

UNIVERSITATEA „ALEXANDRU IOAN CUZA” DIN IAȘI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ DE CHIMIE

Nanomateriale oxidice pentru aplicații fotocatalitice

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător de doctorat,
Prof. univ. dr. **Aurel PUI**

Student doctorand,
Chim. **Ioana RADU**

IAȘI
2025

COMPONENȚA COMISIEI DE DOCTORAT

Președinte:

Prof. univ. dr. habil. **Cecilia ARSENE**

Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași

Conducător de doctorat:

Prof. univ. dr. **Aurel PUI**

Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași

Referenți științifici:

Prof. univ. dr. **Adelina Carmen IANCULESCU**

Universitatea POLITEHNICA din București

Prof. univ. dr. habil. **Gabriela-Nicoleta NEMEȘ**

Universitatea "Babeș Bolyai" din Cluj Napoca

Prof. univ. dr. **Alexandra Raluca IORDAN**

Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași

Rezultatele obținute în cadrul tezei de doctorat reprezintă efectul sinergic dintre munca proprie depusă și colaborările fructuoase realizate în timpul stagiului doctoral.

Conceptul, sinteza materialelor, testele fotocatalitice și o parte din analize au fost realizate în cadrul Facultății de Chimie de la Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, iar celelalte analize și măsurători au fost efectuate prin colaborare cu diferite instituții academice/de cercetare:

Facultatea de Fizică a Universității „Alexandru Ioan Cuza” din Iași: analize difracție de raze X, măsurători magnetice, electrice

Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor (Măgurele): analize XPS

Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizică Tehnică din Iași: analize SEM/TEM

Institutul Paul Scherrer (Elveția): analize XAS sincrotron

Institutul Elettra-Sincrotron Trieste (Italia): analize XPS sincrotron

CUPRINS

PARTEA I – STUDIU DE LITERATURĂ	1
INTRODUCERE	1
I. NANOMATERIALE OXIDICE	3
I.1. <i>Considerații generale referitoare la nanomateriale oxidice</i>	3
I.1.1. Nanomateriale oxidice cu structură de tip spinel	4
I.1.2. Nanomateriale oxidice cu structură de tip perovskit	6
I.1.3. Proprietățile oxizilor cu structură de tip spinel și de tip perovskit	8
I.2. <i>Metode de sinteză ale nanomaterialelor oxidice</i>	13
I.2.1. Metode „bottom-up”	14
I.2.2. Metode „top-down”	18
I.3. <i>Tehnici de caracterizare a nanomaterialelor oxidice</i>	20
II. APLICAȚII ALE NANOMATERIALELOR OXIDICE	31
II.1. <i>Aplicații în fotocataliză</i>	31
II.1.1. Degradarea fotocatalitică a poluanților din apele reziduale	31
II.1.2. Descompunerea fotocatalitică a apei	35
II.1.3. Strategii utilizate pentru îmbunătățirea performanței fotocatalizatorilor	38
II.2. <i>Aplicații biomedicale</i>	44
II.3. <i>Aplicații în cataliză</i>	47
II.4. <i>Utilizarea nanomaterialelor oxidice ca senzori de detecție</i>	48
PARTEA A II-A – CONTRIBUȚII PERSONALE	49
MOTIVAȚIA ALEGERII TEMEI DE CERCETARE	49
III. NANOMATERIALE OXIDICE CU STRUCTURĂ DE TIP SPINEL SUBSTITUITE CU IONI AI METALELOR RARE	52
III.1. <i>Sinteza nanoparticulelor de $Zn_{0,7}Mn_{0,3}Fe_2O_4$ substituite cu ioni Gd^{3+}</i>	52
III.2. <i>Caracterizarea nanoparticulelor de $Zn_{0,7}Mn_{0,3}Fe_2O_4$ substituite cu ioni Gd^{3+}</i>	53
III.2.1. Analiza structurii prin spectroscopie FT-IR	54
III.2.2. Analiza structurii prin difracție de raze X	55
III.2.3. Analiza morfologiei prin microscopie SEM	59
III.2.4. Investigarea proprietăților magnetice	60
III.2.5. Investigarea proprietăților dielectrice	61

III.3. Evaluarea eficienței fotocatalitice a nanomaterialelor oxidice de tipul $Zn_{0,7}Mn_{0,3}Gd_xFe_{2-x}O_4$ în procesul de degradare fotocatalitică a Rodaminei B.....	64
III.4. Evaluarea potențialului de utilizare a nanomaterialelor oxidice de tipul $Zn_{0,7}Mn_{0,3}Gd_xFe_{2-x}O_4$ ca senzori de gaze.....	69
III.5. Concluzii	73
IV. OBȚINEREA TITANATULUI DE STRONȚIU DOPAT CU IONI Al^{3+} ..	74
IV.1. Sinteza și caracterizarea materialelor de tipul $SrTiO_3$ dopat cu ioni Al^{3+}	75
IV.1.1. Sinteza materialelor de tipul $Al_x\%:SrTiO_3$	75
IV.1.2. Analiza structurală prin difracție de raze X.....	75
IV.1.3. Analiza structurală prin spectroscopie FT-IR.....	77
IV.1.4. Analiza morfologiei prin microscopie SEM.....	78
IV.1.5. Investigarea structurii electronice prin XPS.....	80
IV.1.6. Investigarea structurii electronice prin XAS	84
IV.2. Investigarea activității fotocatalitice a materialelor de tipul $Al_x\%:SrTiO_3$	87
IV.2.1. Studiul utilizării materialelor de tipul $Al_x\%:SrTiO_3$ pentru fotodegradarea colorantului Orange IV	87
IV.2.2. Evaluarea potențialului de utilizare a materialelor de tipul $Al_x\%:SrTiO_3$ în procesul de descompunere fotocatalitică a apei	89
IV.3. Concluzii	92
V. OBȚINEREA DE NANOCOMPOZITE PE BAZĂ DE TITANAT DE STRONȚIU FUNCȚIONALIZAT PENTRU APLICAȚII FOTOCATALITICE	93
V.1. Depunerea oxihidroxidului de fier ($FeOOH$) pe suprafața $Al_3\%:SrTiO_3$	94
V.1.1. Sinteza materialelor de tipul $Al_3\%:SrTiO_3@FeOOH$	94
V.1.2. Particularitățile morfo-structurale și opto-electronice ale fotocatalizatorului $Al_3\%:SrTiO_3@\delta-FeOOH$	97
V.1.3. Investigarea activității fotocatalitice a materialului $Al_3\%:SrTiO_3@\delta-FeOOH$ în procesul de fotodegradare a colorantului Orange IV	106
V.1.4. Evaluarea activității fotocatalitice a materialului $Al_3\%:SrTiO_3@\delta-FeOOH$ în procesul de degradare a Tetraciclinei...113	
V.1.5. Concluzii	122
V.2. Depunerea oxihidroxidului de cobalt ($CoOOH$) pe suprafața $Al_3\%:SrTiO_3$	124

V.2.1. Sinteza și caracterizarea fotocatalizatorului	
Al ₃ %;SrTiO ₃ @CoOOH	124
V.2.2. Evaluarea activității fotocatalitice a materialului	
Al ₃ %;SrTiO ₃ @CoOOH în procesul de degradare a Oxacilinei.....	127
V.2.3. Concluzii	133
CONCLUZII GENERALE	134
BIBLIOGRAFIE	138
DISEMINAREA REZULTATELOR ACTIVITĂȚII ȘTIINȚIFICE	148
ANEXE	151

PARTEA I – STUDIU DE LITERATURĂ

INTRODUCERE

Nanomaterialele, elementele cheie ale nanotehnologiei, sunt materiale cu dimensiuni ale particulelor mai mici de 100 nm, care prezintă proprietăți fizico-chimice semnificativ diferite față de cele ale structurilor macromoleculare cu aceeași compoziție. Nanomaterialele oxidice joacă un rol important în multe domenii și subdomenii, precum chimie, fizică, biologie, știința materialelor, constituind una dintre cele mai întâlnite, diverse și probabil cea mai bogată clasă de materiale. Spre deosebire de alte clase de materiale, oxizii metalici nanostructurați se remarcă printr-o gamă largă și fascinantă de proprietăți, fiind utilizate la scară largă, în special datorită stabilității termice și chimice ridicate [5–8]. Feritele cu structură spinelică sunt o categorie de nanomateriale oxidice intens studiate datorită proprietăților magnetice, electrice, optice și catalitice pe care acestea le posedă. O altă categorie de oxizi metalici nanostructurați este reprezentată de oxizii cu structură de tip perovskit. Aceștia prezintă proprietăți fizico-chimice atractive, care le permit acestor materiale să fie utilizate în aplicații optoelectronice, la fabricarea celulelor fotovoltaice, în fotocataliză sau ca senzori electrochimici.

Plecând de la rolul și importanța nanomaterialelor, în special a nanomaterialelor oxidice, în prezenta teză de doctorat ne-am propus sinteza unor nanomateriale oxidice care să manifeste activitate fotocatalitică îmbunătățită. Oxizii cu structură de tip perovskit dopat cu aluminiu ($\text{Al}_x\%:\text{SrTiO}_3$) constituie o altă clasă de oxizi nanostructurați studiați. Pentru a îmbunătăți activitatea fotocatalitică a materialelor cu structură de tip perovskit, aceștia au fost funcționalizați cu structuri de tip oxihidroxid.

PARTEA A II-A – CONTRIBUȚII PERSONALE

MOTIVAȚIA ALEGERII TEMEI DE CERCETARE

La nivel global, problemele energetice și de mediu sunt subiecte importante, motiv pentru care, dezvoltarea de sisteme noi care să rezolve problemele generate de utilizarea intensivă a combustibililor fosili și ineficiența metodelor tradiționale utilizate pentru eliminarea contaminanților organici din apele reziduale este esențială. Luând în considerare durabilitatea energiei solare, un accent deosebit a fost pus pe utilizarea oxidării fotocatalitice pentru remedierea problemelor de mediu, fotocataliza reprezentând un progres major pentru tehnologiile durabile, netoxice și viabile din punct de vedere economic. Cea mai mare provocare în domeniul fotocatalizei rămâne, astăzi, dezvoltarea de sisteme fotocatalitice cu activitate fotocatalitică extinsă în regiunea vizibilă a spectrului solar, deoarece se consideră că un fotocatalizator eficient trebuie să aibă suprafață specifică mare, sensibilitate superioară la regiunea vizibilă a spectrului solar, poziții adecvate ale benzilor electronice și transport eficient al purtătorilor de sarcină pentru a inhiba recombinația acestora. Doparea oxizilor cu structură de tip perovskit prin introducerea de cationi cu valență diferită în structura acestora s-a dovedit a fi o strategie eficientă pentru modificarea proprietăților funcționale, cum ar fi absorbția optică, caracteristicile p/n , densitatea de sarcină, mobilitatea și separarea sarcinilor, dimensiunea particulelor, cristalinitatea, hidrofilicitatea și densitatea defectelor.

Pornind de la aceste considerente, scopul tezei de doctorat a fost sinteza și caracterizarea unor nanomateriale oxidice pentru aplicații fotocatalitice.

Studiile realizate pe parcursul stagiului doctoral au fost axate pe proiectarea de materiale fotocatalitice noi, cu eficiență ridicată, care să exploateze o porțiune cât mai mare din lumina solară și care să fie capabile să răspundă la două dintre provocările majore referitoare la dezvoltarea durabilă, și anume, eliminarea contaminanților organici din apele reziduale și producerea de H_2 prin descompunerea fotocatalitică a apei.

În vederea atingerii scopului tezei au fost propuse următoarele obiective principale:

O1. Sinteza, caracterizarea și evaluarea potențialului de utilizare a nanoparticulelor de ferită mixtă de Zn-Mn substituite cu ioni Gd^{3+} drept fotocatalizatori în procesul de degradare a rodaminei, sub acțiunea radiației din domeniul vizibil.

O2. Sinteza, caracterizarea și investigarea proprietăților electronice ale $SrTiO_3$ dopat cu ioni Al^{3+} .

O3. Evaluarea eficienței fotocatalitice a materialelor de tipul $Al_x\%:SrTiO_3$ în procesul de degradare a colorantului Orange IV, precum și în descompunerea fotocatalitică a apei.

O4. Obținerea nanoreactoarelor fotocatalitice de tipul $Al_{3\%}:SrTiO_3@MOOH$ ($M = Fe, Co$) prin funcționalizarea suprafeței particulelor de perovskit, $Al_{3\%}:SrTiO_3$ cu oxihidroxizi metalici și caracterizarea acestora.

O5. Evaluarea eficienței fotocatalitice a nanoreactoarelor $Al_{3\%}:SrTiO_3@\delta-FeOOH$ și $Al_{3\%}:SrTiO_3@CoOOH$ în procese de degradare fotocatalitică a colorantului (Orange IV) și a antibioticelor (Tetraciclină, Oxacilină) sub acțiunea luminii din domeniul vizibil.

III. NANOMATERIALE OXIDICE CU STRUCTURĂ DE TIP SPINEL SUBSTITUITE CU IONI AI METALELOR RARE

III.1. Sinteza nanoparticulelor de $Zn_{0,7}Mn_{0,3}Fe_2O_4$ substituite cu ioni Gd^{3+}

Nanoparticulele de ferită $Zn_{0,7}Mn_{0,3}Fe_{2-x}Gd_xO_4$ ($x = 0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1$) au fost sintetizate printr-o metodă chimică pe cale umedă dezvoltată în cadrul grupului de cercetare [88]. Metoda utilizată implică co-precipitarea nanoparticulelor de oxid din soluțiile de precursori în mediu bazic, în prezența unui surfactant. Pentru stabilizarea structurii și obținerea unui grad de cristalinitate cât mai ridicat al nanoparticulelor sintetizate, acestea au fost supuse unui proces de calcinare, la o temperatură de 500 °C, timp de șase ore.

III.2. Caracterizarea nanoparticulelor de $Zn_{0,7}Mn_{0,3}Fe_2O_4$ substituite cu ioni Gd^{3+}

Difractogramele de raze X înregistrate pentru nanoparticulele de $Zn_{0,7}Mn_{0,3}Gd_xFe_{2-x}O_4$ tratate termic la 500 °C sunt ilustrate în figura III.2a, acestea indicând prezența unei singure faze cristalografice atribuită structurii cubice a spinelului, caracterizată de grupul spațial Fd-3m.

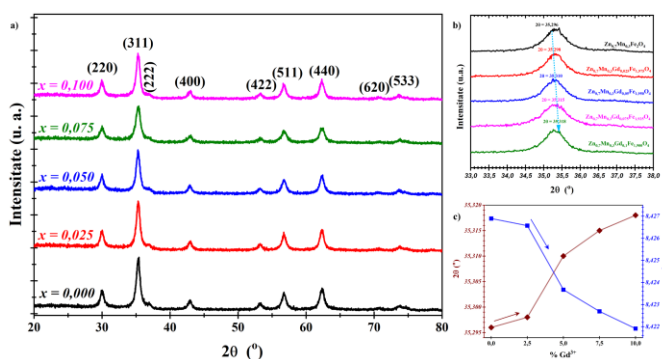


Figura III.2. (a) Difractogramele de raze X ale probelor de ferită dopată cu Gd^{3+} tratate termic la 500 °C; (b) modificarea poziției reflexiei (311) odată cu creșterea conținutului de Gd^{3+} și (c) variația constantei de rețea și a poziției reflexiei corespunzătoare planului (311) în raport cu conținutul de Gd^{3+} .

III.2.3. Analiza morfologiei prin microscopie SEM

Morfologia eşantioanelor de ferită de Zn-Mn tratată termic la 500 °C a fost analizată cu ajutorul microscopiei SEM, imaginile obținute fiind prezentate în figura III.4a-e. Dimensiunea nanometrică a particulelor de ferită este confirmată de imaginile FE-SEM care indică formarea de particule sferice, aglomerate, cu o dimensiune medie cuprinsă în intervalul 20-30 nm.

