uscată la temperatura camerei. După calcinarea la diferite temperaturi de până la 750°C timp de 8 ore, probele au fost notate ca ZnSn-T°C, unde T reprezintă temperatura de calcinare.

Sinteza ansamblului nanostructurat $CeO_2/ZnSn-LDH$ și ale sistemului de oxizi micști derivați

lg de argilă anionică ZnSn-LDH proaspăt calcinată, la temperatura de 550°C timp de 14 ore, a fost adaugată sub agitare energică în 250 mL soluție apoasă de Ce(SO₄)₂*4H₂O (Aldrich, \ge 98%) în așa fel încât procentele molare de CeO₂ în funcție de suportul LDHs să fie 0.15 și 0.25. Valoarea finală a pH-ului mediului de reconstrucție a fost ~ 7. Proba obținută a fost maturată la temperatură ambiantă timp de 45 minute, spălată, centrifugată, uscată sub vid și notată ca *n*%CeO₂/ZnSn-LDH. După calcinarea la diferite temperaturi de până la 750°C timp de 8 ore, probele au fost notate ca *n*%CeO₂/ZnSn-T°C, unde *n* reprezintă procentul de nanoparticule de CeO₂ depus și T reprezintă temperatura de calcinare.

Studiul proprietăților fizico-chimice ale probelor ZnSn-LDH, CeO₂/ZnSn-LDH și ale sistemelor de oxizi micști derivați

Auto-asamblarea nanoparticulelor de CeO₂ pe suprafața materialului precursor ZnSn-LDH prin proprietatea de efect de memorie structurală precum și sistemele cuplate de oxizi micști (CeO₂/ZnO/SnO₂) obținuți prin tratamentul termic al ansamblelor nanostructurate la diferite temperaturi au fost caracterizate prin mai multe tehnici de analiză avansate. Difractogramele de raze X ale materialelor ZnSn-LDH și *n*%CeO₂/ZnSn-LDHs precum și ale sistemelor cuplate de oxizi micști sunt prezentate în Figura IV.9., Figura V.9. și Figura V.10.



Figura IV.9. Difractograma de raze X și analiza termogravimetrică a argilei ZnSn-LDH



Figura V.9. și V.10. Difractogramele de raze X pentru ansamblele nanostructurate 0.15%CeO₂/LDHs: (a) 0.15%CeO₂/ZnSn-LDH, (b) 0.15%CeO₂/ZnSn-600°C, (c) 0.15%CeO₂/ZnSn-750°C și 0.25%CeO₂/LDHs: (a) 0.25%CeO₂/ZnSn-LDH, (b) 0.25%CeO₂/ZnSn-600°C și (c) 0.25%CeO₂/ZnSn-750°C

Analiza XRD prezintă formarea sistemelor cuplate CeO₂/ZnO/SnO₂ cu diferite dimensiuni ale cristalitelor depinzând de temperatura de calcinare (Tabelele IV.3. și V.2.).

Tabelul IV.3. și V.2.

Influența sintezei și a condițiilor de tratament termic asupra compoziției de fază și asupra dimensiunii cristalitelor

		ZnSn-LDH		
	necalcinat	600°C	750°C	
^{<i>a</i>} Fază/ ^{<i>b</i>} dimensiunea	LDH/33.4	ZnO/58	ZnO/58.8	
cristalitelor (nm)	ZHS/45.7	SnO ₂ /6.5	SnO ₂ /11.4	
	^c 0.15%CeO ₂ /ZnSn-LDH			
	necalcinat	600°C	750°C	
^a Fază/ ^b dimensiunea	LDH/nd	ZnO/41.6	ZnO/36.7	
cristalitelor (nm)	SnO ₂ /4.3	SnO ₂ /5.2	SnO ₂ /9.8	
	$CeO_2/2.8$	CeO ₂ /9.8	CeO ₂ /31.2	
	^d 0.25%CeO ₂ /ZnSn-LDH			
	necalcinat	600°C	750°C	
^a Fază/ ^b dimensiunea	LDH/nd	ZnO/44.6	ZnO/37.7	
cristalitelor (nm)	$SnO_{2}/4.1$	SnO ₂ /5.6	SnO ₂ /11.4	
	CeO ₂ /2.9	CeO ₂ /13	CeO ₂ /42.9	

^a Se bazează pe observațiile XRD și Raman

^b Se calculează folosind ecuația Scherrer și selecția planelor (003) pentru faza de LDH; (100) pentru faza de ZnO; (111) pentru faza de CeO₂; (311) pentru faza de Zn₂TiO₄.

nd – nedeterminat

^c 0.15 moli% și ^d 0.25 moli% de CeO₂ depus pe matricea de tip LDHs, cantitatea de oxid metalic din rezultatele EPMA.

Analiza prin difracție de raze X a materialului precursor ZnSn-LDH dezvăluie formarea fazelor lamelare cristaline caracteristice argilelor LDHs împreună cu mici faze de

hidroxo-stanat de zinc (ZHS). Este cunscut faptu că, atunci când se dorește să se încorporeze cationi tetravalenți în rețeaua de tip LDHs, apare o segregare parțială a acestor anioni pe suprafața lamelelor de tip brucit sub formă de faze amorfe sau faze cristaline. Stabilitatea termică și transformarea de fază în temperatură a argilei anionice ZnSn-LDH a fost de asemenea studiată (Figura IV.9.-b). Profilul DTG prezintă o pierdere de masă la temperaturi mici (de până la 100°C) corespunzând pierderii apei fizisorbite pe suprafața exterioară a lamelelor, urmată de o piedere majoră de masă cu un maxim centrat în jurul valorii de 210°C atribuită descompunerii anionului carbonat precum și dehidroxilării lamelelor hidroxilării fazei de tip ZHS. O altă pierdere de masă este observată în intervalul de temperatură 500 – 750°C, care poate fi asociaăt cu o conversie într-o rețea combinată și foarte dispersată de ZnO/SnO₂. Rezultatele obținute atât prin tehnica XRD cât și prin tehnica TG/DTG permit concluzionarea că segregarea fazei ZHS a fost împidicată în mare parte și această fază se găsește în probă doar ca o impuritate minoră.

După procesul de reconstrucție, structura lamelară este parțial regenerată și nanoparticule foarte mici de CeO₂ cu dimenisunea de 5 – 6 nm se organizează pe suprafața lamelelor hidroxilice restructurate. Nanoparticule de SnO₂ cu dimensiune medie de \sim 4 nm au fost de asemenea observate în probele reconstruite. Acest lucru, se datorează procesului de reconstrucție care implică mecanismul de dizolvare – recristalizare conducând la segragarea parțială a câtorva cationi de staniu care se cristalizează ulterior pe suprafața rețelei lamelare la SnO₂ având o structură de tip rutil.



Figura V.11. Imagine TEM reprezentativă (A) și analiza SAED (B) a probei 0.15%CeO2/ZnSn-LDH

Caracterizarea prin microscopia TEM indică formarea nanoparticulelor foarte mici de CeO_2 cu o dimensiune medie de 7 nm organizate pe lamelele LDHs care la rândul lor au o dimensiune medie de 250 nm.

Pentru a demonstra presupunerea că structura lamelară a fost parțial regenerată s-au făcut determinări prin alte analize moderne din moment ce tehnnica XRD nu a fost suficientă. În acest sens, tehnica Raman a fost foarte folositoare pentru a susține ipoteza regenerării structurii. Mai mult, s-a realizat și explorarea fazelor compoziționale a ansamblelor nanostructurate obținute.



Figura V.12. și VI.13. Spectrele Raman caracteristice ansamblelor nanostructurate: Stânga - (a) 0.15%CeO₂/ZnSn-LDH, (b) 0.15%CeO₂/ZnSn-600°C și (c) 0.15%CeO₂/ZnSn-750°C. Pentru o mai bună claritate regiunea vibrației anionului sulfat este prezentată în medalion și Dreapta - (a) 0.25%CeO₂/ZnSn-LDH, (b) 0.25%CeO₂/ZnSn-600°C și (c) 0.25%CeO₂/ZnSn-750°C

Spectrul Raman pentru ansamblul 0.15%CeO₂/ZnSn-LDH (Figura V.12.) prezintă cinci moduri de vibrație cu maxime la 268 cm⁻¹, 464 cm⁻¹, 580 cm⁻¹, 985 cm⁻¹ și ~1070 cm⁻¹. Formarea nanoparticulelor foarte fine de CeO₂ cu o structură cubică de tip fluorină este indicată de prezența vibrației F_{2g} la 464 cm⁻¹. Modurile de vibrație observate la 268 cm⁻¹ și 580 cm⁻¹ pot fi asociată cu rețeaua de tip brucit în faza de LDHs, de exemplu, legăturile cation – oxygen ale unităților M-OH (M = Zn sau Sn). Modurile de vibrație centrate la 985 cm⁻¹ și 1070 cm⁻¹ pot fi asociate cu prezența anionilor sulfat în galeria interlamelară, cu o simetrie scăzută. În literatură este prezentat că banda intensă de la 985 cm⁻¹ este asociată cu vibrația de întidere v_1 a oxoanionului de sulfat tetraedric și în combinație cu vibrația de îndindere antisimetrică v_3 (despărțită) poate fi considerat ca o amprentă clară a matricii de tip LDHs

mai mică de la T_d pentru anionul liber la C_3 sau C_{3v} în matricea LDHs. Aceste moduri de vibrație sunt chiar mai intense pentru ansamblul nanostructurat 0.25%CeO₂/ZnSn-LDH (Figura V.12.), care împreună cu activarea altor două moduri de vibrație (v_4 și v_2) ale anionului sulfat, indică regenerarea structurii lamelare după procesul de reconstrucție.

II.1.3. Sinteza și studiul proprietăților fizico-chimice ale probelor ZnGa-LDH, Ag/ZnGa-LDH și Au/ZnGa-LDH

Sinteza materialului precursor ZnGa-LDH

Sinteza argilei anionice ZnGa-LDH, cu un raport molar de 3 la 1, a fost realizată utilizând metoda coprecipitării directe la pH constant [6]. Soluția de săruri precursoare a fost formată din 0.0375 moli Zn(NO₃)₂*6H₂O (Sigma Aldrich, \geq 99%) și 0.0125 moli de Ga₂(SO₄)₃*xH₂O, într-un flacon cotat de 500 mL. Soluția de precipitanți, constituită din Na₂CO₃ și NaOH a avut concentrația 1M în total. Pe parcursul sintezei temperatura a fost menținută constantă la o valoare de 45°C, pH-ul la valoarea 8, iar agitarea precipitatului format a fost intensă. Maturarea probei rezultată a durat aproximativ 24 ore la o temperatură apropiată de 45°C. Spălarea s-a realizat de trei ori cu apă bidistilată iar uscarea probei s-a realizat în etuvă la o temperatură de aproximativ 80°.

Sinteza ansamblelor nanostructurate Ag/ZnGa-LDH și Au/ZnGa-LDH

S-au sintetizat ansamble nanostructurate pe bază de LDHs și nanoparticule de Ag sau Au fie prin metoda schimbului ionic la 290 K, fie prin metoda reconstrucție în soluții apoase specifice de Au sau Ag.

Pentru metoda schimbului ionic s-a urmat procedura experimentală descrisă în literatură [129] care presupune imersarea, într-un balon, a 0.50 g material precursor ZnGa-LDH într-o soluție apoasă de AgNO₃ (> 99,8%, Wako Pure Chemical; 0.050 M, 10 ml) și refluxată la 353 sau 373 K timp de 15 minute sub agitare magnetică la 900 rotații pe minut (rpm). Precipitatele care au fost obținute au fost filtrate cu ajutorul unui filtru cu membrană pe bază de politetrafluoroetenă (Omnipore JGWP04700, Millipore) cu o dimensiune a porilor de 0.2 µm și spălate bine cu apă deionizată (< 0.06 µS cm⁻¹; volum total de 250 ml). Apoi, aceste precipitate de culoare galbenă, au fost uscate în etuvă la 333 K timp de 24 ore și notate ca Ag/ZnGa-SI-353-15 și respectiv Ag/ZnGa-SI-373-15. Proba Ag/ZnGa-SI-373-180 s-a obținut printr-un procedeu similar aplicat ansamblului Ag/ZnGa-SI-373-15, numai că timpul de reflux în balon a fost extins de la 15 minute la 180 minute, obținându-se un precipitat de culoare gri.

Apoi, nanoparticulele de Ag au fost obținute și organizate pe suprafața materialului precursor ZnGa-LDH prin metoda reconstrucției conform procedurii [130]: 1.2 g ZnGa-LDH pulbere au fost supuse tratamentului termic într-un cuptor la 773 K timp de 8 ore. După calcinare, argila ZnGa-LDH proaspăt calcinată a fost adăugată direct în 200 ml soluția apoasă de acetat de Ag(I) (> 99,9%, Alfa Aesar; 0.10 g) sub agitare continuă cu o viteză de 900 rpm. pH-ul soluției a fost ajustat la valoarea 8.0 prin adăugarea de soluție NaOH (0.10 M). Amestecul de reacție a fost agitat cu o viteză de 900 rpm și la o temperatură de 290 K timp de 20 minute și apoi cu o viteză de 150 rpm, la o temperatură de 313 K, timp de 5 ore. Precipitatul a fost centrifugat cu o viteză de 10 000 rpm și uscat într-un cuptor la 353 K timp de 1 oră. Proba obținută de culoare maro deschis a fost notată ca Ag/ZnGa-Reconst.

Proba notată cu Au/ZnGa-SI s-a obținut prin metoda schimbului ionic urmată de reducerea în fază lichidă printr-o procedură raportată [131]: 0.022 g de acid hidrocloroauric tetrahidrat (> 99,9%, Alfa Aesar) a fost dizolvat în 10 ml de apă deionizată. Materialul precursor ZnGa-LDH (0.60 g) a fost adăugat la soluția apoasă iar amestecul a fost agitat la 290 K timp de 12 ore. Precipitatul a fost filtrat cu ajutorul unui filtru JGWP04700, spălat cu apă deionizată (în total 250 ml), și uscat. Pulberea obținută a fost adaugată la 5 ml toluen (>99,5%, Wako Pure Chemical) și peste acest amestec, NaBH₄ (>95%, Wako Pure Chemical) a fost adăugat la suspensie. După agitare timp de 10 minute, s-a mai adăugat încă 1.5 ml etanol și amestecul a fost agitat la 290 K pentru încă 6 ore. Precipitatul violet a fost colectat prin filtrare folosind un filtru JGWP04700, spălat cu apă deionizată și etanol (250 ml în total pentru fiecare), și uscat sub vid la 290 K timp de 24 ore.

