



Universitatea  
Transilvania  
din Braşov

ŞCOALA DOCTORALĂ INTERDISCIPLINARĂ

Facultatea: Design de Produs și Mediu

Ing. Ioana TISMĂNAR

**Materiale solar-active pentru degradarea  
poluanților organici din apă**

**Solar-active materials for the degradation of  
organic pollutants from water**

REZUMAT / ABSTRACT

Conducător științific

Prof.dr.ing. Anca DUȚĂ-CAPRĂ

BRAȘOV, 2021

D-lui (D-nei) .....

## **COMPONENŢA**

### **Comisiei de doctorat**

Numită prin ordinul Rectorului Universităţii Transilvania din Braşov

Nr. 11292 din 12.07.2021

PREŞEDINTE: Prof.dr.ing. Codruţa Ileana JALIU, Universitatea Transilvania din Braşov

CONDUCĂTOR ŞTIINŢIFIC: Prof.dr.ing. Anca DUŢĂ-CAPRĂ, Universitatea Transilvania din Braşov

REFERENŢI:

CSI dr. Mihaela KUSKO, Institutul Naţional de Cercetare-Dezvoltare pentru Microtehnologie, IMT Bucureşti

Prof.dr.chim. Viorica Domnica MUŞAT Universitatea Dunărea de Jos Galaţi

Prof.dr.ing. Daniel MUNTEANU, Universitatea Transilvania din Braşov

Vă invităm să luaţi parte la şedinţa publică de susţinere a tezei de doctorat.

Data, ora şi locul susţinerii publice a tezei de doctorat: 15.09.2021, ora 10:00, ICDT, Laboratorul L7, sala parter

Sunteţi invitaţi să transmiteţi prin email eventualele aprecieri şi/sau observaţii asupra conţinutului lucrării, în timp util, pe adresa *ioana.tismanar@unitbv.ro*

Vă mulţumim.

## CUPRINS

	Pg. teză	Pg. rezumat
<b>Introducere.....</b>	<b>9</b>	<b>8</b>
<b>Capitol I. Materiale solar-active pentru degradarea poluanților organici din apă - Stadiul actual al cunoașterii.....</b>	<b>13</b>	<b>8</b>
Introducere.....	13	8
I.1. Materiale fotocatalitice utilizate în procese avansate de epurare a apelor....	13	9
I.1.1. Semiconductori cu proprietăți fotocatalitice. Dioxidul de titan.....	15	10
I.1.2. Structuri fotocatalitice solar- și Vis-active.....	17	10
I.1.2.1. Doparea semiconductoarelor cu proprietăți fotocatalitice.....	18	11
I.1.2.2. Cuplarea a doi semiconductori.....	19	11
I.1.3. Metode de obținere a materialelor fotocatalitice.....	33	14
I.2. Utilizarea materialelor fotocatalitice în procese avansate de epurare a apelor.....	35	15
I.2.1. Epurarea avansată a apelor prin procese fotocatalitice de oxidare avansată.....	36	15
I.2.2. Procese de oxidare avansată în fotocataliză heterogenă.....	36	16
I.2.3. Scalarea proceselor fotocatalitice. Procese în regim static și procese în flux continuu.....	40	17
Concluziile capitolului 1.....	41	18
<b>Scopul și obiectivele programului de doctorat.....</b>	<b>43</b>	<b>18</b>
<b>Capitolul II. Condiții experimentale pentru obținerea și testarea filmelor subțiri solar-active utilizate la îndepărtarea poluanților organici din apă prin procese fotocatalitice de oxidare avansată.....</b>	<b>44</b>	<b>19</b>
II.1. Materiale și reactivi.....	44	19
II.2. Echipamente.....	44	20
II.3. Obținerea filmelor fotocatalitice.....	46	20
II.3.1. Filme subțiri fotocatalitice de TiO <sub>2</sub> obținute prin metoda pulverizării cu piroliză (SPD).....	46	21
II.3.2. Filme subțiri compozite multistrat TiO <sub>2</sub> SPD / oxid de grafenă obținute prin metoda depunerii în picătură / TiO <sub>2</sub> SPD.....	48	21
II.3.3 Filme subțiri compozite dublu strat de tip TiO <sub>2</sub> SPD / TiO <sub>2</sub> oxid de grafenă SPD.....	49	21
II.3.4 Sinteza solului de TiO <sub>2</sub> . Filme subțiri fotocatalitice dublu strat TiO <sub>2</sub> SPD / TiO <sub>2</sub> sol-gel.....	50	22
II.3.5 Sinteza solului de TiO <sub>2</sub> – (r)GO. Filme subțiri fotocatalitice dublu strat compozite de tip TiO <sub>2</sub> SPD / TiO <sub>2</sub> -GO sol-gel și TiO <sub>2</sub> SPD / TiO <sub>2</sub> -rGO sol-gel.....	53	22
II.4. Metode de caracterizare a filmelor fotocatalitice.....	55	23

II.5. Evaluarea eficienței filmelor fotocatalitice în degradarea poluanților organici.....	56	23
<b>Capitolul III. Filme fotocatalitice subțiri de TiO<sub>2</sub> obținute prin metoda SPD utilizate la fotodegradarea albastrului de metilen.....</b>	<b>58</b>	<b>24</b>
III.1. Caracterizarea structurală, morfologică, de compoziție superficială și de rugozitate a filmelor de TiO <sub>2</sub> .....	58	25
III.2. Eficiența de fotodegradare a poluantului standard albastru de metilen utilizând filmele subțiri de TiO <sub>2</sub> SPD. Factori care influențează eficiența de fotodegradare.....	63	25
Concluziile capitolului 3.....	65	26
<b>Capitolul IV. Filme fotocatalitice subțiri de tip compozite Vis-active cu matrice de TiO<sub>2</sub> și umplutură de GO sau rGO utilizate pentru fotodegradarea poluanților organici.....</b>	<b>67</b>	<b>26</b>
IV.1. Filme subțiri compozite multistrat de tip TiO <sub>2</sub> SPD / GO depunere din picătură / TiO <sub>2</sub> SPD și eficiența lor în fotodegradarea albastrului de metilen.....	67	27
IV.2. Filme subțiri compozite dublu strat de tip TiO <sub>2</sub> SPD / TiO <sub>2</sub> - GO SPD. Influența temperaturii de depunere asupra stabilității materialului fotocatalitic compozit.....	72	29
IV.3. Filme subțiri fotocatalitice dublu strat TiO <sub>2</sub> SPD / TiO <sub>2</sub> sol-gel și eficiența de fotodegradare a poluantului standard albastru de metilen.....	73	29
IV.4. Filme subțiri compozite dublu strat de tip TiO <sub>2</sub> SPD (strat1) / TiO <sub>2</sub> – GO sol-gel (strat2) sau de tip TiO <sub>2</sub> SPD (strat1) / TiO <sub>2</sub> – rGO sol-gel (strat2) și eficiența lor în fotodegradarea poluanților organici.....	79	30
IV.4.1. Optimizarea filmelor compozite dublu strat de tip TiO <sub>2</sub> SPD / TiO <sub>2</sub> – (r)GO sol-gel.....	79	31
IV.4.2. Eficiența de fotodegradare a poluanților organici utilizând filmele compozite dublu strat de tip TiO <sub>2</sub> SPD / TiO <sub>2</sub> – (r)GO sol-gel.....	92	35
IV.4.3. Stabilitatea filmelor compozite dublu strat optimizate, în condițiile de lucru.....	98	37
IV.5. Inducerea (super)hidrofiliei filmelor compozite dublu strat optimizate prin condiționare sub iradiere cu radiație din domeniul spectral UV.....	113	39
IV.5.1. Influența iradierii cu radiație UV asupra morfologiei, compoziției superficiale și hidrofiliei filmelor subțiri compozite. Stabilitatea temporală a filmelor subțiri compozite depozitate la întuneric.....	113	39
IV.5.2. Eficiența de fotodegradare a albastrului de metilen utilizând filmele compozite dublu strat condiționate.....	117	40
IV.6. Selectarea pH-ului de lucru optim.....	119	40
Concluziile capitolului 4.....	120	41

<b>Capitolul V. Filme compozite solar-active optimizate de tip TiO2 SPD / TiO2-GO sol-gel sau de tip TiO2 SPD / TiO2-rGO sol-gel investigate la nivel de demonstrator.....</b>	<b>122</b>	<b>42</b>
V.1. Caracterizarea structurală, morfologică, de compoziție superficială și de rugozitate a filmelor compozite dublu strat TiO2 (SPD) / TiO2 – GO (sol-gel) sau TiO2 (SPD) / TiO2 – rGO (sol-gel) optimizate utilizate în instalația demonstrator...	122	42
V.2. Eficiența de fotodegradare a albastrului de metilen, în regim dinamic, sub iradiere cu radiație solară simulată ( $G \sim 800 \text{ W/m}^2$ ).....	127	42
V.3. Stabilitatea filmelor compozite în experimente în flux continuu.....	130	43
Concluziile capitolului 5.....	134	44
<b>Concluziile finale.....</b>	<b>135</b>	<b>44</b>
<b>Contribuții originale.....</b>	<b>146</b>	<b>54</b>
<b>Articole publicate.....</b>	<b>148</b>	<b>56</b>
<b>Referințe bibliografice.....</b>	<b>150</b>	<b>58</b>
<b>Anexa 1 Scurt rezumat al tezei de doctorat.....</b>	<b>160</b>	<b>62</b>

## CONTENT

	Pg. thesis	Pg. abstract
<b>Introduction.....</b>	<b>9</b>	<b>8</b>
<b>Chapter I. Solar-active materials for the degradation of organic pollutants from water - State of the art.....</b>	<b>13</b>	<b>8</b>
Introduction.....	13	8
I.1. Photocatalytic materials used in advanced oxidation processes for wastewater treatment.....	13	9
I.1.1. Semiconductors with photocatalytic properties. Titanium dioxide.....	15	10
I.1.2. Solar- and Vis-active photocatalytic structures.....	17	10
I.1.2.1. Doped semiconductors with photocatalytic properties.....	18	11
I.1.2.2. Coupling two semiconductor.....	19	11
I.1.3. Obtaining methods for the photocatalytic materials.....	33	14
I.2. Photocatalytic materials for advanced wastewater treatment.....	35	15
I.2.1. Advanced wastewater treatment using advanced oxidation processes.....	36	15
I.2.2. Advanced oxidation processes based on heterogenous photocatalysis.....	36	16
I.2.3. Up-scaling the photocatalytic processes. Static regime and continuous flow processes.....	40	17

Conclusions on chapter 1.....	41	18
<b>Aim and objectives of the PhD program.....</b>	<b>43</b>	<b>18</b>
<b>Chapter II. Materials and methods for the deposition and testing of the solar-active thin films used in organic pollutants removal from wastewater through photocatalytic advanced oxidation processes.....</b>	<b>44</b>	<b>19</b>
II.1. Materials and reagents.....	44	19
II.2. Equipment.....	44	20
II.3. Photocatalytic films deposition method(s).....	46	20
II.3.1. TiO <sub>2</sub> photocatalytic thin films obtained by spray pyrolysis deposition (SPD).....	46	21
II.3.2. Multilayered thin film composites: TiO <sub>2</sub> SPD / graphene oxide (drop casting) / TiO <sub>2</sub> SPD.....	48	21
II.3.3. Double-layered thin film composites : TiO <sub>2</sub> SPD / TiO <sub>2</sub> graphene oxide SPD.....	49	21
II.3.4. Sol – gel synthesis of TiO <sub>2</sub> . Double-layered thin film TiO <sub>2</sub> SPD / TiO <sub>2</sub> sol-gel.....	50	22
II.3.5. Sol-gel synthesis of TiO <sub>2</sub> – (r)GO. Double-layered thin film photocatalytic composites: TiO <sub>2</sub> SPD / TiO <sub>2</sub> -GO sol-gel and TiO <sub>2</sub> SPD / TiO <sub>2</sub> -rGO sol-gel.....	53	22
II.4. Characterization methods for the photocatalytic thin films.....	55	23
II.5. Efficiency evaluation of the photocatalytic films in the degradation of organic pollutants.....	56	23
<b>Chapter III. Photocatalytic thin films of TiO<sub>2</sub> obtained by SPD method used in methylene blue photodegradation.....</b>	<b>58</b>	<b>24</b>
III.1. The characterization of the TiO <sub>2</sub> thin films in terms of structure, morphology, surface composition and roughness.....	58	25
III.2. Degradation efficiency of the standard methylene blue pollutant using TiO <sub>2</sub> SPD thin films. Factors that influence the photodegradation efficiency.....	63	25
Conclusions on chapter 3.....	65	26
<b>Chapter IV. Photocatalytic Vis-active thin film composites with TiO<sub>2</sub> matrix and GO or rGO filler used for the photodegradation of organic pollutants.....</b>	<b>67</b>	<b>26</b>
IV.1. Multilayered thin film composites: TiO <sub>2</sub> SPD / GO drop casting / TiO <sub>2</sub> SPD and their efficiency in the photodegradation of the methylene blue pollutant.....	67	27
IV.2. Double-layered thin film composites: TiO <sub>2</sub> SPD / TiO <sub>2</sub> - GO SPD. The influence of the deposition temperature on the stability of the composite photocatalytic material.....	72	29

IV.3. Double-layered thin film photocatalysts: TiO <sub>2</sub> SPD / TiO <sub>2</sub> sol-gel and their efficiency in the photodegradation of the standard methylene blue pollutant.....	73	29
IV.4. Double-layered thin film composites: TiO <sub>2</sub> SPD (layer1) / TiO <sub>2</sub> – GO sol-gel (layer2) or TiO <sub>2</sub> SPD (layer1) / TiO <sub>2</sub> – rGO sol-gel (layer2) and their efficiency in the photodegradation of the organic pollutants.....	79	30
IV.4.1. The optimization of the double-layered thin film composites: TiO <sub>2</sub> SPD / TiO <sub>2</sub> – (r)GO sol-gel.....	79	31
IV.4.2. Photodegradation efficiency of the organic pollutants using double-layered thin film composited: TiO <sub>2</sub> SPD / TiO <sub>2</sub> – (r)GO sol-gel.....	92	35
IV.4.3. The stability of the optimized double-layered thin film composites, in the working conditions.....	98	37
IV.5. Induced (super)hydrophilicity in the optimized double-layered thin film composites by UV irradiation conditioning.....	113	39
IV.5.1. The influence of the UV irradiation on the morphology, elemental surface composition and hydrophilicity of the thin film composites. The temporal stability of the thin film composites deposited in dark conditions.....	113	39
IV.5.2. Photodegradation efficiency of methylene blue pollutant using the conditioned double-layered thin film composites.....	117	40
IV.6. The selection of the optimal working pH.....	119	40
Conclusions on chapter 4.....	120	41
<b>Chapter V. Optimized solar-active thin film composites: TiO<sub>2</sub> SPD / TiO<sub>2</sub>-GO sol-gel or TiO<sub>2</sub> SPD / TiO<sub>2</sub>-rGO sol-gel investigated at demonstrator scale.....</b>	<b>122</b>	<b>42</b>
V.1. The characterization of the optimized double-layerd thin film composites TiO <sub>2</sub> (SPD) / TiO <sub>2</sub> – GO (sol-gel) or TiO <sub>2</sub> (SPD) / TiO <sub>2</sub> – rGO (sol-gel) in terms of structure, morphology, surface composition and roughness used at demonstrator scale.....	122	42
V.2. Photodegradation efficiency of the methylene blue pollutant in dynamic regime under solar simulated irradiation (G ~ 800 W/m <sup>2</sup> ).....	127	42
V.3. The stability of the thin film composites in continuous flow experiments...	130	43
Conclusions on chapter 5.....	134	44
<b>Final conclusions.....</b>	<b>135</b>	<b>44</b>
<b>Original contributions.....</b>	<b>146</b>	<b>54</b>
<b>Publications.....</b>	<b>148</b>	<b>56</b>
<b>References.....</b>	<b>150</b>	<b>58</b>
<b>Appendix 1 Abstract of the PhD thesis.....</b>	<b>160</b>	<b>62</b>

## Introducere

Epurarea apelor reprezintă un proces complex de reținere și/sau neutralizare a poluanților ajunși în apă. Tendința actuală este de eliminare a poluanților din apele uzate în vederea re-utilizării apelor după ce se parcurg etapele proceselor de epurare.