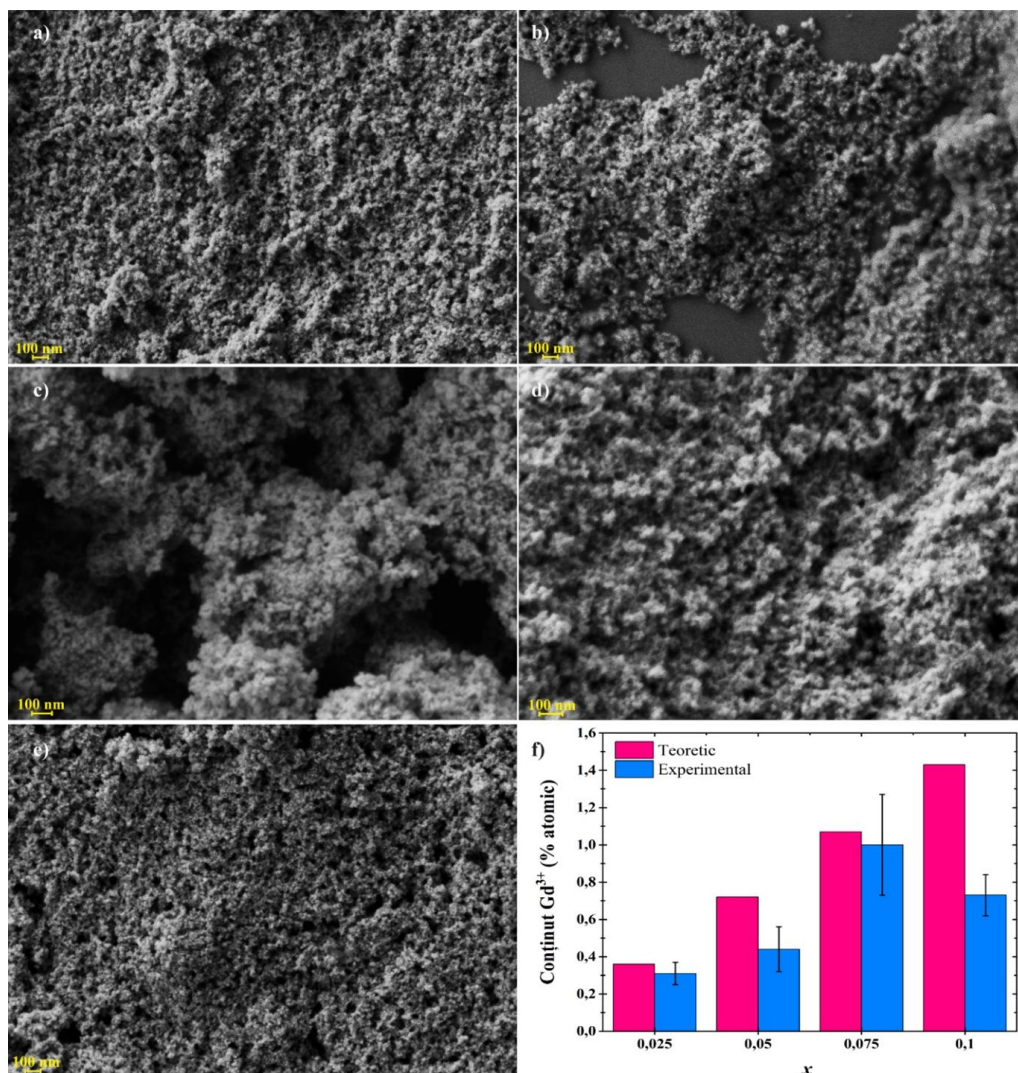


Figura III.4. Imagini FE-SEM ale nanoparticulelor de $\text{Zn}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Gd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ în care: a) $x = 0,000$; b) $x = 0,025$; c) $x = 0,050$; d) $x = 0,075$; e) $x = 0,100$ și f) variația conținutului de Gd^{3+} experimental în raport cu compoziția teoretică.

III.3. Evaluarea eficienței fotocatalitice a nanomaterialelor oxidice de tipul $\text{Zn}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Gd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ în procesul de degradare fotocatalitică a Rodaminei B

Pentru a evalua performanța fotocatalitică a probelor de ferită substituită cu ioni Gd^{3+} sintetizate, au fost realizate o serie de teste de degradare fotocatalitică a rodaminei B, sub acțiunea luminii vizibile. Din figura III.9 se observă, pentru toate probele analizate, o scădere a absorbției maximului situat la 555 nm, ceea ce indică faptul că materialele sintetizate prezintă activitate fotocatalitică sub acțiunea radiației din domeniul vizibil. În ceea ce privește modul de desfășurare al reacției fotocatalitice, se poate observa că acesta prezintă particularități specifice în funcție de compoziție și tratamentul termic aplicat materialelor. Astfel, pentru ferita nesubstituită ($x = 0,000$), tratată termic la 500 °C, se observă o scădere a maximului de absorbție, care după primele 75 de minute este însoțită de o deplasare hipsocromă a acestuia și formarea unui nou maxim de absorbție în jurul valorii de ≈ 500 nm, eficiența procesului fotocatalitic fiind de aproximativ 80% după 180 de minute de iradiere. Pentru proba cu aceeași compoziție, tratată termic la 650 °C, spectrele de absorbție indică un comportament similar, acestea fiind caracterizate de aceeași deplasare spre formarea unui nou maxim de absorbție, cu deosebirea că, în acest caz, eficiența reacției fotocatalitice este mai ridicată, aceasta fiind de $\approx 93\%$ după 180 de minute de iradiere.

Conform mecanismului prezentat de Jakimińska *et al.*, procesul de deetilare are loc atunci când fotocatalizatorul este activat de moleculele de Rodamină excitate (RhB^*) cu lumină vizibilă, în timp ce excitarea directă a fotocatalizatorului are ca rezultat descompunerea cromoforului din structura RhB.

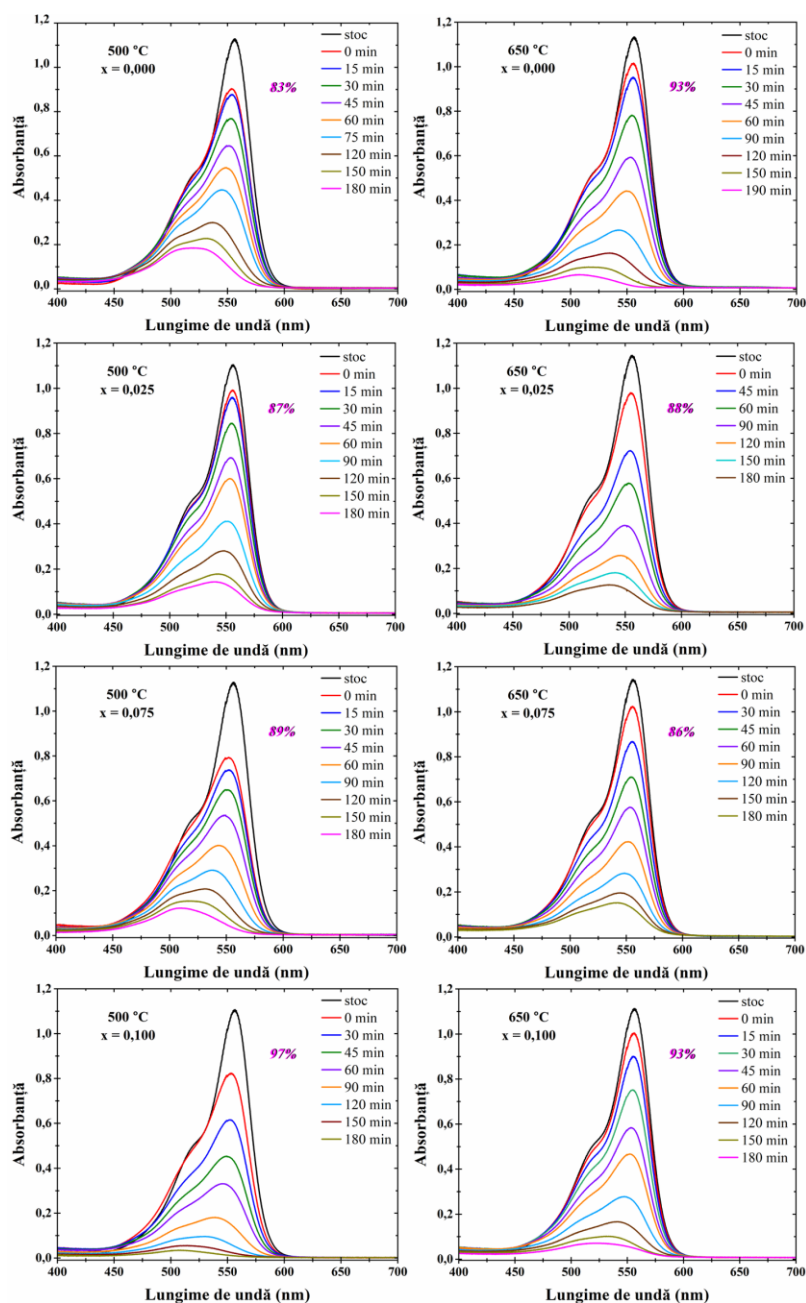


Figura III.9. Spectrele de absorbție în UV-Vis ale Rodaminei B, înregistrate pe parcursul experimentelor fotocatalitice în care au fost utilizate drept fotocatalizatori probele de ferită, $Zn_{0,7}M_{0,3}Gd_xFe_{2-x}O_4$.

III.4. Evaluarea potențialului de utilizare a nanomaterialelor oxidice de tipul $Zn_{0,7}Mn_{0,3}Gd_xFe_{2-x}O_4$ ca senzori de gaze

Din figura III.11 se poate observa că, în cazul tuturor probelor, partea reală a impedanței scade în prezența vaporilor de acetonă, în timpul fiecărui ciclu, cu tendință spre saturație. În timpul de imersie de ~ 200 s (ales arbitrar), valoarea lui R scade la 67% ($x = 0.000$), 58% ($x = 0.025$), 62% ($x = 0.050$), 55% ($x = 0.075$) și 53% ($x = 0.100$) din valoarea inițială (R_{aer}), fără a atinge un nivel de saturație. Din figura III.11g se observă că timpul de răspuns al eșantioanelor de ferită $Zn_{0,7}Mn_{0,3}Fe_{2-x}Gd_xO_4$ la prezența vaporilor de acetonă variază în intervalul 36-56 s, acesta urmând îndeaproape tendința gradului de porozitate. Timpul de recuperare a probelor de $Zn_{0,7}Mn_{0,3}Fe_{2-x}Gd_xO_4$ variază între 80 și 116 s (fig. III.11h), iar tendința acestuia este strâns legată de valoarea R/R_{aer} la care eșantioanele ajung după cele 200 s de expunere în atmosfera de aer saturat cu vapori de acetonă.

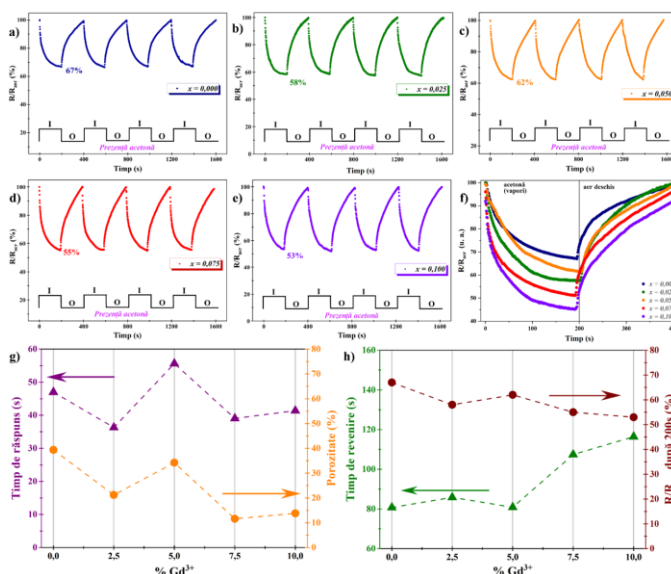


Figura III.11. (a-e) Sensibilitatea probelor $Zn_{0,7}Mn_{0,3}Fe_{2-x}Gd_xO_4$ în urma expunerii timp de patru cicluri la atmosfera de aer saturat cu vapori de acetonă, la temperatura camerei; (f) sensibilitatea tuturor probelor în timpul unui singur ciclu de expunere; (g) Variația timpului de răspuns la prezența vaporilor de acetonă în raport cu porozitatea probelor și conținutul de Gd^{3+} ; (h) Variația timpului de recuperare în aer liber în raport cu conținutul de Gd^{3+} și R/R_{aer} .

IV. OBȚINEREA TITANATULUI DE STRONȚIU DOPAT CU IONI Al^{3+}

IV.1. Sinteza și caracterizarea materialelor de tipul SrTiO_3 dopat cu ioni Al^{3+}

Materialele de tipul SrTiO_3 dopat cu Al^{3+} ($\text{Al}_x\%:\text{SrTiO}_3$) au fost sintetizate utilizând metoda ceramică, iar conținutul de dopant utilizat a fost cuprins în intervalul 0 – 10% (procente masice). Pentru simplitate, materialele obținute vor fi denumite utilizând notația $\text{Al}_x\%:\text{SrTiO}_3$, corespunzătoare fiecărui procent de Al^{3+} .

IV.1.2. Analiza prin difracție de raze X

Difractogramele de raze X înregistrate pentru probele de $\text{Al}_x\%:\text{SrTiO}_3$ (fig. IV.1a) prezintă reflexii specifice corespunzătoare structurii de perovskit, fără reflexii specifice compusului Al_2O_3 utilizat ca precursor pentru dopare. ceea ce indică faptul că metoda utilizată a condus la formarea unei singure faze cristaline, și anume cea de perovskit caracteristică titanatului de stronțiu.

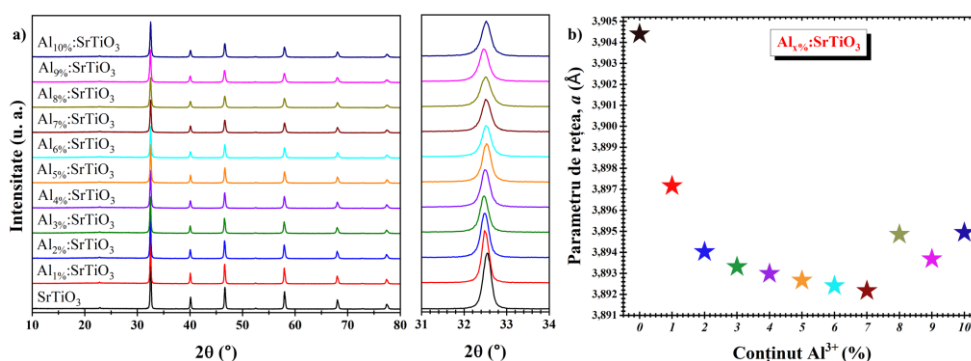


Figura IV.1. a) Difractogramele de raze X înregistrate pentru probele de SrTiO_3 pur și dopat cu Al^{3+} , cu evidențierea deplasării reflexiei principale pentru probele dopate; b) variația parametrului de rețea în funcție de dopajul considerat.

Din punct de vedere structural, toate probele obținute aparțin grupului de simetrie $Pm-3m$ specific perovskit-ului cubic SrTiO_3 . Odată cu introducerea aluminiului (Al^{3+}) se observă o modificare a poziției reflexiei principale pe axa 2θ , de la 32.35° la 32.52° , deplasare care se reflectă în valoarea parametrului de rețea

a, acesta fiind caracterizat de o variație relativ uniformă numai pentru probele cu un conținut de Al^{3+} cuprins în intervalul 3-7% (fig. IV.1b).

IV.1.4. Analiza morfologiei prin microscopie SEM

În figura IV.4 sunt prezentate imaginile FE-SEM înregistrate pentru materialele de tipul $\text{Al}_x\%:\text{SrTiO}_3$, la diferite magnificații.