Au/ZnGa-Reconst.: în acest caz, asamblarea nanoparticulelor de Au cu materialul precursor ZnGa-LDH s-a realizat folosind reconstrucția structurală a LDHs în soluții apoase conținând Au³⁺ [101]. Prin urmare, 1.20 g argilă ZnGa-LDH pulbere a fost calcinată la 773 K timp de 8 ore. Materialul precursor proaspăt calcinat a fost adăugat direct în 200 ml soluție apoasă de acetat de Au(III) (>99,9%, Alfa Aesar; 0.10 g) sub agitare continuă cu o viteză de 900 rpm. pH-ul soluției a fost ajustat la valoarea 8.0 prin adăugarea de soluție NaOH (0.1 M). Amestecul de reacție a fost agitat cu o viteză de 900 rpm și la o temperatură de 290 K timp de 20 minute și apoi cu o viteză de 150 rpm, la o temperatură de 313 K timp de 5 ore. După această etapă, precipitatul a fost centrifugat cu o viteză de 10 000 rpm și uscat într-un cuptor la 353 K timp de 1 oră. Proba obținută a prezentat o culoare violet deschis

Studiul proprietăților fizico-chimice ale probelor ZnGa-LDH, Ag/ZnGa-LDH și Au/ZnGa-LDH

Difractogramele de raze X măsurate pentru probele ZnGa-LDH, Ag/ZnGa-SI-373-15, Ag/ZnGa-Reconst, Au/ZnGa-SI şi Au/ZnGa-Reconst sunt ilustrate în Figura V.18. Picurile de difracție comune pentru toate materialele la unghiul $2\theta = 11.7^{\circ}$, 23.5°, 33.5°, 34.2°, 37.0°, 38.9°, 43.7°, 46.5°, 52.7°, 56.1° şi 59.4° au fost atribuite planurilor de difracție (003), (006), (009), (012), (104), (015), (107), (018), (100), (1/2 11), şi (110) ce corespund structurii regulare stratificate a hidroxizilor dublu lamelari. Pe baza picului de difracție asociat planului (003), valoarea distanței interlamelare a fost obținută ca fiind egală cu 0.753-0.754 nm, iar schimbarea valorii acesteia poate fi neglijată atunci când se analizează ansamblele nanostructurate ce conțin nanoparticule cu Ag şi Au (Tabelul V.4.). Acest lucru indică faptul că nanoparticulele de Ag sau Au formate prin schimb ionic sau prin reconstrucție au fost adsorbite exclusiv pe suprafața exterioară a LDHs.



Figura V.18. Difractogramele de raze X pentru (a) ZnGa-LDH, (b) Ag/ZnGa-SI-373-15, (c) Ag/ZnGa-Reconst, (d) Au/ZnGa-SI și (e) Au/ZnGa-Reconst.

Pentru ZnGa-LDH, Ag/ZnGa-SI-373-15 și Au/ZnGa-SI, pe lângă picurile menționate mai sus, mai apar și alte picuri la $2\theta = 19.6^{\circ}$ și 26.8-26.9°, care sunt derivate din β -Ga₂O₃ atribuit planului (201) și din α -GaO(OH) atribuit planului (120) [92]. Pentru probele reconstruite cu Au și Ag picurile derivate din ZnO corespunzătoare planurilor (100) și (101) apar la $2\theta = 31.8^{\circ}$ și respectiv 36.3° [132]. Aceste picuri datorită impurităților de ZnO nu apar pentru probele (a), (b) și (d) din Figura V.18., prin urmare, se poate spune că, mici cantități de ZnO rămân atunci când hidroxizii dublu lamelari sunt calcinați și apoi reconstruiți în soluții apoase de Au³⁺ sau Ag⁺. Mai mult, în cazul probei Ag/ZnGa-Reconst, picuri slabe derivate din β -Ga₂O₃ atribuite planurilor (020) și (201) [92] și derivate din Zn(OH)₂ corespunzătoare planului (110) [133, 134] pot fi observate la 2 θ = 18.7°, 19.4° și respectiv 20.7°.

Pentru toate spectrele UV-VIS DR, marginea de absorbție este în domeniul UV. Aceasta a fost extrapolată pentru a obține valorile energiei benzii interzise *Eg* pentru ZnGa-LDH, Ag/ZnGa-SI și Au/ZnGa-SI cu valori între 5.6-5.1 eV, iar valoarea de 3.1-3.0 eV s-a obținut pentru probele ZnGa-LDH reconstruite cu Ag sau Au.



Figura V.22. Spectrele de absorbție UV-VIS pentru probele (a) ZnGa-LDH (b) Ag/ZnGa-SI-353-15, (c) Ag/ZnGa-SI-373-15, (d) Ag/ZnGa-SI-373-180, (e) Ag/ZnGa-Reconst, (f) Au/ZnGa-SI și (g) Au/ZnGa-Reconst

În imaginea HR-TEM pentru ansamblul nanostructurat Ag/ZnGa-SI-373-15, au fost observate nanoparticule de Ag, formate prin metoda schimbului ionic, cu dimensiunea cuprinsă în intervalul 5.4 – 27 nm (Figura V.20.-a). Numărul observat de nanoparticule de Ag a fost foarte limitat, lucru ce este în concordanță cu depunerea scăzută a Ag (0.36% în greutate ca Ag metalic) pe baza absorbția de raze X. Nanoparticule de Ag, cu un diametru mediu de 3.6 nm, au putut fi observate în cazul ansamblului nanostructurat obținut prin metoda reconstrucției (Figura V.20.-b). În acest caz, popularea nanoparticulelor de Ag a fost relativ mare comparativ cu cazul probei obținută prin schimb ionic. Pentru proba Au/ZnGa-Reconst, imaginea HR-TEM (Figura V.20.-d) prezintă nanoparticule de Au formate în timpul procesului de reconstrucție a hidroxizilor dublu lamelari în prezența ionilor Au³⁺. Aceste nanoparticule prezintă o dimensiune cuprinsă în intervalul 0.9 – 5.5 nm, dimensiunea medie

fiind de 2.3 nm. Imaginea TEM a probei obținute prin schimb ionic, cu nanoparticulele de Au au putut fi observate mult mai bine în comparație cu nanoparticulele de Ag de la suprafața probei obținute prin aceeași metodă, prezentând un diametru mediu de 3.0 nm (Figura V.20c). Mai mult, nanoparticulele de Au sunt distribuite relativ uniform comparativ cu proba Au/ZnGa-Reconst sugerând faptul că în timpul procesului de reconstrucție au loc interacțiuni speciale între Au³⁺ și materialul precursor ZnGa-LDH.



Figura V.20. Imagini TEM pentru ansamblele nanostructurate (a) Ag/ZnGa-SI-373-15, (b) Ag/ZnGa-Reconst., (c) Au/ZnGa-SI şi (d) Au/ZnGa-Reconst.



Figura VI.21. Dimensiunea nanoparticulelor de Au și Ag din ansamblele nanostructurate sintetizate, pe baza măsurătorilor analizei HR-TEM

II.1.4. Sinteza și studiul proprietăților fizico-chimice ale probelor ZnAlFe-LDH și Fe₂O₃/ZnAlFe-LDH

Sinteza materialelor precursoare $Zn_xAIFe-LDH$ și ale ansamblelor nanostructurate $Fe_2O_3/Zn_xAIFe-LDH$

Materialele precursoare ZnAlFe-LDH definite de un raport molar Me^{2+}/Me^{3+} egal cu 3/1 și 2/1, au fost preparate prin metoda coprecipitării directe la pH constant după procedura descrisă în subcapitolul IV.4. După calcinarea acestor materiale la 500°C, oxizii micști obținuți au fost introduși într-o soluție de FeSO₄*7H₂O pentru 1.5 ore la temperatura camerei. În timpul acestei proceduri, reconstrucția structurii lamelare, formarea nanoparticulelor de Fe₂O₃ și organizarea acestora pe suprafața lamelelor, s-au realizat într-un singur pas de sinteză. Ansamblele nanostructurate astfel obținute au fost notate ca Fe₂O₃/Zn₂AlFe-LDH (Zn:Al:Fe = 2:0.5:0.5) și respectiv Fe₂O₃/Zn₃AlFe-LDH (Zn:Al:Fe = 3:0.5:0.5).

Studiul proprietăților fizico-chimice ale probelor Zn_xAlFe-LDH și Fe₂O₃/Zn_xAlFe-LDH

Difractogramele XRD ale probelor astfel preparate sunt prezentate în Figura V.15.



Figura V.15. Difractogramele XRD ale ansamblelor nanostructurate (a) $Fe_2O_3/Zn_2AlFe-LDH$ şi (b) $Fe_2O_3/Zn_3AlFe-LDH$

Acestea prezintă picurile caracteristice hidroxizilor dublu lamelari cu reflexii bazale corespunzătoare planurilor (003) și (006) și cu reflexiile nonbazale atribuite planurilor (110) și (113) [3]. Reflexiile (003) oferă informații asupra gosimii interlamelare și ordinii de

stivuire și ne permite calcularea parametrului celulei unitare "c". Reflexia corespunzătoare planului cristalografic (110) furmizează informații asupra plachetelor lamelare (media distanței metal-metal din lamele) și ne permite calcularea parametrului "a" al celulei unitare. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul V.3. Valoarea parametrului "c" crește de la 2.3 nm, în materialul precursor ce conține anionul carbonat, la 2.7 nm care corespunde foarte bine cu formarea matricii LDHs cu anioni sulfat în galeria interlamelară [114, 115]. Pe de altă parte, valoarea parametrului "a" rămâne constantă după depunerea nanoparticulelor de γ -Fe₂O₃ sugerând că lamelele de tip brucit își conservă structura iar cationii nu migrează în afara lamelelor în timpul procesului de reconstrucție.Analiza XRD confirmă formarea ansamblelor nanostructurate prin formarea heterostructurilor foarte bine definite indicate de prezența reflexiilor atribuite planurilor (220), (311), (400), (422) și (511) caracteristice γ -Fe₂O₃ [116].



Figura V.16. Spectrele FTIR ale ansamblelor nanostructurate Fe₂O₃/ZnAlFe-LDHs; pentru comparație s-au reprezentat și spectrele FTIR ale argilelor ZnAlFe-LDHs

Caracterizarea ansamblelor γ -Fe₂O₃/ZnAlFe-LDHs s-a realizat și prin metodele spectroscopice FTIR și UV-VIS (Figura V.16. și respectiv Figura V.17.). Spectrele FTIR evidențiază atât prezența materialului precursor de tip LDHs cât și prezența nanoparticulelor de oxid de fier, la fel ca și analiza XRD. Banda centrată la 3460 cm⁻¹ poate fi atribuită vibrației de întindere a moleculelor de apă de la suprafață și din spațiul interlamelar, dar și modului de vibrație al grupărilor hidroxil [89]. De asemenea banda de intensitate slabă de la 1647 cm⁻¹ poate fi atribuită modului de legare al moleculelor de apă. Benzile centrate la 1115 cm⁻¹, 988 cm⁻¹ și 623 cm⁻¹ pot fi atribuite modurilor de vibrație v_3 (întindere antisimetrică), v_1 (întindere simetrică) și v_4 a anionului sulfat din mediul restrâns dintre lamelele brucidice din faza de LDHs cu simetria micșorată de la T_d la C_{3v} [117]. Benzile cetrate la 584 cm⁻¹ și 462 cm⁻¹ sunt identificate în regiunea de frecvență joasă și sunt atribuite modului de vibrație de legare și de întindere a legăturii Fe-O și respectiv a nanoparticulelor de γ -Fe₂O₃ [118].



Figura V.17. Spectrele UV-VIS ale probelor (a) $Zn_2AlFe-LDH$, (b) $Zn_3AlFe-LDH$, (c) $Fe_2O_3/Zn_2AlFe-LDH$ şi (d) $Fe_2O_3/Zn_3AlFe-LDH$

Proprietățile optice ale nanocompozitelor au fost evaluate prin spectroscopia UV-VIS iar spectrele de absorbție sunt prezentate în Figura V.17. Mai mult, spectrele ansamblelor nanostructurate au fost analizate prin comparație cu matricea inițială pentru a evalua contribuția nanoparticulelor de Fe₂O₃ de pe suprafața lamelelor hidroxilice. Speciile octaedrice de Fe³⁺ din rețeaua de tip LDHs manifestă un profil de absorbție puternic cu un maxim centrat la ~280 nm. Valorile energiilor benzilor interzise calculate se încadrează în inrevalul 2.4 – 2.5 eV, ceea ce corespunde foarte bine cu rezultatele din literatura de specialitate pentru materialele de tip ZnFe-LDH [61]. După procesul de reconstrucție, mai exact depunerea nanoparticulelor de oxid de fier pe suporturile Zn_xAlFe-LDH, profilul de absorbție dintre 350 nm și 550 nm este specific nanoparticulelor de Fe₂O₃ datorită tranzițiilor d-d a ionului de Fe³⁺. Energiile benzii interzise pentru fiecare material sunt în intervalul 2.4 – 2.5 eV care corespunde foarte în literatură pentru aterialele ZnFe-LDH.

II.1.5. Sinteza și studiul proprietăților fizico-chimice ale probelor MgZnFeAl-LDH

Sinteza materialelor MgZnFeAl-LDH

Argila anionică MgZnFeAl-LDH cu diferite rapoarte molare a fost preparată folosind metoda coprecipitării directe la pH constant [96]. 400 mL de soluție apoasă de săruri precursoare conținând Mg(NO₃)₂*6H₂O, Zn(NO₃)₂*6H₂O, Fe(NO₃)₃*9H₂O și Al(NO₃)₃*9H₂O, și o soluție apoasă de precipitanți conținând Na₂CO₃/NaOH (1M în total) au fost adăugate împreună picătură cu picătură într-un pahar de reacție, menținându-se un pH constant cu o valoare de 9 \pm 0.1. Precipitatul portocaliu a fost maturat timp de 24 ore la temperatura camerei. Produsul final a fost recuperat prin filtrare, spălat de câteva ori cu apă bidistilată până când sodiu a fost eliminat complet și uscat sub vid peste noapte.