Metodele tradiționale utilizate în prezent în stațiile de epurare (sedimentare/flotație, coagulare/floculare, procese biologice), [1, 2, 3] sunt proiectate pentru a aduce apa în limitele de concentrație admise pentru deversarea în emisarii naturali. Pentru re-utilizare, este necesară identificarea metodelor de aducere a apelor uzate în condiții în care să toată fi re-folosite, de exemplu în agricultură sau în procesele în care aceste ape au fost produse iar pentru a se ajunge în aceste condiții este necesară introducerea unei trepte suplimentare numită treaptă terțiară sau *epurare avansată*. Această etapă este aplicată apelor uzate care au fost epurate (tradițional) și care au poluanți aflați în concentrații reduse dar peste limita acceptabilă pentru re-utilizare.

Procesele avansate implementate deja în stațiile de epurare sunt fie foarte costisitoare (datorită condițiilor de proces) sau sunt ineficiente pentru epurarea unui volum mare de apă (proces de separare utilizând membrane) sau sunt limitate de numărul relativ redus de specii care pot fi eliminate din ape (cum este cazul adsorbției de schimb ionic).

Pentru depășirea acestor limite au fost intens studiate *procesele de oxidare avansată* ca posibilă alternativă, eficientă și cu cost scăzut, de eliminare a poluanților aflați în concentrații mici în apele uzate, mecanismul oxidărilor avansate bazându-se pe generarea speciilor reactive, în special a radicalilor hidroxil, oxidanți puternici și neselectivi, [4]. Aceste procese sunt intens investigate, mai ales în sensul utilizării radiație solare, ca alternativă la procesele convenționale de epurare a apelor în condiții normale de temperatură și presiune, [3]. Pentru aceasta se urmărește obținerea de materiale fotocatalitice prin metode scalabile care să poată fi activate utilizând radiație solară (UV + Vis) sau din domeniul spectral Vis.

Programul de doctorat intitulat ***Materiale solar-active pentru degradarea poluanților organici din apă*** propune dezvoltarea de noi materiale fotocatalitice eficiente, stabile în mediul de lucru, Vis sau solar-active pe bază de  $\text{TiO}_2$  și oxid de grafenă sau oxid de grafenă redus utilizate în procese fotocatalitice de degradare a poluanților organici vizând epurarea avansată a apelor în vederea re-utilizării.

## Capitol I. Materiale solar-active pentru degradarea poluanților organici din apă - Stadiul actual al cunoașterii

### Introducere

Fotocatalizatorii eficienți utilizați în procese fotocatalitice heterogene sunt semiconductori cu bandă interzisă largă care pot fi activați (numai) de radiație din domeniul spectral UV. Având în vedere că acest domeniu spectral reprezintă numai 5...8% din radiația solară disponibilă, activarea în procese



la scală industrială trebuie realizată utilizând surse artificiale de radiație care ridică semnificativ costurile proceselor fotocatalitice, aceasta fiind una dintre cauzele pentru care procesele fotocatalitice nu sunt implementate (încă) pe scală largă. O altă limită o reprezintă și costurile de obținere a materialelor fotocatalitice eficiente care sunt relativ ridicate, căutându-se astfel alternative de obținere a materialelor fotocatalitice utilizând precursori și tehnici de obținere cu cost scăzut. Performanța acestor materiale în procesele fotocatalitice este importantă și de aceea limitarea recombinării electron – gol este urmărită cu prioritate atunci când sunt proiectate materialele fotocatalitice. Chiar dacă materialul este Vis(solar)-activ și eficient un alt aspect important îl reprezintă stabilitatea acestuia în mediul de lucru. Din această cauză se urmărește dezvoltarea de materiale stabile în mediul apos pe un interval relativ larg de pH (pH = 5...9).

Pe baza acestor cerințe, în cadrul programului de doctorat s-a urmărit dezvoltarea de materiale fotocatalitice eficiente și stabile în mediul de lucru (apos) care să poată fi activate de radiație solară (componenta Vis a acesteia, alături de componenta UV) pentru utilizare în epurarea avansată a apelor. Se urmărește implementarea fotocatalizatorilor astfel obținuți la scală industrială în procese avansate de oxidare pentru epurarea apelor în vederea re-utilizării.

### **I.1. Materiale fotocatalitice utilizate în procese avansate de epurare a apelor**

Materialele fotocatalitice sunt semiconductori care prin expunerea la radiație din domeniul spectral Vis sau UV, generează perechi electron – gol care participă independent la reacțiile redox de formare a speciilor reactive, în special a radicalilor hidroxil, responsabili de degradarea compușilor organici, [5, 6]. Energia necesară pentru activarea semiconductoarelor depinde de valoarea energiei benzii interzise  $E_g$ , definită ca diferența energetică dintre nivelul energetic inferior al benzii de conducție și nivelul energetic superior al benzii de valență, [7]. Procesele fotocatalitice sunt activate (cu formare de perechi  $e^- - h^+$ ) de radiație cu energie specifică, condiția de activare fiind:  $E_{rad} \geq E_g$ .

Pentru a putea fi utilizați eficient în procesele fotocatalitice fezabile, s-a formulat un set de cerințe minimale pe care fotocatalizatorii trebuie să le îndeplinească:

- să fie *stabili în mediul de lucru*, materiale fotocatalitice nu trebuie să dezvolte reacții chimice (de suprafață) în mediu apos, inclusiv la valori pH < 3 sau pH > 11 dar în special pe domeniul  $5 < \text{pH} < 9$  care corespunde majorității apelor uzate;

- să fie *activați de radiație corespunzătoare domeniului spectral Vis sau de radiație solară* (~ 6% UV și ~ 45% Vis), pentru a limita costurile de proces;

- să aibă *capacitate semnificativă de generare a perechilor electron-gol*, care pot produce apoi speciile oxidante

- să aibă *morfologie, suprafață specifică și încărcare superficială adecvate* pentru a favoriza adsorbția poluantului ca primă etapă în mecanismul de fotocataliză;

- să aibă o structură cu *grad de cristalinitate ridicat* pentru a crește mobilitatea purtătorilor de sarcină, evitând astfel recombinarea;

- să *nu fie toxici* pentru a evita problemele de mediu și să *nu utilizeze elemente rare*
- să aibă *costuri de producere relativ scăzute*.

Pornind de la acest set de cerințe minimale, materialele fotocatalitice au fost dezvoltate pentru a putea fi utilizate în procese fotocatalitice de epurare avansată a apelor în vederea re-utilizării.

### I.1.1. Semiconductori cu proprietăți fotocatalitice. Dioxidul de titan

Numeroși semiconductori cu bandă interzisă largă ( $E_g > 3\text{eV}$ ), insolubili și stabili în apă (la valori de pH cuprinse cel puțin între 5...9), s-au dovedit eficienți în procesele fotocatalitice. Între aceștia se pot menționa: dioxidul de titan ( $\text{TiO}_2$ ), oxidul de zinc ( $\text{ZnO}$ ), dioxidul de staniu ( $\text{SnO}_2$ ) sau trioxidul de wolfram ( $\text{WO}_3$ ). Dintre semiconductori, cel mai utilizat în procesele fotocatalitice este dioxidul de titan  $\text{TiO}_2$  deoarece, [8, 9]:

- este stabil în mediul apos, inclusiv la valori extreme de pH;
- are o capacitate mare de producere a radicalilor hidroxil datorita valorii mari a energiei benzii interzise ( $E_g = 3,0...3,2\text{eV}$ ) (durată relativ ridicată de viață a electronilor și golurilor, până la recombinare)
- poate fi relativ ușor obținut în laborator sub formă de pulberi sau straturi subțiri cu proprietăți controlate și nu are costuri de producție foarte ridicate;
- are o bună stabilitate termică,  $T_t = 1843\text{ }^\circ\text{C}$  și nu este toxic.

Utilizarea  $\text{TiO}_2$ , este limitată de costul energiei electrice necesare pentru generarea radiației UV utilizând surse artificiale pentru activarea lui (Fig. 1). De aceea s-au propus diferite strategii pentru obținerea de materiale Vis(solar)-active eficiente în procese fotocatalitice (cu recombinare limitată a electronilor cu golurile fotogenerate) și stabile în condițiile de lucru.

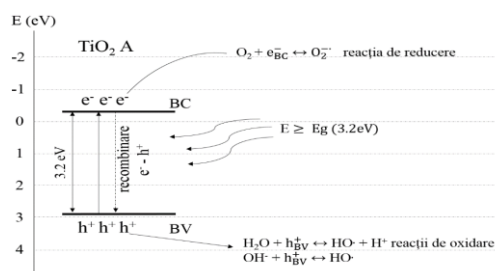


Fig. 1 Formarea perechilor electron - gol și reacțiile la care participă aceste specii utilizând fotocatalizatorul  $\text{TiO}_2$ , polimorul anatas (A) activat cu radiație UV

### I.1.2. Structuri fotocatalitice solar- și Vis-active

Strategiile de activare la iradiere cu radiație Vis sau solară implică doparea sau cuplarea semiconductorilor UV-activi cu alți semiconductori cu bandă interzisă (mai) îngustă. Structurile astfel obținute au în plus și avantajul important reprezentat de limitarea recombinării electron – gol.

### I.1.2.1. Doparea semiconductorilor cu proprietăți fotocatalitice

Reducerea energiei benzii interzise pentru Vis-activarea se poate produce prin doparea  $\text{TiO}_2$  cu nemetale sau cu cationi metalici cea mai utilizată fiind doparea cu N când azotul substituțional generează o nouă bandă energetică în apropierea benzii de valență a semiconductorului  $\text{TiO}_2$  (anatas) și astfel electronii pot fi promovați inițial pe banda nou generată, pentru ca mai apoi să facă tranziția în banda de conducție utilizând energie corespunzătoare radiației din domeniul spectral Vis.

### I.1.2.2. Cuplarea a doi semiconductori

Evitarea recombinării, alături de Vis-activarea structurilor fotocatalitice, se poate produce și prin cuplarea semiconductorilor UV-activi de tip  $n$  (principalii purtători de sarcină sunt electronii) cu alți semiconductori, fie de tip  $n$  formându-se structuri tandem  $n-n$ , fie de tip  $p$  (principalii purtători de sarcină sunt golurile) pentru formarea structurii de tip dioda  $n-p$ , [10]. În cazul tandemurilor, Vis-activarea se produce numai la nivelul unuia dintre semiconductorii  $n$  cu condiția ca acesta să dispună de o bandă interzisă cu energie corespunzătoare domeniului Vis de aceea este preferată utilizarea structurilor de tip diodă  $n-p$ .

#### Structuri de tip dioda (jonctiune $n-p$ )

Structurile de tip diodă de tipul celor utilizate în celulele fotovoltaice sunt Vis-active. Pentru ca dioda formată să funcționeze, benzile de energie din semiconductori trebuie să fie dispuse/aliniat corespunzător pentru a favoriza tranziția electronilor și a golurilor. În exemplul din Fig. 2, banda interzisă a semiconductorului de tip  $p$  (mai îngustă, corespunzătoare activării în Vis) este deasupra benzii de conducție a semiconductorului  $n$ , în timp ce benzile de valență respectă o regulă similară.

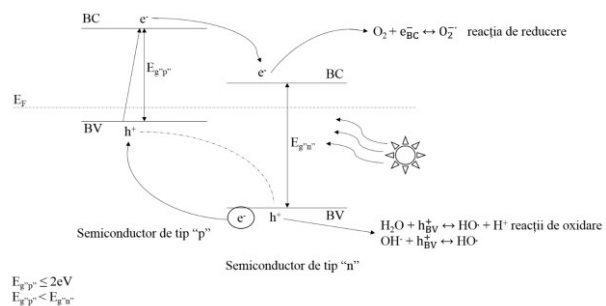


Fig. 2 Tranziția electronilor către nivele energetice mai stabile și reacțiile în care purtătorii de sarcină participă în compozitele fotocatalitice cu jonctiune  $n-p$

Această condiție trebuie îndeplinită pentru ca structura să funcționeze sub activare cu radiație Vis. Prin transferul electronilor din banda de conducție a unui component din structura compozită pe banda de conducție a celuilalt component, se oferă timp golurilor fotogenerate să reacționeze cu  $\text{H}_2\text{O}$  sau cu  $\text{OH}^-$  pentru formarea radicalului hidroxil, structurile de tip diodă fiind astfel eficiente în procesele de fotocataliză datorită limitării drastice a recombinării electronilor cu golurile. Cuplarea semiconductorului  $\text{TiO}_2$  (de tip  $n$ ) cu diferite sulfuri metalice (semiconductori de tip  $p$ ) a fost intens studiată, în special datorită benzii interzise înguste a majorității sulfurilor care permite Vis-activarea acestui tip de structură compozită. Însă condiția de stabilitate în mediul de lucru nu este îndeplinită de acest tip de compozite deoarece sulfurile sunt puțin stabile în mediul apos. Alternativa este utilizarea filmelor subțiri compozite depuse în straturi, cu condiția ca stratul exterior să fie cel al

semiconductorului stabil (și Vis transparent), fără a fi afectată alinierea benzilor (exemplu  $\text{CuInS}_2$  (CIS) -  $\text{TiO}_2$ , [11]). Problema structurilor de tipul  $\text{TiO}_2$  - CIS este că utilizează elemente rare (In) ceea ce le ridică costul fiind astfel puțin performante economic. Structurile de tip film subțire de  $\text{TiO}_2$  - CZTS ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ), [12, 13, 14] reprezintă o altă alternativă viabilă care înlocuiește elementele toxice din structura semiconductorului cu bandă interzisă îngustă (exemplu: Cd din CdS) sau elementele rare (In în CIS). Structura CZTS de tip film subțire depus ca strat alături de stratul de  $\text{TiO}_2$  (foarte stabil) expus mediului poluant, conferă stabilitate compozitului. Problema legată de CZTS este că necesită condiții de obținere atent selectate, pentru evitarea formării oxizilor (ex. CuO) ca impuritate majoră în structura CZTS, ajungându-se la distrugerea alinierii convenabile a benzilor de energie în cazul diodei  $\text{TiO}_2$  (*n*) - CZTS (*p*) iar condițiile de obținere a CZTS cu conținut redus de impurități cresc semnificativ costurile de producție ale compozitelor.

Provocarea o reprezintă obținerea unor materiale care să întrunească simultan toate cerințele impuse pentru utilizarea în procese fotocatalitice iar cercetările actuale în domeniul proceselor fotocatalitice heterogene sunt îndreptate către utilizarea compușilor carbonului de tip grafenă / derivați de grafenă.

Tendențele actuale în domeniul materialelor fotocatalitice sunt îndreptate către utilizarea grafenei / derivaților de grafenă ca umplutură în matrici oxidice. Opțiunea este justificată de proprietățile unice ale acestor materiale. Prin cuplarea cu oxizi metalici (ex.  $\text{TiO}_2$ ), compozitele formate au eficiențe ridicate în procesele de fotocataliză datorită limitării recombinării  $e^- - h^+$  și pot fi activate cu radiație corespunzătoare domeniului Vis. În plus, acestea dispun de stabilitate ridicată în mediul apos inclusiv la valori extreme de pH și pot fi obținute prin tehnici simple, cu cost acceptabil. Prin urmare, compozitele care conțin umplutură de grafenă / derivați de grafenă sunt candidați ideali pentru întrunirea setului de cerințe impuse materialelor utilizate în fotocataliză.

În compozitele fotocatalitice, buna conductivitate electrică a grafenei, favorizează captarea electronilor fotogenerați și conduce la evitarea recombinării și deci la creșterea eficienței proceselor fotocatalitice dar compatibilitatea între matricea de oxid metalic (ionic) și grafenă (nepolară) este redusă și de aceea se optează pentru utilizarea oxidului de grafenă (GO) sau oxidului de grafenă redus (rGO), favorizându-se astfel atracția între matrice și umplutură cu formare de legături fizice sau chimice stabile.

*Oxidul de grafenă (GO)* reprezintă grafena modificată chimic prin oxidare – introducere de grupări epoxi sau hidroxil (distribuite în planul bazal al grafenei) sau carbonil și carboxil (distribuite predominant la marginile stratului de grafenă), Fig. 3. Funcționalizarea grafenei conduce la deschiderea unei benzi interzise cu energie a cărei mărime variază cu gradul de oxidare al grafenei. Conductivitatea electrică a oxidului de grafenă este mult diminuată (comparativ cu grafena) datorită prezenței grupărilor funcționale și a defectelor de rețea care facilitează difuzia aleatoare a purtătorilor de sarcină. Totuși GO dispune de proprietăți importante în procesele de fotocataliză mai ales în aplicații vizând proprietățile de autocurățare, cum ar fi o bună hidrofilie coroborată cu o suprafață specifică mare disponibilă funcționalizării.