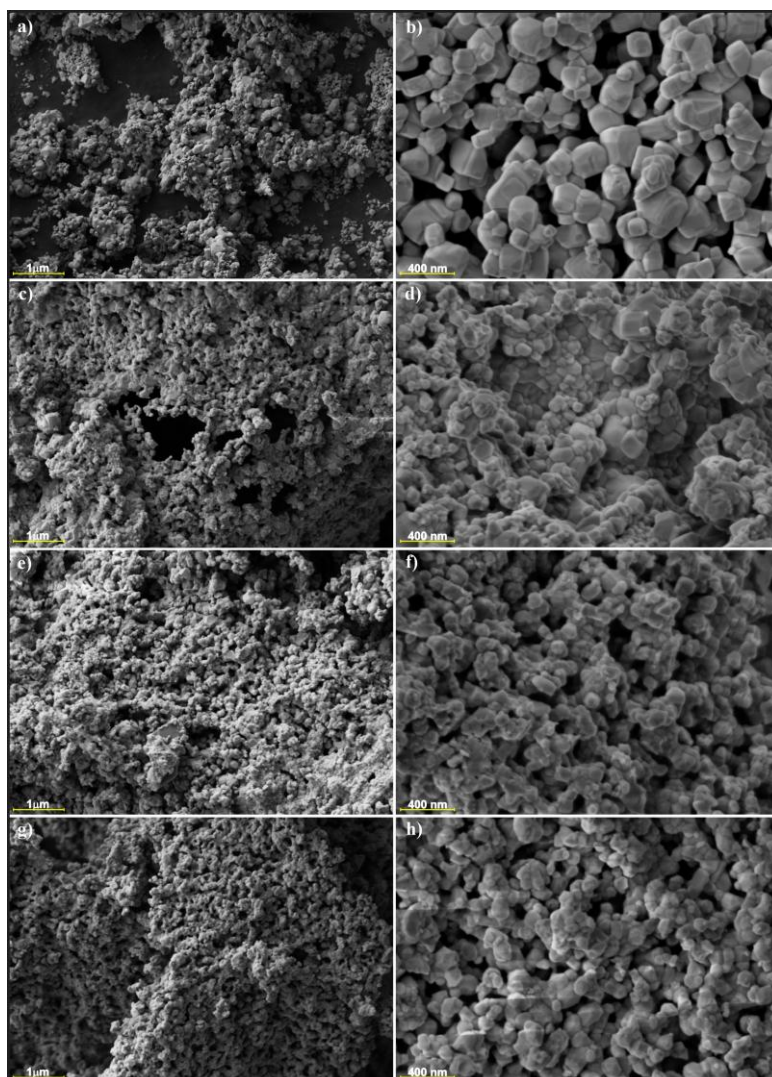


Figura IV.4. Imagini FE-SEM la diferite magnificații pentru SrTiO_3 (a-b), $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3$ (c-d), $\text{Al}_7\%:\text{SrTiO}_3$ (e-f) și, respectiv, $\text{Al}_{10\%}:\text{SrTiO}_3$ (g-h).

Din imaginile FE-SEM se poate observa că atât proba de SrTiO_3 pur, cât și probele de SrTiO_3 dopate cu Al^{3+} ($\text{Al}_x\%:\text{SrTiO}_3$) sunt caracterizate de particule cu morfologie cubică, cu deosebirea că, în cazul probelor dopate, morfologia cubică este ușor deformată, particulele nefiind foarte clar definite.

IV.1.5. Investigarea structurii electronice prin XPS

Spectrele XPS corespunzătoare $\text{Ti } 2p$ pentru probele de SrTiO_3 dopat cu Al, $\text{Al}_x\%:\text{SrTiO}_3$, și respectiv descompunerea acestora în componente caracteristice diferitelor stări de oxidare ale titanului ($\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$) sunt prezentate în figura IV.5. Analiza caracteristicilor $\text{Ti } 2p$ evidențiază o contribuție mixtă din partea titanului cu înconjurare octaedrică, ideală, (Ti^{4+}), însoțită de stări Ti^{3+} și, respectiv Ti^{2+} , care, cel mai frecvent, sunt asociate cu prezența vacanțelor de oxigen (V_{OS}). Este de remarcat faptul că, speciile de Ti^{2+} se regăsesc numai în eșantionul corespunzător celui mai mare procent de dopaj cu Al^{3+} , $\text{Al}_{10\%}:\text{SrTiO}_3$.

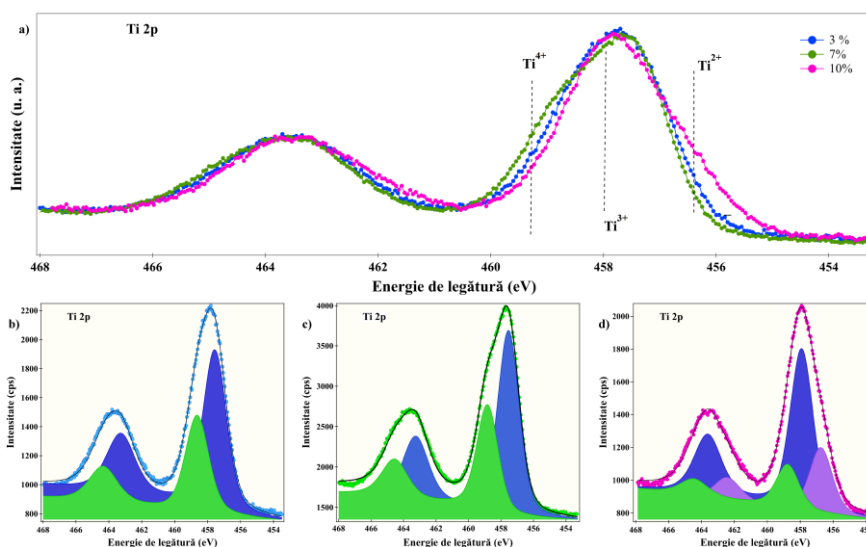


Figura IV.5. Spectrele XPS ale $\text{Ti } 2p$ înregistrate pentru probele $\text{Al}_{3\%}:\text{SrTiO}_3$, $\text{Al}_{7\%}:\text{SrTiO}_3$ și $\text{Al}_{10\%}:\text{SrTiO}_3$ (a); Spectrele XPS individuale și cele simulate pentru $\text{Al}_{3\%}:\text{SrTiO}_3$ (b), $\text{Al}_{7\%}:\text{SrTiO}_3$ (c) și $\text{Al}_{10\%}:\text{SrTiO}_3$ (d).

Raportul dintre amplitudinile integrale ale componentelor corespunzătoare Ti^{4+} și Ti^{3+} , obținute în forma spectrelor individuale (Fig. IV.5(b-d)), arată că speciile de Ti^{3+} sunt predominante în toate eșantioanele. Acest lucru poate fi

explicat presupunând un caracter itinerant al vacanțelor de oxigen, care vor difuza prin rețeaua SrTiO_3 și se vor acumula mai mult la suprafața acestuia, unde sunt detectate prin măsurătorile XPS [123–126].

Totodată, în cazul eșantionului $\text{Al}_{10\%}:\text{SrTiO}_3$, asimetria spectrului XPS corespunzător $\text{Ti } 2p$ și deplasarea acestuia către energii de legătură mai mici reprezintă semnătura clară a unei stări mai reduse, Ti^{2+} , care poate apărea prin formarea a două vacanțe de oxigen mono-ionizate ($\text{V}_\text{O}^\bullet$) sau a unei singure vacanțe de oxigen dublu ionizată ($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$) [127]. O astfel de variație constituie un indiciu clar că, odată cu creșterea dopajului cu Al sunt create mai multe V_O s pentru a menține neutralitatea sistemului.

Spectrele individuale simulate ale $\text{O } 1s$ sunt redată în figura IV.6c-e pentru $\text{Al}_{3\%}:\text{SrTiO}_3$, $\text{Al}_{7\%}:\text{SrTiO}_3$ și $\text{Al}_{10\%}:\text{SrTiO}_3$, în timp ce spectrele individuale pentru $\text{Sr } 3d$ sunt prezentate în figura IV.6(f-h). Astfel, creșterea dopajului cu Al^{3+} are ca rezultat apariția asimetriei spectrului XPS al $\text{Sr } 3d$ în regiunea energiilor de legătură mai mici, însoțită de scăderea intensității semnalului pentru $\text{O } 1s$ corespunzător atomilor de oxigen în înconjurarea determinată de rețeaua perovskit-ului.

Componenta principală care apare la 132,5 eV corespunde cationilor Sr^{2+} din SrTiO_3 , în timp ce, componenta situată la energii de legătură mai mari este asociată speciilor SrCO_3 și $\text{Sr}(\text{OH})_2$ provenite din contaminarea suprafeței. Pentru proba cu cel mai mare dopaj, $\text{Al}_{10\%}:\text{SrTiO}_3$, se observă, din nou, apariția unei componente la energii de legătură mai mici corespunzătoare oxidului de stronțiu, SrO . Această stare rezultă în urma substituției cationilor Sr^{2+} de pe pozițiile A cu cationii Al^{3+} , când stronțiul înlocuit difuzează prin SrTiO_3 și reacționează, ajungând în cele din urmă la suprafață, sub formă de SrO , unde acționează ca defect.

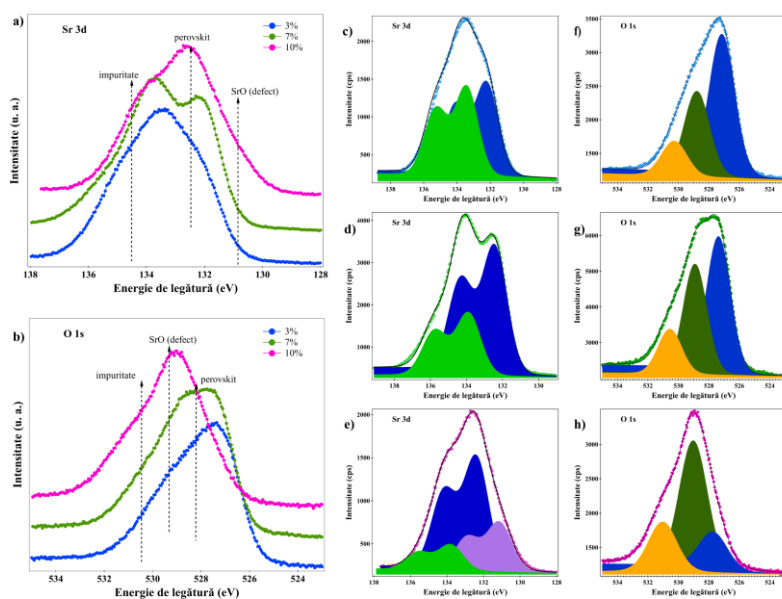


Figura IV.6. Spectrele XPS ale Sr 3d (a) și O 1s (b) înregistrate pentru $Al_{3\%}:SrTiO_3$, $Al_{7\%}:SrTiO_3$ și $Al_{10\%}:SrTiO_3$. Simularea spectrului individual cu linii Voigt care reprezintă diferite componente, pentru eșantioanele $Al_{3\%}:SrTiO_3$, $Al_{7\%}:SrTiO_3$ și $Al_{10\%}:SrTiO_3$ este redată în figurile (c-e) pentru O 1s, și respectiv în (f-h) pentru Sr 3d.

Dopajul cu Al determină o deplasare concomitentă către energii mai mari a întregului spectru caracteristic O 1s, și respectiv Sr 3d, deplasare care se observă, deși într-o măsură mai mică, și în spectrul XPS corespunzător Ti 2p (fig. IV.5). Acest lucru poate fi explicat și datorită interfeței oxidate Al/SrTiO₃, care evoluează treptat odată cu creșterea conținutului de Al³⁺. În consecință, stările de conducție în SrTiO₃ se ocupă treptat, definind în regiunea de contact o zonă de conducție metalică sub forma unui gaz electronic bidimensional (2DEG).

IV.1.6. Investigarea structurii electronice prin XAS

În figura IV.7 sunt prezentate spectrele înregistrate la nivelul K al aluminiului (Al), în modul de detecție a randamentului fluorescenței (TFY), pentru probele $Al_{3\%}:SrTiO_3$, $Al_{7\%}:SrTiO_3$ și $Al_{10\%}:SrTiO_3$. Forma spectrelor celor trei probe este similară, cu o contribuție largă înainte de banda principală de absorbție situată la 1569 eV. Caracteristica largă indică prezența aluminiului situat pe poziții învecinate cu mai puțin de 6 atomi de oxigen în apropiere. Conform literaturii de specialitate [129] și spectrelor de referință pentru Al₂O₃ prezentate în figura IV.7,

înconjurarea tetraedrică se evidențiază printr-un maxim situat la 1566 eV, în timp ce înconjurarea octaedrică generează două maxime la 1567 respectiv, 1569 eV. Astfel, putem concluziona că, Al este caracterizat, în principal, de o simetrie octaedrică în volumul probei, în spectrul probei corespunzătoare dopajului de 7% Al fiind observată o deformare amorfă semnificativă, comparativ cu proba care conține 10% Al.

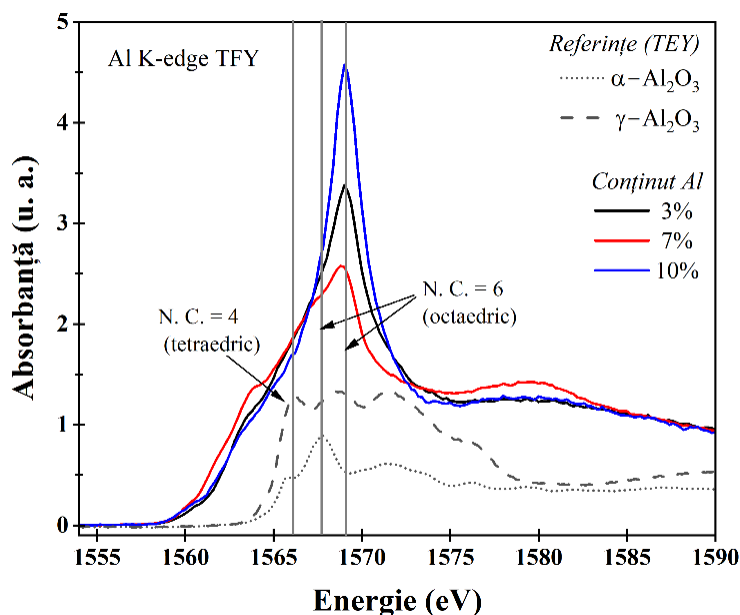


Figura IV.7.
Spectrul XAS
înregistrat la nivelul
K al aluminiului
pentru probele
 $\text{Al}_{3\%}\text{:SrTiO}_3$,
 $\text{Al}_{7\%}\text{:SrTiO}_3$ și
 $\text{Al}_{10\%}\text{:SrTiO}_3$.

În figura IV.8a este prezentată scindarea în câmp cristalin a nivelului $L_{2,3}$ corespunzătoare Ti^{4+} în cele două componente e_g și t_{2g} , aceasta fiind dominată de tranzițiile de dipol care au loc între nivelele energetice ale Ti 2p și Ti 3d. Lățimea maximului corespunzător componentei e_g situat la 459,9 eV a fost analizată pentru fiecare dintre cele trei nivele de dopaj, rezultatele fiind prezentate în figura IV.8a, în care se observă o creștere a lățimii maximului odată cu creșterea nivelului de dopaj cu Al^{3+} . Această creștere a lățimii maximului caracteristic componentei e_g , precum și asimetria formei maximului pot fi explicate prin prezența stărilor Ti^{3+} și Ti^{2+} în partea stângă a maximului.

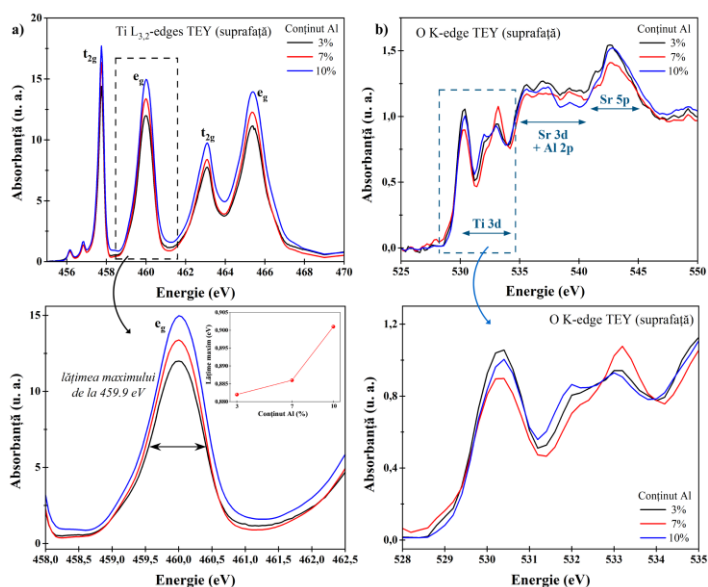


Figura IV.8. Spectrele XAS înregistrate în modul TEY pentru nivelele $L_{2,3}$ ale Ti (a) și nivelul K al O (b) pentru probele $Al_{3\%}:SrTiO_3$, $Al_{7\%}:SrTiO_3$ și $Al_{10\%}:SrTiO_3$.