- Pentru un raport molar Mg:Zn:Fe:Al de 1.5:1.5:1:0.5 materialul de tip LDHs rezultat a fost notat MgZnFeAl-LDH
- Pentru un raport molar Mg:Zn:Fe:Al de 0:3:1:0.5 materialul de tip LDHs rezultat a fost notat ZnFeAl-LDH
- Pentru un raport molar Mg:Zn:Fe:Al de 3:0:1:0.5 materialul de tip LDHs rezultat a fost notat MgFeAl-LDH

Studiul proprietăților fizico-chimice ale probelor MgZnFeAl-LDH

Difractogramele de raze X ale probelor MgZnFeAl-LDH cu cele trei rapoarte molare sunt prezentate în Figura IV.21. Toate picurile care pot fi observate în intervalul 20 de la 5 la 70 grade sunt tipice pentru o structură ce aparține argilelor anionice cu reflexii bazale ascuțite și simetrice pentru planele (003), (006), (110) și (113) și cu picuri largi și asimetrice pentru planele non-bazale (012), (015) și (018) [97]. Intensitatea reflexiei (003) este o funcție de gradul de cristalinitate. Conform analizei XRD, distanța (d_{003}) are valoarea de 0.761 nm pentru MgFeAl-LDH ($2\theta = 11.62^{\circ}$), 0.768 nm ($2\theta = 11.5^{\circ}$) pentru ZnFeAl-LDH și 0.773 nm ($2\theta = 11.42^{\circ}$) pentru MgZnFeAl-LDH. Pe baza legii lui Bragg, parametrii "a" și "c" au fost calculați luând în considerare modelul de stivuire hexagonal. Parametrul rețelei "a" reprezintă o funcție de distanța metal-metal din lamelele hidroxilice și reflectă densitatea de ioni de metal din planul cristalografic (003) [6, 61]. Creșterea acestui parametru de la 0.304 nm pentru MgFeAl-LDH și 0.306 nm pentru ZnFeAl-LDH până la 0.308 nm pentru MgZnFeAl-LDH demonstrează substituția cationului de Fe³⁺ în matrice.



Figura IV.21. Difractogramele de raze X pentru argilele anionice (a) MgFeAl-LDH, (b) ZnFeAl-LDH şi (c) MgZnFeAl-LDH



Figura IV.22. Micrografiile SEM reprezentative ale probelor (A) MgFeAl-LDH, (B) ZnFeAl-LDH şi (C) MgZnFeAl-LDH

Rezultatele SEM pot fi corelate foarte bine cu analiza XRD privind uniformitatea și cristalinitatea ridicată a probelor. Figura IV.22. A – C ilustrează o textură specifică hidroxizilor dublu lamelari constând în particule hexagonale interconectate unele în altrele. Micrografiile SEM pentru cele trei probe dezvăluie de asemenea uniformitate în dimensiunea

plachetelor. Plachetele regulare și aglomerate, stivuite unele peste altele, dau naștere la un aranjament textural deosebit. Caracteristicite morfologice sunt aproape similare pentru cele trei materiale cu unele mici diferențe în modul de interconectare și aglomerare a nanoparticulelor precum și diferențe în dimensiunea și grosimea plachetelor LDHs [98]. Aceste observații susțin faptul că proprietățile texturale sunt puternic influențate de condițiile experimentale de sinteză. Valorea pH-ului, natura diferită a cationilor și diferite concentrații ale soluțiilor inițiale sunt principalii factori care determină modificări în morfologia argilelor anionice [6]



Figura IV.25. Comparația spectrelor UV-VIS ale probelor MgFeAl-LDH, ZnFeAl-LDH și MgZnFeAl-LDH

Spectrele UV-VIS ale probelor analizate oferă informații importante asupra comportamentului fotoresponsiv al materialelor. Așa cum se poate vedea absorbanța se extinde către regiunea vizibilă, prezentând caracteristici optice similare cu probele pe bază de cationi de Fe³⁺ din literatura de specialitate [70]. Spectrul este predominat de benzi intense și largi de absorbție în jur de 270 nm și între 300 și 450 nm care sunt caracteristice transferului de sarcină Fe³⁺ \leftarrow O pentru ionii Fe³⁺ coordinați octaedral în mediul oxid-hidroxid [25]. Pentru MgFeAl-LDH banda de absorbție de la 270 nm este mai intensă decât pentru celelelate două probe, dar între 300 și 450 nm intensitatea benzilor de absorbție crește de la MgFeAl-LDH la ZnFeAl-LDH și MgZnFeAl-LDH. Acest comportament are loc datorită modificării compoziției lamelelor. Banda de tranziție de la 450 – 560 nm indică prezența cationului de Fe³⁺ sub formă de particule mari și prezintă același comportament crescând până la MgZnFeAl-LDH [101].

CAPITOLUL II.2. APLICAȚII SPECIFICE ALE HIDROXIZILOR DUBLU LAMELARI ȘI ALE ANSAMBLELOR NANOSTRUCTURATE DERIVATE (Capitolul VI din teză)

La nivel global, obținerea și aplicarea catalizatorilor ecologici cu un cost scăzut de fabricare și care dețin performanțe excelente pentru a degrada poluanții organici folosind energia luminoasă, a primit o atenție considerabilă din cauza tot mai mare a poluării mediului înconjurător. Prin urmare, proiectarea sistemelor catalitice complexe în măsură să combine caracteristicile specifice ale componentelor electronice de dimensiuni nanometrice s-a dovedit a fi o modalitate eficientă în a atinge acest obiectiv. Nanoparticulele de oxizi metalici extrem de dispersate pe o matrice activă mezoporoasă de tip semiconductor (LDHs) ar putea combina funcționalitățile fotocatalitice ale acestora, iar ansamblele nanoarhitecturale eterogene hibride astfel formate, cu activități catalitice deosebite, ar putea rezolva aceste situații.

II.2.1. Descompunerea fotocatalitică a fenolului

Creșterea problemelor de mediu cauzate de poluarea apelor cu reziduuri industriale au condus la eforturi considerabile în cercetare asupra degradării poluanților prin fotocataliză eterogenă. Fenolul și compușii fenolici sunt surse majore de poluare a mediului acvatic. Fenolul poate apărea în mediul acvatic datorită utilizării sale pe scară largă în agricultură, petrochimie, textile, vopsea, plastic și industria chimică a pesticidelor. Definit de un potențial cancerigen și mutagen mare, fenolul prezintă un risc ridicat pentru mamifere și viața acvatică. Datorită stabilității și solubilității sale în apă, îndepărtarea acestuia la un nivel de siguranță (0.1 - 1.0 mg/L) este un proces dificil. Prin urmare, în zilele noastre există un interes crescut în a dezvolta noi fotocatalizatori capabili să utilizeze energia luminoasă pentru a genera oxidanți puternici precum radicalii hidroxil (•OH), care oxidează nu numai fenolul ci și o gamă largă de poluanți organici din apele reziduale.

Mecanismul general de descompunere al fenolului

Așa cum este ilustrat în Figura VI.3., mecanismul de degradare oxidativă a fenolului este un mecanism foarte complex ce implică mai întâi formarea de chinone foarte toxice și apoi deschiderea inelului aromatic conducând la formarea de acizi alifatici biodegradabili și în cele din urmă la mineralizarea completă rezultând dioxid de carbon și apă. Mecanismul de fotodegradare este puternic influențat de speciile reactive implicate în proces. Prin urmare, este foarte important să se stabileasca proporțiile relative dintre acizii alifatici și compușii
aromatici deoarece prin acest factori ar fi posibil să se determine când o probă devine inofensivă din punct de vedere toxicologic.



Figura VI.1. Sistemul foto-reactor de degradare al fenolului compus din (1) racord de intrare a apei de răcire,
(2) racord de ieșire a apei de răcire, (3) lampă UV, (4) tub de cuarț, (5) agitator magnetic, (6) soluție de analizat, (7) braț lateral de evacuare și (8) reactor de sticlă.



Figura VI.2. Spectrele UV-VIS ale reactivilor puri (50 mg/L) observați ca intermediarii principali în timpul procesului de foto-oxidare a fenolului sub incidența radiației ultraviolete (a) compuși aromatici și (b) compuși alifatici

Principalii compuşi observați în testele fotocatalitice au fost compuşi aromatici: catecol, hidrochinonă, p-benzochinonă, dar și compusi alifatici precum acidul oxalic și acidul formic. Pentru a aprecia compoziția amestecurilor rezultate din reactiile fotocatalitice, soluții standard de reactivi puri de concentrație 50 mg/L au fost analizate folosind spectrometria UV-VIS, rezultatele fiind prezentate în Figura VI.3.



Figura VI.3. Schema reprezentării schematice a procesului de degradare a fenolului

II.2.1.1. ZnTi-LDH, CeO₂/ZnTi-LDH și oxizii derivați ca sisteme fotocatalitice

Activitățile fotocatalitice atât a probelor ZnTi-LDH, CeO₂/ZnTi-LDH cât și a oxizilor micști derivați obținuți prin calcinare la temperaturi diferite, au fost testate în procesul de fotodegradare a fenolului în soluție apoasă.

Cantități adecvate de catalizator s-au dispersat într-o soluție de fenol de concentație 50 mg/L, într-un reactor la o doză optimă de catalizator de 0.5 g/L. Temperatura a fost menținută constantă la 25°C, iar soluțiile au fost agitate în întuneric timp de 30 minute pentru a se stabili echilibrul de adsorbție – desorbție între poluant și suprafața catalizatorului. După aceea, soluțiile au fost iradiate cu lumină UV, timp de 7 ore, cu ajutorul unei surse de alimentare UV Pen-Ray plasată într-un tub de cuarț, care a fost imersat în soluție. Profilul de fotodegradare al

fenolului a fost monitorizat prin măsurarea spectrelor de absorbție UV-VIS cu ajutorul unui spectrofotometru de tip Jasco V-550.



Figura VI.5. Spectrele UV-VIS ale procesului de fotodegradare a fenolului în prezența probelor (a) ZnTi-LDH, (b) ZnTi-600°C și (c) ZnTi-750°C

Fotocataliza utilizând sistemele ZnTi-LDH poate fi vizualizată în Figura VI.5. Inițial, soluția de fenol de concentrație 50 mg/L a fost agitată fără lumină UV timp de 30 minute, pentru a se stabili echilibrul de adsorbție-desorbție dintre fenol și suprafața catalizatorului. În acest timp nu s-a observat nici o modificare în profilul de absorbție al soluției de fenol. După ce radiația ultravioletă a fost pornită profilul de absorbție devine mai larg în cazul probei ZnTi-LDH și chiar mai intens pentru oxizii micști derivați obținuți după calcinarea la 600°C și respectiv 750°C. Acest lucru poate fi interpretat ca începutul procesului de fotodegradare și formarea radicalilor liberi. Principalul produs aromatic intermediar este catecolul deoarece absoarbe în aceeași regiune lărgind profilul de absorbție.

Diferența de intensitate a profilului larg de absorbție observată pentru probele calcinate în comparație cu proba initială ZnTi-LDH poate fi atribuită diferenței de structură și a compoziție de fază a materialelor obținute. Inițial, proba ZnTi-LDH conține octaedre de ZnO₆ și TiO₆ ce pun în comun margini care fomează caracteristicile lamelelor de tip brucit în hidroxizi dublu lamelari. Pentru această probă, în primele minute de reacție se obține un amestec de fenol și catecol. După acest moment se poate observa transformarea completă a fenolului în catecol și în produsele alifatice ulterioare. Schimbările în compoziția soluției de fenol sunt evidențiate de culori în figurile care ilustrează testele fotocatalitice.

Probele calcinate derivate sunt o combinație de ZnO/Zn_2TiO_4 având un comportament de tip semiconductor producând o deplasare hipercromică în spectrul UV cu modificările electronice concomitente asupra moleculei de fenol, care indică formarea de specii intermediare cu un grup cromofor diferit.



Figura VI.6. Spectrele UV-VIS ale procesului de fotodegradare a fenolului în prezența probelor (a) CeO₂/ZnTi-LDH, (b) CeO₂/ZnTi-400°C, (c) CeO₂/ZnTi-600°C și (d) CeO₂/ZnTi-750°C

Degradarea fotocatalitică a fenolului utilizând ansamblele nanostructurate CeO₂/ZnTi-LDH pot fi vizualizată în Figura VI.6. Pentru aceste serii de probe, fotodegradarea fenolului are loc în mod diferit și acest lucru poate fi asociat cu prezența nanoparticulelor de CeO₂ pe fotocatalizatorii obținuți. Aceste diferențe apar, de asemenea, de la primul pas în testele de fotodegradare când absorbția în întuneric produce unele schimbări în soluția fenolică. Pentru proba necalcinată CeO₂/ZnTi-LDH pasul de adsorbție se produce în mod normal, fără modificări semnificative în profilul de absorbție (Figura VI.6.-a). Când radiația UV este pornită are loc formarea unui amestec de fracțiuni aromatice și alifatice și anume: hidrochinonă, catecol, acid muconic și acid oxalic. Astfel, conform reprezentării schematice a procesului de degradare prezentată în Figura VI.2., o parte din moleculele inițiale de fenol deschid inelul aromatic și se degradează la acizi alifatici: muconic, oxalic și formic, și la final în CO₂ și H₂O. Fracțiunea de hidrochinonă suferă transformări rapide în p-benzochinonă, o moleculă foarte stabilă. Doar o mică parte a acestei molecule este degradată până la sfârșitul testului fotocatalitic.

Diferențele sunt respectate atunci când probele sunt calcinate la temperaturi diferite. Așa cum se poate observa cu tehnica TG/DTG (din subcapitolul V.1.1.1) această probă suferă transformări de fază diferite față de proba ZnTi-LDH. O pierdere suplimentară de masă a fost observată până la 400°C, care, probabil, nu a provocat nici o schimbare structurală în sistemul fotocatalitic obținut. Pentru a dovedi acest lucru, a fost realizat un test fotocatalitic suplimentar utilizând o probă calcinată la 400°C (Figura VI.6.-b). Pentru proba CeO₂/ZnTi-600°C, după etapa de absorbție în întuneric, se observă un efect hipsocromic și hipercromic combinat indicând faptul că modificările electronice au început să apară chiar înainte de iradierea UV. Concentrația aparentă crește, dar acest lucru poate fi interpretat prin formarea de diferite grupe cromofore, cu formarea unui amestec de catecol și hidrochinonă cu transformarea ulterioară în acid muconic, oxalic și formic și respectiv p-benzochinonă. Rezultatele obținute în testarea CeO₂/ZnTi-400°C prezintă același comportament sugerând transformări nonstructurale de la 400°C până la 600°C. Dimpotrivă, atunci când proba este calcinată la 750°C, testul fotocatalitic arată o cale diferită a procesului de mineralizare. După ce radiația UV este pornită, structura electronică se schimbă imediat datorită efectului hipercromic odată cu creșterea concentrației aparente. Acest lucru poate fi interpretat prin transformarea completă în catecol, care permite deschiderea inelului aromatic și descompunerii complete a fenolului.