Oxidul de grafenă cu grupări funcționale reduse (*oxid de grafenă redus, rGO*) reprezintă oxidul de grafenă care a fost redus prin diferite procedee și care are defecte de rețea fiind considerat

semiconductor, cu energia benzii interzise funcție de oxigenul rezidual rămas după reducere. Studiile au arătat că gradul de funcționalizare al grafenei influențează energia benzii interzise a oxidului de grafenă. Prin urmare literatura menționează valori mai mari ale  $E_g$  dacă oxidul de grafenă este mai bogat în grupări funcționale și valori mai mici ale  $E_g$  dacă oxidul de grafenă are un număr mai redus de grupări funcționale.

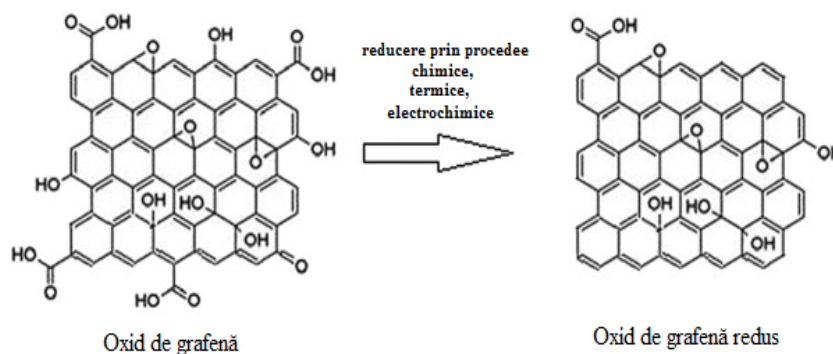


Fig. 3 Obținerea rGO prin reducerea oxidului de grafenă, [15]

Compozitele cu matrice de oxid metalic și derivați de grafenă (GO, rGO) ca umplutură au fost intens studiate în ultimii ani, în aplicații fotocatalitice pentru degradarea poluanților organici și pentru suprafețe cu autocurățare, [16, 17].

Oxidul de grafenă este considerat un semiconductor de tip  $p$  care formează cu  $\text{TiO}_2$  joncțiuni  $n-p$  (de tip dioda) Vis-active, [18]. Aceste structuri limitează recombinația  $e^- - h^+$  prin transferul electronilor din banda de conducție a GO în banda de conducție a  $\text{TiO}_2$ , benzile semiconductorilor fiind aliniate corespunzător sprijinind tranziția  $e^-$  și  $h^+$  (Fig. 4). Se remarcă de asemenea valori diferite ale benzii de energie raportate în publicații diferite pentru același grad de funcționalizare.

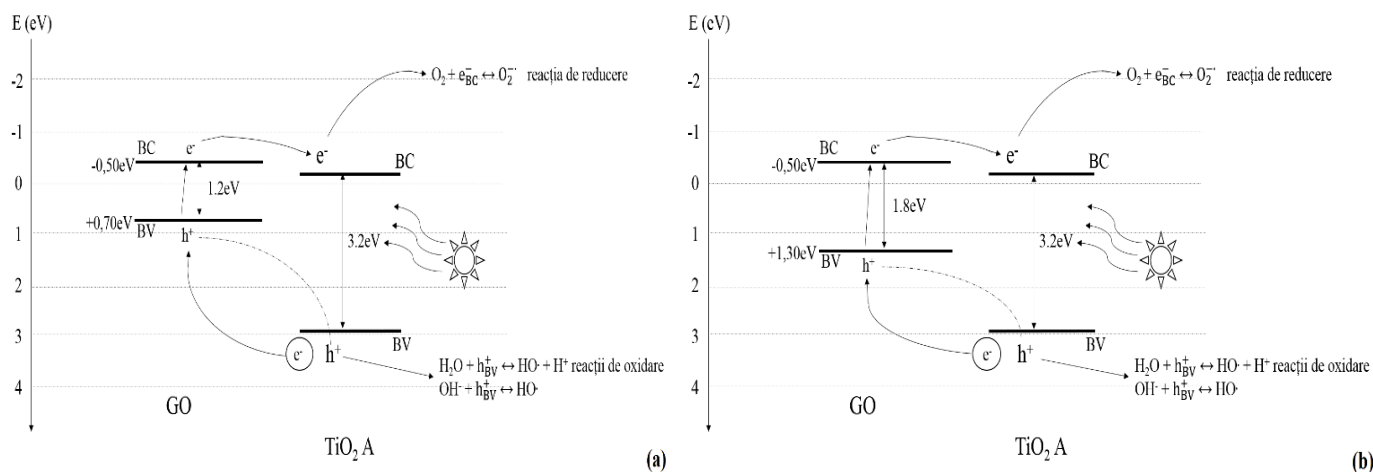


Fig. 4 Alinierea benzilor de energie în structurile de tip  $\text{TiO}_2 A - \text{GO}$  cu funcționalizare de (a) 50%,  $E_g$  oxid de grafenă = 1.2eV, [19]; (b) 50%,  $E_g$  oxid de grafenă = 1.8eV, [20]

Având în vedere că valoarea benzii interzise în derivații de grafenă variază cu gradul de oxidare, este dificil de prevăzut comportamentul acestor compozite numai pe baza alinierii benzilor de energie. Yeh și colaboratorii au demonstrat că poziționarea BC vs. ENH nu variază cu gradul de oxidare și este poziționată la -0,5 eV vs. ENH, [21]. Considerând funcționalizarea de 50% pentru cele două cazuri exemplificate în Fig. 4 (cazul Boukhalov,  $E_g = 1.8$  eV și cazul Johari,  $E_g = 1.2$  eV) au fost construite

diagrame pentru cuplarea semiconductorului  $n$  TiO<sub>2</sub> cu semiconductorul  $p$  GO în care se observă că alinierea benzilor în structuri compozite de tip TiO<sub>2</sub>-GO urmează același tipar ca și în cazurile diodelor  $n$ - $p$  TiO<sub>2</sub> – CZTS sau TiO<sub>2</sub> – CIS. Vis-activarea se produce la nivelul GO iar golurile în BV a TiO<sub>2</sub> se produc prin trecerea e<sup>-</sup> în BV a GO.

Compozitele cu derivați de grafenă îndeplinesc cerințele formulate pentru materiale fotocatalitice și anume: facilitează mobilitatea electronilor fotoexcitați și deci limitează recombinarea, pot fi activate de radiație Vis costul proceselor fotocatalitice fiind scăzut (permițând utilizarea pe scară largă a radiației solare) iar morfologia superficială a compozitului poate fi optimizată pentru a favoriza etapa de adsorbție a poluanților pe suprafața materialului fotocatalitic. Controlul gradului de cristalinitate este o problemă în compozitele care utilizează derivați de grafenă. Majoritatea matricilor oxidice necesită temperaturi ridicate pentru formarea fazelor cristaline (ex. pentru TiO<sub>2</sub> temperatura de formare a fazei anatas este > 350°C) iar instabilitatea termică a derivaților de grafenă, conduce la necesitatea selectării de temperaturi care conduc la formarea compozitelor amorfe. Această problemă a necesitat identificarea unor strategii noi de obținere a materialelor fotocatalitice eficiente.

Stabilitatea în mediul apos este una dintre cele mai importante (dacă nu cea mai importantă) proprietăți impuse fotocatalizatorilor utilizați în epurarea avansată a apelor uzate. Având în vedere că derivații de grafenă sunt stabili în mediul apos inclusiv la valori extreme de pH, [22], stabilitatea compozitelor va depinde de matrice oxidică selectată și de calitatea interfețelor formate. Întrucât candidatul ideal din punct de vedere al stabilității este TiO<sub>2</sub> este de așteptat ca aceste compozite să dispună de stabilitate ridicată în mediul apos.

### **I.1.3. Metode de obținere a materialelor fotocatalitice**

Există două variante de utilizare a materialelor cu proprietăți fotocatalitice în procese de epurare a apelor uzate: sub formă de pulbere sau sub formă de strat subțire (film) depus pe un substrat inert. Pentru obținerea pulberilor fotocatalitice o metodă frecvent utilizată este metoda sol-gel, care constă în prepararea unui sol, urmată de maturare și de formarea unui gel iar apoi de eliminarea mediului continuu prin uscare (cu sau fără încălzire). Solul se poate produce utilizând precursori ai cationului metalic, diferiți agenți de complexare (de exemplu acetilacetona) și diferite medii continue (de exemplu etanol) aduse în situația de a reacționa cu formare de compuși (oxidici) greu solubili; ca urmare solul este o suspensie coloidală a particulelor unui solid într-un mediu continuu lichid, [23]. Metoda poate fi utilizată și pentru obținerea filmelor prin pulverizarea solului produs pe substratul selectat. Eficiențele de fotocataliză depind în principal de morfologia pulberilor și de suprafața lor specifică care trebuie să sprijine adsorbția poluantului. În cazul utilizării pulberilor fotocatalitice, procesele de epurare necesită la final o etapă suplimentară de separare (filtrare) care implică costuri suplimentare și conduce la discontinuitatea fluxului, pentru reintroducerea pulberilor. De asemenea, la utilizarea pulberilor o parte din fotocatalizator este pierdută în procesul de separare pentru reutilizarea pulberilor în proces. De aceea este preferată utilizarea straturilor subțiri depuse pe substraturi stabile în mediul apos, chiar dacă eficiențele de fotodegradare sunt mai mici decât în

cazul utilizării pulberilor datorită suprafeței specifice mult mai reduse. Una dintre cele mai ușor scalabile tehnici la nivel industrial pentru obținerea filmelor subțiri este tehnica SPD (pulverizare cu piroliză). În timpul acestui proces, un aerosol care conține sistemul precursor al semiconductorului este pulverizat pe suprafața unui substrat, unde componenții reacționează formându-se un compus chimic nou (de tip oxid sau sulfura, în cazul fotocatalizatorilor) depus în strat subțire. Această metodă este des selectată în procesele de depunere deoarece oferă posibilitatea controlării parametrilor de proces (temperatura, presiunea) și a stratului subțire rezultat (grosimea de strat controlată prin numărul de secvențe de pulverizare) și nu este costisitoare, [24]. Optimizarea procesului fotocatalitic prin utilizarea unei iradianțe ridicate poate conduce la eficiențe destul de ridicate chiar și la utilizarea filmelor subțiri ca materiale fotocatalitice.

## **I.2. Utilizarea materialelor fotocatalitice în procese avansate de epurare a apelor**

Apele uzate sunt epurate utilizând procese tradiționale de epurare din care rezultă ape cu conținut redus de poluanți (concentrații mici acceptate pentru deversare) dar care nu sunt admisibile dacă este vizată re-utilizarea apei. Din această cauză trebuie aplicată o etapă terțiară de epurare numită *epurare avansată*, eficientă în eliminarea poluanților aflați în concentrații reduse (ppm, ppb). Dintre procesele de epurare avansate, cele mai studiate la momentul actual sunt procesele de oxidare avansată care sunt eficiente în eliminarea poluanților organici aflați în concentrații mici; aceste procese pot fi aplicate pentru aducerea apelor uzate în condiții de re-utilizare dar au costuri ridicate mai ales datorită activării fotocatalizatorilor prin iradiere cu radiație din domeniul spectral UV (surse artificiale, consumatoare de energie și deci cu costuri semnificative).

### **I.2.1. Epurarea avansată a apelor prin procese fotocatalitice de oxidare avansată**

Procesele de oxidare avansată sunt utilizate deoarece, spre deosebire de alte procese avansate (ex.: separarea pe membrană), dispun de avantajul operării în condiții normale de presiune și temperatură.

Procesele oxidative sub iradiere se pot desfășura în sisteme catalitice omogene – fotocataliza omogenă și respectiv în sisteme fotocatalitice heterogene.

*Fotocataliza omogenă* este procesul de oxidare avansată în care catalizatorul se găsește în aceeași stare de agregare cu reactanții. Aceste procese sunt fie activate de apa oxigenată (proces foto-Fenton), fie de ozon. În procesele foto-Fenton, radicalii hidroxil sunt generați prin adăugarea apei oxigenate la o soluție conținând săruri de  $Fe^{2+}$ . De asemenea regenerarea  $Fe^{2+}$  este sprijinită de utilizarea radiației UV, costul procesului fiind însă substanțial crescut de acest aspect.

*Fotocataliza heterogenă* este procesul de oxidare avansată în care catalizatorul nu se găsește în aceeași stare de agregare cu reactanții. Acest proces a cunoscut o dezvoltare remarcabilă în ultimii 25...30 de ani, deoarece reprezintă o alternativă eficientă de degradare a poluanților organici prezenți în concentrații reduse în apele uzate sau în aer (umed), cu formare de compuși gazoși netoxici (mineralizare).

## I.2.2. Procese de oxidare avansată în fotocataliză heterogenă

Fotocataliza heterogenă a fost intens studiată ca proces de oxidare al compușilor organici din apă și aer, [25, 26]. Pe lângă utilizarea în procesele de epurare, fotocataliza heterogenă se poate aplica și în domeniul construcțiilor civile (suprafețe cu autocurățare), industria automobilistică (suprafețe antiaburire) și în domeniul sanitar (suprafețe antibacteriene), [27].

Procesele fotocatalitice heterogene sunt procese de oxidare avansată în care agenții oxidanți sunt produși în urma iradierii unui material fotocatalitic, [5] aflat în contact cu materialul din care se produc speciile oxidante (de exemplu, apă lichidă sau sub formă de vapori).

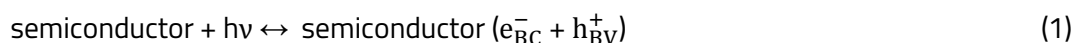
Prin expunerea semiconductorilor la radiație UV sau Vis aceștia absorb energie permițând tranziția electronilor din banda de valență (BV) în banda de conducție (BC) dacă energia utilizată este cel puțin egală cu energia benzii interzise, formându-se astfel perechi electron - gol cu caracter reducător și respectiv oxidant, [6].

Fiind un proces de suprafață, fotocataliza heterogenă pe catalizator solid decurge după următoarele etape:

- 1) *Adsorbția poluantului* pe suprafața fotocatalizatorului;
- 2) *Iradierarea semiconductorului* cu radiație de lungime de undă adecvată pentru generarea perechilor  $e^-h^+$ ;
- 3) *Reacții redox* între electronii sau golurile generate și apă cu formarea speciilor active în degradarea poluantului;
- 4) *Reacția de oxidare a poluantului* adsorbit la suprafața catalizatorului cu speciile oxidante generate, cu formarea produșilor intermediari de oxidare sau/și a produșilor finali de mineralizare;
- 5) *Desorbția produșilor de reacție* de pe suprafața catalizatorului, [28].

Mecanismul procesului fotocatalitic poate include numeroase reacții dar cele evidențiate mai jos sunt comune tuturor proceselor de fotocataliză heterogenă:

- *Etapa de activare* prin iradierea semiconductorului cu formarea perechilor de electroni ( $e^-$ ) și goluri ( $h^+$ ) (ec. 1):

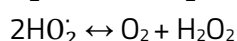
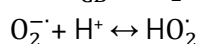
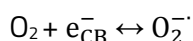


- *Eventuala recombinare* a electronilor cu golurile foto-generate (ec. 2):

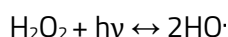


- *Reacții de oxido-reducere la suprafața fotocatalizatorului* (ecuațiile 3, 4):

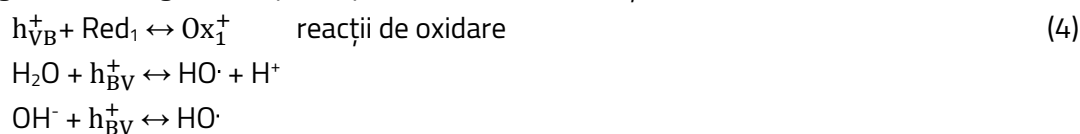
- electronii foto-generați pot participa la următoarele reacții:







- golurile foto-generate participă la următoarele reacții:



Speciile radicalice generate prin ec. 4 sunt oxidanți puternici și pot descompune poluanții organici (pesticide, ierbicide, coloranți, medicamente etc.) adsorbiți la suprafața semiconductorului, până la mineralizare. Producții finali sunt apa, dioxidul de carbon și alte specii de tip oxid de nemetal.

În mecanismul proceselor fotocatalitice astfel prezentat, este evidențiat că eficiența fotocatalizei este mult influențată de:

(a) *recombinarea electronilor cu golurile* (ecuația 2), acest aspect fiind considerat principala cauză care conduce la eficiențele scăzute ale proceselor fotocatalitice, [28];

(b) *radiația utilizată în procesul fotocatalitic*. Tipul radiației (UV sau UV+VIS sau VIS) selectat funcție de banda interzisă a materialului fotocatalitic și intensitatea radiației utilizate pentru producerea perechilor electron-gol sunt factori determinanți în derularea procesului fotocatalitic

(c) *stabilitatea fotocatalizatorului în mediul apos* (în condiții de iradiere cu energie corespunzătoare domeniului spectral UV sau Vis) este importantă.