În figura IV.8b sunt prezentate spectrele de absorbție de raze X înregistrate pentru probe de $SrTiO_3$ dopat cu Al, în modul TEY, la nivelul K al oxigenului. Acestea reflectă hibridizarea orbitalilor p ai oxigenului cu orbitalii cationilor metalici. Astfel, conform clasificării realizate de Groot *et al.* [129], primele două maxime situate în intervalul 530,6-535,0 eV sunt asociate hibridizării cu nivelele energetice ale titanului, t_{2g} respectiv e_g , în timp ce, maximele care apar la valori mai mari ale energiei corespund hibridizării cu nivelele energetice ale Sr 4d, Sr 5p și Ti 4sp. Pentru proba corespunzătoare dopajului de 7% Al^{3+} , se poate observa o creștere a maximului asociat componentei e_g , care poate fi datorată formării fazei segregate de SrO, creștere observată și în spectrele XPS din figura IV.6.

IV.2. Investigarea activității fotocatalitice a materialelor de tipul $\text{Al}_x\%:\text{SrTiO}_3$

IV.2.1. Studiul utilizării materialelor de tipul $\text{Al}_x\%:\text{SrTiO}_3$ pentru fotodegradarea colorantului Orange IV

Spre deosebire de SrTiO_3 , pentru probele de perovskit dopat cu Al se observă o îmbunătățire a activității fotocatalitice, care nu prezintă o dependență liniară în raport cu conținutul de Al^{3+} . Astfel, pentru proba ce conține 3% Al^{3+} ($\text{Al}_{3\%}:\text{SrTiO}_3$), procentul de Orange IV degradat este de ~88%, în timp ce, pentru probele cu conținut mai ridicat de Al^{3+} se observă o scădere a eficienței procesului de fotodegradare, aceasta ajungând până la 65,2% ($\text{Al}_{7\%}:\text{SrTiO}_3$), respectiv 60,8% ($\text{Al}_{10\%}:\text{SrTiO}_3$). Aceste rezultate indică faptul că introducerea Al^{3+} în structura SrTiO_3 are ca rezultat îmbunătățirea activității fotocatalitice, chiar dacă aceasta nu conduce la extinderea domeniului de absorbție a radiației caracteristic perovskitului.

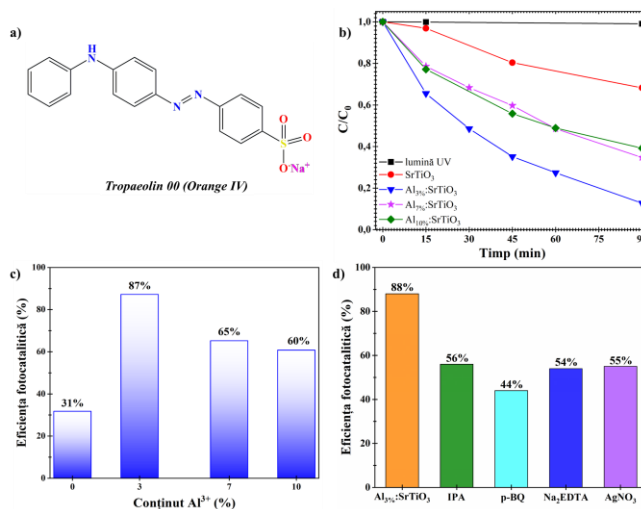


Figura IV.9. (a) Structura chimică a colorantului Orange IV; b) Reprezentare grafică a evoluției concentrației de colorant în timpul procesului de fotodegradare în prezența diferitor fotocatalizatori (c) Eficiența procesului de fotodegradare a colorantului Orange IV în funcție de cantitatea de dopant (% Al^{3+}); (d) Eficiența procesului de fotodegradare a colorantului Orange IV în prezența agenților de captare investigați.

Rezultatele testelor de determinare a speciilor active (fig. IV.9d) au indicat faptul că toate speciile investigate sunt implicate în procesul de fotodegradare a colorantului Orange IV, cu o contribuție majoră din partea radicalilor superoxid, $O_2^{\bullet-}$, pentru care eficiența de fotodegradare a colorantului în prezența *p*-benzochinonei este redusă la jumătate în comparație cu eficiența procesului fotocatalitic în care nu au fost utilizați agenți de captare, pentru același fotocatalizator.

IV.2.2. Evaluarea potențialului de utilizare a materialelor de tipul $Al_x\%:SrTiO_3$ în procesul de descompunere fotocatalitică a apei

Eficiența materialelor de tipul $SrTiO_3$ dopat cu Al^{3+} ($Al_x\%:SrTiO_3$) în procesul de descompunere fotocatalitică a apei a fost evaluată prin realizarea de teste fotocatalitice care au urmărit evoluția reacției de producere a oxigenului. Mai exact, cantitatea de O_2 produsă în urma experimentului fotocatalitic a fost cuantificată *in situ*, cu ajutorul unui microsenzor pentru oxigen (senzor miniaturizat de tip Clark, cu catod de protecție, Unisense).

$SrTiO_3$ pur prezintă o capacitate de producere a oxigenului foarte modestă, concentrația de O_2 fiind de 1,6 $\mu\text{mol/L}$. Doparea cu aluminiu în diverse concentrații are un impact substanțial asupra activității fotocatalitice. Astfel, $Al_{10\%}:SrTiO_3$ prezintă o îmbunătățire semnificativă a eficienței fotocatalitice a reacției OER comparativ cu $SrTiO_3$ pur, acesta generând 20,89 $\mu\text{mol/L } O_2$. În schimb, atât $Al_{3\%}:SrTiO_3$, cât și $Al_{7\%}:SrTiO_3$, prezintă o creștere a eficienței fotocatalitice, dar mai slabă decât cea înregistrată pentru $Al_{10\%}:SrTiO_3$, concentrația de oxigen rezultată când aceștia au fost utilizați drept fotocatalizatori fiind de 18,83 respectiv 13,7 $\mu\text{mol/L}$.

Din valorile obținute se poate observa că nu există o dependență uniformă a concentrației oxigenului rezultat în funcție de cantitatea de Al^{3+} , însă acestea se corelează perfect cu informațiile obținute din analizele XPS și XAS referitor la structura electronică a materialelor testate.

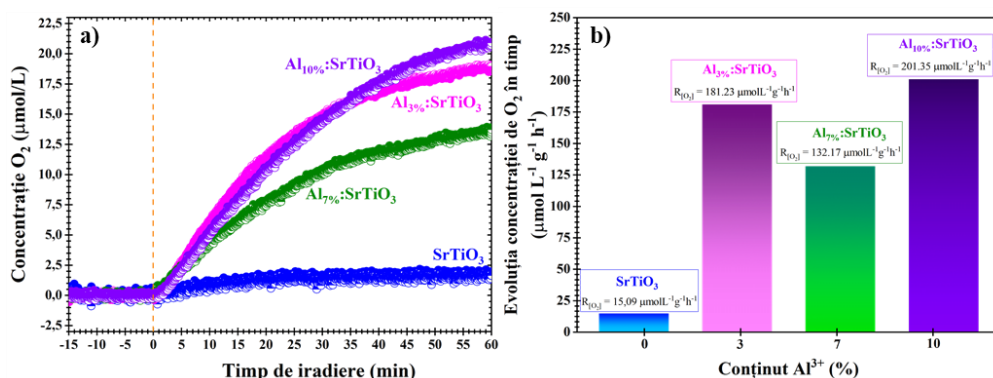


Figura IV.10. a) Evoluția concentrației de oxigen rezultată în urma procesului POWS sub acțiunea luminii vizibile și în prezența fotocatalizatorilor studiați: SrTiO_3 pur și dopat cu Al^{3+} ; b) comparație între vitezele reacției OER.

Introducerea aluminiului în structura SrTiO_3 este însoțită, în mod inevitabil, de formarea de vacanțe de oxigen și specii reduse de Ti^{3+} , uneori și Ti^{2+} , pentru a menține neutralitatea sistemului. Acestea generează stări energetice asociate defectelor în jumătatea superioară a benzii interzise, ceea ce contribuie la performanța fotocatalitică îmbunătățită (cazul $\text{Al}_{3\%}\text{:SrTiO}_3$). Cu toate acestea, vacanțele de oxigen se acumulează la suprafața $\text{Al}\text{:SrTiO}_3$ și pot acționa ca centre de recombinare, de aceea concentrațiile ridicate ale V_{O} , care apar ca urmare a creșterii dopajului, pot reduce activitatea fotocatalitică, cazul materialului $\text{Al}_{7\%}\text{:SrTiO}_3$. Prezența V_{O} este asociată cu dopaj de tip n al SrTiO_3 , iar reducerea Ti^{4+} la Ti^{3+} este însoțită de injectarea a doi electroni: unul care definește niveluri localizate în banda interzisă a SrTiO_3 și celălalt care definește conductivitatea metalică sub forma unui sistem electronic bidimensional la suprafața SrTiO_3 . Pentru $\text{Al}_{10\%}\text{:SrTiO}_3$ presupunem că conductivitatea metalică de la suprafață este aspectul critic care sporește eficiența catalitică și care compensează/atenuază efectele celorlalte defecte. Această stare metalică reduce recombinarea speciilor fotogenerate și prelungește durata de viață a stărilor excitate individuale, e^- și h^+ , favorizând astfel desfășurarea concomitentă a reacțiilor de oxidare/reducere.

V. OBȚINEREA DE NANOCOMPOZITE PE BAZĂ DE TITANAT DE STRONȚIU FUNCȚIONALIZAT PENTRU APLICAȚII FOTOCATALITICE

V.1.2. Particularitățile morfo-structurale și opto-electronice ale fotocatalizatorului $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$

Nanocompozitul $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$ a fost considerat cel mai eficient material din punct de vedere fotocatalitic, motiv pentru care acesta a fost caracterizat mai amănunțit, și de asemenea, a fost utilizat în diferite experimente de degradare fotocatalitică. Rafinamentul Rietveld efectuat a indicat prezența, în compoziția nanocompozitului, a celor două faze în proporție de 82,3% $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3$ și 17,7% $\delta\text{-FeOOH}$.

Din figura V.3d se poate observa că fotocatalizatorul, $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@-\text{FeOOH}$ prezintă o bandă de absorbție în domeniul vizibil, situată în jurul valorii de 500 nm, comparativ cu eșantionul $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3$ (fig. V.3a) care prezintă benzi de absorbție doar în domeniul UV. Astfel, valorile E_g obținute pentru nanocompozitul $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@-\text{FeOOH}$ au fost de 1,85 eV și 1,71 eV pentru tranziția directă, respectiv tranziția indirectă, valori care susțin activitatea fotocatalitică pe care materialul $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@-\text{FeOOH}$ o manifestă sub acțiunea luminii din domeniul vizibil.

Izoterma de adsorbție-desorbție a N_2 , precum și distribuția dimensiunii porilor sunt prezentate în figura V.3b. Conform convenției IUPAC, izoterma obținută (figura V.3b) poate fi clasificată drept izotermă de tip IV cu o curbă de histerezis de tip H1, care indică prezența unor pori cu dimensiuni medii ale diametrului acestora, caracteristic structurii mezoporoase. Prin urmare, nanocompozitul $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$ este caracterizat de pori cu structură de tip fantă („*slit-like pores*”) și suprafață specifică de 87,98 m^2/g .

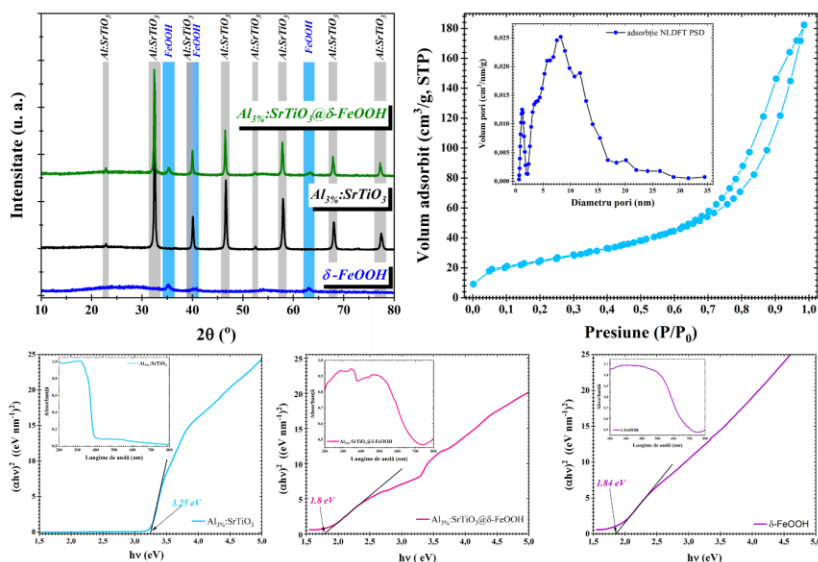


Figura V.3. a) Difractogramele de raze X suprapuse pentru $\text{Al}_{3\%}\text{:SrTiO}_3$, $\delta\text{-FeOOH}$ și nanocompozitul $\text{Al}_{3\%}\text{:SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$; b) izoterma de adsorbție-desorbție a N_2 corespunzătoare $\text{Al}_{3\%}\text{:SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$ (insertie: distribuția diametrului porilor); c-e) reprezentările Tauc derivate din spectrele de absorbție UV-Vis pentru $\text{Al}_{3\%}\text{:SrTiO}_3$, $\delta\text{-FeOOH}$ și $\text{Al}_{3\%}\text{:SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$.

Imaginile FE-SEM prezentate în figura V.4(a-d) indică existența $\text{Al}_{3\%}\text{:SrTiO}_3$ sub formă de particule cubice neregulate și ușor aglomerate, funcționalizate cu $\delta\text{-FeOOH}$, care se prezintă sub forma unor formațiuni lamelare. Imaginile FE-SEM arată că particulele de oxihidroxid nu sunt distribuite uniform pe suprafața $\text{Al}_{3\%}\text{:SrTiO}_3$, ci formează clustere în care particulele de perovskit sunt acoperite de rețeaua lamelară de $\delta\text{-FeOOH}$. Imaginile de distribuție elementală combinată, respectiv individuală, corespunzătoare nanocompozitului $\text{Al}_{3\%}\text{:SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$, care sunt prezentate în figura V.4(e-j) confirmă prezența atomilor de Sr, Ti, O și Fe în compoziția nanocompozitului și distribuția uniformă a cationilor Al^{3+} pe suprafața $\text{Al}_{3\%}\text{:SrTiO}_3$.