Figura VI.7. și VI.8. Degradarea fenolului în lumină UV cu ajutorul probelor: ZnTi-LDH, ZnTi-600°C, ZnTi-750° și CeO₂/ZnTi-LDH, CeO₂/ZnTi-600°C, CeO₂/ZnTi-750°C.

O prezentare generală a procesului de fotodegradare a fenolului poate fi observată în Figura VI.7., unde scăderea absorbanței la 270 nm (lungimea maximă de undă caracteristică fenolului) este reprezentată în funcție de timp. Căile de degradare propuse sunt de asemenea ilustrate schematic.

Comparând cele două sisteme fotocatalitice descrise în acest subcapitol, a fost observat că cel mai bun randament de degradare a fenolului este pentru ansamblul nanostructurat CeO₂/ZnTi-LDH și pentru sistemele obținute prin calcinare (Figura VI.8.). Mai mult, se poate observa că 90% din fenol este complet eliminat cu ajutorul probei CeO₂/ZnTi-750°C. Deși procesul durează mai mult decât pentru probele CeO₂/ZnTi-600°C și CeO₂/ZnTi-LDH, suspensia de degradare rezultată nu conține urme de p-benzochinonă, produsele de degradare fiind CO₂ și apă [84].

II.2.1.2. ZnSn-LDH, CeO₂/ZnSn-LDH și oxizii derivați ca sisteme fotocatalitice

Probele ZnSn-LDH, *n*%CeO₂/ZnSn-LDHs și nanoarhitecturile de oxizii micști corespunzători au fost de asemenea testate în procesul de degradare al fenolului în soluție apoasă sub iradiere UV, în vederea evaluării activitaților fotocatalitice ale materialelor preparate. Mecanismul de fotodegradare este puternic influențat de speciile reactive implicate în procesul de la suprafața catalizatorilor. Mai mult, degradarea foto-oxidativă a fenolului este descrisă, așa cum am discutat în primul subcapitolul de un mecanism foarte complex. Prima dată presupune formarea radicalului fenoxi, depinzând de proprietățile catalizatorilor,

conducând la diferite chinone care ulterior își deschid inelul aromatic formând acizi alifatici, aceștia degradându-se în final la dioxid de carbon și apă.

Testele catalitice au fost realizate la o doză de catalizator de 0.5 g/L iar spectroscopia UV-VIS a fost utilizată pentru a evalua procesul de degradare. Așadar, pentru toate testele fotocatalitice, profilul de absorbție UV-VIS a fost înregistrat în intervalul 190 nm și 400 nm pentru a elucida calea de degradare urmată pentru fiecare sistem catalitic.

Cinetica procesului de fotodegradare în prezența probei ZnSn-LDH împreună cu profilul de absorbție pentru diferite stadii ale procesului, pot fi vizualizate în Figura VI.9.



Figura VI.9. Cinetica procesului de fotodegradare al fenolului în prezența probei ZnSn-LDH împreună cu profilele de absorbție pentru fiecare moment al reacției considerat

În primul stadiu al reacției fotocatalitice, amestecul dintre catalizator și soluția fenolică de concentrație 25 mg/L, a fost agitat în întuneric pentru aproximativ 30 minute, pentru a se stabili echilibrul de adsorbție-desorbție dintre moleculele de fenol și suprafața catalizatorului. În acestă perioadă nu se observă nici o modificare în profilul de absorbție. Când radiația UV este pornită, apar diferențe între profilele de absorbție. Pentru ZnSn-LDH absorbția maximă în regiunea 240 nm și 290 nm scade concomitent cu lărgirea profilului de absorbție (Figura VI.9.-b) datorită combinării efectelor batocromic și hipercromic indicând începutul procesului de fotodegradare. Acest comportament sugerează formarea radicalilor liberi ducând la catecol, ca produs aromatic intermediar, deoarece acesta absoarbe în aceeași regiune lărgită a profilului de absorbție. Mai departe, creșterea timpului de iradiere conduce la deschiderea

inelului aromatic și la formarea produșilor alifatici care pot fi observați în profilele de absorbție din domeniul lungimilor de undă scăzute 190 – 220 nm.

Degradarea fotocatalitică a fenolului utilizând sistemul nanocompozit 0.15%CeO₂/ZnSn-LDH împreună cu evoluția spectrelor de absorbție UV-VIS ca funcție de timpul de iradiere este prezentată în Figura VI.10.



Figura VI.10. Cinetica procesului de fotodegradare al fenolului în prezența probei 0.15%CeO2/ZnSn-LDH împreună cu profilele de absorbție pentru fiecare moment al reacției considerat

Așa cum se poate observa, procesul de degradare al fenolului apare diferit față de procesului de fotodegradare al fenolului în prezența probei ZnSn-LDH și acest lucru poate fi asociat cu prezența nanoparticulelor de CeO_2 în ansamblele nanostructurate utilizate. Nici o diferență in profilele de absorbție nu este observată când suspensia este agitată în întuneric (Figura VI.10.). Atunci când radiația UV este pornită inelul aromatic este deschis imediat și acidul muconic se formează. Acesta se degradează la acidul oxalic și acidul formic și mai departe la CO_2 și apă. Fomarea directă a acidului muconic este indicată prin apariția efectului hipsocromic lărgind și deplasând profilul de absorbție de la 270 nm la 265 nm (indicând formarea acidului muconic). Depunerea nanoparticulelor CeO_2 pe suprafața rețelei lamelare îmbunătățește eficiența degradării.

Gradul de încărcare a centrilor activi catalitici pot fi puternic influențate atât de eficiența catalitică cât și de calea de mineralizare a moleculelor de fenol. Inluența cantității de

CeO₂ depusă (n%) asupra mecanismului de degradare este prezentat în Figurile VI.11., VI.12. și VI.13.



Figurile VI.11., VI.12 și VI.13. Reprezentarea schematică a mecanismului de degradare al fenolului și spectrele de absorbție ale soluției de fenol în timpul reacției de fotodegradarea utilizând catalizatorii ZnSn-LDH, 0.15%CeO₂/ZnSn-LDH și 0.25%CeO₂/ZnSn-LDH.

Rezultatele experimentale arată că fotodegradarea fenolului a fost influențată considerabil de conținutul de CeO₂. Cea mai bună performață a fost obținută pentru o doză optimă de 0.15 % moli de CeO₂ depusă pe matricea LDHs. Acest lucru s-a întâmplat datorită transferului de sarcină intersuprafață îmbunătățind eficiența separării perechilor de elctroni și goluri fotogenerate conducând la o eficiență fotocatalitică mărită.

Atunci când conținutul de CeO_2 este mai mare de 0.15 moli % efectul hipsocromic este remarcabil îmbunătățit indicând excesul de nanoparticule de CeO_2 depuse, lucru care scade activitatea fotocatalitică. Depunerea excesivă poate de asemenea bloca complet grupările hidroxilice de pe suprafața LDH-ului, care sunt în mod clar esențiale pentru formarea mecanismului LMCT. Mai mult, depunerea excesivă a nanoparticulelor de CeO_2 pe matricea lamelară prezintă o influență directă asupra tipurilor de intermediari formați în stadiul inițial al reacției fotocatalitice.

0.25 % moli pe matricea LDHs conduce imediat la formarea p-benzochinonei ca specie intermediară primară (Figuara VI.13.), o moleculă foarte toxică și foarte stabilă. Numai o foarte mică parte din acest compus poate fi degradat până la sfârșitul testului fotocatalitic.

Aceste rezultate pot fi explicate luând în considerare că p-benzochinona acționează ca un compus inhibitor al radicalului $\cdot O_2^-$ inhibând efectele foto-oxidative ulterioare, stabilizând inelul aromatic care nu se deschide pentru a forma acizii alifatici corespunzători.

Influența temperaturii de calcinare asupra ambelor seturi de probe ZnSn-LDH și 0.15%CeO₂/ZnSn-LDH este prezentat în Figura VI.14.- a și b. Poate fi observat că activitatea fotocatalitică în toate cazurile scade cu creșterea temperaturii de calcinare. Acest comportament poate fi asociat cu transformarea de fază și creșterea dimensiunii cristalitelor a oxizilor micști formați în timpul calcinării.



Figura VI.14. Influența temperaturii de calcinare asupra degradării fenolului pentru ambele seturi de probe (a) ZnSn-LDH și (b) 0.15%CeO₂/ZnSn-LDH

Degradarea fotocatalitică a fenolului este direct legată de speciile reactive de suprafață, exemplu $\cdot O_2^-$, $\cdot OH$, (h_{VB}^+) și (e_{CB}^-) . Rezultatele indică că eficiența fotocatalitică este mare pentru ZnSn-LDH comparativ cu ZnSn-600°C și mai deparete cu ZnSn-750°C. Datele sugerează că degradarea fenolului prin calea oxidativă este mecanismul principal de degradare, demonstrând că suprafața ZnSn-LDH foarte hidroxilată îmbunătățește formarea radicalilor $\cdot OH$. Mai mult, până la 90 % - 92 % fenol a fost eliminat după 100 minute de radiere UV utilizând ZnSn-LDH și 0.15%CeO₂/ZnSn-LDH. Calcinarea până la 600°C conduce la schimbări în compoziția de fază și formarea oxizilor semiconductori ZnO/SnO₂ și CeO₂/ZnO/SnO₂. Acest lucru a fost observat prin tehnicile avansate de analiză precum XRD și UV-VIS DR (din subcapitolul V.1.1.2). Mecanismul de fotodegradare a fost observat cu o eficiență de 75 – 80 % în 130 minute de reacție.

Calcinarea de până la 750°C conduce la creșterea dimensiunii cristalitelor având efect direct în eficiența fotodegradării. Până la $\sim 60 - 70\%$ din fenol a putut fi degradat după un timp îndelungat de reacție. Scăderea activității fotocatalitice poate fi corelată cu creșterea

dimensiunii cristalitelor a sistemelor cuplate ZnO/SnO₂ și CeO₂/ZnO/SnO₂ generate. Rezultatele arată că probele necalcinate sunt cei mai efectivi catalizatori demonstrând că grupările OH reprezintă un avantaj pentru procesele fotocatalitice.

Comparând sistemele fotocatalitice descrise în acest studiu, eficiența cea mai bună pentru fotodegradarea fenolului a fost observată pentru ansamblul nanostructurat 0.15%CeO₂/ZnSn-LDH și oxizii micști corespunzători. Probele rezultate după fotodegradare, pentru acest sistem, nu conține urme de p-benzochinonă, produsele finale de degradare fiind CO₂ și H₂O [91].

II.2.1.3. Zn_xAlFe-LDH și Fe₂O₃/Zn_xAlFe-LDH ca sisteme fotocatalitice

Degradarea fenolului prin fotocataliză în soluție apoasă utilizând radiația UV a constituit și de această dată reacția test a activității fotocatalitice a setului de catalizatorii $Zn_xAIFe-LDH$ și $Fe_2O_3/Zn_xAIFe-LDH$.



Figura VI.15. şi VI.16. (A) Eficiența fotooxidării şi a fotodegradării fenolului în prezența probelor
Fe₂O₃/Zn_xAlFe-LDH comparativ cu materialele precursoare Zn_xAlFe-LDH (C fenol = 25 mg/L; doză catalizator
= 0.5 g/L;timp = 180 minute); (B) reprezentarea schematică a căii de fotodegradare; şi (C) spectrele UV-VIS ale soluției de fenol în timpul testelor fotocatalitice cu utilizarea ansamblelor Fe₂O₃/Zn_xAlFe-LDHs.

Într-un reactor, o doză de catalizator de 0.5g/L a fost adăugată împreună cu o soluție de fenol de concentrație 25 mg/L. Amestecul a fost agitat viguros în întuneric timp de 30 minute pentru a se stabili echilibrul de adsorbție - desorbție dintre poluant și suprafața

catalizatorului. Apoi amestecul a fost agitat sub iradiere UV pentru câteva ore (aproximativ 3 ore) folosind o lampă UV Pen-Ray-Power Supply, la temperatura camerei. Din timp în timp, 4 mL de soluție a fost prelevată și analizată folosind spectrofotometrul UV-VIS urmărind absorbanța la 270 nm caracteristică fenolului.

După stabilirea echilibrului de adsorbție – desorbție nu este observată nici o modificare în intesitatea a profilului de absorbție. Totuși, o mică diferență în absorbția fenolului pe suprafața catalizatorului poate fi observată atunci când se folosește Fe₂O₃/Zn₃FeAl-LDH, care poate fi asociată cu suprafața specifică mare a acestei probe. După ce radiația UV este pornită, profilul de absorbție se extinde prezentând o ușoară schimbare a lungimii de undă de la 270 nm la 265 nm. Apariția acestei benzi (265 nm) împreună cu cea de la 198 nm semnifică faptul că inelul aromatic se scindează cu formarea concomitentă a acizilor alifatici biodegradabili: acid muconic, acid oxalic și acid formic, așa cum se poate observa din Figura VI.16.-B.

Pentru a verifica reutilizarea fotocatalizatorilor, probele cu nanoparticule de Fe_2O_3 depuse pe matricea de tip LDHs au fost recuperate după primul test de fotodegradare, uscate în aer și reutilizate cu o soluție proaspătă de poluant. Trebuie menționat că, cantități mici de catalizator au fost pierdute în timpul separării după primul test fotocatalitic, însă raportul catalizator – soluție fenol a fost păstrat același pentru toate ciclurile de reutilizare. În acest context, reutilizarea catalizatorilor Fe_2O_3/Zn_xAIFe -LDH a fost testată timp de trei cicluri. Așa cum se poate observa din Figura VI.17., după trei cicluri de utilizare, activitatea ambilor catalizatori testați scade cu numai 4% fată de activitatea prezentată în primul test de fotodegradare.