(d) *etapa de adsorbție a poluantului la suprafața catalizatorului* deoarece fotocataliza heterogenă este un proces de suprafață. Obținerea materialelor fotocatalitice cu suprafață specifică mare și crearea condițiilor favorabile adsorbției poluanților prin optimizarea încărcării superficiale a materialului fotocatalitic sunt cerințe care trebuie îndeplinite pentru eficientizarea proceselor fotocatalitice, [29].

Toți acești factorii trebuie considerați în momentul în care procesul este proiectat pentru a fi realizat și transpus până la nivel de scală industrială.

### **1.2.3. Scalarea proceselor fotocatalitice. Procese în regim static și procese în flux continuu**

Scalarea proceselor de fotocataliză heterogenă cu aplicații în epurarea avansată a apelor nu a fost riguros studiată deoarece au existat numeroase bariere cum ar fi eficiența scăzută a procesului, costurile ridicate de material și de proces dar și lipsa unor cerințe normative care să impună acest tip de procese. Inițial, înainte de scalarea propriu-zisă, pentru simularea condițiilor reale se urmărește implementarea la nivel de demonstrator (nivel de pilot) a condițiilor de proces inițial optimizate la nivel de laborator iar regimul de funcționare trebuie să fie dinamic pentru ca rezultatele să se apropie de cele care se pot aștepta la nivel industrial. În prezent poluantul standard utilizat în procesele fotocatalitice de degradare a poluanților din apele uzate este albastrul de metilen, MB (Standardul ISO 10678 : 2010, [30]). Rezultate obținute utilizând filme fotocatalitice în procese derulate în flux continuu și în condiții similare cu cele reale sunt foarte puține mai ales că se urmărește, pe lângă eficiența procesului, și durabilitatea în condițiile de funcționare, [14]. Toate

aceste studii s-au axat pe scalarea compozitelor fotocatalitice la nivelul aplicațiilor practice. Pe lângă utilizarea în epurarea avansată a apelor, [31] se pot aminti și aplicații ca suprafețe cu autocurățare sau antimicrobiene.

## Concluziile capitolului 1

Epurarea avansată a apelor uzate numită și treaptă terțiară de epurare este etapa suplimentară aplicată după procesele tradiționale în vederea aducerii apelor în parametri în care acestea pot fi re-utilizate. În zilele noastre costul ridicat al proceselor avansate de epurare limitează implementarea lor la nivel global. De aceea, în ultimii ani s-au făcut eforturi considerabile pentru găsirea de soluții accesibile și ușor de implementat pentru aceste procese.

Procesele de oxidare avansată reprezintă o bună alegere ca procese utilizate în epurarea avansată, iar cel mai utilizat material fotocatalitic este  $\text{TiO}_2$  care dispune de proprietăți de stabilitate bune, doar că are bandă interzisă largă și deci utilizează radiație UV pentru activare costurile de proces fiind ridicate. O altă problemă a acestor procese o reprezintă recombinarea perechilor electron - gol fotogenerate, ceea ce conduce la scăderea drastică a eficienței procesului fotocatalitic.

Pentru Vis-activare și pentru evitarea recombinației, în ultima perioadă sunt intens studiate structurile de tip grafenă/derivați de grafenă cuplate cu semiconductori oxidici. Deoarece compatibilitatea între o matrice de oxid metalic (ionică) și grafenă (nepolară) este redusă, în compozitele fotocatalitice se optează pentru utilizarea oxidului de grafenă (GO) sau a oxidului de grafenă redus (rGO), favorizându-se astfel formarea de interfețe continue între matrice și umplutură; prin utilizarea acestor compozite este îndeplinită și cerința de stabilitate în mediul apos (inclusiv la pH extrem) impusă materialelor fotocatalitice. Problema acestor structuri o reprezintă instabilitatea termică a derivaților de grafenă, de aceea metodele de obținere a compozitelor care utilizează acest tip de umplutură, trebuie atent selectate pentru a evita degradarea compușilor cu carbon din probă.

## Scopul și obiectivele programului de doctorat

**Scop:** Dezvoltarea de materiale compozite Vis-active de tip semiconductor / derivat de grafenă, utilizate în epurarea avansată a apelor în vederea re-utilizării, pentru îndepărtarea poluanților organici prin procese de fotocataliză.

### Obiectivele programului de doctorat

- 01.** Proiectarea materialului compozit Vis-activ de tip semiconductor / derivat de grafenă
- 02.** Depunerea și caracterizarea filmelor subțiri compozite și optimizarea procesului fotocatalitic la nivel de laborator

**03.** Realizarea filmelor subțiri de compozite fotocatalitice la nivel de demonstrator, testarea eficienței fotocatalitice și optimizarea procesului fotocatalitic în flux continuu

**0S1.** Sintetizarea rezultatelor obținute și realizarea lucrării de doctorat

**0S2.** Valorificarea și diseminarea rezultatelor

## **Capitolul II. Condiții experimentale pentru obținerea și testarea filmelor subțiri solar-active utilizate la îndepărtarea poluanților organici din apă prin procese fotocatalitice de oxidare avansată**

### **II.1. Materiale și reactivi**

Materialele și reactivii utilizați pentru obținerea și testarea filmelor subțiri au fost:

- tetra-izopropoxid de titan (TTIP,  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ ) 97%, Sigma Aldrich;
- tetraclorură de titan ( $\text{TiCl}_4$ ) 99,9%, Acros Organics;
- acetilacetona (AcAc,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ) 99%, Scharlau;
- etanol (EtOH,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) 99,3%, Chemical Company;
- acid acetic (HAc,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 99,8%, Scharlau;
- dispersie apoasă de oxid de grafenă (GO) obținută prin metodă Hummers, [Error! Bookmark not defined.] modificată. Aceasta dispersie a fost produsă la Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Microtehnologie IMT, București în cadrul grantului PCCDI 42/2018;
- dispersie etanolică de rGO obținută prin reducerea GO din dispersia apoasă. Și aceasta dispersie a fost produsă la Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Microtehnologie IMT, București în cadrul grantului PCCDI 42/2018;
- apă distilată;
- acid clorhidric HCl 37%, Scharlau, utilizat pentru evaluarea punctului izoelectric, PZC; s-au măsurat 4,18 mL HCl de concentrație 37% și s-au dizolvat într-un volum apă distilată de 0,5 L, obținându-se o soluție de concentrație 0,1 M;
- hidroxid de sodiu NaOH puritate 98%, Scharlau, utilizat pentru evaluarea PZC-ului și pentru ajustarea pH-ului poluantului; s-au dizolvat 2 g NaOH în 0,5 L apă distilată de, obținându-se o soluție de concentrație 0,1 M;
- albastru de metilen (MB), Scharlau, C.I.52015, soluții apoase cu concentrația 4 ppm și 10 ppm
- imidacloprid (IMD) 99,8%, Dr. Ehrenstorfer GmbH, soluție apoasă cu concentrația de 10 ppm

## II.2. Echipamente

Echipamentele utilizate pentru obținerea și testarea filmelor subțiri au fost:

- vas cu agitator IKA C-MAG HS7
- baie cu ultrasunete, Dekang, DK-600H
- roboți industriali pentru depunerea filmelor subțiri, ABB/IRB540 și ABB/IRB2400L;
- două plite electrice cu încălzire, LHG Ceran 500 22EB-C și LHG Ceran 500 44EB-R
- cuptor electric, Nabertherm, LE14/11/B150 pentru tratament termic
- vase și ustensile de laborator: pahare Erlenmeyer și pahare Berzelius din sticla, pahare Berzelius din cuarț, sticlă de ceas, diuze de pulverizare, spatulă, baghetă de sticlă;
- balanță analitică, KERN, ALS 120-4;
- pH metru, Lovibond SD300;
- reactor fotocatalitic (realizat în centrul de cercetare) prevăzut cu maxim 7 lămpi pentru testarea la nivel de laborator a filmelor subțiri în regim static;
- surse de iradiere utilizate în reactorul fotocatalitic la nivel de laborator UV, UV+VIS, VIS: maxim 7 lămpi UV (Philips, TL-D BLB 18W/108) sau maxim 7 lămpi VIS (Philips, TL-D Super 80 18W/865) sau orice combinație a celor două;
- reactor fotocatalitic la nivel de demonstrator (realizat în centrul de cercetare), pentru teste în flux continuu,  $V_{rezervor} = 5L$ ,  $V_{poluant}$  în contact cu fotocatalizatorul și sub iradiere = 1,2L;
- simulator solar (realizat în centrul de cercetare) utilizat cuplat cu reactorul fotocatalitic la nivel de demonstrator, prevăzut cu 20 de lămpi UV (Osram, Ultra-Vitalux 300W) și 52 de lămpi Vis (Osram, HaloparALU 100W),  $G_{total\ maxim} = 810\ W/m^2$  din care  $23\ W/m^2$  radiație UV;
- piranometru, Delta-T Devices, tip BF3

## II.3. Obținerea filmelor fotocatalitice

Lucrarea propune obținerea filmelor fotocatalitice utilizând două dintre cele mai ușor scalabile tehnici și anume tehnica SPD și tehnica sol-gel. Aceste tehnici au fost selectate pentru ca la final materialul fotocatalitic depus să fie performant și să se apropie de cerințele de cost impuse de obținerea fotocatalizatorilor la nivel industrial. Întrucât umplutura de derivat de grafenă este instabilă termic la temperaturi peste 160...170°C tehnicile de obținere au fost selectate pentru a nu degrada umplutura de (r)GO. Astfel, s-a încercat introducerea umpluturii de GO în soluția precursorului utilizată la depunerea SPD pentru a urmări dacă prin interfețele dezvoltate între matrice și umplutură se poate obține un material mai stabil la temperaturi ridicate. De asemenea s-au făcut încercări de inserare a umpluturii de GO prin depunere în picătură între două straturi subțiri

de  $\text{TiO}_2$ . Conform cu rezultatele înregistrate, s-a obținut apoi și o structură dublu strat cu un strat de  $\text{TiO}_2$  depus prin SPD și tratat termic și un strat compozit obținut prin tehnica sol-gel și depus prin pulverizare la  $100^\circ\text{C}$ .

### **II.3.1. Filme subțiri fotocatalitice de $\text{TiO}_2$ obținute prin metoda pulverizării cu piroliză (SPD)**

Depunerea SPD a componentului oxidic –  $\text{TiO}_2$  – din compozitele fotocatalitice a fost realizată variind tipul precursorului de dioxid de titan și substratul inert  $1,5\text{ cm} \times 1,5\text{ cm}$ : (1) sticlă acoperită cu film subțire de dioxid de staniu dopat cu fluor (Sticlă/FTO); (2) sticlă de grosime 4 mm (S) și (3) sticlă microscopică (SM); s-a variat și numărul de secvențe de pulverizare (20, 30, 40 de secvențe de depunere), temperatura de depunere ( $350^\circ\text{C}$  și  $400^\circ\text{C}$ ) și durata de tratament termic (3 ore respectiv 6 ore).

Dioxidul de titan a fost depus utilizând două tipuri diferite de precursori:

- tetra-izopropoxid de titan (TTIP) amestecat cu acetilacetonă (AcAc) ca ligand și etanol (EtOH) ca solvent, într-un raport volumic de 1:1:15 (TTIP:AcAc:EtOH);
- tetraclorură de titan ( $\text{TiCl}_4$ ) amestecată cu etanol ca solvent într-un raport volumic 1:20 (TTIP:EtOH).

### **II.3.2. Filme subțiri compozite multistrat $\text{TiO}_2$ SPD / oxid de grafenă obținute prin metoda depunerii în picătură / $\text{TiO}_2$ SPD**

Filmele compozite cu matrice de  $\text{TiO}_2$  și umplutură de derivat de grafenă au fost filme multistrat cu umplutura de GO (sub formă de dispersie apoasă de concentrație 3 mg/mL) inițial inserată prin metoda depunerii în picătură între două straturi subțiri de  $\text{TiO}_2$  obținute prin metoda SPD.

Filmele multistrat au fost caracterizate din punct de vedere al morfologiei și compoziției elementale superficiale în vederea evidențierii prezenței umpluturii după depunerea stratului exterior la temperatură ridicată și apoi au fost testate în procese fotocatalitice care utilizează radiație solară simulată la nivel de laborator.

### **II.3.3 Filme subțiri compozite dublu strat de tip $\text{TiO}_2$ SPD / $\text{TiO}_2$ oxid de grafenă SPD**

După testarea compatibilității între nanostructurile de tip GO și matricea oxidică de  $\text{TiO}_2$  în compozitele obținute prin depunere multistrat, s-a încercat introducerea dispersiei de oxid de grafenă în soluția precursorului utilizat la obținerea SPD a  $\text{TiO}_2$ . S-a încercat varianta depunerii SPD pentru a verifica dacă în urma legăturilor formate între matrice și umplutură, GO din compozitul final este mai rezistent la temperaturi ridicate. Straturile subțiri compozite astfel depuse au fost caracterizate din punct de vedere al morfologiei și compoziției elementale superficiale în vederea evidențierii prezenței umpluturii după depunere la temperatură ridicată.

### **II.3.4 Sinteza solului de TiO<sub>2</sub>. Filme subțiri fotocatalitice dublu strat TiO<sub>2</sub> SPD / TiO<sub>2</sub> sol-gel**

Pentru sinteza sol-gel a componentului oxidic TiO<sub>2</sub> utilizat ca matrice în compozitele fotocatalitice s-a optat pentru varianta pulverizării solului la temperatura de 100°C variind numărul de secvențe de depunere la 10, 15, 20 de secvențe. Ulterior s-a aplicat tratament termic filmelor obținute. S-a încercat aplicarea tratamentului final până la temperatura de 300°C pentru a urmări proprietățile de material în vederea incorporării umpluturii de GO sau rGO în sistemul precursor al solului.

Solul a fost sintetizat utilizând precursor TTIP, mediu continuu EtOH, agent de complexare AcAc, acid acetic (HAc) pentru asigurarea pH-ului de reacție și H<sub>2</sub>O pentru hidroliză. Raportul volumic de amestecare a fost TTIP:EtOH:AcAc:HAc:H<sub>2</sub>O = 1:0,8:0,04:0,009:0,12. Solul obținut a fost ultrasonat timp de 1,5 ore iar apoi a fost diluat cu etanol în raport volumic 1:5 sau 1:10 (sol:EtOH). Solul diluat a fost depus peste un strat intermediar de TiO<sub>2</sub> obținut SPD din precursor TTIP. Acest prim strat a fost depus utilizând 5, 10 sau 20 de secvențe de depunere. Stratul 1 de TiO<sub>2</sub> SPD a fost tratat termic la 450°C timp de 3 ore pentru creșterea cristalinității, având rolul de a permite creșterea uniformă a stratului 2 care va adopta (cel puțin parțial) organizarea stratului 1 cristalin. Prin această structură se urmărește creșterea gradului de cristalinitate a produsului final fără a se aplica un tratament termic la temperatură ridicată asupra filmului dublu strat. Testele au fost efectuate utilizând substratul Sticlă/FTO dar s-a testat și sticla ca substrat pentru a urmări dacă proprietățile filmului rezultat sunt satisfăcătoare. Pe baza rezultatelor analizelor de morfologie și de compoziție elementală superficială a fost selectată varianta optimă de depunere în vederea incorporării umpluturii de derivat de grafenă în sistemul precursor al solului.