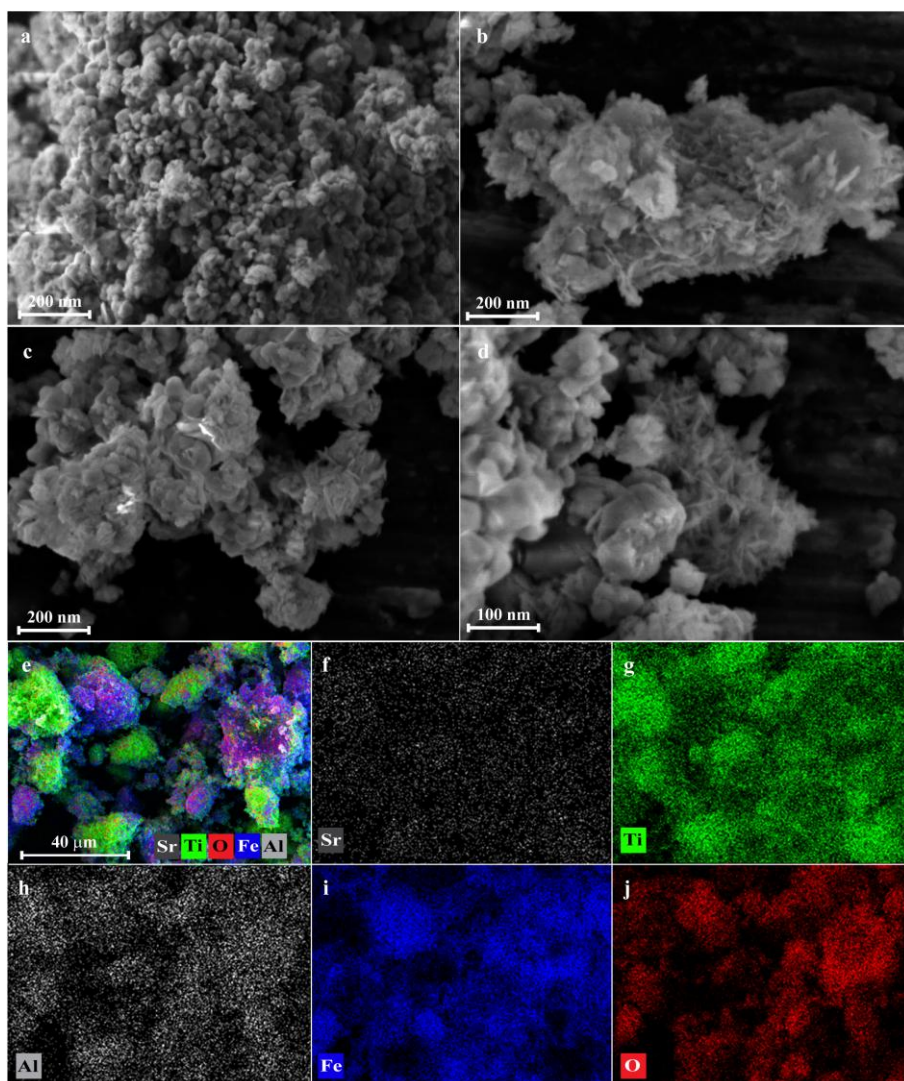


Figura V.4. Imagini FE-SEM, la diferite magnificații, care evidențiază morfologia nanocompozitului $\text{Al}_{3\%}:\text{SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$ (a) și imagini care arată distribuția elementară combinată (e), precum și distribuția individuală (f-j) a atomilor din compoziția nanocompozitului.

Figura V.5 prezintă spectrele XPS ale Ti 2p și O 1s înregistrate pentru materialele $\text{Al}_{3\%}:\text{SrTiO}_3$ și $\text{Al}_{3\%}:\text{SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$ în condiții de vid și în prezența vaporilor de apă. Spectrele individuale ale Ti 2p pentru cele două probe, în condițiile analizate, sunt prezentate în figura V.6. În spectrele corespunzătoare Ti 2p s-a urmărit, în principal, prezența unor semnături suplimentare care însoțesc valența principală a titanului, Ti^{4+} .

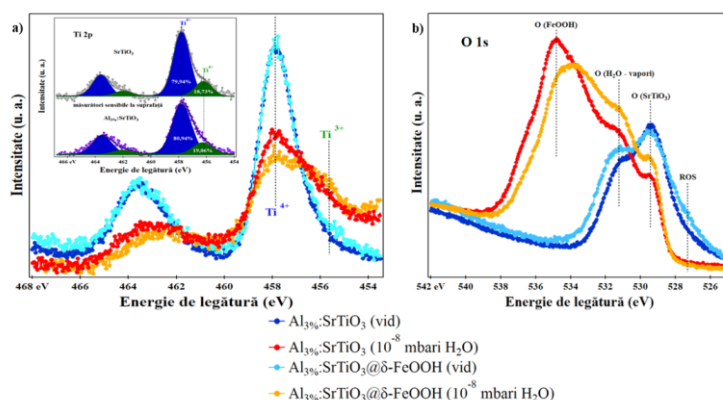


Figura V.5. Spectrele XPS ale Ti 2p (a) și O 1s (b) înregistrate pentru $\text{Al}_{3\%}:\text{SrTiO}_3$ și $\text{Al}_{3\%}:\text{SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$ în condiții de vid înainte și în prezența vaporilor de apă.

Din figura V.5, pe lângă atenuarea semnalului titanului datorită formării interfeței $\text{AlO}_x/\text{SrTiO}_3$, se observă că raportul dintre intensitățile componentelor $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ este diferit în $\text{Al}_{3\%}:\text{SrTiO}_3$ față de $\text{Al}_{3\%}:\text{SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$. Acest aspect indică faptul că sub stratul de FeOOH, prezența speciilor Ti^{3+} crește, determinând astfel formarea concomitentă de vacanțe de oxigen, V_{OS} .

Spectrele XPS ale O 1s combinate (fig. V.5b) și cele individuale cu linii Voight simulate (fig. V.7) reflectă atât semnătura spectrală a oxigenului în înconjurarea formată de rețeaua perovskit-ului, situată la ~ 529 eV, cât și semnătura oxigenului din FeOOH la ~ 535 eV.

Variația raportului $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ este însoțită de prezența semnalului constant generat de Al 2p în $\text{Al}_{3\%}:\text{SrTiO}_3$ (fig. V.7(a-c)) indiferent de condițiile de analiză, care, cu toate acestea, se modifică pentru sistemul $\text{Al}_{3\%}:\text{SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$. Mai exact, după cum se observă din figura V.8b, în condiții de vid, componenta metalică a aluminiului crește în $\text{Al}_{3\%}:\text{SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$, în timp ce, în timpul expunerii la lumină UV și apă (V.8d), aceasta scade drastic.

În figura V.9a sunt prezentate spectrele de absorbție de raze X înregistrate, în modul TEY, la nivelul $\text{L}_{2,3}$ al fierului pentru proba $\text{Al}_{3\%}:\text{SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$ care este aproape identic cu spectrul corespunzător oxihidroxidului $\delta\text{-FeOOH}$, ceea ce demonstrează că $\delta\text{-FeOOH}$ este prezent în regiunea de suprafață. În plus, pentru

$\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$ și $\delta\text{-FeOOH}$, spectrele TFY pentru nivelul L al fierului sunt identice, ceea ce demonstrează că $\delta\text{-FeOOH}$ rămâne ca fază separată față de particulele de SrTiO_3 . Pentru $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3$, amplitudinea maximelor de absorbție caracteristice nivelului $L_{2,3}$ al titanului (fig. V.9c) este superioară celei măsurate pentru proba $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$ datorită stratului de FeOOH de la suprafață, care îngreunează expulzarea fotoelectronilor și reduce semnalul TEY.

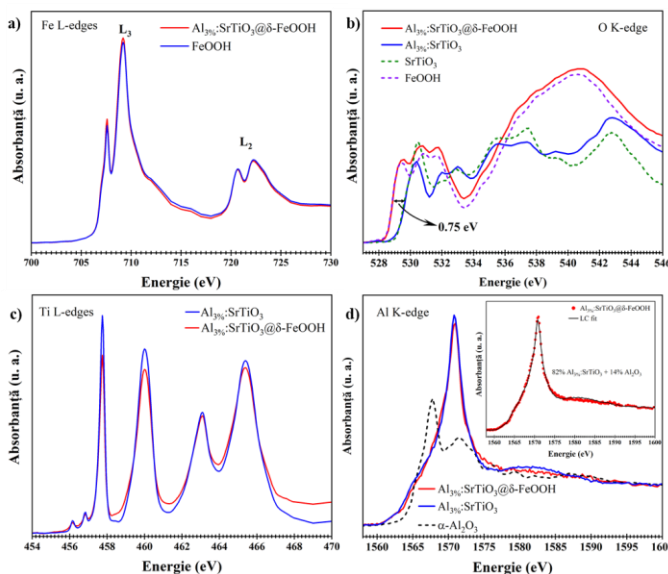


Figura V.9. Spectrele XAS ale: nivelelor $L_{2,3}$ ale Fe pentru $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$ și FeOOH (referință), în modul TEY (a); nivelului K a O pentru $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$, comparativ cu $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3$ și cu SrTiO_3 și FeOOH , de referință, (linii punctate) în modul TEY (b); nivelelor $L_{2,3}$ ale Ti pentru $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$ și $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3$, în modul TEY (c); nivelului K a Al pentru $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$, în TFY, și referința Al_2O_3 , în TEY (d).

În cazul nanocompozitului $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$, spectrul XAS pentru nivelul K a oxigenului (fig. V.9b) este comparabil cu cel al FeOOH și prezintă o deplasare cu 0,75 eV spre energii mai mici, ceea ce este în concordanță cu reducerea benzii interzise prezentată în figura V.3c. Spectrul pentru nivelul K al aluminiului măsurat în TFY care este ilustrat în figura V.9d, acesta indică existența unei caracteristici dominante a $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3$ (82%), dar și o contribuție din partea Al_2O_3 (14%), localizat, cel mai probabil, la suprafață.

V.1.3. Investigarea activității fotocatalitice a materialului $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$ în procesul de fotodegradare a colorantului Orange IV

În vederea stabilirii pH-ului optim pentru desfășurarea reacției de fotodegradare a colorantului Orange IV au fost realizate experimente fotocatalitice la diferite valori ale pH-ului soluției de colorant (1,5; 7 și 12). Rezultatele obținute în urma acestor experimente, care sunt prezentate în figura V.10a, sugerează faptul că procesul de fotodegradare al colorantului are loc numai la pH acid al soluției. Acest aspect experimental este susținut și de rezultatele obținute cu privire la determinarea punctului izoelectric al materialului $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$, a cărui valoare este 7,1 (fig. V.10b).

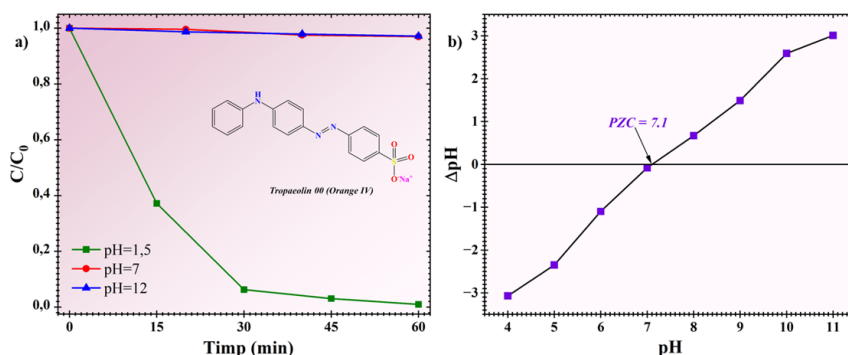


Figura V.10. a) Influența pH-ului soluției asupra procesului de fotodegradare a colorantului Orange IV ; b) Determinarea punctului izoelectric al nanocompozitului $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$.

Din figura V.11a se poate observa că impactul radiației din domeniul vizibil asupra soluției de colorant este nesemnificativ, numai 1,4% din soluția de colorant fiind degradată după 60 de minute de iradiere. În ceea ce privește utilizarea $\delta\text{-FeOOH}$ drept fotocatalizator în procesul de degradare a colorantului, rezultatele obținute (fig. V.11a) au indicat faptul că 75% din moleculele de colorant au fost degradate după 60 de minute de iradiere, în timp ce, utilizarea nanocompozitului $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$ conduce la degradarea aproape în totalitate a soluției de colorant ($\approx 99\%$).

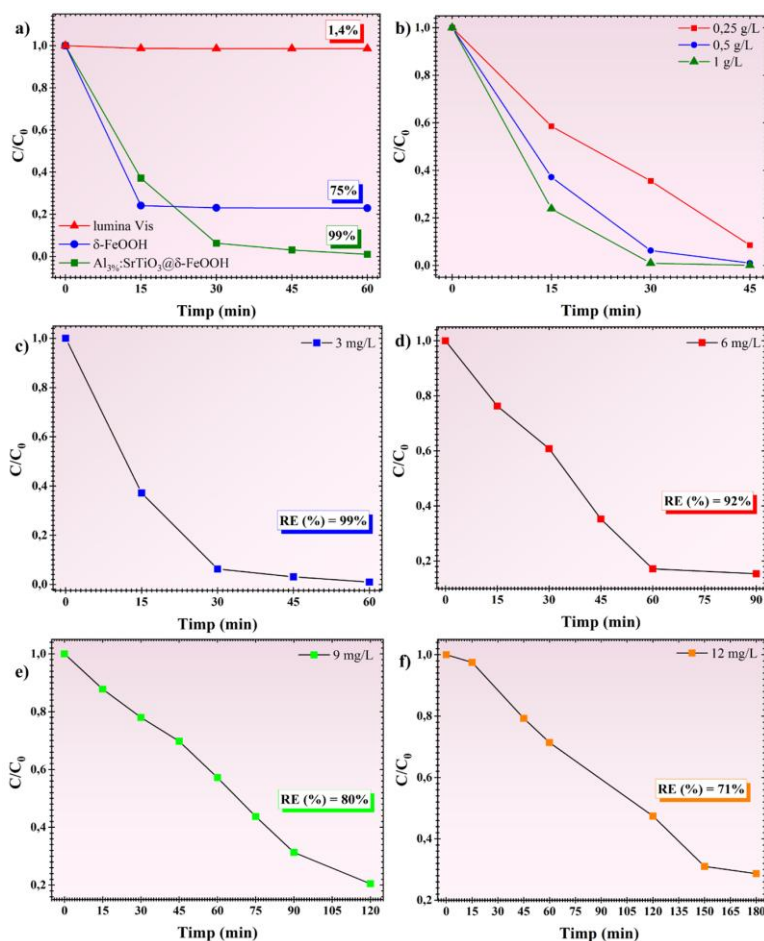


Figura V.11. a) Comparație între eficiența procesului de fotodegradare a colorantului Orange IV utilizând drept fotocatalizatori radiația VIS, δ -FeOOH și $Al_{3\%}:SrTiO_3@ \delta$ -FeOOH; b) Influența concentrației fotocatalizatorului asupra eficienței procesului de fotodegradare a colorantului Orange IV; (c-f) Influența concentrației soluției de colorant asupra eficienței procesului fotocatalitic.

Influența concentrației fotocatalizatorului asupra procesului de fotodegradare a colorantului Orange IV a fost evaluată prin realizarea de teste fotocatalitice în care au fost utilizate diferite concentrații de fotocatalizator, și anume 0,25 g/L, 0,5 g/L și 1 g/L. Astfel, din rezultatele obținute (fig. V.11b) se observă că nu există diferențe semnificative între valorile eficienței fotocatalizatorului, aceasta fiind de peste 90% după 60 de minute de iradiere, pentru toate cele trei concentrații testate.

Din figura V.12a-b se poate observa că după trei cicluri de degradare, fotocatalizatorul își menține activitatea fotocatalitică, eficiența procesului de fotodegradare fiind peste 90%. Acest aspect sugerează faptul că fotocatalizatorul $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$ este reutilizabil și poate fi folosit în mai multe cicluri fotocatalitice. Din difractogramele de raze X (fig. V.12b) ale fotocatalizatorului înainte și după experimentul fotocatalitic se observă că nu apar reflexii specifice altor structuri decât a celor existente (SrTiO_3 și $\delta\text{-FeOOH}$). Prin urmare, se poate afirma că fotocatalizatorul, $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$ este stabil și nu suferă modificări structurale în timpul procesului de iradiere.