Figura VI.17. Reutilizarea catalizatorilor Fe₂O₃/Zn_xAlFe-LDH în procesul de fotodegradare al fenolului

II.2.2. Descompunerea fotocatalitică a nitro-fenolilor

Nitrofenoli sunt printre cei mai comuni poluanți organici din apele uzate industriale și agricole. Pe parcursul timpului s-au dezvoltat multe procese de eliminare a acestora cum ar fi: adsorbția [141], degradarea microbiană [142], degradare fotocatalitică [143], oxidarea catalitică asistată cu microunde [144], metoda electro-Fenton [145], electrocoagularea [146], tratement electrochimic [147] și așa mai departe [148].

Dintre compușii nitro-fenolici, 4-nitrofenolul (4-NP), a fost clasificat drept un poluant prioritar de către Agenția de Protecție a Mediului a Statelor Unite (USEPA). 4-NP este stabil în mediul înconjurător și rezistă la biodegradare. Prin urmare, este de dorit să se dezvolte o tehnologie curată și ecologică pentru tratarea unor astfel de compuși în mediu apos [149].

Dinitrofenoli, la rândul lor clasificați ca poluanți prioritari, reprezintă unul dintre principalele componente care se eliberează de la efluenții industriali și deteriorează calitatea resurselor de apă. Există șase forme posibile de dinitrofenol (DNP), iar 2,4-dinitrofenolul (2,4-DNP) este cel mai important poluant toxic și refractar dintre acestea.

II.2.2.1. $Zn_xAIFe-LDH$ și $Fe_2O_3/Zn_xAIFe-LDH$ ca sisteme fotocatalitice pentru descompunerea 4-nitrofenolului

Descompunerea 4-nitrofenolului s-a realizat în soluție apoasă utilizând radiația UV cu ajutorul catalizatorilor $Zn_xFeAl-DH$ și $Fe_2O_3/Zn_xFeAl-LDH$. Într-un reactor, o doză de catalizator de 0.5g/L a fost adăugată împreună cu o soluție de 4-nitrofenol de concentrație 25 mg/L. Amestecul a fost agitat viguros în întuneric timp de 30 minute pentru a se stabili echilibrul de adsorbție - desorbție dintre poluant și suprafața catalizatorului. După aceasta etapă, mixtura a fost agitată sub iradiere UV pentru câteva ore (aproximativ 3 ore) folosind o lampă UV Pen-Ray-Power Supply, la temperatura camerei. Din timp în timp, 4 mL de soluție a fost prelevată și analizată folosind spectrofotometrul UV-VIS, urmărind absorbanța la 317 nm caracteristică 4-nitrofenolului.

Inițial, moleculele de 4-nitrofenol manifestă o absorbție maximă la 317 nm. După ce catalizatorul este adăugat și începe agitarea în întuneric timp de 30 minute, banda de la 317 nm scade în intensitate și o altă bandă apare la 404 nm, manifestându-se un efect batocromic. Această nouă bandă poate fi atribuită modificării electronilor din molecula de 4-nitrofenol cu formarea ionului 4-nitrofenolat, care indică începutul procesului de degradare [152, 153]. Concentrația acestor specii scade puternic sub iradiere UV evidențiind activitatea

fotocatalitică mare a ansamblelor nanostructurate pe bază de hidroxizi dublu lamelari, $Fe_2O_3/LDHs$. Procentul ionului 4-nitrofenolat produs inițial, este mai mare atunci când se utilizează ca și catalizator $Fe_2O_3/Zn_3AlFe-LDH$ comparativ cu $Fe_2O_3/Zn_2AlFe-LDH$, care explică o descompunere mai rapidă a poluantului.



Figura VI.18. şi VI.19. (A) Eficiența fotooxidării şi a fotodegradării 4-nitrofenolului în prezența probelor
Fe₂O₃/Zn_xAlFe-LDH comparativ cu materialele precursoare Zn_xAlFe-LDH (C fenol = 25 mg/L; doză catalizator
= 0.5 g/L;timp = 130 minute); (B) reprezentarea schematică a căii de fotodegradare şi (C) spectrele UV-VIS ale soluției de 4-nitrofenol în timpul testelor fotocatalitice cu utilizarea ansamblelor Fe₂O₃/ZnAlFe-LDHs.



Figura VI.20. Reutilizarea catalizatorilor $Fe_2O_3/Zn_xAlFe-LDH$ în procesul de fotodegradare al 4-nitrofenolului

Acest comportament poate fi atribuit compoziției diferite a matricii de tip LDHs demonstrând încă o dată că suportul de tip LDH participă de asemenea la procesul fotocatalitic. Eficianța degradării totale a 4-nitrofenolului a fost de 100% în timp de 130 minute de iradiere atunci când se folosește Fe_2O_3/Zn_xAIFe -LDH, în timp ce ~ 70% 4-nitrofenol este degradat atunci când se folosește materialele precursoare Zn_xAIFe -LDH. Degradarea aproape totală a poluantului în cazul materialelor precursoare poate fi realizată după un timp îndelungat de expunere la radiația UV de aproximativ 240 minute.

Pentru a verifica reutilizarea fotocatalizatorilor, probele cu nanoparticule de Fe₂O₃ depuse pe matricea de tip LDHs au fost recuperate după primul test de fotodegradare, uscate în aer și reutilizate cu o soluție proaspătă de poluant. Cantități mici de catalizator au fost pierdute în timpul separării după primul test fotocatalitic, însă raportul catalizator – soluție fenol a fost păstrat același pentru toate ciclurile de reutilizare. Reutilizarea catalizatorilor Fe₂O₃/Zn_xAlFe-LDH a fost testată timp de trei cicluri, așa cum se poate observa din Figura VI.20., iar activitatea ambilor catalizatori testați scade cu numai 1% fată de activitatea prezentată în primul test de fotodegradare.

II.2.2.2. $Zn_xAIFe-LDH$ și $Fe_2O_3/Zn_xAIFe-LDH$ ca sisteme fotocatalitice pentru descompunerea a 2,4-dinitrofenolului

Într-un reactor, o doză de catalizator de 0.5g/L a fost adăugată împreună cu o soluție de 2,4-dinitrofenol de concentrație 25 mg/L. Amestecul a fost agitat viguros în întuneric timp de 30 minute pentru a se stabili echilibrul de adsorbție-desorbție dintre poluant și suprafața catalizatorului. Apoi amestecul a fost agitat sub iradiere UV pentru câteva ore (aproximativ 3 ore) folosind o lampă UV Pen-Ray-Power Supply, la temperatura camerei. Din timp în timp, 4 mL de solușie a fost prelevată și analizată folosind spectrofotometrul UV-VIS urmărind absorbanța la 356 nm caracteristică 2,4-dinitrofenolului. Spectrele de absorbție UV-VIS au fost înregistrate în regiunea 190 – 500 nm pentru a investiga evoluția procesului de degradare. Rezultatele indică o mineralizare completă a poluantului sub iradiere UV.



Figura VI.21. și VI.22. (A) Eficiența fotooxidării și a fotodegradării 4-nitrofenolului în prezența probelor $Fe_2O_3/Zn_xAlFe-LDH$ comparativ cu materialele precursoare $Zn_xAlFe-LDH$ (C fenol = 25 mg/L; doză catalizator = 0.5 g/L;timp = 80 minute); (B) reprezentarea schematică a căii de fotodegradare și (C) spectrele UV-VIS ale soluției de 2,4-dinitrofenol în timpul testelor fotocatalitice cu utilizarea ansamblelor $Fe_2O_3/Zn_AlFe-LDH$ s.

Eficiența degradării poluantului și profilele de absorbție utilizate pentru a evalua descompunerea 2,4-nitrofenolului sunt prezentate în Figurile VI.21. și VI.22. Așa cum se poate observa sistemele nanocompozite utilizate, manifestă un efect de oxidare puternic asupra poluantului în condițiile exeperimentale date. În ambele cazuri reacția începe cu formarea ionului 2,4-nitrofenolat care poate fi corelat cu efectul hipercromic observat în profilele de absorbție măsurate în timpul testelor de fotodegradare [154-156]. Acest efect indică modificări electronice în molecula de poluant care conduce la creșterea aparentă a concentrației. Fenomenul descris poate fi asociat cu formarea diferitelor grupe cromofore precum și formarea speciilor intermediare. După această etapă, degradarea 2,4-dinitrofenolului se face foarte rapid, degradarea totală fiind atinsă în maxim 80 minute, prezentând diferențe nesemnificative între catalizatorii utilizați. Materialele precursoare pot de asemenea degrada aproape total 2,4-dinitrofenolul dar la un timp de iradiere mult mai mare de aproximativ 180 minute.



Figura VI.23. Reutilizarea catalizatorilor Fe₂O₃/Zn_xAlFe-LDH în procesul de fotodegradare al 2,4dinitrofenolului

La fel ca în cazul fenolului și 4-nitrofenolului, nanocompozitele Fe₂O₃/LDHs au fost testate pentru a verifica reutilizarea acestora. Catalizatorii au fost recuperați după primul test de fotodegradare, uscați în aer și refolosiți cu o soluție proaspătă de poluant. După primul test fotocatalitic, au fost pierdute în timpul separării cantități mici de catalizator dar raportul catalizator – soluție fenol a fost păstrat același pentru toate testele. Reutilizarea catalizatorilor Fe₂O₃/Zn_xAlFe-LDH a fost testată timp de trei cicluri, așa cum se poate observa din Figura VI.23., iar activitatea ambilor catalizatori testați scade cu numai 1% fată de activitatea prezentată în primul test de fotodegradare, procent identic cu cel obținut în cazul 4-nitrofenolului dar mult mai mic decât în cazul fenolului.

II.2.3. Descompunerea fotocatalitică a coloranților industriali

În prezent, eliminarea coloranților industriali nocivi din apele uzate este de maxim interes, deoarece cantitatea de apă curată din lume este în scădere continuă [70, 71]. Deoarece acești poluanți revărsați în apă sunt în mare parte elemente constitutive ale diferitelor efluenți din diverse industrii, este necesar un tratament și tehnologii ale efluenților adecvate înainte de deversarea acestora în mediul înconjurător [72].

Fotocatalizatorii cu proprietăți semiconductoare sunt considerați un mod eficient și ecologic pentru îndepărtarea coloranților industriali, deoarece ei sunt capabili să utilizeze energia solară naturală sau lumina artificială pentru a produce radicali ·OH care sunt factorii cheie pentru degradarea acestor poluanții organici [84].

II.2.3.1. MgZnFeal-LDH ca sistem fotocatalitic pentru descompunerea coloranților Drimaren Red și Nylosan Navy

Degradarea coloranților organici industriali Nylosan Navy (Nyl) și Drimaren Red (DR), în soluție apoasă, utilizând radiația solară s-a realizat pe baza activității fotocatalitice a materialelor nanostructurate de tip MgZnFeAl-LDH cu diferite rapoarte molare.



Figura VI.24. Eficiența fotocatalitică a materialelor MgZnFeAl-LDH după 7 ore de iradiere solară

Procedura experimentală a testelor fotocatalitice a fost similară cu cele discutate până acum și implică amestecarea a 0.15 g/L de catalizator cu 200 mL soluție apoasă de coloranți de o concentrație de 0.25 g/L. Amestecul a fost agitat în mod viguros în întuneric timp de 60 minute pentru a se stabili echilibrul de adsorbție - desorbție dintre poluanți și suprafața catalizatorilor, apoi a fost iradiat cu lumină solară timp de câteva ore. Înaintea oricărei analize, 3 mL de amestec a fost colectat și filtrat pentru a îndepărta faza solidă.

Îndepărtarea coloranților ca o funcție de timp, a fost analizată prin spectroscopia UV-VIS a probelor alicote la diferite intervale de timp (Figura VI.25.) și arată că perfomanța catalitică cea mai mare a fost obținută pentru un raport molar de Mg:Zn:Fe.Al egal cu 1.5:1.5:1:0.5 în lamelele de tip LDHs, din moment ce 57% DR și 47% Nyl au fost îndepărtați după 7 ore de iradiere.



Figura VI.25. Evoluția în timp a schimbărilor care au loc în timpul degradării solare a coloranților Drimaren Red (DR) și Nylosan Navy (Nyl) la 518 nm și respectiv 565 nm, utilizând argila anionică MgZnFeAl-LDH (Mg:Zn:Fe.Al egal cu 1.5:1.5:1:0.5)

Atunci când se utilizează ZnFeAl-LDH (Mg:Zn:Fe.Al egal cu 0:3:1:0.5) și MgFeAl-LDH (Mg:Zn:Fe.Al egal cu 3:0:1:0.5) ca și catalizatori degradarea are loc într-o proporție mult mai mică. MgFeAl-LDH prezintă cea mai slabă activitate fotocatalitică degradând numai 25% din colorantul DR și 27% din colorantul Nyl. În schimb ZnFeAl-LDH conduce la îndepărtarea a 37% DR și 32% NyL [47, 98].

Compoziții diferite a matricelor de tip hidroxizi dublu lamelari precum și prezența grupărilor hidroxil pe suprafața lamelelor LDHs favorizează descompunerea coloranților.

II.2.4. Reducerea fotocatalitica a CO₂

Creșterea concentrației CO_2 în atmosferă, ca rezultat al arderilor combustibililor pe bază de carbon, conduce tot mai mult la schimbări neacceptabile ale climei Pământului, prin fenomenul de încălzire globală [158, 159]. Fotoreducerea de CO_2 la combustibili, folosind energia solară poate contribui în același timp la reducerea gazelor cu efect de seră majoră și la dezvoltarea energiei durabile. Un obiectiv tehnologic cheie pentru a ajunge la fotoconversia eficientă a CO_2 la combustibili (fotosinteză artificială) este de a dezvolta fotocatalizatori eficienți și robuști [160].