### **II.3.5 Sinteza solului de TiO<sub>2</sub> – (r)GO. Filme subțiri fotocatalitice dublu strat compozite de tip TiO<sub>2</sub> SPD / TiO<sub>2</sub>-GO sol-gel și TiO<sub>2</sub> SPD / TiO<sub>2</sub>-rGO sol-gel**

S-a ales varianta introducerii dispersiei de GO sau rGO în sistemul precursor al solului. Varianta de depunere a fost: strat de legătură de TiO<sub>2</sub> SPD 20 sau 30 secvențe + 15 secvențe sol TiO<sub>2</sub> cu (r)GO. Solul a fost obținut conform cu receptura de obținere a solului de TiO<sub>2</sub> (TTIP:EtOH:AcAc:HAc:H<sub>2</sub>O = 1:0,8:0,04:0,009:0,12<sub>v</sub>) numai că, pentru compozitele cu GO, în locul apei s-a introdus dispersie apoasă de GO. Conținutul masic de GO în compozit a fost selectat la 0,25%<sub>w</sub>, 1,4%<sub>w</sub>, 3%<sub>w</sub>, 5%<sub>w</sub> sau 10%<sub>w</sub>. În cazul compozitelor cu rGO în locul etanolului s-a introdus dispersie etanolică de rGO iar conținutul de rGO din stratul compozit a fost variat obținându-se compozite cu 0,15%<sub>w</sub>, 0,9%<sub>w</sub>, 3%<sub>w</sub>, 5%<sub>w</sub> sau 7,5%<sub>w</sub> rGO. Solurile care conțineau umplutură de GO în concentrație 0,25%<sub>w</sub> și 1,4%<sub>w</sub> în compozit au fost diluate în raport volumic 1:10 sol:EtOH și în raport 1:5 sol:EtOH și au fost depuse (ca strat 2) peste stratul 1 de TiO<sub>2</sub> SPD la temperatura de 100°C utilizând 15 secvențe de depunere cu 60s pauză între două secvențe consecutive. Ulterior depunerii, temperatura de tratament termic aplicat acestor filme dublu strat a fost variată între 100 și 150°C timp de 1 oră.

Probele au fost denumite utilizând următorul sistem de coduri: tipul substratului / primul strat depus cu diferite secvențe de pulverizare / stratul 2 menționând tipul de umplutură (GO, rGO sau

fără umplutură), tipul diluției (1:5 sau 1:10), temperatura tratamentului termic (100°C, 150°C, 200°C sau 300°C) și concentrația de umplutură în acest strat compozit (x%<sub>w</sub>).

Probele cu conținut mai mare de GO (3%<sub>w</sub>, 5%<sub>w</sub>, 10%<sub>w</sub>) și toate cele cu rGO au fost depuse peste un strat intermediar de TiO<sub>2</sub> obținut prin depunerea a 30 de secvențe de pulverizare (Sticlă/FTO/TiO<sub>2</sub> SPD30). Tratamentul termic final pentru aceste filme compozite a fost selectat la 150°C timp de 1 oră.

Structura optimizată a fost utilizată pentru obținerea de filme subțiri la nivel de demonstrator pe substraturi de 20 cm x 30 cm.

#### **II.4. Metode de caracterizare a filmelor fotocatalitice**

Filmele obținute respectând condițiile anterior prezentate au fost caracterizate funcție de proprietățile de material urmărite:

a. *Gradul de cristalinitate și fazele cristaline* din filmele subțiri au fost evaluate utilizând Difractometrul de raze X (XRD) model Bruker D8 Discover, mărimea pasului de scanare 0,024, viteza de scanare 1,5 s/pas pe domeniul  $2\theta = 5^\circ \dots 70^\circ$ . Soft-ul de evaluare a cristalinității este Diffrac.EVA 5.0.

b. *Morfologia suprafețelor* a fost investigată utilizând Microscopul electronic de baleiaj (SEM) model Hitachi S-3400 N type II și Microscopul de forță atomică (AFM) model NT-MDT, BL222RNTE.

c. *Compoziția elementală superficială* a fost evaluată utilizând Spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDX) model Thermo.

d. *Rugozitatea suprafețelor* a fost evaluată utilizând Microscopul de forță atomică (AFM) model NT-MDT, BL222RNTE soft Nova.

e. *Hidrofilia suprafețelor* a fost evaluată prin măsurători ale unghiului de contact cu apa (WCA) utilizând echipamentul DataPhysics GmbH OCA 20 cu volumul picăturii de apă de 10 μL.

f. *Punctul izoelectric* al substratului Sticlă/FTO, al primului strat TiO<sub>2</sub> SPD și al filmelor subțiri compozite a fost evaluat utilizând titratorul automat SI Analytic Titroline 6000.

g. *Transmitanța filmelor* a fost evaluată înainte și după procesul de fotocataliză utilizând Spectrofotometrul UV-VIS-NIR model Perkin Elmer Lambda 950.

#### **II.5. Evaluarea eficienței filmelor fotocatalitice în degradarea poluanților organici**

Filmele subțiri obținute și caracterizate au fost testate pentru a evidenția eficiența lor în procese de fotocataliză utilizând poluantul standard albastru de metilen (MB), [30], și pesticidul incolor imidacloprid (IMD).

Experimentele fotocatalitice inițiale, utilizând filmele de TiO<sub>2</sub> depus prin pulverizare cu piroliză, au fost efectuate în regim static utilizând un fotoreactor cilindric echipat cu 6 lămpi UV ( $G = 20 \text{ W/m}^2$ ).

În acest grup de experimente s-a utilizat o soluție apoasă de MB cu concentrația de 4 ppm. S-au utilizat pahare Berzelius de cuarț (transparente la radiația UV) de 50 de mL în care s-au introdus 20 mL soluție de MB iar apoi au fost imersate filmele subțiri de 1,5 cm x 1,5 cm. La începutul testelor, probele au fost lăsate o oră la întuneric pentru a se ajunge la echilibrul de adsorbție / desorbție. Apoi, probele s-au supus iradierii și s-au prelevat probe la  $t = 1, 2, 4, 6$  și  $8$  ore pentru a testa concentrația reziduală de MB.

Eficiența de fotodegradare a MB ( $\eta$ ) a fost calculată conform cu ecuația 14:

$$\eta_t = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100 \quad (14)$$

unde:  $A_0$  reprezintă absorbanta inițială a soluției de colorant și  $A_t$  este absorbanta după  $t$  ore de la începerea experimentului (1 oră în întuneric și  $t-1$  ore de iradiere), măsurate la lungimea de undă corespunzătoare maximului de absorbție pentru MB ( $\lambda = 664$  nm), utilizând Spectrofotometrul UV-VIS-NIR.

În experimentele fotocatalitice utilizând filmele compozite s-au folosit soluții apoase de poluanți (MB sau IMD) de concentrație 10 ppm conform cu standardul ISO 10678:2010. Radiația utilizată în experimente a fost radiație solara simulată de tipul UV+VIS: 2 lămpi UV și 5 lămpi VIS ( $G = 55$  W/m<sup>2</sup> din care 3 W/m<sup>2</sup> corespund radiației UV). Experimente similare au fost efectuate sub iradiere numai cu radiație UV ( $G = 3$  W/m<sup>2</sup>). Testele au fost efectuate similar și anume 1 oră întuneric + 8 ore iradiere cu citirea absorbanțelor la fiecare oră (pentru MB la  $\lambda = 664$  nm iar pentru IMD la  $\lambda = 269$  nm). Adicional au fost efectuate numai teste de adsorbție, la întuneric (9 ore).

Experimentele fotocatalitice în flux continuu au utilizat fotoreactorul demonstrator cu placa fotocatalitică de 20 cm x 30 cm și poluantul MB. S-au utilizat 5L de soluție de albastru de metilen 10 ppm și s-a lucrat cu un debit de soluție de poluant de 1 L/min. Procesul s-a desfășurat timp de o oră în întuneric urmat de iradiere continuă timp de 5 ore utilizând un simulator solar ( $G = 810$  W/m<sup>2</sup> din care 23 W/m<sup>2</sup> au corespuns radiației UV). Experimentele fotocatalitice au fost efectuate în trei cicluri succesive utilizând, în fiecare ciclu, soluție proaspăt preparată de MB 10 ppm. Înainte de primul ciclu fotocatalitic, fiecare film subțire de fotocatalizator a fost condiționat timp de o oră prin expunere la radiație UV ( $G = 23$  W/m<sup>2</sup>) pentru inducerea superhidrofiliei. După fiecare ciclu fotocatalitic, filmele subțiri au fost regenerate, inițial în fotoreactor în flux de apă distilată timp de 30 de minute și înainte de al doilea și al treilea ciclu, filmele au fost mai întâi umectate cu apă distilată și apoi au fost iradiate timp de 2 ore utilizând radiație UV + VIS ( $G_{\text{total}} = 810$  W/m<sup>2</sup> din care 23 W/m<sup>2</sup> radiație UV) pentru regenerarea / autocurățarea suprafeței și pentru condiționarea filmului fotocatalitic.

### **Capitolul III. Filme fotocatalitice subțiri de TiO<sub>2</sub> obținute prin metoda SPD utilizate la fotodegradarea albastrului de metilen**

Filmele subțiri fotocatalitice de TiO<sub>2</sub> obținute prin metoda pulverizării cu piroliză au fost caracterizate și testate în procesele fotocatalitice de degradare a MB.



### III.1. Caracterizarea structurală, morfologică, de compoziție superficială și de rugozitate a filmelor de TiO<sub>2</sub>

Caracterizarea filmelor subțiri de TiO<sub>2</sub> obținute prin SPD s-a efectuat vizând cristalinitatea (XRD), morfologia și rugozitatea (SEM și AFM), compoziția elementală superficială (EDX).

Analiza difractogramelor filmelor de TiO<sub>2</sub> a indicat prezența dioxidului de titan, polimorful anatas ca principal component cristalin. În filmele depuse pe Sticlă/FTO și sticlă microscopică (SM) se observă de asemenea peak-urile caracteristice SnO<sub>2</sub> și respectiv MgO din substraturi. Rezultatele obținute au arătat că gradul de cristalinitate nu este îmbunătățit semnificativ prin creșterea duratei de tratament termic, [32], ca urmare filmele de TiO<sub>2</sub> au fost tratate termic mai departe timp de 3 ore.

Din micrografiile SEM s-a observat formarea agregatelor de TiO<sub>2</sub> pe suprafața filmelor, în special pe straturile subțiri având ca precursor TiCl<sub>4</sub>, ca rezultat al procesului de depunere, când solventul vaporizează iar concentrația precursorului de titan în picături devine ridicată susținând o reacție mai rapidă care conduce la obținerea unor filme mai ruгоase decât cele obținute utilizând TTIP, care are nevoie de mai mult timp pentru a finaliza piroliza, [33]. Din această cauză, rugozitatea filmelor de TiO<sub>2</sub> obținute utilizând TiCl<sub>4</sub> este semnificativ mai mare cum se poate observa și din micrografiile AFM și valorile de rugozitate (Tabel 1). Aceste tipuri de agregate încorporate la suprafața filmului pot crește eficiența proceselor fotocatalitice prin creșterea numărului de centrii de adsorbție a MB.

Tabel 1 Rugozitatea straturilor subțiri de TiO<sub>2</sub>

Probă	Rugozitate [nm]	Probă	Rugozitate [nm]
Sticlă/FTO/TiO <sub>2</sub> -TT3ore	7,9	Sticlă/FTO/TiO <sub>2</sub> (Cl)-TT3ore	15,8
Sticlă/FTO/TiO <sub>2</sub> -TT6ore	7,9	Sticlă/FTO/TiO <sub>2</sub> (Cl)-TT6ore	18,1
S/TiO <sub>2</sub> -TT3ore	4,1	S/TiO <sub>2</sub> (Cl)-TT3ore	18,9
S/TiO <sub>2</sub> -TT6ore	2,7	S/TiO <sub>2</sub> (Cl)-TT6ore	20,4
SM/TiO <sub>2</sub> -TT3ore	2,3	SM/TiO <sub>2</sub> (Cl)-TT3ore	13,4
SM/TiO <sub>2</sub> -TT6ore	4,8	SM/TiO <sub>2</sub> (Cl)-TT6ore	6,8

Filmele astfel caracterizate au fost utilizate în experimente de fotocataliză pentru a corela proprietățile de material cu răspunsul fotocatalitic.

### III.2. Eficiența de fotodegradare a poluantului standard albastru de metilen utilizând filmele subțiri de TiO<sub>2</sub> SPD. Factori care influențează eficiența de fotodegradare

Materialele obținute au fost testate apoi în procese de fotodegradare a albastrului de metilen (MB). Testele de fotodegradare au fost efectuate în regim static, sub iradiere cu radiație UV (iradianța G~20 W/m<sup>2</sup>). Filmele obținute utilizând ca precursor TiCl<sub>4</sub> conduc la eficiențe de fotodegradare ușor mai ridicate după 8 ore de iradiere (aproximativ 36%). Rezultatele demonstrează că morfologia suprafeței este factorul principal care guvernează procesul de degradare a MB, deoarece filmele subțiri obținute utilizând TTIP, chiar și cu o cristalinitate mai mare dar cu o rugozitate semnificativ mai redusă, arată o eficiență de îndepărtare a MB mai mică. Cele mai bune rezultate se obțin atunci

când se utilizează filme subțiri de  $\text{TiO}_2$  depuse pe substratul FTO; datorită conținutului de  $\text{SnO}_2$  dopat cu fluor din stratul Sticlă/FTO, oxidul de staniu de la interfață se poate intercala în rețeaua  $\text{TiO}_2$  iar sistemul tandem rezultat are o fotoactivitate mai mare decât  $\text{TiO}_2$  pur, așa cum s-a raportat deja în literatură, [34], deoarece aceste structuri tandem favorizează o mișcare mai extinsă a electronilor și a golurilor fotogenerate, evitând astfel recombinarea.

Cercetările ulterioare au urmărit efectul pe care îl are creșterea numărului de secvențe de depunere la 30 sau 40 asupra creșterii uniforme a filmelor subțiri de  $\text{TiO}_2$  pe substraturile Sticlă/FTO și sticlă. Pentru testarea compatibilității acestor matrici cu nanostructuri pe bază de carbon s-a utilizat inițial precursorul TTIP depus în 40 de secvențe, pentru obținerea filmelor de  $\text{TiO}_2$ , deoarece experimentele au demonstrat obținerea unor filme mai uniforme comparativ cu cele obținute din  $\text{TiCl}_4$  iar substratul selectat a fost Sticlă/FTO deoarece reprezintă o interfață optimă între substrat și stratul subțire de dioxid de titan depus.

### **Concluziile capitolului 3**

Filmele subțiri de  $\text{TiO}_2$  depuse prin metoda SPD utilizând ca precursori TTIP și  $\text{TiCl}_4$  au fost investigate pentru îndepărtarea albastrului de metilen prin procese fotocatalitice. Rezultatele experimentale (SEM și AFM) subliniază că prin utilizarea precursorului organo-metalic se obțin filme mai dense dar cu rugozitate mai mică; eficiența de fotodegradare a albastrului de metilen utilizând straturi subțiri de  $\text{TiO}_2$  depinde de tipul de substrat și de tipul de precursor utilizat pentru depunerea filmelor fotocatalitice; cea mai mare eficiență în eliminarea MB s-a obținut la utilizarea de filmele subțiri de  $\text{TiO}_2$  depuse pe substrat de Sticlă/FTO utilizând precursorul  $\text{TiCl}_4$ . Eficiențe apropiate de 36% au fost observate la ambele tipuri de filme, tratate termic fie timp de 3 fie timp de 6 ore. S-au observat eficiențe de fotodegradare apropiate (peste 30%) și pentru filmele subțiri de  $\text{TiO}_2$  depuse pe substrat de sticlă utilizând precursorul anorganic. Astfel s-a demonstrat că rugozitatea filmului este factorul determinant care guvernează eficiența îndepărtării MB din apele uzate la concentrații foarte mici. Cele mai performante filme vor fi utilizate în continuare ca matrice pentru compozite Vis-active, cu umplutură de derivat de grafenă.

### **Capitolul IV. Filme fotocatalitice subțiri de tip compozite Vis-active cu matrice de $\text{TiO}_2$ și umplutură de GO sau rGO utilizate pentru fotodegradarea poluanților organici**

Filmele compozite cu matrice de  $\text{TiO}_2$  și umplutură de oxid de grafenă, GO, au fost depuse inițial prin inserarea umpluturii (depunere în picătură) între 2 straturi de  $\text{TiO}_2$  depuse prin metoda SPD, stratul exterior având rol de protecție a umpluturii de GO care sub acțiunea factorilor de mediu pe durata proceselor fotocatalitice ar putea fi îndepărtată; într-un șir ulterior de experimente s-a optat pentru introducerea umpluturii în soluția de precursor de  $\text{TiO}_2$  pentru depunere SPD. Filmele obținute au fost caracterizate și testate în procese de fotocataliză. S-a constatat că umplutura de GO nu este stabilă la temperaturi ridicate atunci când se utilizează tehnica SPD și de asemenea că poate fi afectată de condițiile de mediu atunci când este utilizată depunerea în picătură

De aceea, s-a optat pentru varianta introducerii umpluturii (GO sau rGO) în sistemul precursor al solului care a fost pulverizat la temperatură mai scăzută obținându-se filme subțiri compozite.

#### IV.1. Filme subțiri compozite multistrat de tip $\text{TiO}_2$ SPD / GO depunere din picătură / $\text{TiO}_2$ SPD și eficiența lor în fotodegradarea albastrului de metilen.