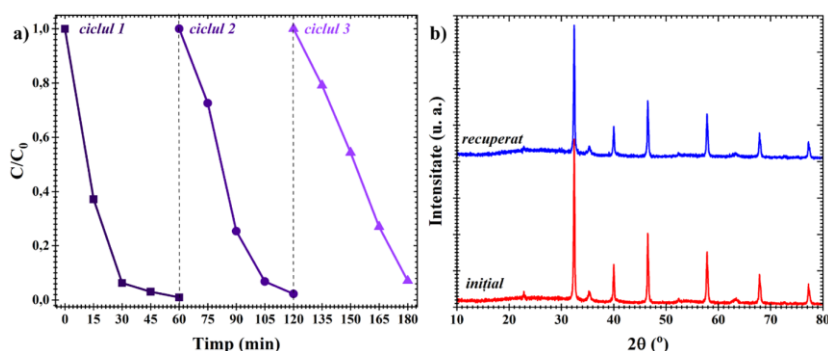


Figura V.12. a) Eficiența fotocatalitică a nanocompozitului $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$ în procesul de degradare fotocatalitică a colorantului Orange IV după trei cicluri de utilizare; b) difractogramele de raze X înregistrate pentru fotocatalizatorul $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$ înainte și după procesul fotocatalitic.

V.1.3.2. Propunerea unui mecanism pentru procesul fotocatalitic de degradare a colorantului Orange IV în prezența fotocatalizatorului $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$

Rezultatele experimentelor de fotodegradare realizate în prezența agenților de captare menționați anterior sunt prezentate în figura V.13a. Scăderea eficienței fotocatalitice în prezența p-benzochinonei indică faptul că radicalii $\text{O}_2^\bullet$ au un rol important în procesul fotocatalitic, aceștia fiind direct responsabili de degradarea colorantului Orange IV, în prezența nanocompozitului $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$.

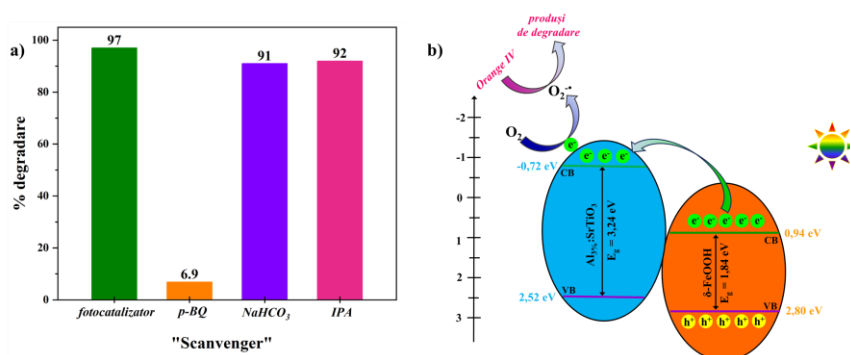


Figura V.13. a) Eficiența procesului de fotodegradare a colorantului Orange IV în prezența agenților de captare investigați; b) Mecanismul propus pentru desfășurarea procesului fotocatalitic de degradare a colorantului Orange IV, în prezența fotocatalizatorului Al_{3%}:SrTiO₃@ δ -FeOOH, sub acțiunea luminii din domeniul vizibil.

Alinierea benzilor electronice în raport cu valorile obținute pentru potențialul acestora indică formarea unei heterojoncțiuni de tip II. În urma iradierii cu radiație din domeniul vizibil, electronii din banda de valență a oxihidroxidului (FeOOH) sunt excitați și migrează în banda de conducție a acestuia, formând goluri în banda de valență. Ulterior, electronii excitați vor fi transferați în banda de conducție a perovskitului (Al_{3%}:SrTiO₃) la nivelul căreia, aceștia vor reacționa cu moleculele de O₂ adsorbit conducând la formarea radicalilor superoxid. Potențialul benzii de conducție pentru δ -FeOOH este mai mic (mai pozitiv) decât potențialul de reducere O₂/O₂^{•-} (-0.33 eV) ceea ce indică faptul că reacția de reducere a O₂ cu formare de O₂^{•-} nu va avea loc în banda de conducție a FeOOH. În mod normal, golurile rămase în banda de valență a FeOOH ar putea fie să participe la reacția de formare a radicalilor HO[•], fie să interacționeze direct cu moleculele de colorant determinând degradarea acestuia. În cazul de față, deși potențialul benzii de valență a δ -FeOOH, care este mai mare decât potențialul de formare a radicalilor HO[•] (H₂O/ HO[•] - 2,4 eV vs. NHE), sugerează că golurile acumulate ar putea oxida moleculele de H₂O pentru a forma radicali hidroxil, experimentele realizate pentru determinarea speciilor active nu au indicat prezența radicalilor HO[•].

V.1.4. Evaluarea activității fotocatalitice a materialului $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$ în procesul de degradare a Tetraciclinei

După cum se poate observa din figura V.15b, tetraciclina, în soluție, prezintă stabilitate ridicată, procentul de tetraciclina degradată după 48 ore (ca urmare a procesului de auto-degradare) fiind nesemnificativ (sub 1%). Comparativ cu acesta, efectul radiației asupra soluției de tetraciclina a fost semnificativ, 50% din concentrația inițială a soluției de antibiotic fiind degradată după 80 minute de iradiere. Prezența fotocatalizatorului determină o scădere accentuată a concentrației de tetraciclina până la o concentrație aproape de zero (degradare totală) a acesteia, eficiența procesului de fotodegradare fiind de 97% după 75 minute de iradiere.

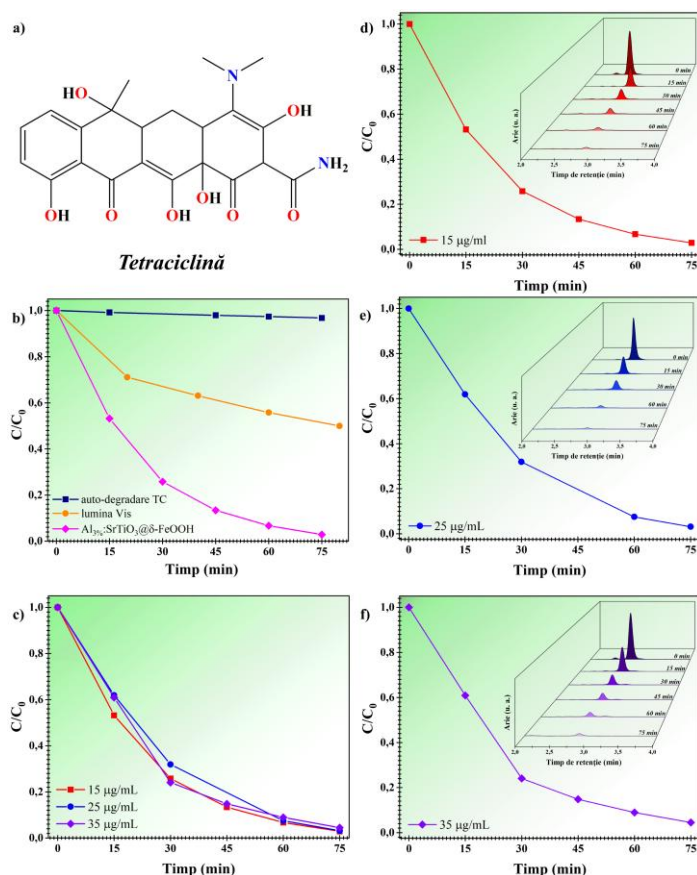


Figura V.15. Structura tetraciclinei (a); Evoluția concentrației tetraciclinei în timp pentru cele trei procese: auto-degradare, fotoliză și degradare fotocatalitică în prezența nanocompozitului $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$ (b); Evoluția comparativă a concentrației tetraciclinei în timpul procesului fotocatalitic pentru cele trei concentrații (c) și evoluția individuală a concentrației tetraciclinei (d-f).

În figura V.15c-f sunt prezentate rezultatele experimentelor fotocatalitice pentru toate concentrațiile investigate, acestea sugerând faptul că performanța fotocatalizatorului nu este influențată de concentrația inițială a soluției de antibiotic utilizate. Astfel, pentru toate cele trei concentrații studiate, eficiența procesului de degradare este de peste 95% după cele 75 minute de iradiere, diferențele obținute pentru valorile constantelor de viteză asociate reacțiilor fotocatalitice corespunzătoare fiind nesemnificative. Eficiența nanocompozitului în procesul de degradare fotocatalitică a antibioticului studiat poate fi observată în cromatogramele obținute pentru fiecare soluție testată (fig. V.15d-f), cromatograme în care se observă o scădere graduală a ariei semnalului cromatografic asociat tetraciclinei odată cu creșterea timpului de iradiere.

Identificarea produșilor de degradare posibili și propunerea unui mecanism de degradare a tetraciclinei

Pe baza rezultatelor experimentale obținute în urma analizei HPLC-MS și în conformitate cu literatura de specialitate [147–150], a fost propus un mecanism de degradare a tetraciclinei, care este prezentat în figura V.18.

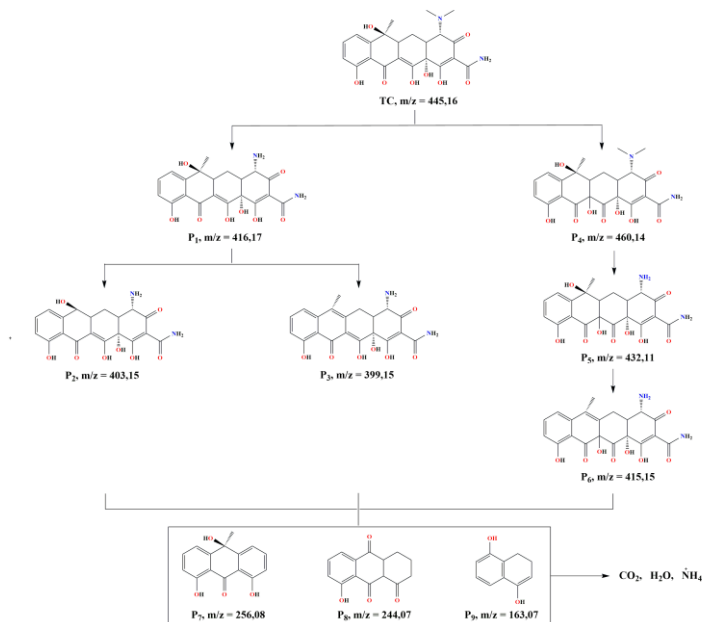


Figura V.18. Mecanismul propus pentru degradarea fotocatalitică a tetraciclinei, sub acțiunea radiației vizibile, utilizând fotocatalizatorul $Al_{3\%}:SrTiO_3@ \delta\text{-FeOOH}$.

Astfel, sub acțiunea golurilor (h^+) formate în banda de valență a fotocatalizatorului are loc procesul de N-demetilare a tetraciclinei în urma căruia rezultă intermediarul P_1 ($m/z=416$). Acesta, printr-o demetilare succesivă la nivelul atomului de carbon (C_8) formează intermediarul P_2 ($m/z=403$), iar prin acțiunea radicalilor superoxid asupra intermediarului P_1 se obține intermediarul P_3 ($m/z=399$). În paralel, ca urmare a atacului realizat de radicalii hidroxil ($HO^\bullet$) moleculele de tetraciclină (TC, $m/z=445$) suferă un proces de hidroxilare, care are ca rezultat formarea intermediarului P_4 ($m/z=460$), care ulterior, sub acțiunea golurilor, elimină gruparea $N-(CH_3)_2$ conducând astfel la apariția intermediarului P_5 ($m/z=432$). Intermediarul P_6 ($m/z=415$) se obține prin oxidarea intermediarului P_5 cu ajutorul radicalilor superoxid, $O_2^\bullet$. În continuare, sub acțiunea golurilor și a radicalilor $O_2^\bullet$, intermediarii P_1 - P_6 suferă diverse transformări, cum ar fi dezaminare, dezalchilare, eliminarea grupării carbonil, oxidare și deschiderea ciclurilor, care conduc la formarea intermediarilor P_7 - P_9 ($m/z=256$, $m/z=244$, $m/z=163$). Pe măsură ce reacția fotocatalitică evoluează, prin procese oxidative, aceștia sunt transformați în molecule organice mai mici, care ulterior pot fi mineralizate în molecule simple precum CO_2 , H_2O sau NH_4^+ .

V.2. Depunerea oxihidroxidului de cobalt ($CoOOH$) pe suprafața $Al_{3\%}:SrTiO_3$

Deși în difractograma nanocompozitului (fig. V.19a), intensitatea reflexiilor specifice fazei $CoOOH$, situate la 19.75° , 36.45° , 39.11° , 50.71° și 65.30° este foarte redusă comparativ cu intensitatea reflexiilor specifice perovskitului, acestea au permis efectuarea rafinamentului Rietveld, în vederea identificării fazelor constituate ale nanocompozitului. Cele două faze au fost indexate utilizând referințele ICSD 98-009-1899 pentru faza de perovskit și ICSD 98-001-2587 pentru faza de oxihidroxid, acestea regăsindu-se în nanocompozit în proporție de 92,7% ($Al_{3\%}:SrTiO_3$), respectiv 7,3% ($CoOOH$).

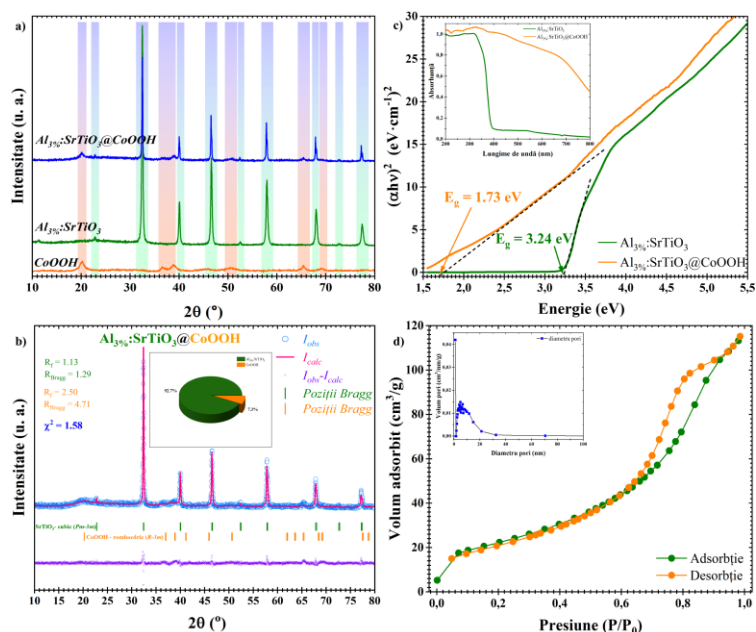


Figura V.19. a) Difractogramele de raze X suprapuse, înregistrate pentru $\text{Al}_{3\%}:\text{SrTiO}_3$, CoOOH și nanocompozitul $\text{Al}_{3\%}:\text{SrTiO}_3@\text{CoOOH}$; b) rafinamentul Rietveld efectuat pe difractograma corespunzătoare nanocompozitelui și procentul de faze; c) reprezentările T_{auc} aferente spectrelor de absorbție în UV-Vis; d) izoterma de adsorbție-desorbție a N_2 înregistrată pentru nanocompozitul $\text{Al}_{3\%}:\text{SrTiO}_3@\text{CoOOH}$ și distribuția dimensiunii porilor.

Spectrul de absorbție în UV-Vis (fig. V.19c) înregistrat pentru nanocompozitul $\text{Al}_{3\%}:\text{SrTiO}_3@\text{CoOOH}$ indică apariția unui nou maxim de absorbție în jurul valorii de 700 nm, ceea ce confirmă faptul că dezvoltarea unui nanocompozit prin cuplarea a doi semiconductori reprezintă o strategie promițătoare pentru a extinde domeniul de absorbție a luminii al SrTiO_3 . Izoterma de adsorbție-desorbție a N_2 (fig. V.19d) înregistrată pentru nanocompozitul $\text{Al}_{3\%}:\text{SrTiO}_3@\text{CoOOH}$ indică existența unui material mezoporos, caracterizat de suprafață specifică de adsorbție mare de 80,86 m²/g.

Imaginile FE-SEM prezentate în figura V.20 evidențiază prezența perovskitului $\text{Al}_{3\%}:\text{SrTiO}_3$ sub formă de particule poliedrice, cu numeroase fațete, în timp ce, oxihidroxidul CoOOH este caracterizat de particule subțiri cu formă lamelară iregulată, distribuite aleatoriu în tot volumul probei.