II.2.4.1. ZnGa-LDH, Au/ZnGa-LDH și Ag/ZnGa-LDH ca sisteme fotocatalitice pentru reducerea CO₂ la metanol și CO

Testele fotocatalitice s-au efectuat într-un sistem de recirculare închis cu un volum de 171 ml, echipat cu o celulă de fotoreactie de cuart care a avut un fund plat (23,8 cm²). 100 mg de catalizator de tip LDHs a fost uniform răspândit în celula de fotoreactie si a fost evacuat de către pompele rotative și de difuzie (10⁻⁶ Pa), la 290 K timp de 2 ore, până când gazul desorbit a fost detectat printr-un cromatograf de gaze conectat la sistem. Pentru a atinge echilibrul de sorbție înainte de iradiere, s-au introdus, pentru toate testele fotocatalitice, 2.3 kPa de CO₂ (0,177 mmoli) și 21,7 kPa H₂ (1,67 mmoli). Aceștia au fost circulați timp de 30 minute în sistem, în contact cu catalizatorul înainte ca iradierea să fie pornită. Fotocatalizatorii au fost apoi iradiați cu lumină UV-vizibilă de la o lampă de 500W cu arc de Xe timp de 5 ore. Distanta dintre partea inferioară a reactorului și fereastra de iesire a lămpii a fost setată la 20 mm. Intensitatea luminii a fost de 42 mW/cm² la centrul celulei cu probă si de 28 mW/cm² la periferia celulei. Temperatura a fost 305-313 K în timpul iluminării pe toată durata testelor fotocatalitice (5 ore). Pentru comparație, testele fotocatalitice au fost efectuate și sub iradiere vizibilă folosind un filtru de UV care permite trecerea luminii cu o lungime de undă > 420 nm (L42, Kenko). Produșii și reactanții au fost analizați cu ajutorul unui cromatograf de gaze model GC-8A, Shimadzu conectat la sistem.

Ratele fotocatantice ale reducern CO ₂ cu H ₂ folosing materiale de tip LDHs			
Rata de formare (nmol $h^{-1} g_{cat}^{-1}$)			Selectivitate
CH ₃ OH	СО	Σ	pentru CH ₃ OH
			(mol%)
i			
51	80	130	39 [119]
118	102	220	54
< 12	67	67	< 15
30	64	94	32
26	162	187	14
30	211	231	13
(B) Numai radiație vizibilă			
<4	<8	<12	<33
36	88	124	29
<4	<8	<12	<33
<4	<8	<12	<33
Cantitatea de catalizator folosită a fost 100 mg. ^b preîncălzite la 373 K pentur 30 minute			
	Rata de f CH ₃ OH 51 118 <12	Rata de formare (nmol h CH ₃ OH CO CH_3OH CO $S1$ 80 118 102 < 12 67 30 64 26 162 30 211 bilă <4 <4 <8 <4 <8 <4 <8 <4 <8 <4 <8 <4 <8 <4 <8 <4 <8 <4 <8 <4 <8	Rata de formare (nmol h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹) CH ₃ OH CO Σ i 51 80 130 118 102 220 <12

Tabelul VI.1.

Ratele fotocatalitice ale reducerii CO₂ cu H₂ folosind materiale de tip LDHs

În urma reducerii fotocatalitice a CO_2 cu H_2 folosind ansamblul nanostructurat Ag/ZnGa-SI-373-15 se obține ca produs majoritar metanolul în proporție de 54 mol%. Monoxidul de carbon se obține și el dar într-o proporție mai mică (Tabelul VI.1.). Rata de formare a sumei produșilor obținuți a fost de 220 nmoli/h/g_{cat}. Comparativ cu argila precursoare ZnGa-LDH, unde suma produșilor obținuți a fost de 130 nmoli/h/g_{cat}, rata de formare a produșilor de reacție atunci când se utilizează nanocompozitului cu Ag supus refluxului timp de 15 minute a fost înbunătățită de 1.69 ori [136]. În contrast, Ag/ZnGa-SI-373-180 manifestă o activitate fotocatalitică mult mai scăzută obținându-se din CO₂ numai CO într-o cantitate de 67 nmoli/h/g_{cat}. Metanolul, în acest caz, s-a obținut într-o cantitate mai mică decât cantitatea minimă detectabilă. Activitatea fotocatalitică scăzută a ansamblului nanostructurat pe bază de nanoparticule de Ag supus refluxului timp de 180 minute, este corelată cu o creștere a nanoparticulelor de Ag de la ~1.6 nm la ~3.7 nm. Creșterea s-a produs în timpul refluxului la 373 K, parte a sintezei catalizatorului. Mai mult decât atât, pe baza analizei curbelor fitate EXAFS și XANES a fost demonstrat acest fenomenul de creștere a nanoparticulelor de Ag metalic.

Performanța ansamblului nanostructurat Ag/ZnGa-Reconst a fost superioară comparativ cu cea a compozitului Ag/ZnGa-SI-373-180 cu toate că este mai scăzută în comparație cu cea a catalizatorului Ag/ZnGa-SI-373-15 sau a materialului precursor ZnGa-LDH, formându-se ca produs majoritar CO în proporție de 64 nmoli/h/g_{cat} și metanol într-o proporție mai mică de numai 30 nmoli/h/g_{cat}.



Figura V.23. Spectrele XANES normalizate ale (a) foiței de Ag metallic, (b) Ag/ZnGa-SI-373-15, (c) proba `b` după testul fotocatalitic de 5 h (linie punctată), (d) Ag/ZnGa-373-180 și (e) Ag₂O



Figura V.24. Analiza EXAFS pentru (1) Ag/ZnGa-SI-373-15 și (2) Ag/ZnGa-SI-373-180: (a) oscilația EXAFS k³ponderată, (b) transformata Fourier asociată și rezultatele care se fitează cel mai bine (c) în spațiul k și (d) în spațiul R (real)

Spectrele UV-VIS au fost de asemenea măsurate după testele fotocatalitice. Schimbări nesembificative au fost observate pentru ansamblele nanostructurate Ag/ZnGa-SI-373-15 și Au/ZnGa-SI (Figura VI.28.), demonstrând stabilitatea compozitelor în urma condițiilor de reacție. În contrast, absorbția a crescut în intervalul dintre 550 și 800 nm de cel puțin 1.94 ori pentru Ag/ZnGa-Reconst (Figura V.28.-e), iar intensitatea picului de absorbție de la 555 nm a crescut cu 1.72 ori după testul fotocatalitic deplasându-se către o lungime mai mare de undă cu o valoare de 558 nm (Figura V.28.-g). Nanoparticulele de Ag au devenit mai mari în dimensiune datorită agregării. Contrar, nanoparticulele de Au și-au păstrat dimensiunea dar numărul lor a crescut datorită reducerii nanoparticulelor oxidice de Au și/sau agregării

datorită dispersării foarte bune a Au^{3+} ionic la nanoparticule de Au metalic în condițiile experimentale ale testelor fotocatalitice timp de 5 ore.

Atunci când nanocompozitele Au/LDHs au fost testate fotocatalitic, produsul majoritar de reacția a fost CO (13-14 mol%). Când s-a folosit Au/ZnGa-SI s-a obținut CO cu o rată de 162 nmoli/h/g_{cat} iar selectivitatea corespunzătoare a fost egală cu 86 mol% în comparație cu valoarea selectivității pentru CO de 46-68 mol% atunci când s-a utilizat ZnGa-LDH și nanocompozitul cu nanoparticule de Ag. Rata de formare a fost mai mare când s-a utilizat Au/ZnGa-Reconst (201 nmoli/h/g_{cat}) decât când s-a utilizat Au/ZnGa-SI.

Dintre toate materialele nanostructurate pe bază de LDHs preparate, ansamblul nanostructurat Au/ZnGa-Reconst manifestă cea mai bună performanță (Tabelul VI.1.). Rata de formare a produșilor finali a fost de 231 nmoli/ h/g_{cat} îmbunătățită cu un factor de 1.85 ori decât cea manifestată de materialul precursor ZnGa-LDH.



Figura VI.28. Spectrele de absorbție UV-VIS ale probelor după testele fotocatalitice: (c) Ag/ZnGa-SI-373-15, (e) Ag/ZnGa-Reconst, (f) Au/ZnGa-SI și (g) Au/ZnGa-Reconst

Pentru a confirma rolul efectului SPR și/sau a centrilor capcană de electroni a nanoparticulelor de Ag sau Au, fotoreducerea CO₂, cu H₂, sub iradierea luminii vizibile (λ >420 nm) a fost de asemenea realizată. Sub lumina vizibilă, atunci când se utilizează materialul precursor ZnGa-LDH nu poate fi detectat prin cromatografie de gaze nici un produs de reacție. Proba Ag/ZnGa-SI-373-15 manifestă formarea atât a metanolului cât și CO în proporții de 31% și respectiv 86% comparativ cu ratele de formare sub iradiere UV-vizibilă. Stoechiometria reacțiilor se conservă pe toată durata testelor fotocatalitice sugerând faptul că hidroxizii dublu lamelari sunt capabili să utilizeze lumina UV pentru fotocataliză, în

schimb, nanoparticulele de Ag sunt capabile să promoveze fotoreducerea CO_2 prin utilizarea efectului de rezonanță plasmonică de suprafață. Este important de remarcat că fotocatalizatorii pe bază de nanoparticule de Au nu au fost activi atunci când s-a folosit lumina vizibilă.



Figura VI.29. Fotoreducerea CO₂ (2.3 kPa) în funcție de timp, folosin H₂ (21.7 kPa), lumină UV-vizibilă și (b) Ag/ZnGa-SI-373-15, (c) Ag/ZnGa-SI-373-180, (d) Ag/ZnGa-Reconst, (e) Au/ZnGa-SI și (f) Au/ZnGa-Reconst. (b") folosind numai lumină vizibilă și (b") Ag/ZnGa-SI-373-15; CO₂ (\blacklozenge), H₂O (\blacktriangle), CH₃OH (\blacksquare) și CO (\bullet).

Atunci când se folosește ZnGa-LDH fotoreducerea CO₂ are loc prin formarea monoxidului de carbon (produs majoritar) și metanol [136]. Comparativ cu rezultatele afișate în Tabelul VI.1. pentru acest tip de material, ansamblele nanostructurate pe bază de LDHs și nanoparticule de Ag sau Au manifestă activități fotocatalitice îmbunătățite. Astfel, pentru Ag/ZnGa-SI-373-15 rata de fotoreducere a CO₂ crește de 1.69 ori comparativ cu fotoreducerea utilizând ZnGa-LDH prezentând o schimbare moderată a selectivității metanolului de la 39 la 54 mol%. Au/ZnGa-Reconst manifestă activitatea de fotoreducere cea mai mare, fiind de 1.78 ori mai mare decât cea a hidroxizilor dublu lamelari precursori, iar Au/ZnGa-SI prezintă o fotoreducere de 1.44 ori mai mare decât ZnGa-LDH. În contrast cu materialele ce conțin nanoparticule de Ag, ansamblele nanostructurate pe bază de nanoparticule de Au prezintă o selectivitate a CO ce crește de la 61 mol% la 86-87 mol%. Acest fenomen are loc datorită mecanismului diferit de promovare.

CONCLUZII GENERALE

Obținerea ansamblelor nanostructurate pe bază de hidroxizi dublu lamelari care să acționeze ca materiale avansate cu proprietăți specifice în aplicații precum fotocataliză, a fost unul dintre principalele obiective ale acestei teze de doctorat. Alegerea metodelor de sinteză, a tehnicilor de caracterizare și a aplicațiilor potrivite materialelor preparate, au putut fi realizate prin studierea informațiilor prezente în literatura de specialitate. Prin urmare, prima parte a tezei de doctorat oferă studiul bibliografic de început al cercetării, aceasta constituind baza de plecare, iar partea de contibuții proprii prezintă rezultatele obținute în urma activității de cercetare privind subiectul tezei. Prelucrarea și interpretarea rezultatelor experimentale obținute au scos în evidență următoarele concluzii generale:

- ✓ Au fost sintetizate noi materiale pe bază de hidroxizi dublu lamelari capabili să acționeze ca materiale avansate cu proprietăți și aplicații specifice.
- ✓ Nanoarhitecturile fabricate au fost testate ca noi materiale cu proprietăți optice şi catalitice în procese de fotocataliză prin reacții de fotodegradare şi fotoreducere.
- ✓ Reacțiile de fotodegradarea a compuşilor fenolici (fenol, 4-nitrofenol şi 2,4dinitrofenol) şi a coloranților industriali (Nylosan Navy şi Drimaren Red) s-au realizat pe baza proprietăților specifice ale nanocompozitelor şi s-a urmărit influența tratamentului termic aplicat probelor precum şi cantitatea de nanoparticule de oxid metalic depuse pe matricea LDH.
- ✓ Reacțiile de fotoreducere a CO₂ s-au bazat pe proprietatea inteligentă a ansamblelor nanostructurate de tip LDHs şi s-a urmărit influenţa rezonanţei plasmonice de suprafaţă (SPR) a nanoparticulelor de netal depuse pe matricea LDH.
- ✓ Au fost sintetizate materiale precursoare de tipul hidroxizilor dublu lamelari substituiți cu diverși cationi în lamelele hidroxilice după cum urmează: ZnTi-LDH, ZnSn-LDH, ZnGa-LDH, Zn_xAlFe-LDH și MgZnFeAl-LDH, utilizând metoda coprecipitării directe la pH constant.
- ✓ Ansamblele nanostructurate studiate s-au sintetizat prin procesul de reconstrucție a materialelor precursoare obținute inițial, în soluții apoase ce conțin diferiți anioni şi

cationi de interes. Procesul de fabricare s-a bazat pe proprietatea unică a hidroxizilor dublu lamelari de a-si regenera structura lamelară atunci când vine în contact cu soluții apoase, obținându-se nanocompozite de tipul M_xO_y/LDH și M/LDH. Nanoarhitecturile M/LDHs au fost preparate și pe baza metodei schimbului ionic pentru o bună comparație între catalizatori atunci când aceștia sunt testați fotocatalitic pentru reducerea dioxidului de carbon.