S-a analizat varianta inserării unui strat de GO depus prin metoda depunerii în picătură la temperatura ambientală.

Inițial au fost caracterizate filmele dublu strat cu un prim strat de  $\text{TiO}_2$  SPD peste care s-a depus, utilizând metoda depunerii din picătură, două volume (diferite) de dispersie de GO (concentrația dispersiei apoase de GO a fost 3mg/mL și anume 0,1 mL și 0,2 mL iar rezultatele de caracterizare au demonstrat dezvoltării interfețelor (continue) între matricea de  $\text{TiO}_2$  și umplutura de GO. După depunerea GO s-a depus un strat exterior protector de  $\text{TiO}_2$  prin SPD pentru ca filmul compozit multistrat să fie utilizat în teste de fotocataliză pentru degradarea albastrului de metilen, evitându-se astfel „spălarea” umpluturii în condițiile de proces, [35].

În difractogramele prezentate în Fig. 6 se observă peak-urile caracteristice polimorfului anatas în toate cele 3 probe. Gradul mai ridicat de cristalinitate al stratului 1 comparativ cu compozitul multistrat (Tabel 2), demonstrează că tratamentul termic joacă un rol important în formarea fazelor cristaline. Pe proba  $\text{TiO}_2$  SPD/GO este evidențiat și peak-ul corespunzător fazei GO, care nu mai apare însă în compozitul final, ceea ce pune sub semnul întrebării prezența oxidului de grafenă în structura propusă. Analizele XRD demonstrează însă existența unor straturi foarte subțiri suprapuse de oxid de grafenă (Tabel 2) care nu pot fi detectate în analiza XRD.

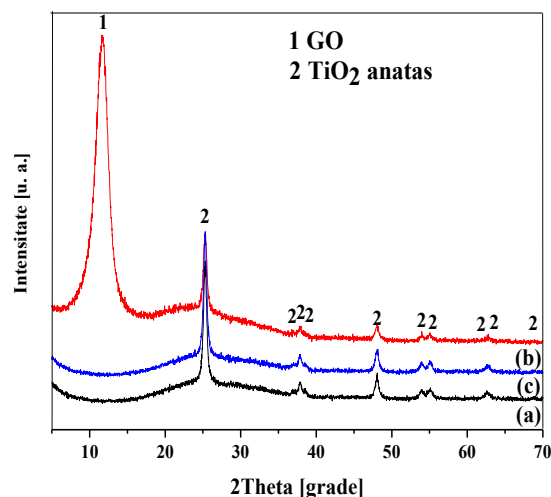


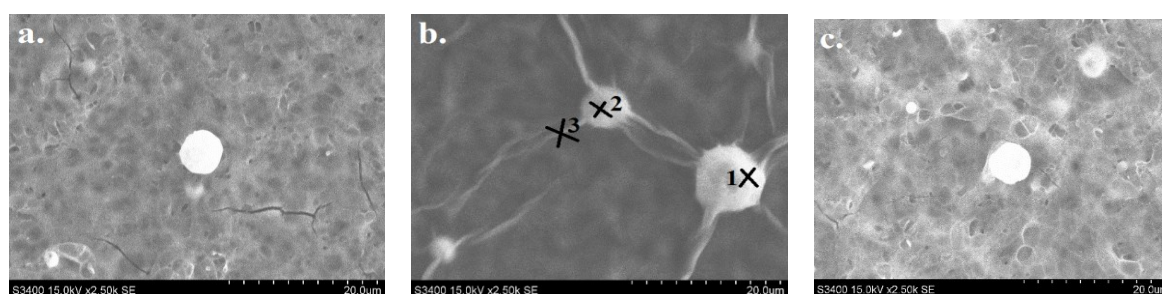
Fig. 5 Difractogramele filmelor subțiri (a)  $\text{TiO}_2$  SPD; (b)  $\text{TiO}_2$  SPD/GO; (c)  $\text{TiO}_2$  SPD/GO/ $\text{TiO}_2$  SPD obținute utilizând precursor anorganic ( $\text{TiCl}_4$ )

De asemenea, trebuie luată în considerare și varianta eliminării parțiale a stratului de GO în urma pulverizării stratului exterior de  $\text{TiO}_2$ , datorată temperaturii de depunere și presiunii gazului purtător.

Tabel 2 Cristalinitatea și grosimea filmelor multistrat

Proba	Dimensiunea cristalitelor [nm]	Grad de cristalinitate [%]	Grosime strat [nm]
$\text{TiO}_2$ SPD	16,95	40,2	653
$\text{TiO}_2$ SPD/GO (anatas, $\text{TiO}_2$ )	15,37	70,2	12,5
$\text{TiO}_2$ SPD/GO (GO)	4,38		
$\text{TiO}_2$ SPD/GO/ $\text{TiO}_2$ SPD ( $\text{TiO}_2$ , strat exterior)	16,48	31,9	803

Micrografiile SEM (Fig. 7) confirmă prezența agregatelor de  $TiO_2$  pe o suprafață poroasă care favorizează adsorbția GO-ului din dispersia care va fi depusă deasupra. Se pot observa filamentele caracteristice de GO (Fig. 7b) iar oxidul de grafenă este bine distribuit pe întreaga suprafață a primului strat. Analizând compoziția elementală (Tabel 3) a punctelor selectate în imaginile SEM, se poate concluziona că agregatele de  $TiO_2$  și suprafața poroasă permit o bună adsorbție a oxidului de grafenă. De asemenea se observă o similaritate între stratul 1 și stratul 3, confirmând buna depunere a stratului exterior. Conținutul elemental al punctelor selectate 1, 2 și 3 în imaginea  $TiO_2$  SPD/GO (Fig. 7b) și inclus în Tabelul 3, permite concluzionarea că agregatele  $TiO_2$  (Pct 1) susțin depunerea GO. Mai trebuie menționat faptul că depunerea celui de-al doilea strat de  $TiO_2$  prin SPD ar putea elimina parțial GO. Cu toate acestea, rezultatele EDX demonstrează că depunerea stratului exterior nu afectează complet umplutura, GO fiind încă prezent în structura multistrat.



a.  $TiO_2$  SPD

b.  $TiO_2$  SPD/GO

c.  $TiO_2$  SPD/GO/ $TiO_2$  SPD

Fig. 6 Micrografiile SEM ale filmelor: a. Stratul 1  $TiO_2$  depus pe substrat de sticlă, b. Dublu stratul  $TiO_2$  / GO și c. Multistratul  $TiO_2$  / GO /  $TiO_2$  obținute utilizând precursor anorganic  $TiCl_4$  și dispersie apoasă de GO

Tabel 3 Compoziția elementală a filmelor

Probă		Element [%at]			
		C	Ti	O	Si
a. $TiO_2$ SPD		-	29,03	62,11	8,85
b. $TiO_2$ SPD/GO	Pct 1	25,68	16,11	58,20	-
	Pct 2	48,81	3,45	46,74	-
	Pct 3	50,46	4,98	44,56	-
c. $TiO_2$ SPD/GO/ $TiO_2$ SPD		3,36	33,87	62,76	-

S-a efectuat un test preliminar de fotocataliză în regim static, în condiții de iradiere care simulează radiația solară la iradianță mai redusă ( $G \sim 55 \text{ W/m}^2$  din care  $3 \text{ W/m}^2$  UV). Poluantul a fost MB (10 ppm) iar după 8 ore de iradiere eficiența de fotodegradare a fost 40,80%. Procentul relativ ridicat al eficienței fotodegradării la iradianță mică, demonstrează o bună activitate a compozitului în procese fotocatalitice.

Ulterior s-au efectuat teste utilizând compozite obținute prin introducerea umpluturii de GO în sistemul precursor de  $TiO_2$  pentru depunere SPD pe substratul Sticlă/FTO, deoarece stabilitatea în condițiile de lucru a umpluturii depuse în picătură poate fi afectată și de asemenea pentru a demonstra prin rezultate de caracterizare dacă umplutura este stabilă la temperaturile ridicate utilizate pentru depunerea SPD.

## IV.2. Filme subțiri compozite dublu strat de tip $\text{TiO}_2$ SPD / $\text{TiO}_2$ - GO SPD. Influența temperaturii de depunere asupra stabilității materialului fotocatalitic compozit

Au fost caracterizate compozitele dublu strat atunci când s-a optat pentru varianta introducerii dispersiei apoase de GO (cu concentrația de 3 mg/mL), cu volum de 0,1 mL sau 0,2 mL, în soluția precursorului de  $\text{TiO}_2$  urmată de depunere SPD peste un strat intermediar de  $\text{TiO}_2$  SPD. S-a urmărit stabilitatea compozitului cu umplutură de GO la temperatura ridicată de depunere (400°C).

Concluzia care s-a putut formula a fost că temperatura ridicată de depunere SPD a compozitelor cu  $\text{TiO}_2$  și GO (400°C) conduce la eliminarea compusului cu carbon din structurile depuse.

În urma acestor rezultatelor s-a concluzionat că nanostructurile pe bază de (r)GO nu sunt deosebit de stabile la temperaturi ridicate în condiții atmosferice, de aceea s-au analizat în continuare filme compozite cu umplutură de derivat de grafenă obținute prin tehnici care nu implică utilizarea temperaturilor ridicate de depunere.

## IV.3. Filme subțiri fotocatalitice dublu strat $\text{TiO}_2$ SPD / $\text{TiO}_2$ sol-gel și eficiența de fotodegradare a poluantului standard albastru de metilen

Au fost testate filmele dublu strat care nu conțin umplutura inserată în matricea de  $\text{TiO}_2$  pentru a selecta varianta optimă de depunere a filmelor dublu strat. Varianta unui strat intermediar cristalin favorizează depunerea mai uniformă a stratului compozit. În cazul depunerii stratului compozit prin pulverizarea solului diluat se caută strategii de creștere a cristalinității finale fără a aplica un tratament termic la temperaturile înalte solicitate de obținerea polimorfilor cristalini. Un strat intermediar cu grad ridicat de cristalinitate poate să favorizeze creșterea ordonată a stratului subțire 2. Pentru identificarea variantei optime de depunere s-a variat numărul de secvențe de depunere a stratului 1 prin SPD (5, 10, 20) și a stratului 2 (10, 15, 20) prin pulverizarea solului diluat și s-a ajuns la varianta filmelor obținute utilizând un sol mai concentrat (diluție 1:5 și 15 secvențe de pulverizare) deșus pe un strat de legătură  $\text{TiO}_2$  SPD prin 20 su 30 de secvențe de pulverizare. Întrucât varianta de tratament termic aplicat la temperatura de 300°C nu influențează semnificativ morfologia suprafețelor s-a renunțat la această variantă de tratament termic pentru a evita degradarea derivaților de grafenă în momentul când aceștia vor fi inserați în sistemul propus. S-a luat însă în considerare varianta tratării termice la temperatura de 150°C. S-au efectuat caracterizări XRD care au aratat că gradul de cristalinitate a crescut cu aproximativ 3 procente pe filmul dublu strat față de stratul 1 confirmând creșterea ordonată a stratului 2 peste un prim strat cu un grad de cristalinitate ridicat chiar dacă temperatura de depunere nu sprijină obținerea de structuri cristaline. Micrografia SEM a filmelor fără umplutură este prezentată în Fig. 8

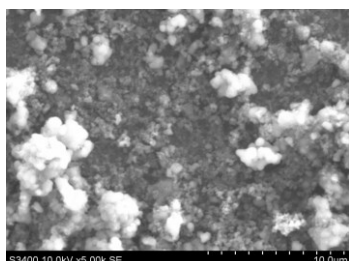


Fig. 7 Micrografie SEM pentru filmul dublu strat Sticlă/FTO/ $\text{TiO}_2$  SPD30/ $\text{TiO}_2$  SG15 150TT

Acest film a fost testată în procese de fotocataliză pentru degradarea MB 10 ppm la nivel de laborator. S-au selectat variantele de iradiere UV+VIS ( $G \sim 55 \text{ W/m}^2$  din care  $\sim 3 \text{ W/m}^2$  UV) și numai UV ( $G \sim 3 \text{ W/m}^2$ ) și au fost efectuate și teste de adsorbție (la întuneric).

*Tabel 4 Eficiențele de fotodegradare a MB sub iradiere UV+VIS pe probele Sticlă/FTO/TiO<sub>2</sub> SPD 30 și Sticlă/FTO/TiO<sub>2</sub> SPD30/TiO<sub>2</sub> SG15 150TT*

Proba	Eficiența [%]			
	1 oră întuneric	1 oră UV+VIS	4 ore UV+VIS	8 ore UV+VIS
<b>Sticlă/FTO/TiO<sub>2</sub> SPD 30</b>	<b>4,21</b>	5,66	8,42	<b>13,65</b>
<b>Sticlă/FTO/TiO<sub>2</sub> SPD30/TiO<sub>2</sub> SG15 150TT</b>	<b>5,89</b>	6,65	13,18	<b>15,54</b>

*Tabel 5 Eficiențele de fotodegradare a MB sub iradiere UV pe probele Sticlă/FTO/TiO<sub>2</sub> SPD 30 și Sticlă/FTO/TiO<sub>2</sub> SPD30/TiO<sub>2</sub> SG15 150TT*

Proba	Eficiența [%]			
	1 oră întuneric	1 oră UV	4 oră UV	8 ore UV
<b>Sticlă/FTO/TiO<sub>2</sub> SPD 30</b>	<b>4,74</b>	6,00	8,29	<b>14,17</b>
<b>Sticlă/FTO/TiO<sub>2</sub> SPD30/TiO<sub>2</sub> SG15 150TT</b>	<b>5,72</b>	5,99	13,77	<b>15,01</b>

*Tabel 6 Eficiențele de adsorbție ale MB la întuneric pe probele Sticlă/FTO/TiO<sub>2</sub> SPD 30 și Sticlă/FTO/TiO<sub>2</sub> SPD30/TiO<sub>2</sub> SG15 150TT*

Proba	Eficiența [%], la întuneric			
	1 oră	2 ore	5 ore	9 ore
<b>Sticlă/FTO/TiO<sub>2</sub> SPD 30</b>	<b>4,62</b>	5,89	6,53	<b>7,19</b>
<b>Sticlă/FTO/TiO<sub>2</sub> SPD30/TiO<sub>2</sub> SG15 150TT</b>	<b>5,29</b>	5,03	7,11	<b>8,02</b>

Rezultatele din Tabelele 4 și 5 arată că probele (conținând numai TiO<sub>2</sub>) sunt activate numai prin iradiere cu radiație UV, întrucât rezultatele obținute utilizând radiația UV+VIS comparativ cu radiația UV sunt similare. Această variantă de depunere și cea cu un prim strat depus cu 20 de secvențe de pulverizare au fost selectate pentru depuneri de compozite în care umplutura este inserată în sistemul precursor al solului.

#### **IV.4. Filme subțiri compozite dublu strat de tip TiO<sub>2</sub> SPD (strat1) / TiO<sub>2</sub> – GO sol-gel (strat2) sau de tip TiO<sub>2</sub> SPD (strat1) / TiO<sub>2</sub> – rGO sol-gel (strat2) și eficiența lor în fotodegradarea poluanților organici**

Rezultatele din Tabelele 4 și 5 arată că probele (conținând numai TiO<sub>2</sub>) sunt activate numai de radiația UV, întrucât rezultatele obținute utilizând radiația UV+VIS sunt similare cu cele obținute utilizând radiația UV.

Această variantă de depunere și cea cu un prim strat depus cu 20 de secvențe de pulverizare au fost selectate pentru depuneri de compozite în care umplutura este inserată în sistemul precursor al solului.

#### IV.4.1. Optimizarea filmelor compozite dublu strat de tip TiO<sub>2</sub> SPD / TiO<sub>2</sub> – (r)GO sol-gel

Inițial s-a selectat varianta introducerii dispersiei de GO pentru a se ajunge la concentrația oxidului de grafenă în receptura compozitului final de 0,25%<sub>w</sub>. S-a utilizat varianta de depunere a stratului de legătură de TiO<sub>2</sub> SPD pulverizând 20 de secvențe peste care au fost depuse 15 secvențe de sol de TiO<sub>2</sub> - GO. S-a testat efectul diluției 1:5 sau 1:10 sol:EtOH și a tratamentului termic asupra proprietăților de material și asupra performanțelor fotocatalitice ale filmelor compozite. Chiar și în concentrație mică în compozit, analizele de caracterizare efectuate pe probele cu 0,25%<sub>w</sub> GO au demonstrat prezența umpluturii datorită metodei alese pentru obținerea a filmelor subțiri (sol-gel). Utilizarea solului diluat 1:5 a demonstrat obținerea unei suprafețe mai rugoase și este de așteptat ca straturile subțiri compozite obținute din acest tip de sol să se comporte superior în procesele fotocatalitice. Astfel, diluția solului selectată în continuare a fost sol:EtOH = 1:5. Chiar dacă filmele compozite par să reziste până la temperatura de 200°C, ușoarele modificări de morfologie și compoziție conduc la selectarea variantei de tratament termic optim la temperatura de 150°C.