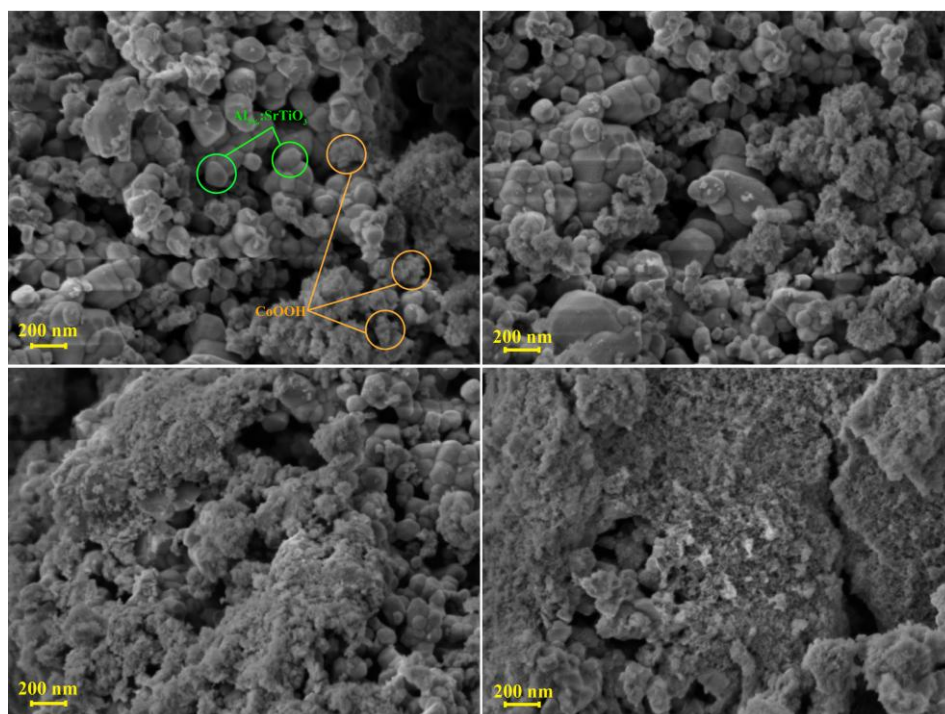


Figura V.20. Imagini FE-SEM ale nanocompozitului $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\text{CoOOH}$, la diferite magnificații.

Rezultatele analizei XPS confirmă prezența CoOOH în compoziția nanocompozitului $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\text{CoOOH}$ prin semnalul intens identificat în Fig. V.21a, care coincide cu cel simulat în figura V.21b. Maximul principal al $\text{Co } 2p$, care apare la 780,6 eV, indică faptul că 87% din ionii de cobalt sunt în stare de oxidare +3 (Co^{3+}), iar diferența corespunde ionilor de cobalt în stare de oxidare superioară [151]. Suprafața SrTiO_3 este apropiată de stoichiometria așteptată de 1:1 între Ti și Sr (fig. V.21c-d), cationii de titan prezentând valența ideală, Ti^{4+} , în simetrie octaedrică.

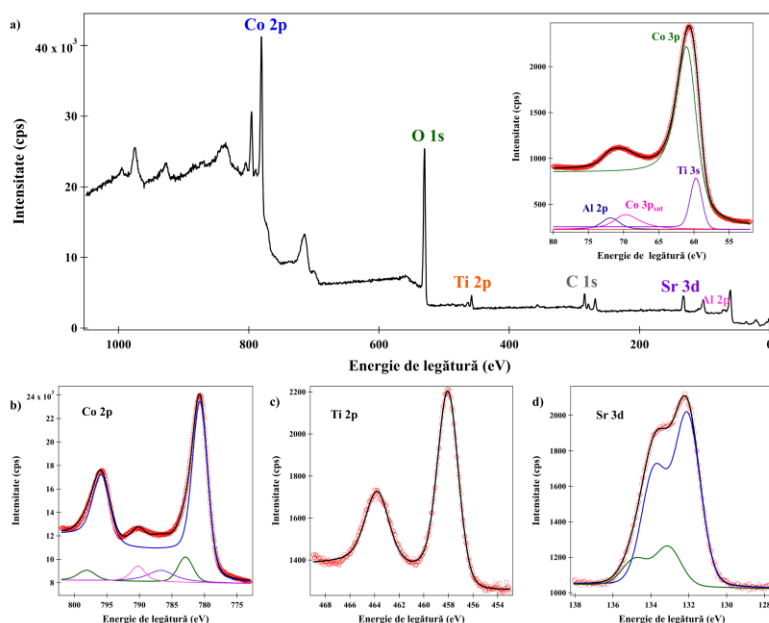


Figura V.21. Spectrul XPS global al nanocompozitului $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\text{CoOOH}$, care indică principalele linii caracteristice (a); Spectrele XPS pentru Co 2p (b), Ti 2p (c) și Sr 3d (d) cu liniile Voigt simulate.

Maximul corespunzător Al 2p, obținut prin deconvoluția sa din contribuțiile Co 3p și Ti 3s, este situat la 72,1 eV și indică prezența unei stări semnificativ mai redusă, dar nu total până la starea metalică (Al^0), contribuția metalică fiind prezentă în mod normal la 72,7 eV [152].

V.2.2. Evaluarea activității fotocatalitice a $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\text{CoOOH}$ în procesul de degradare a Oxacilinei

În figura V.22a este prezentată comparativ eficiența procesului de degradare a oxacilinei utilizând diferite concentrații ale fotocatalizatorului $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\text{CoOOH}$ (0,25 g/L; 0,5 g/L și 1 g/L). Astfel, în absența fotocatalizatorului, dar sub acțiunea luminii din domeniul vizibil (proces de fotoliză), degradarea oxacilinei este neglijabilă ($< 1\%$), ceea ce sugerează că, sub acțiunea luminii, oxacilina este stabilă, iar următoarele rezultate obținute se datorează numai activității fotocatalizatorului. Pentru concentrația fotocatalizatorului de 1 g/L, în întuneric, la momentul echilibrului, 90% din moleculele de oxacilină din soluția inițială (10 $\mu\text{g/mL}$) au fost adsorbite pe

suprafața nanocompozitului $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\text{CoOOH}$. De asemenea, cantitatea de oxacilină adsorbită la echilibru scade odată cu scăderea concentrației fotocatalizatorului, ceea ce poate fi atribuit numărului mai mic de centri activi disponibili. Astfel, eficiența fotocatalitică scade de la 99% pentru concentrația de 1 g/L $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\text{CoOOH}$ la 78% și 44% pentru 0,5 g/L respectiv, 0,25 g/L. Acest aspect evidențiază importanța și complementaritatea etapelor de adsorbție și degradare în timpul procesului fotocatalitic [157]. Pentru toate concentrațiile de fotocatalizator, respectiv, antibiotic testate, procesul de degradare fotocatalitică a oxacilinei este descris de modelul cinetic de tip pseudo-ordin 1.

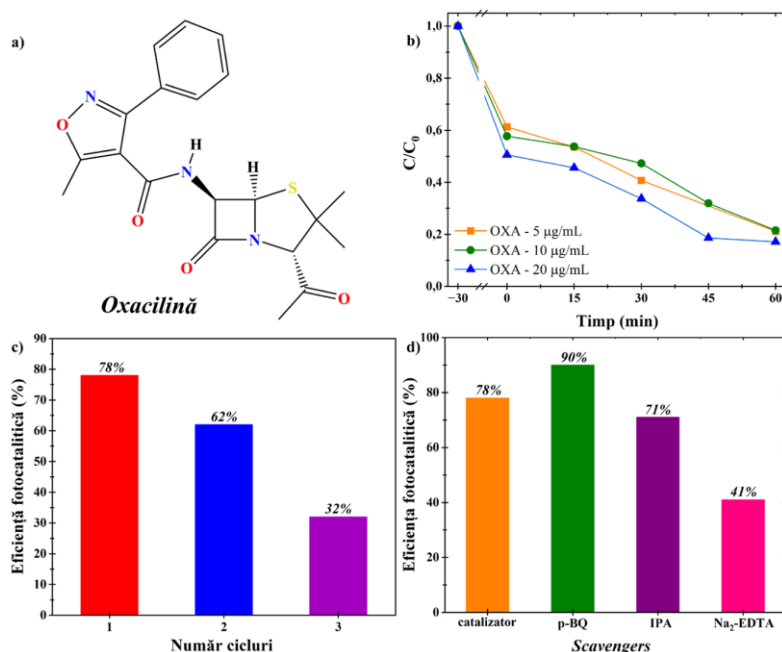


Figura V.23. a) Structura chimică a oxacilinei; b) Reprezentările C/C_0 vs timp corespunzătoare proceselor de fotodegradare în prezența fotocatalizatorului $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\text{CoOOH}$, în funcție de concentrația inițială a soluției de oxacilină; c) reutilizabilitatea fotocatalizatorului $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\text{CoOOH}$ după trei cicluri de utilizare (0,5 g/L fotocatalizator, 10 $\mu\text{g/mL}$ OXA); d) rezultatul testelor pentru determinarea speciilor reactive responsabile de fotodegradarea oxacilinei în prezența nanocompozitului $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\text{CoOOH}$ (10 $\mu\text{g/mL}$ OXA și 0,5 g/L fotocatalizator).

Figura V.23b arată că eficiența procesului de degradare fotocatalitică după 60 de minute de iradiere este de aproximativ 80%, indiferent de concentrația inițială a soluției de antibiotic. Aceste rezultate indică faptul că fotocatalizatorul

$\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\text{CoOOH}$ este activ și la concentrații mai mari ale soluției de antibiotic, activitatea fotocatalitică nefiind influențată de concentrația inițială de antibiotic. De asemenea, acestea sugerează că eficiența procesului fotocatalitic se datorează mai degrabă proprietăților microstructurale și capacității de adsorbție ridicate a fotocatalizatorului. Prin asocierea celor două procese, adsorbția și fotodegradarea acționează sinergic pentru degradarea antibioticului studiat.

Testele efectuate în vederea evaluării gradului de reutilizare a fotocatalizatorului $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\text{CoOOH}$ au fost realizate fără a reactiva fotocatalizatorul. Astfel, rezultatele obținute au indicat o tendință de scădere a eficienței fotocatalizatorului (fig. V.23c) odată cu creșterea numărului de cicluri fotocatalitice în care acesta este utilizat, de la 78% la 32%, sugerând că fotocatalizatorul își pierde eficiența în aceste condiții de utilizare. Această scădere a eficienței poate fi atribuită numărului de centri activi disponibili, care este în scădere atunci când fotocatalizatorul nu este reactivat.

Rezultatele testelor de determinare (fig. V.23d) arată că adăugarea izopropanolului (IPA) are o influență nesemnificativă asupra eficienței fotocatalitice, sugerând astfel că radicalii hidroxil ($\text{HO}^\bullet$) nu sunt implicați în reacția fotocatalitică. Spre deosebire de radicalii $\text{HO}^\bullet$, în cazul golurilor, adăugarea $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ a condus la scăderea eficienței fotocatalitice, ceea ce indică faptul că golurile sunt principalele specii active responsabile de degradarea fotocatalitică a oxacilinei, în prezenta nanocompozitului $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\text{CoOOH}$ și sub acțiunea radiației din domeniul vizibil. În plus, atunci când p-BQ a fost adăugat în reactor, s-a observat o creștere a eficienței fotocatalitice, indicând faptul că radicalii superoxid $\text{O}_2^{\bullet-}$ facilitează reacția fotocatalitică.

CONCLUZII GENERALE

Nanomaterialele oxidice constituie o categorie de materiale care prezintă importanță deosebită în domeniul nanomaterialelor, acestea fiind intens studiate pentru utilizarea lor drept fotocatalizatori în aplicații fotocatalitice de actualitate, precum îndepărtarea contaminanților din ape sau producerea de H_2 prin descompunerea fotocatalitică a apei, dar și pentru utilizarea în alte tipuri de aplicații.

În prima parte a tezei au fost prezentate aspecte teoretice cu privire la structura nanomaterialelor oxidice cu structură de tip spinel și de tip perovskit, precum și informații extrase din literatura de specialitate referitoare la metodele de sinteză ale acestor materiale, tehnicile de caracterizare utilizate și aplicațiile acestora.

În primul studiu din partea experimentală a tezei a fost prezentată sinteza și caracterizarea nanoparticulelor de ferită mixtă de Zn-Mn substituită cu ioni de Gd^{3+} , $Zn_{0,7}Mn_{0,3}Fe_{2-x}Gd_xO_4$ ($x = 0; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100$), care au fost testate ulterior pentru utilizarea lor drept fotocatalizatori pentru degradarea rodaminei, precum și pentru utilizarea ca senzori pentru acetonă. Analiza rezultatelor obținute a condus la formularea următoarelor concluzii:

➤ Analiza prin difracție de raze X a confirmat obținerea structurii de spinel dorite pentru toate cele cinci compoziții, corespunzătoare celor două tratamente termice aplicate. Totuși, pentru cele sinterizate la 650 °C, pe lângă faza corespunzătoare spinelului cubic, a fost observată apariția unor faze secundare ca urmare a prezenței ionilor voluminoși de Gd^{3+} , care tind să părăsească rețeaua la temperaturi mai ridicate.

➤ Eșantioanele de ferită obținute la 500 °C se prezintă sub formă de nanoparticule sferice, aglomerate, cu dimensiuni situate în intervalul 20-30 nm și care prezintă comportament superparamagnetic.

➤ Activitatea fotocatalitică a eșantioanelor de ferită simplă și dopată cu ioni Gd^{3+} , tratate termic la 500 °C respectiv 650 °C, a fost evaluată prin realizarea de teste de fotodegradare a rodaminei B, sub acțiunea luminii din domeniul vizibil. Rezultatele obținute au arătat că materialele prezintă activitate fotocatalitică sub acțiunea radiației din domeniul vizibil, eficiența procesului fotocatalitic de degradare a rodaminei, în condițiile testate, fiind de peste 80% după 180 minute de iradiere.

➤ Spectrele UV-Vis înregistrate pentru soluția de colorant, la diferite intervale de timp, au evidențiat pentru unele dintre eșantioanele testate, modificări în parcursul reacției fotocatalitice după primele 120 minute de iradiere. Pe baza spectrelor UV-Vis și a celor de fluorescență înregistrate, modificările observate, și anume formarea unui nou maxim de absorbție și modificarea fluorescenței au fost asociate cu transformarea structurală a rodaminei B într-un derivat al acesteia, Rh 110. Procesul de deetilare a rodaminei este indus de radiația din domeniul vizibil și apare ca urmare a timpului de iradiere îndelungat necesar pentru degradarea fotocatalitică a rodaminei B.

➤ Pe parcursul procesului fotocatalitic, inițial are loc degradarea cromoforului din structura Rodaminei B prin intermediul speciilor active rezultate în urma iradierii fotocatalizatorului. În paralel, datorită timpului mare de iradiere necesar pentru descompunerea completă a acesteia, parte din moleculele de Rodamină sunt sensibilizate direct de lumina din domeniul vizibil și ulterior acționează asupra fotocatalizatorului, ceea ce are ca rezultat ruperea legăturilor $C_{alif} - N$ din structura Rodaminei.

➤ Rezultatele testelor de detecție a acetonei au sugerat faptul că materialele testate pot fi utilizate drept senzori pentru acetonă. Deși cea mai mare valoare a sensibilității a fost obținută pentru proba corespunzătoare gradului de substituție, $x = 0,100 Gd^{3+}$, atât sensibilitatea cât și timpii de relaxare nu sunt influențați de unele caracteristici fizice precum porozitatea sau suprafața de adsorbție și nu de variațiile compoziționale. Testele de detecție a acetonei, realizate la temperatura camerei, au arătat că materialele prezintă răspunsuri bune,

comparabile cu alte măsurători raportate în literatură la aceeași temperatură.

Al doilea studiu din cadrul tezei a fost axat pe doparea SrTiO_3 cu cationi Al^{3+} ca metodă eficientă de îmbunătățire a activității fotocatalitice a perovskitului. Acesta contribuie la elucidarea relației dintre poziția dopantului, structura electronică și activitatea fotocatalitică a acestuia. Evaluarea activității fotocatalitice a materialelor de tipul $\text{Al}_x\%:\text{SrTiO}_3$ a fost realizată prin efectuarea de experimente de fotodegradare a colorantului Orange IV, precum și experimente de descompunere fotocatalitică a apei.