- ✓ S-au obținut ansamble nanostructurate de tipul CeO₂/ZnTi-LDH, CeO₂/ZnSn-LDH (cu n%CeO₂/ZnSn-LDH, n = 0.15 moli și 0.25 moli), Fe₂O₃/Zn_xAlFe-LDH (cu x = 2 și 3), Au/ZnGa-LDH (Au/ZnGa-SI = prin schimb ionic, Au/ZnGa-Reconst = prin reconstrucție) și Ag/ZnGa-LDH (Ag/ZnGa-SI = prin schimb ionic, Ag/ZnGa-Reconst = prin reconstrucție)
- ✓ Caracterizarea structurilor stratificate obținute s-a realizat pe baza metodelor moderne de analiză. Difracția de raze X (XRD) a scos în evidență formarea structurii specifice hidroxizilor dublu lamelari prin apariția picurilor de reflexie caracteristice acestor materiale.
- ✓ Spectroscopia IR cu transformată Fourier a demonstrat de asemenea formarea structurii stratificate a hidroxizilor dublu lamelari cu diferiți anioni prezenți în straturile interlamelare și a ansamblelor nanostructurate specifice.
- ✓ Rezultatele obținute în urma analizelor prin spectroscopia Raman au adus completări importante tehnicii FTIR asupra caracterizării materialelor, susținând obținerea structurilor specifice materialelor studiate.
- ✓ Analiza termogravimetrică a scos în evidență stabilitatea materialelor odată cu creșterea temperaturii prezentând etapele de piedere de masă caracteristice hidroxizilor dublu lamelari prin eliminarea apei interlamelare şi fizisorbite, dehidroxilarea şi decarbonatarea probelor şi eliminarea anionilor prezenți între lamele.
- Studiile texturale şi morfologice au fost realizate cu ajutorul analizelor SEM, TEM şi adsorbţia azotului la 77K. Rezultatele obţinute prezintă microtextura specifică hidroxizilor dublu lamelari, cu particule de formă bine definită înterconectate unele în altele. Suprafaţa specifică, dimensiunea particulelor şi gradul de porozitate al probelor au fost de asemenea analizate.

- ✓ Pe baza spectroscopiei UV-VIS s-au putut identifica ionii metalici prezenți în structura LDH și M/LDH sau M_xO_y/LDH care absorb în domeniul UV-Vizibil. Pe baza acestor rezultate s-au putut calcula energiile benzilor interzise a materialelor, caracteristică importantă atunci când probele au fost testate în reacțiile fotocatalitice studiate.
- ✓ Rezultatele analizelor proprietăților fizico-chimice au demonstrat obținerea cu succes a materialelor precursoare și a ansamblelor nanostructurate, subliniind principalele caracteristici ale LDHs, care fac ca aplicarea acestor materiale în fotocataliză să se realizeze cu rezultate foarte bune.

ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ PRIVIND SUBIECTUL TEZEI DE DOCTORAT

ARTICOLE PUBLICATE ÎN REVISTE INDEXATE ISI

1) E.M. Seftel, <u>C.M. Puscasu</u>, M. Mertens, P. Cool, G. Carja, Assemblies of nanoparticles of CeO_2 -ZnTi-LDHs and their derived mixed oxides as novel photocatalytic systems for phenol degradation, Applied Catalysis B: Environmental, 150–151 (2014) 157–166 (I.F. = 6,007), (ELSEVIER PRESS)

2) E. M. Seftel, <u>C.M. Puscasu</u>, M. Mertens, P. Cool, G. Carja, Fabrication of $CeO_2/LDHs$ self-assemblies with enhanced photocatalytic performance: a case study on ZnSn-LDH matrix, Applied Catalysis B: Environmental, 164 (2015) 251 –260, (I.F. = 6,007), (ELSEVIER PRESS)

3) <u>C.M. Puscasu</u>, E. M. Seftel, M. Mertens, P. Cool, G. Carja, ZnTiLDH and the Derived Mixed Oxides as Mesoporous Nanoarchitectonics with Photocatalytic Capabilities, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, DOI: 10.1007/s10904-014-0132-y, (I.F. = 1,007), (SPRINGER PRESS)

4) Mihaela Birsanu, <u>C.M. Puscasu</u>, Carmen Gherasim, Gabriela Carja, Highly efficient room temperature degradation of two industrial dyes using hydrotalcite-like anionic clays and their derived mixed oxides as photocatalysts, **Environmental Engineering and Management Journal**, 12 (2013) 5, 1535 – 1540 (I.F. = 1,258).

5) Shogo Kawamura, <u>C.M. Puscasu</u>, Yusuke Yoshida, Yasuo Izumi, and Gabriela Carja, Tailoring assemblies of plasmonic silver/gold and zinc-gallium layered double hydroxides for photocatalytic conversion of carbon dioxide using UV-visible light, DOI: 10.1016/j.apcata.2014.12.042 Applied Catalysis A: General, (I.F. = 3,674), (ELSEVIER PRESS)

6) E. Seftel, <u>C.M. Puscasu</u>, M. Mertens, P. Cool, G. Carja, Photo-responsive behavior of γ -Fe₂O₃ NPs embedded into ZnAlFe-LDH matrices and their catalytic efficiency in wastewater remediation, DOI:10.1016/j.cattod.2014.11.039, Catalysis Today, (I.F. = 3,309), (ELSEVIER PRESS)

7) <u>**C.M. Puscasu**</u>, Gabriela Carja, Carmen Zaharia, MgZnFeAlLDHs Nanoarchitectonics For Photocatalytic Removal of Some Organic Pollutants by Using Solar Irradiation, *acceptată la* **International Journal of Materials and Product Technology**, **(I.F. = 0,32)**

ARTICOLE PUBLICATE ÎN REVISTE INDEXATE BDI

1) <u>C.M. Puscasu</u>, Carmen Gherasim, Dragos Mardare, and Gabriela Carja, (2013), Study of the textural properties of some layered double hydroxides, Acta Chemica Iasi, 21, 1-8; DOI: 10.2478/achi-2013-0001

2) Sofronia Bouariu, <u>C.M. Puscasu</u> and Gabriela Carja, (2013), Mixed oxides derived from chromium substituted hydrotalcites like anionic clays: Studies of the structural properties, **Buletinul Institutului Politehnic din Iasi**, Tomul LIX (LXIII), Fasc. 3, ISSN 0254-7104.

ALTE PUBLICAȚII

1) Mihaela Birsanu, Dragos Mardare, <u>C.M. Puscasu</u>, Kiyoshi Okada and Gabriela Carja, AuNPs/LDHs Assemblies as Nanoarchitectures: Fabrication, Properties and Specific Application as Photocatalysts, (2014), New applications of nanomaterials, Editura Academică, 9-18; ISBN 978-973-27-2311-1 (*capitol de carte*)

COMUNICĂRI ȘI POSTERE PREZENTATE LA MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE NAȚIONALE

1) <u>**C.M. Puscasu**</u>, Gabriela Apostolescu, Rodica Diaconescu, Gabriela Carja, Study about the structural features of layered double hydroxides, Zilele Universitatii "Gh. Asachi" din Iasi, Conferinta Facultatii de Inginerie Chimica si Protectia Mediului, editia a VIII-a "Materiale si Procese Inovative", 17 - 18 noiembrie, 2011, Iasi.

2) <u>C.M. Puscasu</u>, Carmen Gherasim, Dragos Mardare, Gabriela Carja, Study of the textural properties of some layered double hydroxides, Sesiunea Stiintifica a studentilor, masteranzilor si doctoranzilor "Chemistry - BORDER OPEN TO KNOWLEDGE" organizata de Facultatea de Chimie din cadrul Universitatii "Alexandru Ioan Cuza", Editia a 3-a, 26 Mai, 2012, Iasi.

3) Dragos Mardare, <u>C.M. Puscasu</u>, Gabriela Carja, Studies on some physical and chemical properties of layered double hydroxides, Sesiunea Stiintifica Studenteasca organizata de Facultatea de Inginerie Chimica si Protectia Mediului din cadrul Universitatii "Gh. Asachi" din Iasi, 24-25 Mai, 2012, Iasi.

4) Ionela-Mariana Scutelnicu, <u>C.M. Puscasu</u>, Gabriela Carja, Mixed oxide derivatives and clay matrix anion precursors. Study of the textural properties, Sesiunea Stiintifica Studenteasca organizata de Facultatea de Inginerie Chimica si Protectia Mediului din cadrul Universitatii "Gh. Asachi" din Iasi, 24-25 Mai, 2012, Iasi.

5) Mihaela Birsanu, <u>C.M. Puscasu</u>, Gabriela Carja, Hidroxizi dublu lamelari ca materiale nanostructurate cu aplicatii in fotocataliza, Sesiunea Stiintifica Studenteasca organizata de Facultatea de Inginerie Chimica si Protectia Mediului din cadrul Universitatii "Gh. Asachi" din Iasi, 24-25 Mai, 2012, Iasi.

6) Gabriela Carja, <u>C.M. Puscasu</u>, Dragos Mardare, Kiyoshi Okada, "Au/LDHs assemblies as nanoarchitectures: fabrication, properties and controlled delivery of gold nanoparticles", A 12-a editie a Seminarului National de nanostiinta si nanotehnologie, 16 mai 2013, Amfiteatrul I.H. Radulescu, Biblioteca Academiei Romane, Calea Victoriei, 125.

7) <u>C.M. Puscasu</u>, E. M. Seftel, M. Mertens, P. Cool, G. Carja, Investigation of ZnAllayered double hydroxides for phenol photodegradation, Zilele Universitatii "Alexandru Ioan Cuza", Conferinta Facultatii de Chimie, 31 Octombrie - 2 Noiembrie, 2013, Iasi.

8) Simona Bularda, <u>C.M. Puscasu</u>, Gabriela Apostolescu, Gabriela Carja, Studii ale caracteristicilor fizico chimice ale unor materiale nepoluante de tip oxizi porosi. Zilele Universitatii "Gh. Asachi" din Iasi, Conferinta Facultatii de Inginerie Chimica si Protectia Mediului, editia a VIII-a "Materiale si Procese Inovative", 17 - 18 noiembrie, 2011, Iasi.

9) <u>C.M. Puscasu</u>, Dragos Mardare, Rodica Diaconescu, Gabriela Carja, Study about structural features of layered double hydroxides use as catalysts in water splitting process, Sesiunea Stiintifica a studentilor, masteranzilor si doctoranzilor "Chemistry - BORDER OPEN TO KNOWLEDGE" organizata de Facultatea de Chimie din cadrul Universitatii "Alexandru Ioan Cuza", Editia a 3-a, 26 Mai, 2012, Iasi.

10) Elena-Livia Bibire, Maria Bercea, <u>C.M. Puscasu</u>, Gabriela Carja, Studii asupra unor metode de preparare a hidroxizilor dublu lamelari (LDHs) - argile anionice, Sesiunea Stiintifica a studentilor, masteranzilor si doctoranzilor "Chemistry - BORDER OPEN TO KNOWLEDGE" organizata de Facultatea de Chimie din cadrul Universitatii "Alexandru Ioan Cuza", Editia a 3-a, 26 Mai, 2012, Iasi.

COMUNICĂRI ȘI POSTERE PREZENTATE LA MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE INTERNAȚIONALE

1) Laura Dartu, Mihaela Birsanu, <u>C.M. Puscasu</u>, Studies on the nanoarchitectonic features of CuO-LDHs self-assemblies. Joint Conference COST MPO904 Action "Single and multiphase ferroics ans multiferroics with restricted geometries" & IEEE – ROMSC 24-26th, organizata de Universitatea "Alexandru Ioan Cuza", 24-26 septembrie, 2012, Iasi, Romania.

2) <u>C.M. Puscasu</u>, Mihaela Birsanu, Carmen Gherasim, Gabriela Carja, "Hydrotalcite – like anionic clays and their derived mixed oxides as highly efficient adsorbents for removing two industrial dyes from aqueous solutions", "International Conference ECOIMPULS 2012 – Envinronmental Research and Technology", "Aquademica Romanian - German Foundation, Aquatim SA – the region's water and wastewater operator, Universitatea Politehnica din Timisoara, 25-26 octombrie 2012, Timisoara, Romania.

3) Sofronia Bouariu, <u>C.M. Puscasu</u>, Gabriela Carja, Mixed oxides derived from chromium substituted hydrotalcites like clays: studies on their specific structural properties, 18th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 4-7 septembrie, 2013, Sinaia, Romania.

4) Gabriela Carja, Ken-ichi Katsumata, <u>C.M. Puscasu</u>, Kiyoshi Okada, Nanosized gold/anionic clay matrices as a controlled release system of gold nanoparticles, E-MRS 2013 FALL MEETING, 16-20 septembrie, Warsaw University of Technology, Polonia.

5) Mihaela Birsanu, Hermenegildo Garcia, Kiyoshi Okada, <u>C.M. Puscasu</u>, Gabriela Carja, Au/anionic clays nanoarchitectonics as novel photocatalysts for hydrogen generation from water, under solar irradiation, Nano and Advanced Materials Workshop and Fair, NAMF 2013, 16-19 septembrie, Warsaw University of Technology, Satellite event of E-MRS 2013 FALL MEETING, Polonia.

6) E. M. Seftel, <u>C.M. Puscasu</u>, M. Mertens, P. Cool,G. Carja, Nanostructured assemblies of CeO₂-ZnTi LDHs and the derived mixed oxides as novel photocatalysts for phenol removal, 3rd European Symposium on Photocatalysis JEP 2013, 25-27 septembrie, 2013, Portoroz, Slovenia.

7) <u>C.M. Puscasu</u>, E. M. Seftel, M. Mertens, P. Cool,G. Carja, Self -assemblies of nanoparticles of Cr_2O_3 -ZnTi LDHs and the derived mixed oxides as novel photocatalysts for phenol removal, The Tenth Conference for Young Scientists in Ceramics, "The Third Workshop of the early stage researchers of the COST MP0904 Action, 6-9 nioembrie, 2013, Novi Sad, Serbia.

8) Elena Husanu, Livia Bilbire, Carmen Gherasim, <u>C.M. Puscasu</u>, Gabriela Carja, Mesoporous mixed oxides derived from anionic clays with high adsorption capacity for phosphate removal from wastewaters, Monitoring of Water Pollution and Wastewater Treatment, Sinaia, 2012, Romania.

9) Elena Husanu, <u>C.M. Puscasu</u>, Livia Bilbire, Mihaela Birsanu, Gabriela Carja, Uptake of As (V) From Aqueous Solution by mixed oxides derived from copper substituted layered double hydroxides, Monitoring of Water Pollution and Wastewater Treatment, Sinaia, 2012, Romania.

10) <u>C.M. Puscasu</u>, Mihaela Barsanu, Carmen Gherasim, Gabriela Carja, Studies on the textural features of some layered double hydroxide matrices, THE 7th INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS, ROCAM 2012, septembrie, Brasov, Romania.

11) <u>C.M. Puscasu</u>, Mihaela Barsanu, Carmen Gherasim, Gabriela Carja, Layered double hydroxides as catalysts in water splitting process, 100th Anniversary of Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, International Conference, Centenary of Education in Chemical Engineering, 28-30 noiembrie, 2012, Iasi, Romania.