În continuare s-au depus filme care au avut un conținut de 1,4%<sub>w</sub> GO în stratul compozit și au fost comparate cu probele cu 0,25%<sub>w</sub>.

Difractogramele din Fig. 9 indică prezența peak-urilor caracteristice de TiO<sub>2</sub> anatas și SnO<sub>2</sub> din substrat. Peak-ul caracteristic GO (11,7°) nu este observat, în schimb apariția unui peak, mai vizibil, la 5,5° poate fi datorat umpluturii de GO (C ortorombic). Este de așteptat ca probele cu concentrație mai mare de GO să se comporte superior în procesele de fotocataliză întrucât o cristalinitate mai ridicată implică o mobilitate mai ridicată a purtătorilor de sarcină prevenind recombinarea.

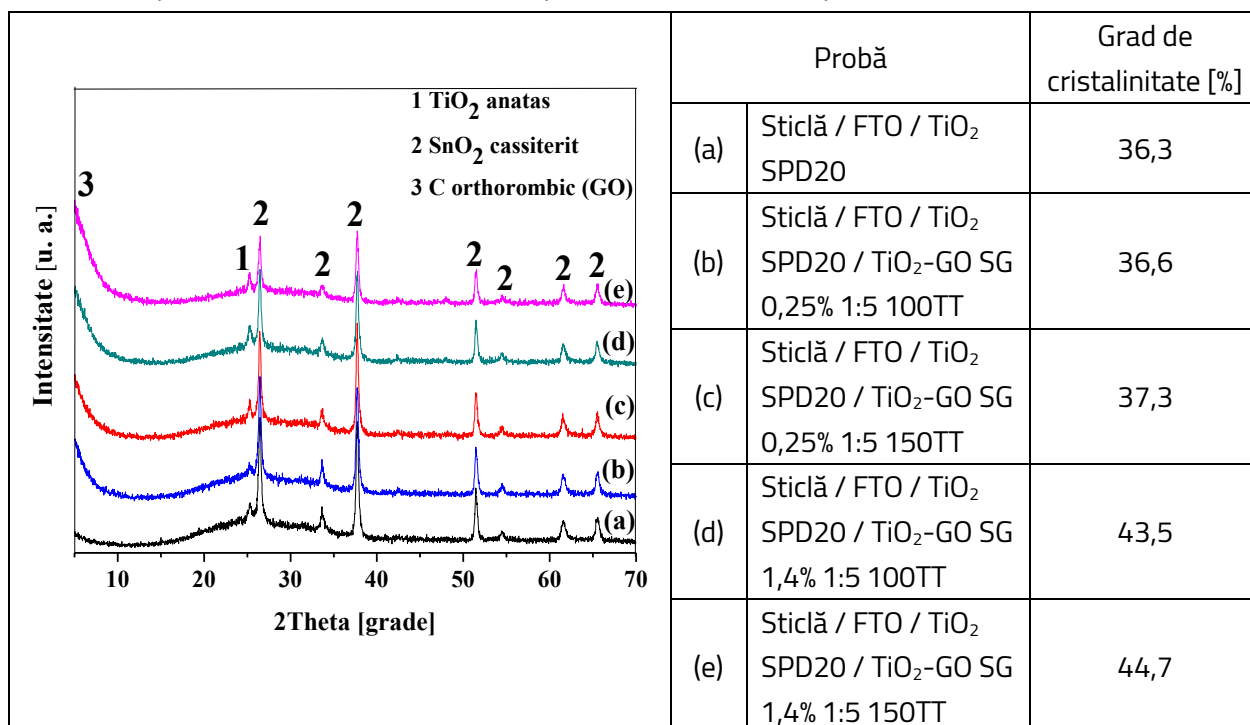


Fig. 8 Difractogramele XRD a filmelor pentru: (a) Sticlă / FTO / TiO<sub>2</sub> SPD20; (b) Sticlă / FTO / TiO<sub>2</sub> SPD20 / TiO<sub>2</sub>-GO SG 0,25% 1:5 100TT; (c) Sticlă / FTO / TiO<sub>2</sub> SPD20 / TiO<sub>2</sub>-GO SG 0,25% 1:5 150TT; (d) Sticlă / FTO / TiO<sub>2</sub> SPD20 / TiO<sub>2</sub>-GO SG 1,4% 1:5 100TT; (e) Sticlă / FTO / TiO<sub>2</sub> SPD20 / TiO<sub>2</sub>-GO SG 1,4% 1:5 150TT

Micrografiile SEM subliniază prezența filamentelor (placutelor) de GO pe proba cu 0,25%<sub>w</sub> GO tratată la 150°C, similar cu cea tratată la 100°C; la o concentrație mai mare de GO se observă formarea de agregate mari sugerând o depunere mai neuniformă; rezultatele EDX din Tabelul 7 indică un conținut scăzut de carbon la suprafața agregatelor (Punctele 1 din Fig. 10a – 10d) și un conținut mai mare de carbon pe structurile de GO și între acestea (Punctele 3 și 2 din Fig. 10a – 10d) sugerându-se că plăcuțele de GO sunt poziționate (și) orizontal în compozit și sunt acoperite cu TiO<sub>2</sub>, în principal în probele cu 1,4%<sub>w</sub> GO, unde fășilele de GO poziționate vertical nu sunt ușor observabile.

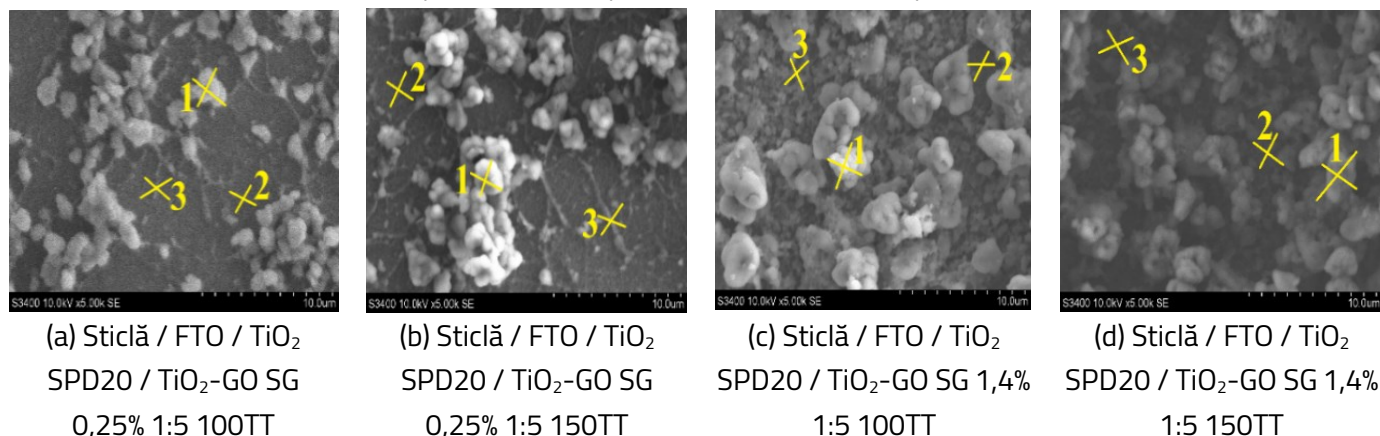


Fig. 9 Micrografiile SEM ale filmelor cu 0,25%<sub>w</sub> GO și 1,4%<sub>w</sub> GO tratate termic la 100°C și 150°C

Tabel 7 Compoziția elementală superficială a filmelor cu 0,25%<sub>w</sub> GO și 1,4%<sub>w</sub> GO tratate termic la 100°C și 150°C

Probă		Element [%at]			
		C	Ti	O	ES*
(a) Sticlă / FTO / TiO <sub>2</sub> SPD20 / TiO <sub>2</sub> -GO SG 0,25% 1:5 100TT	Punct 1	1,50	30,75	61,59	6,16
	Punct 2	6,87	15,65	57,31	20,17
	Punct 3	12,33	17,93	61,52	8,23
(b) Sticlă / FTO / TiO <sub>2</sub> SPD20 / TiO <sub>2</sub> -GO SG 0,25% 1:5 150TT	Punct 1	2,64	30,77	60,04	6,54
	Punct 2	7,01	13,38	61,75	17,85
	Punct 3	9,36	14,13	63,90	12,61
(c) Sticlă / FTO / TiO <sub>2</sub> SPD20 / TiO <sub>2</sub> -GO SG 1,4% 1:5 100TT	Punct 1	8,18	31,87	58,44	1,51
	Punct 2	11,25	24,52	60,93	3,31
	Punct 3	11,32	25,77	60,81	2,10
(d) Sticlă / FTO / TiO <sub>2</sub> SPD20 / TiO <sub>2</sub> -GO SG 1,4% 1:5 150TT	Punct 1	7,45	30,20	61,36	0,99
	Punct 2	9,09	26,25	59,07	5,59
	Punct 3	11,43	25,20	56,92	6,45

\*ES-elemente din substrat

Rezultatele RMS (Tabel 8) indică diferențe între probele cu concentrație de umplutură diferită. Variația temperaturii tratamentului termic nu a influențat morfologia dar temperatura mai ridicată a tratamentului termic duce la o ușoară creștere a rugozității filmelor subțiri compozite, în principal pe filmele cu 1,4%<sub>w</sub> GO. Concentrația mai mare a materialului de umplutură în compozit conduce la



o valoare mai mare a RMS și este de așteptat ca aceste compozite, cu rugozitate mai mare, să conducă la obținerea de rezultate mai bune în fotocataliză.

*Tabel 8 Rugozitatea îcompozitelor cu conținut de GO 0,25%<sub>w</sub> și 1,4%<sub>w</sub> tratate la 100°C și la 150°C*

<b>Probă</b>	<b>RMS inițial [nm]</b>
<b>Sticlă / FTO / TiO<sub>2</sub> SPD20 / TiO<sub>2</sub>-GO SG 0,25% 1:5 100TT</b>	82,0
<b>Sticlă / FTO / TiO<sub>2</sub> SPD20 / TiO<sub>2</sub>-GO SG 0,25% 1:5 150TT</b>	94,3
<b>Sticlă / FTO / TiO<sub>2</sub> SPD20 / TiO<sub>2</sub>-GO SG 1,4% 1:5 100TT</b>	283,9
<b>Sticlă / FTO / TiO<sub>2</sub> SPD20 / TiO<sub>2</sub>-GO SG 1,4% 1:5 150TT</b>	313,1

Rezultatele obținute analizând proprietățile de material ale filmelor compozite arată că o creștere în concentrația umpluturii în compozit conduce la obținerea de materiale care pot fi mai eficiente în procesele de fotocataliză. În acest sens s-a testat influența creșterii acestei concentrații asupra proprietăților de interes în filme cu 3%<sub>w</sub>, 5%<sub>w</sub> și 10%<sub>w</sub> GO în compoziție.

Chiar și la un conținut ridicat de GO în compozit, în difractogramele XRD nu se poate observa peak-ul corespunzător umpluturii de GO. Acest aspect poate fi rezultatul legăturilor chimice dezvoltate (parțial) între TiO<sub>2</sub> și GO. Se observă o creștere ușoară a gradului de cristalinitate odată cu creșterea conținutului de GO în compozit (cu aplatizare la mai mult de 5%<sub>w</sub> GO, GC = 45,2%) și este de așteptat ca straturile subțiri cu o concentrație mare de GO să fie mai eficiente în procesele de fotocataliză. Din micrografiile SEM s-a observat că o dată cu creșterea conținutului de GO suprafața filmelor compozite devine mai uniformă cu prezența agregatelor mici de TiO<sub>2</sub>. Acest fapt poate fi datorat creșterii numărului de locuri unde se pot crea legături de tip C-O-Ti între matrice și umplutură. S-au observat structurile specifice GO cu filamentele încărcate cu particule de TiO<sub>2</sub>, iar compoziția elementală superficială la nivelul întregii suprafețe a demonstrat creșterea conținutului de carbon odată cu creșterea concentrației masice de umplutura și scăderea conținutului de titan datorită lipsei aglomeratelor mari de la nivelul suprafeței compozitelor fapt confirmat și de valorile de rugozitate RMS care indică o ușoară scădere cu creșterea conținutului de GO. Acest aspect ar putea conduce la performanțe mai scăzute ale acestor tipuri de materiale în procesele fotocatalitice întrucât adsorbția poluantului ar putea fi mai scăzută.

Proprietățile de material prezentate pentru straturile compozite cu matrice de TiO<sub>2</sub> și umplutură de GO vor fi corelate cu răspunsul materialului în procesele de fotocataliză când este urmarită eficiența în degradarea poluanților și stabilitatea stratului fotocatalitic.

Experimente similare s-au efectuat utilizând și straturi subțiri compozite cu matrice de TiO<sub>2</sub> și umplutură de rGO. S-a început cu o concentrație scăzută de umplutură în compozit (0,15%<sub>w</sub>) și a fost testată stabilitatea termică a acestor compozite depuse pe un prim strat identic cu cel utilizat la probele cu GO (tratament termic final aplicat la 150°C și 200°C).

O comparație între compozitele cu GO și cele cu rGO indică faptul că filmele cu GO au fost relativ stabile și la temperaturi mai ridicate datorită interfețelor continue și mai stabile dezvoltate, în

schimb probele cu rGO nu au rezistat la temperatura de 200°C demonstrându-se o compatibilitate mai scăzută între matrice și umplutura de rGO.

Ținând cont de aceste rezultate s-a selectat varianta tratării termice la 150°C și s-a crescut conținutul de umplură rGO în compozit la concentrații asemănătoare cu cele de GO: 0,9%<sub>w</sub>, 3%<sub>w</sub>, 5%<sub>w</sub>, 7,5%<sub>w</sub>.

Difractogramele acestor compozite (Fig. 12) prezintă peak-ul de TiO<sub>2</sub> anatas și peak-urile corespunzătoare substratului Sticlă/FTO (SnO<sub>2</sub> cassiterit). Peak-ul caracteristic al rGO la 2θ = 25,2°, [36] nu este vizibil datorită suprapunerii cu peak-urile de TiO<sub>2</sub>.

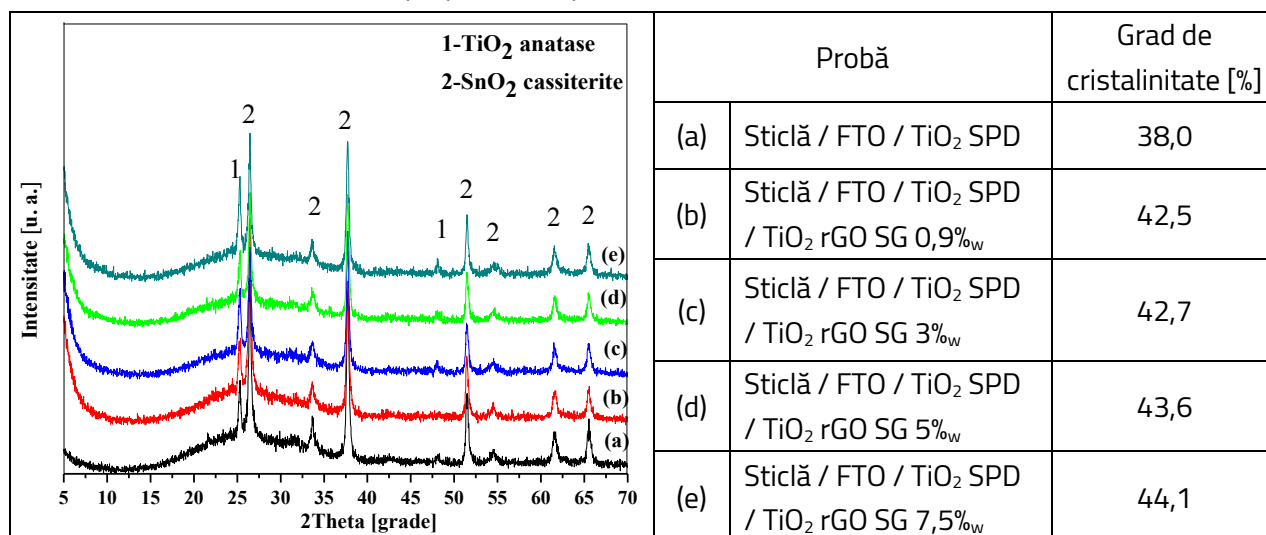


Fig. 10 Diffractogramele XRD pentru: (a) Sticlă / FTO / TiO<sub>2</sub> SPD; (b) Sticlă / FTO / TiO<sub>2</sub> SPD / TiO<sub>2</sub> rGO SG 0,9%<sub>w</sub>; (c) Sticlă / FTO / TiO<sub>2</sub> SPD / TiO<sub>2</sub> rGO SG 3%<sub>w</sub>; (d) Sticlă / FTO / TiO<sub>2</sub> SPD / TiO<sub>2</sub> rGO SG 5%<sub>w</sub>; (e) Sticlă / FTO / TiO<sub>2</sub> SPD / TiO<sub>2</sub> rGO SG 7,5%<sub>w</sub>

Gradul de cristalinitate în compozite în comparație cu filmul TiO<sub>2</sub> susține ideea unei creșteri ordonate a celui de-al doilea strat peste primul, chiar dacă nu a fost aplicat un tratament termic final la temperatură ridicată. Peak-ul suplimentar la 2θ = 5,5° poate fi corelat cu prezența umpluturii de rGO.