➤ Materialele de tipul SrTiO_3 dopat cu Al^{3+} au fost sintetizate prin metoda ceramică, utilizând un conținut de Al cuprins între 1-10%, iar obținerea structurii cubice de perovskit caracteristică SrTiO_3 a fost confirmată de rezultatele analizei prin difracție X. Pe baza rezultatelor obținute în urma măsurătorilor XRD, din cele 10 eșantioane de SrTiO_3 dopat cu Al^{3+} , trei dintre acestea ($\text{Al}_x\%:\text{SrTiO}_3$, $x = 3, 7$ și 10) au fost selectate pentru analiza detaliată a structurii electronice.

➤ Spectroscopia XPS a sugerat că eșantioanele de SrTiO_3 dopat sunt caracterizate în mare parte de specii Ti^{4+} (înconjurare octaedrică ideală), însă a fost observată și o contribuție din partea speciilor Ti^{3+} și Ti^{2+} , cel mai frecvent, acestea fiind asociate cu prezența vacanțelor de oxigen (V_{O}). Prezența speciilor Ti^{2+} a fost observată doar pentru eșantionul corespunzător celui mai mare procent de dopaj, $\text{Al}_{10\%}:\text{SrTiO}_3$, pentru care spectrele XPS înregistrate pentru $\text{Sr } 3d$ au indicat apariția unei componente corespunzătoare oxidului de stronțiu, care va acționa ca defect și va afecta activitatea fotocatalitică. Materialele prezintă nestoichiometrie la suprafață, o abatere de la raportul $\text{Sr}:\text{Ti}:\text{O}$ ideal (1:1:3), care indică un deficit de oxigen și dopaj de tip n cu electroni liberi.

➤ Spectrele XAS evidențiază faptul că, în volum, atomii de aluminiu prezintă simetrie octaedrică, pentru eșantionul $\text{Al}_{7\%}:\text{SrTiO}_3$ fiind observată o deformare semnificativă a acesteia.

➤ Doparea titanatului de stronțiu cu Al^{3+} nu a avut ca rezultat reducerea valorii E_g și implicit modificarea intervalului de absorbție a luminii.

➤ Pentru a evalua impactul procesului de dopare asupra activității fotocatalitice a SrTiO_3 au fost realizate teste fotocatalitice de degradare a colorantului Orange IV sub acțiunea radiației UV. Eficiența procesului fotocatalitic de degradare a colorantului Orange IV în care au fost utilizate drept fotocatalizatori materialele dopate cu Al a fost mai ridicată decât în cazul utilizării SrTiO_3 . Aceste rezultate arată că doparea SrTiO_3 cu aluminiu constituie o metodă eficientă de îmbunătățire a activității fotocatalitice a perovskitului, chiar dacă aceasta nu are ca rezultat extinderea intervalului de absorbție.

➤ Cea mai ridicată valoare a eficienței procesului de fotodegradare a fost obținută pentru materialul $\text{Al}_{3\%}\text{:SrTiO}_3$. Pentru celelalte probe dopate a fost observată o scădere a eficienței fotocatalitice, dar care este totuși mai mare decât cea a SrTiO_3 pur.

➤ Experimentele de descompunere fotocatalitică a apei au confirmat faptul că materialele dopate prezintă eficiență fotocatalitică îmbunătățită comparativ cu SrTiO_3 pur. Acestea au indicat o creștere a concentrației de oxigen rezultate de la 1,6 $\mu\text{mol/L}$ (SrTiO_3) la 18,83 $\mu\text{mol/L}$ ($\text{Al}_{3\%}\text{:SrTiO}_3$).

➤ Rezultatele obținute în urma experimentelor fotocatalitice realizate au evidențiat o corelație puternică între activitatea fotocatalitică a materialelor dopate, structura electronică a acestora și modificările induse de doparea cu Al^{3+} .

Scopul celui de-al treilea studiu a fost dezvoltarea de fotocatalizatori pe bază de SrTiO_3 dopat cu Al^{3+} , care să fie activi sub acțiunea radiației din domeniul vizibil, prin depunerea unui alt semiconductor pe suprafața perovskitului. Depunerea oxihidroxizilor metalici, de tipul FeOOH și CoOOH , pe suprafața particulelor de SrTiO_3 dopat cu Al a avut ca scop îmbunătățirea unor caracteristici esențiale pentru procesul fotocatalitic, și anume: creșterea suprafeței specifice de adsorbție, extinderea intervalului de absorbție a luminii și separarea eficientă a speciilor fotogenerate.

➤ Nanocompozitele de tipul $\text{Al}_{3\%}\text{:SrTiO}_3\text{@MOOH}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$) au fost obținute utilizând procedee de precipitare modificate, pentru FeOOH fiind

sintetizate patru materiale corespunzătoare celor patru forme polimorfe ale acestuia. Rezultatele analizei XRD au confirmat obținerea fazelor cristalografice corespunzătoare oxihidroxizilor depuși, precum și a fazei de perovskit caracteristică pentru SrTiO_3 .

➤ Activitatea fotocatalitică a materialelor obținute în urma depunerii FeOOH a fost evaluată prin realizarea de teste fotocatalitice de degradare a colorantului Orange IV, rezultatele indicând faptul că nanocompozitul $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3@\delta\text{-FeOOH}$ este cel mai eficient dintre cei studiați.

➤ Procedul utilizat la depunerea polimorfului $\delta\text{-FeOOH}$ pe suprafața nanoparticulelor de $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3$ a condus la obținerea unui material caracterizat de suprafață de adsorbție mare, capacitatea de a absorbi radiația din domeniul vizibil și activitate fotocatalitică remarcabilă. Eficiența fotocatalitică îmbunătățită obținută în procesele de fotodegradare este considerată rezultatul efectului sinergic obținut prin cuplarea celor doi semiconductori.

➤ Rezultatele obținute în urma testelor de determinare a speciilor active corelate cu informațiile despre structura electronică și rezultatele analizei LC-MS au permis propunerea unor mecanisme distincte care să explice desfășurarea procesului de degradare în cazul colorantului și mecanismul de degradare a antibioticului prin identificarea unor produși formați.

➤ Testele fotocatalitice realizate utilizând drept fotocatalizator nanocompozitul obținut prin depunerea CoOOH pe suprafața $\text{Al}_3\%:\text{SrTiO}_3$ au indicat faptul că acesta prezintă activitate fotocatalitică în procesul de fotodegradare a oxacilinei.

➤ Rezultatele obținute pentru cele două nanocompozite sugerează că prin depunerea oxihidroxizilor pe suprafața SrTiO_3 au fost obținute materiale care prezintă activitate fotocatalitică îmbunătățită sub acțiunea radiației din domeniul vizibil și care pot fi utilizate ca fotocatalizatori eficienți în procese de degradare a diferiților poluanți din apele uzate, precum și în descompunerea fotocatalitică a apei.

Bibliografie selectivă

- [5] J.A. Rodríguez, M. Fernández-García, Introduction the World of Oxide Nanomaterials, in: J.A. Rodríguez, M. Fernández-García (Eds.), *Synth. Prop. Appl. Oxide Nanomater.*, 1st ed., Wiley, 2007: pp. 1–5. <https://doi.org/10.1002/9780470108970.ch>.
- [6] D. Nunes, A. Pimentel, L. Santos, P. Barquinha, L. Pereira, E. Fortunato, R. Martins, Introduction, in: *Met. Oxide Nanostructures*, Elsevier, 2019: pp. 1–19. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811512-1.00001-1>.
- [7] K. Dey, Metal Oxide Nanomaterials: An Overview, in: A. Srivastava (Ed.), *Oxide Nanostructures*, Pan Stanford Publishing, 2014: pp. 1–98. <https://doi.org/10.1201/b15633-2>.
- [8] K. Haas, Application of Metal Oxide Nanoparticles and their Economic Impact, in: O. Diwald, T. Berger (Eds.), *Met. Oxide Nanoparticles*, 1st ed., Wiley, 2021: pp. 29–65. <https://doi.org/10.1002/9781119436782.ch2>.
- [9] T. Tatarchuk, M. Bououdina, J. Judith Vijaya, L. John Kennedy, Spinel Ferrite Nanoparticles: Synthesis, Crystal Structure, Properties, and Perspective Applications, in: O. Fesenko, L. Yatsenko (Eds.), *Nanophysics Nanomater. Interface Stud. Appl.*, Springer International Publishing, Cham, 2017: pp. 305–325. https://doi.org/10.1007/978-3-319-56422-7_22.
- [32] A. Žužić, A. Ressler, J. Macan, Perovskite oxides as active materials in novel alternatives to well-known technologies: A review, *Ceram. Int.* 48 (2022) 27240–27261. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.152>.
- [59] A. Pandikumar, K. Jothivenkatachalam, Photocatalytic functional materials for environmental remediation, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, 2019.
- [63] M. Irshad, Q.T. Ain, M. Zaman, M.Z. Aslam, N. Kousar, M. Asim, M. Rafique, K. Siraj, A.N. Tabish, M. Usman, M.U. Hassan Farooq, M.A. Assiri, M. Imran, Photocatalysis and perovskite oxide-based materials: a remedy for a clean and sustainable future, *RSC Adv.* 12 (2022) 7009–7039. <https://doi.org/10.1039/D1RA08185C>.
- [64] R. Ameta, M.S. Solanki, S. Benjamin, S.C. Ameta, Photocatalysis, in: *Adv. Oxid. Process. Waste Water Treat.*, Elsevier, 2018: pp. 135–175. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1>.
- [69] Z. Wang, C. Li, K. Domen, Recent developments in heterogeneous photocatalysts for solar-driven overall water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 2109–2125. <https://doi.org/10.1039/C8CS00542G>.
- [72] Q. Wang, K. Domen, Particulate Photocatalysts for Light-Driven Water Splitting: Mechanisms, Challenges, and Design Strategies, *Chem. Rev.* 120 (2020) 919–985. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00201>.
- [74] T. Takata, K. Domen, Particulate Photocatalysts for Water Splitting: Recent Advances and Future Prospects, *ACS Energy Lett.* 4 (2019) 542–549. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.8b02209>.

- [88] D. Gherca, A. Pui, N. Cornei, A. Cojocariu, V. Nica, O. Caltun, Synthesis, characterization and magnetic properties of MFe_2O_4 ($M=Co, Mg, Mn, Ni$) nanoparticles using ricin oil as capping agent, *J. Magn. Mater.* 324 (2012) 3906–3911. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.06.027>.
- [104] A. Jakimińska, M. Pawlicki, W. Macyk, Photocatalytic transformation of Rhodamine B to Rhodamine-110 – The mechanism revisited, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 433 (2022) 114176. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114176>.
- [123] R. Di Capua, M. Radovic, G.M. De Luca, I. Maggio-Aprile, F. Miletto Granozio, N.C. Plumb, Z. Ristic, U. Scotti Di Uccio, R. Vaglio, M. Salluzzo, Observation of a two-dimensional electron gas at the surface of annealed $SrTiO_3$ single crystals by scanning tunneling spectroscopy, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Phys.* 86 (2012) 1–6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.155425>.
- [124] A. Chikina, F. Lechermann, M.A. Husanu, M. Caputo, C. Cancellieri, X. Wang, T. Schmitt, M. Radovic, V.N. Strocov, Orbital ordering of the mobile and localized electrons at oxygen-deficient $LaAlO_3/SrTiO_3$ interfaces, *ACS Nano* 12 (2018) 7927–7935. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b02335>.
- [125] V.N. Strocov, F. Lechermann, A. Chikina, F. Alarab, L.L. Lev, V.A. Rogalev, T. Schmitt, M.A. Husanu, Dimensionality of mobile electrons at x-ray-irradiated $LaAlO_3/SrTiO_3$ interfaces, *Electron. Struct.* 4 (2022). <https://doi.org/10.1088/2516-1075/ac4e74>.
- [126] V.N. Strocov, A. Chikina, M. Caputo, M.A. Husanu, F. Bisti, D. Bracher, T. Schmitt, F. Miletto Granozio, C.A.F. Vaz, F. Lechermann, Electronic phase separation at $LaAlO_3/SrTiO_3$ interfaces tunable by oxygen deficiency, *Phys. Rev. Mater.* 3 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.106001>.
- [127] Z. Zhao, R.V. Goncalves, S.K. Barman, E.J. Willard, E. Byle, R. Perry, Z. Wu, M.N. Huda, A.J. Moulé, F.E. Osterloh, Electronic structure basis for enhanced overall water splitting photocatalysis with aluminum doped $SrTiO_3$ in natural sunlight, *Energy Environ. Sci.* 12 (2019) 1385–1395. <https://doi.org/10.1039/c9ee00310j>.
- [129] F.M.F. de Groot, J. Faber, J.J.M. Michiels, M.T. Czyiyk, M. Abbate, J.C. Fuggle, Oxygen 1s x-ray absorption of tetravalent titanium oxides: A comparison with single-particle calculations, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Phys.* 48 (1993) 2074–2080.
- [147] Q. Zhang, L. Jiang, J. Wang, Y. Zhu, Y. Pu, W. Dai, Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotics using three-dimensional network structure perylene diimide supramolecular organic photocatalyst under visible-light irradiation, *Appl. Catal. B Environ.* 277 (2020) 119122. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119122>.
- [148] X. Yu, J. Wang, X. Fu, H. Meng, Y. Zhu, Y. Zhang, Construction of Z-scheme $SrTiO_3/Ag/Ag_3PO_4$ photocatalyst with oxygen vacancies for highly

- efficient degradation activity towards tetracycline, *Sep. Purif. Technol.* 241 (2020) 116718. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116718>.
- [149] L. Wu, W. Wang, S. Zhang, D. Mo, X. Li, Fabrication and Characterization of Co-Doped Fe₂O₃ Spindles for the Enhanced Photo-Fenton Catalytic Degradation of Tetracycline, *ACS Omega* 6 (2021) 33717–33727. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04950>.
- [150] X. He, T. Kai, P. Ding, Heterojunction photocatalysts for degradation of the tetracycline antibiotic: a review, *Environ. Chem. Lett.* 19 (2021) 4563–4601. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01295-8>.
- [151] S. Song, H. Bao, X. Lin, X.-L. Du, J. Zhou, L. Zhang, N. Chen, J. Hu, J.-Q. Wang, Molten salt-assisted synthesis of bulk CoOOH as a water oxidation catalyst, *J. Energy Chem.* 42 (2020) 5–10. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.05.021>.
- [152] Justin Gorham, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database - SRD 20, (2012). <https://doi.org/10.18434/T4T88K>.
- [157] X. Yang, Z. Chen, W. Zhao, C. Liu, X. Qian, M. Zhang, G. Wei, E. Khan, Y. Hau Ng, Y. Sik Ok, Recent advances in photodegradation of antibiotic residues in water, *Chem. Eng. J.* 405 (2021) 126806. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126806>.

Lucrări publicate în reviste cotate Web of Science cu factor de impact

1. **Radu, I.**, Turcan, I., Lukacs, A. V., Roman, T., Bulai, G. A., Olariu, M. A., Dumitru, I., Pui, A., „Structural, dielectric and gas sensing properties of gadolinium (Gd^{3+}) substituted zinc-manganese nanoferrites”, Polyhedron, 221, 115893, 2022 (**IF = 2,4**);

2. **Radu, I.**, Borhan, A. I., Ghercă, D., Popescu, D. G., Borca, C. N., Huthwelker, T., Bulai, G., Stoian, G., Husanu, M. A., Pui, A., „Enhancement of $SrTiO_3$ photocatalytic efficiency by Al doping: Answers from the structure, morphology and electronic properties contributions”, Ceramics International, 50(11), 20664-20675, 2024 (**IF = 5,1**);

3. **Radu, I.**, Borhan, A. I., Ghercă, D., Dirtu, A. C., Dirtu, D., Popescu, D. G., Husanu, M. A., Pui, A., „Cobalt oxyhydroxide co-catalyst loaded onto $Al:SrTiO_3$ surface to boost photocatalytic performance”, Materials Chemistry and Physics, 332, 130274, 2025 (**IF = 4,3**).

Factor de impact total: 11,8