12) <u>C.M. Puscasu</u>, Dragos Mardare and Gabriela Carja, Iron containing layered double hydroxides: An XPS study of their surface properties, 13th International Balkan Workshop on Applied Physics, 4-6 Iulie, 2013, Constanta, Romania.

13) E. Seftel, M. Dobromir, <u>C.M. Puscasu</u>, M. Mertens, P. Cool, G. Carja, $Fe_2O_3/ZnO-ZnCr_2O_4$, $Bi_2O_3/ZnO-ZnCr_2O_4$ as novel photocatalytic systems with enhanced photoresponsive abilities, 8th EUROPEAN MEETING ON SOLAR CHEMISTRY AND PHOTOCATALYSIS: Environmental Application, 25-28 Iunie, 2014, Thessaloniki, Grecia.

14) E. Seftel, <u>C.M. Puscasu</u>, M. Mertens, P. Cool, G. Carja, Photo-responsive behavior of Fe₂O₃NPs embedded into ZnFeLDHs and ZnAlFeLDH matrices and their catalytic efficiency in wastewater remediation, 8th EUROPEAN MEETING ON SOLAR CHEMISTRY AND PHOTOCATALYSIS: Environmental Application, 25-28 Iunie, 2014, Thessaloniki, Grecia.

15) E. M, Seftel, C.M. Puscasu, M. Mertens, P. Cool, G. Carja, Novel assemblies of

 $CeO_2/ZnTi-LDHs$ and their derived mixed oxides as novel photocatalysts for phenol degradation, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts – PREPA11 – intre 6-10 Iulie, 2014, Louvain-La-Neuve Universite, Belgia.

16) <u>**C.M. Puscasu</u>**, Gabriela Carja & Carmen Zaharia, MgFeZnLDHS nanoarchitectonics for photocatalytic removal of some organic pollutants under solar irradiation, ModTech International Conference, Modern Technologies in Industrial Engineering, 13-16 Iulie, 2014, Gliwice, Polonia.</u>

17) <u>C.M. Puscasu</u>, Corina Andronescu, Horia Iovu, Ken-Ichi Katsumata, Gabriela Carja, NPs of CuO on ZnO/ZnAl2O4 matrices as wide spectrums photocatalysts for light energy conversion, E-MRS 2014 FALL MEETING, 15-19 septembrie, Warsaw University of Technology, Polonia.

18) <u>C.M. Puscasu</u>, E. M. Seftel, M. Mertens, P. Cool, G. Carja, ZnTi-LDH and the derived mixed oxides as photocatalysts for phenol degradation at room temperature, E-MRS 2014 FALL MEETING, 15-19 septembrie, Warsaw University of Technology, Polonia.

19) <u>C.M. Puscasu</u>, K.I. Katsumata, S. Boariu, G. Carja, NPs of Fe_2O_3 on ZnCrO₄ matrices as wide spectrums photocatalysts for light energy conversion, 2^{nd} International Conference on Chemical Engineering, 5 – 8Noiembrie, 2014, Iasi, Romania.

20) L.E. Bibire, M. Bercea, <u>C.M. Puscasu</u>, G. Carja, Hybrid nanoarchitectures based on polymers/layered double hydroxides for applications in innovative technologies, 2^{nd} International Conference on Chemical Engineering, 5 – 8 Noiembrie, 2014, Iasi, Romania.

SPECIALIZĂRI ÎN DOMENIU (Training)

- 1. International Summer School on Crystal Growth and Photovoltaic Materials, 27 august 1 septembrie 2012, Brasov, Romania.
- 2. International Summer School on Advances in Heat Transfer Enhancement: from basic to nano 2-nd Edition, September, 17-21, 2012, Iaşi, România

PROIECTE DE CERCETARE

 Self-Assemblies of Nanoparticles of Metal Oxides-Layered Double Hydroxides as Novel Formulations for Photocatalytic Applications – IDEI - PROIECTE DE CERCETARE EXPLORATORIE - PCE 2012-4-0057 (75/02.09.2013) – membru în echipa de cercetare

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

[1] Duan, X., Evans, D.G., (2006), Layered Double Hydroxides, Structure and Bonding, ISBN-10 3-540-28279-3 *Springer Berlin Heidelberg New York*, 119, 1-87.

[3] Cavani, F., Trifiro, F., Vaccari, A., (1991), Hidrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, *Catalysis Today*, 11:173–301.

[6] (100) Carja, G., Nakamura, R., Aida, T., Niiyama, H., (2001), Textural properties of layered double hydroxides: effect of magnesium substitution by cooper or iron, *Microporous and Mezoporous Materials*, 47, 275-284.

[25] Carja, G., Husanu, E., Gherasim, C., Iovu, H., (2011), Layered double hydroxides reconstructed in NiSO4 aqueous solution as highly efficient photocatalysts for degradind two industrial dyes, *Applied Catalysis B:Environmental*, 107, 253-259.

[45] (70, 81) Shao, M., Han, J., Wei, M., Evans, D.G., Duan, X., (2011), The synthesis of hierarchical Zn–Ti layered double hydroxide for efficient visible-light photocatalysis, *Chemical Engineering Journal*, 168, 519–524.

[61] (76) Parida, K.M., Mohapatra, L., (2012), Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: A novel photocatalyst for the enhanced photo degradation of azo dyes, *Chemical Engineering Journal*, 179, 131–139.

[70] Mantilla, A., Tzompantzi, F., Fernandez, J.L., Diaz Gongora, J.A.I., Gomez, R., (2010), Photodegradation of phenol and cresol in aqueous medium by using Zn/A1 + Fe mixed oxides abtained from layered double hydroxides materials, *Catalysis Today*, 150, 353-357.

[71] Mohapatra, L., Parida, K.M., (2012), Zn-Cr layered double hydroxides: Visible light responsive photocatalyst for photocatalytic degradation of organic pollutants, *Separation and Purification Technology*, 91, 73-80.

[72] Pradhan, G.K., Martha, S., Parida, K.M., (2012), Synthesis of multifunctional nanostructured zinc-iron mixed oxide photocatalyst by a simple solution-combustion technique, *ACS Applied Materials Interfaces*, 4, 707-713.

[84] Seftel, E.M., **Puscasu, C.M.**, Mertens, M., Cool, P., Carja, G., (2014), Assemblies of nanoparticles of CeO₂–ZnTi-LDHs and their derived mixed oxides as novel photocatalytic systems for phenol degradation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 150-151, 157-166.

[85] **Puscasu, C. M.**, Seftel, E. M., Mertens, M., Cool, P., Carja, G., (2015), ZnTiLDH and the Derived Mixed Oxides as Mesoporous Nanoarchitectonics with Photocatalytic Capabilities, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, DOI: 10.1007/s10904-014-0132-y,

[89] Seftel, E.M., Mertens, M., Cool, P., (2013), The influence of the Ti^{4+} location on the formation of self-assembled nanocomposite systems based on TiO_2 and Mg/Al-LDHs with photocatalytic properties, *Applied Catalysis B: Environ*mental, 134-135, 274-285.

[91] Seftel, E. M., **Puscasu, M. C.**, Mertens, M., Cool, P., Carja, G., (2015), Fabrication of CeO₂/LDHs self-assemblies with enhanced photocatalytic performance: a case study on ZnSn-LDH matrix, Applied Catalysis B: Environmental, 164, 251–260.

[92] Liu, X., Qiu, G., Zhao, Y., Zhang, N., Yi, R., (2007), Gallium oxide nanorods by the conversion of gallium oxide hydroxide nanorods, *Journal of Alloys and Compounds*, 439, 1–2, 275–278.

[94] E. Seftel, **M. Puscasu**, M. Mertens, P. Cool, G. Carja, Photo-responsive behavior of γ -Fe₂O₃ NPs embedded into ZnAlFe-LDH matrices and their catalytic efficiency in wastewater remediation, DOI:10.1016/j.cattod.2014.11.039, Catalysis Today.

[96] Carja, G., Kameshima, Y., Okada, K., (2008) Nanoparticles of iron and vanadium oxides supported on iron substituted LDHs: Synthesis, textural characterization and their catalytic behavior in ethylbenzene dehydrogenation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 115, 3, 541-547

[97] Carja, G, Niiyama, H., (2005), From the organized nanoparticles of copper and vanadium containing LDHs to the small nanoparticles of mixtures of mixed oxides: A simple route, *Materials Letters*, 59, 24-25, 3078-3080

[98] Wang, X., Wua, P., Lu, Y., Huang, Z., Zhu, N., Lin, C., Dang, Z., (2014), NiZnAl layered double hydroxides as photocatalyst under solar radiation for photocatalytic degradation of orange G, *Separation and Purification Technology*, 132, 195–205.

[101] Birsanu, M., **Puscasu, M.**, Gherasim, C., Carja, G., (2013), Highly efficient room temperature degradation of two industrial dyes using hydrotalcite-like anionic clays and their derived mixed oxides as photocatalysts, *Environmental Engineering and Management Journal*, 12, 5, 1535 – 1540

[114] Bagherifam, S., Komarneni, S., Lakzian, A., Fotovat, A., Khorasani, R., Huang, W., Ma, J., Wang, Y., (2014), Evaluation of Zn–Al–SO₄ layered double hydroxide for the removal of arsenite and arsenate from a simulated soil solution: Isotherms and kinetics, *Applied Clay Science*, 95, 119-125.

[115] Chitrakar, R., Sonoda, A., Makita, Y., Hirotsu, T., (2011), Synthesis and bromate reduction of sulfate intercalated Fe(II)–Al(III) layered double hydroxides, *Separation and Purification Technology*, 80, 652-657.

[116] Mirtchev, P., Liao, K., Jaluague, E., Qiao, Q., Tian, Y., Varela, M., Burch, K.S., Pennycook, S.J., Perovic, D.D., Ozin, G., (2014), Fe₂O₃/Cu₂O heterostructured nanocrystals, *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 8525-8533.

[117] Ardau, F.F. C., Ricci, P. C., Cannas, C., Dore, E., Lattanzi, P., (2011), Synthetic and natural Zn-Al sulphate LDHs for removal of As(V) from NAMD, *Mine Water - Managing the Challenges*, Aachen, Germany, 559-562.

[118] Du, N., Xu, Y., Zhang, H., Zhai, C., Yang, D., (2010), Selective Synthesis of Fe₂O₃ and Fe₃O₄ Nanowires Via a Single Precursor: A General Method for Metal Oxide Nanowires, *Nanoscale Research Letters*, 5, 1295 - 1300.

[129] Chen, C.P., Gunawan, P., Lou, X.W., Xu, R., (2012), Silver Nanoparticles Deposited Layered Double Hydroxide Nanoporous Coatings with Excellent Antimicrobial Activities, *Advaced Functional Materials*, 22, 780-787.

[130] Carja, G., Kameshima, Y., Nakajima, A., Dranca, C., Okada, K., (2009), Nanosized silver–anionic clay matrix as nanostructured ensembles with antimicrobial activity, *International Journal of Antimicrobial Agents*, 34, 6, 534.

[131] Wang, L., Zhang, J., Meng, X., Zheng, D., Xiao, F.-S., (2011), Superior catalytic properties in aerobic oxidation of alcohols over Au nanoparticles supported on layered double hydroxide, *Catalisys Today*, 175, 404-410.

[132] Yoshida, Y., Mitani, Y., Itoi, T., Izumi, Y., (2012), Preferatial oxidation of carbon monoxide in hydrogen using zinc oxide photocatalysts promoted and tuned by adsorbed copper ions, *Journal of Catalysis*, 287, 190-202.

[141] Marais, E., Nyokong, T., (2008), Adsorption of 4-nitrophenol onto Amberlite IRA-900 modified with metallophthalocyanines, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 293–301.

[142] O'Connor, O.A., Young, L.Y., (1989), Toxicity and anaerobic biodegradability of substituted phenols undermethanogenic conditions, *Environmental Toxiclogy and Chenistry*, 8, 853–862.

[143] Dieckmann, M.S., Gray, K.A., (1996), A comparison of the degradation of 4nitrophenol via direct and sensitized photocatalysis in TiO₂ slurries, *Water Research*, 30, 1169–1183.

[144] Bo, L.L., Zhang, Y.B., Quan, X., Zhao, B., (2008), Microwave assisted catalytic oxidation of p-nitrophenol in aqueous solution using carbon-supported copper catalyst, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 1201–1206.

[145] Oturan, M.A., Peiroten, J., Chartrin, P., Acher, A.J., (2000), Complete destruction of pnitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method, *Environmental Science & Technology*, 34, 3474–3479.

[146] Modirshahla, N., Behnajady, M.A., Mohammadi-Aghdam, S., (2008), Investigation of the effect of different electrodes and their connections on the removal efficiency of 4-nitrophenol from aqueous solution by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 154, 778–786.

[147] Canizares, P., Sáez, C., Lobato, J., Rodrigo, M.A., (2004), Electrochemical treatment of 4-nitrophenol-containing aqueous wastes using boron-doped diamond anodes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 1944–1951.

[148] Chang, Y.-C., Chen, D.-H., (2009), Catalytic reduction of 4-nitrophenol by magnetically recoverable Au nanocatalyst, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 664–669.

[149] Ai, L., Jiang, J., (2013), Catalytic reduction of 4-nitrophenol by silver nanoparticles stabilized on environmentally benign macroscopic biopolymer hydrogel, *Bioresource Technology*, 132, 374–377.

[152] Cui, Y., Chen, H., Tang, D., Yang, H., Chen, G., (2012), Au(III)-promoted polyaniline gold nanospheres with electrocatalytic recycling of self-produced reactants for signal amplification, *Chemical Communications*, 48, 10307-10309.

[153] Biswal, J., Paul, J., Naik, D.B., Sarkar, S.K., Sabharwal, S., (2013), Radiolytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous solutions: Pulse and steady state radiolysis study, *Radiation Physics and Chemistry*, 85, 161-166.

[158] Corma, A., Garcia, H., (2013), Photocatalytic reduction of CO₂ for fuel production: Possibilities and challenges, *Journal of Catalysis*, 308, 168–175.

[159] Izumi, Y., (2013), Recent advances in the photocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels with water and/or hydrogen using solar energy and beyond, *Coordination Chemistry Reviews*, 257, 171–186.