Micrografiile SEM din Fig. 13 subliniază formarea de agregate superficiale mai mari atunci când crește conținutul de rGO. Fâșiile de rGO au fost bine acoperite cu agregate de TiO<sub>2</sub>, (ex. compozitul cu 5%<sub>w</sub> rGO, Fig. 13c) indicând posibilitatea de a dezvolta interfețe performante între agregate și fâșiile de rGO. Compozitul cu 7,5%<sub>w</sub> rGO are o morfologie diferită cu agregate mari grupate datorită conținutului mare de umplură care se aglomerează în diferite zone din film.

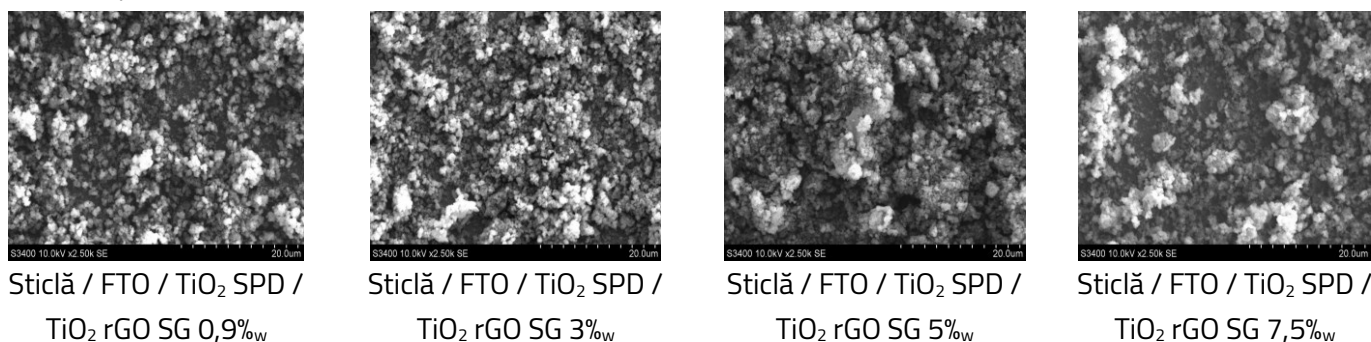


Fig. 11 Micrografii SEM ale compozitelor cu: (a) 0,9%<sub>w</sub>, (b) 3%<sub>w</sub>, (c) 5%<sub>w</sub>, (d) 7,5%<sub>w</sub> rGO în stratul compozit

Valorile RMS sunt mai ridicate pentru proba cu 7,5%<sub>w</sub> rGO (185,4 nm) corelat cu morfologia care arată prezența agregatelor mari la suprafața probei. Este de așteptat ca această probă să se comporte superior în procese de fotocataliză, dar stabilitatea trebuie atent urmărită.

Proprietățile de material ale straturilor compozite cu matrice de TiO<sub>2</sub> și umplutură de rGO vor fi corelate cu comportamentul materialelor în procesele de fotocataliză. Candidatul care se apropie cel mai mult de cerințele impuse materialelor fotocatalitice ar putea fi cel cu 7,5%<sub>w</sub> rGO datorită valorii mari a RMS dar stabilitatea în mediul apos trebuie evaluată pentru a selecta varianta optimă de compozit cu umplutură rGO.

#### **IV.4.2. Eficiența de fotodegradare a poluanților organici utilizând filmele compozite dublu strat de tip TiO<sub>2</sub> SPD / TiO<sub>2</sub> – (r)GO sol-gel**

Filmele prezentate în subcapitolul anterior au fost testate în procese fotocatalitice de degradare a albastrului de metilen. S-au efectuat și teste care au utilizat poluantul imidaclopid pentru a evidenția dacă MB are efect de Vis-senzitivizare asupra filmelor depuse. S-au efectuat teste la nivel de laborator în regim static utilizând radiație UV+VIS (radiație solară simulată dar la iradinață mult mai mică,  $G_{total} = 55 \text{ W/m}^2$ , din care  $3 \text{ W/m}^2$  corespund radiației UV). Comparativ, pentru evidențierea Vis-activării, s-au efectuat teste sub iradiere cu radiație UV,  $G_{UV} = 3 \text{ W/m}^2$  și de asemenea pentru a urmări comportamentul la adsorbție au fost efectuate teste similare la întuneric.

Straturile subțiri cu 0,25%<sub>w</sub> GO au fost inițial testate pentru a evidenția Vis-activarea chiar și la un conținut scăzut de umplutură inserată în matrice. Testele de adsorbție demonstrează în toate cazurile că o oră este suficientă pentru a se atinge echilibrul adsorbție/desorbție. De asemenea, se observă eficiențe superioare de adsorbție a colorantului MB pe filmele compozite (aprox. 6%) comparativ cu stratul 1 SPD (aprox. 3%), datorate valorilor mai mari ale rugozității compozitelor.

Eficiențele înregistrate în degradarea MB pe stratul 1 (TiO<sub>2</sub> SPD) sunt similare, atât în condiții de iradiere UV+VIS cât și UV confirmând activarea TiO<sub>2</sub> numai de către radiația UV.

Concentrația/diluția solului joacă un rol important; astfel, filmele obținute din sol diluat 1:5 au o eficiență fotocatalitică superioară celor obținute din sol diluat 1:10, datorită prezenței mai multor agregate la suprafața filmelor care facilitează adsorbția poluantului.

Testele următoare au fost efectuate utilizând compozite cu un conținut mai ridicat de umplutură, 1,4%<sub>w</sub> GO, în fotodegradarea poluantului standard, MB și a poluantului incolor imidaclopid, IMD, făcându-se comparație cu rezultatele înregistrate utilizând probele cu conținut mai mic de GO (0,25%<sub>w</sub>). Experimentele de adsorbție confirmă că este suficientă o oră pentru a atinge echilibrul de adsorbție / desorbție a MB cu eficiențe de până la 4% pentru mono-stratul TiO<sub>2</sub>, până la 6% pentru filmele subțiri compozite cu 0,25%<sub>w</sub> GO și până la 9% pentru filme cu 1,4%<sub>w</sub> GO datorită rugozității mai mari, în principal datorată agregatelor de TiO<sub>2</sub> de pe suprafața compozitelor.

Eficiențele adsorbției poluantului IMD pe suprafața fotocatalitică sunt semnificativ mai mici. Moleculele IMD au o structură cu grupări laterale care pot susține chemisorbția pe suprafața compozită. Cu toate acestea, rezultatele adsorbției subliniază faptul că IMD are mai puțină

interacțiune (comparativ cu MB) cu suprafața fotocatalizatorului și acest lucru poate fi direct legat de flexibilitatea moleculei IMD care permite rotațiile celor două nuclee din structura sa.

La iradiere cu radiație UV + VIS, filmele subțiri cu 1,4%<sub>w</sub> GO prezintă eficiențe de fotodegradare mai mari comparativ cu compozitele cu 0,25%<sub>w</sub> GO pentru ambii poluanți, concluzionându-se că o suprafața mai rugoasă, cu agregate mari, susține adsorbția poluanților și, mai departe, oxidarea lor fotocatalitică. Cristalinitatea crescută a filmelor subțiri cu 1,4%<sub>w</sub> GO poate avea de asemenea un efect pozitiv asupra eficienței fotocatalitice prin susținerea mobilității purtătorilor de sarcină. Rezultatele subliniază că, în toate cazurile, compozitele susțin eficiențe semnificativ mai bune în cazul iradierii cu radiație UV + VIS comparativ cu UV, confirmând Vis-activarea compozitului datorită structurii de tip dioda formată, [37]. Aceste eficiențe sunt mai mari pentru fotodegradarea MB în comparație cu IMD, demonstrând că această Vis-activare se poate datora și senzitivizării filmului atunci când se utilizează MB ca poluant. Această senzitivizare apare atunci când radiația Vis excită moleculele poluantului colorat (MB în aceste experimente) adsorbite pe suprafața fotocatalizatorului compozit și ulterior injectează electroni în banda de conducție (CB) a fotocatalizatorului, [38].

În continuare s-au supus testării fotocatalitice compozitele cu un conținut mai ridicat de umplutură iar rezultatele indică creșterea eficiențelor de fotodegradare pentru probele cu mai mult GO comparativ cu rezultatele obținute pe proba cu 1,4%<sub>w</sub> sub iradiere cu radiație UV+VIS. Totuși, comparând eficiențele obținute la utilizarea compozitelor cu 3%<sub>w</sub>, 5%<sub>w</sub> și 10%<sub>w</sub> performanțele fotocatalitice nu sunt mult îmbunătățite la introducerea unei cantități mari de umplutură (26,47% pentru compozitul cu 1,4%<sub>w</sub> GO *vs.* 30,34% pentru compozitul cu 10%<sub>w</sub> GO în stratul compozit) dar cum era de așteptat Vis-activarea este observată pentru toate compozitele cu GO (Tabel 11).

Din rezultatele de adsorbție ale MB (9 ore la întuneric) se poate concluziona că un conținutul mai ridicat de GO influențează aceasta etapa mai mult decât rugozitatea întrucât valorile RMS scad odată cu creșterea conținutului de umplutură în compozit iar eficiențele de adsorbție cresc o dată cu creșterea conținutului de umplutură.

Datorită performanțelor superioare ale compozitelor cu conținut mai ridicat de GO (exemplu 3%<sub>w</sub> GO), se recomandă utilizarea acestor tipuri de materiale pentru scalarea la nivel de demonstrator. Totuși, stabilitatea lor în mediul de lucru trebuie evaluată.

Teste de fotocataliză similare au fost efectuate utilizând probele compozite cu rGO. S-a demonstrat Vis-activarea și la un conținut scăzut de rGO (0,15%<sub>w</sub>). Testele următoare au utilizat probele cu un procent de rGO în compozit până la 7,5%<sub>w</sub>. Rezultatele după 9 ore de proces sunt prezentate în Tabelul 11. Rezultatele indică o creștere constantă în eficiența de fotodegradare a MB până la concentrația de 5%<sub>w</sub> rGO. La ca un procent mai mare de 5%<sub>w</sub> rGO în compozit eficiența de fotodegradare a MB este afectată, adsorbția fiind mult diminuată. Rezultatele de caracterizare arătau valori superioare ale RMS pentru proba cu cea mai mare concentrație de rGO, în schimb eficiența filmului este mai scăzută.

Tabel 9 Eficiențele de fotodegradare/adsorbție ale MB pentru straturilor subțiri compozite cu: 0,25%<sub>w</sub>, 1,4%<sub>w</sub>, 3%<sub>w</sub>, 5%<sub>w</sub> și 10%<sub>w</sub> GO și 0,15%<sub>w</sub>, 0,9%<sub>w</sub>, 3%<sub>w</sub>, 5%<sub>w</sub> și 7,5%<sub>w</sub> rGO în stratul compozit după 9 ore de proces

Proba		Eficiență fotocataliză [%]		Adsorbție [%]
		UV+VIS	UV	
Umplutură de GO	Sticlă / FTO / TiO <sub>2</sub> SPD / TiO <sub>2</sub> GO SG 0,25% <sub>w</sub>	22,22	14,18	6,99
	Sticlă / FTO / TiO <sub>2</sub> SPD / TiO <sub>2</sub> GO SG 1,4% <sub>w</sub>	26,47	14,19	9,36
	Sticlă / FTO / TiO <sub>2</sub> SPD / TiO <sub>2</sub> GO SG 3% <sub>w</sub>	29,74	20,78	14,98
	Sticlă / FTO / TiO <sub>2</sub> SPD / TiO <sub>2</sub> GO SG 5% <sub>w</sub>	29,63	20,45	15,42
	Sticlă / FTO / TiO <sub>2</sub> SPD / TiO <sub>2</sub> GO SG 10% <sub>w</sub>	30,34	20,84	15,20
Umplutură de rGO	Sticlă / FTO / TiO <sub>2</sub> SPD / TiO <sub>2</sub> rGO SG 0,15% <sub>w</sub>	27,74	20,53	15,99
	Sticlă / FTO / TiO <sub>2</sub> SPD / TiO <sub>2</sub> rGO SG 0,9% <sub>w</sub>	26,77	22,98	16,39
	Sticlă / FTO / TiO <sub>2</sub> SPD / TiO <sub>2</sub> rGO SG 3% <sub>w</sub>	28,21	24,18	17,33
	Sticlă / FTO / TiO <sub>2</sub> SPD / TiO <sub>2</sub> rGO SG 5% <sub>w</sub>	31,07	24,73	18,45
	Sticlă / FTO / TiO <sub>2</sub> SPD / TiO <sub>2</sub> rGO SG 7,5% <sub>w</sub>	25,34	18,01	12,11

Rezultatele adsorbției arată eficiențe apropiate utilizând probele 0,9%<sub>w</sub>, 3%<sub>w</sub> și 5%<sub>w</sub> corespunzătoare valorilor RMS aproape identice.

Urmare a rezultatelor experimentale, se recomandă utilizarea la nivel de demonstrator a materialelor cu concentrație maximă de 5%<sub>w</sub> rGO iar stabilitatea tuturor probelor trebuie evaluată.

#### IV.4.3. Stabilitatea filmelor compozite dublu strat optimizate, în condițiile de lucru

Stabilitatea în mediul de lucru a fost evaluată pe baza rezultatelor de caracterizare a proprietăților înregistrate după ce straturile subțiri au fost utilizate în procese de fotocataliză sub iradiere cu radiație UV+VIS sau UV și după testele de adsorbție, comparativ cu valorile proprietăților înainte de utilizare.

Pentru început s-au analizat compozitele cu umplutură de GO în concentrație de 0,25%<sub>w</sub> și 1,4%<sub>w</sub> supuse testelor de fotocataliză utilizând poluantul standard MB și pesticidul incolor IMD. Micrografiile SEM și AFM după degradarea fotocatalitică a MB arată aglomerate mai mari pe suprafața filmelor subțiri ca rezultat al reorganizării și / sau colmatării parțiale, confirmate și de scăderi în valorile de transmitanță. Pentru descompunerea fotocatalitică a IMD rezultatele subliniază că o parte din agregatele de TiO<sub>2</sub> părăsesc suprafața, cel mai probabil în soluția poluantă, lăsând zone în care stratul TiO<sub>2</sub> SPD și filamentele GO sunt mai ușor evidențiabile. Rezultatele EDX din au indicat un conținut mai scăzut de titan la suprafață ca rezultat al spălării agregatelor de TiO<sub>2</sub>. Agregatele mari de la suprafață par să nu fie afectate la fel de mult ca cele mici care sunt ancorate pe primul strat printr-un număr mai redus de puncte de contact și pot fi deci mai ușor îndepărtate.

Probele cele mai afectate de procesul fotocatalitic par a fi cele cu un conținut mai scăzut de GO, pentru care s-au înregistrat valori finale destul de diferite ale RMS comparativ cu valorile de rugozitate inițiale. Valorile RMS corespunzătoare stratului cu un procent mai mare de GO (1,4%<sub>w</sub>) sunt aproape constante, demonstrând o stabilitate crescută.

Spectrele de transmitanță au arătat o scădere a T% pentru straturile compozite ca urmare a posibilei colmatări a suprafeței cu produși secundari de descompunere a MB (la aproximativ 600 nm, [39]) sau cu MB nereacționat (664 nm). Diferențele reduse între valorilor transmitanței înainte și după descompunerea poluantului IMD evidențiază adsorbția reziduală scăzută a acestei molecule sau a produșilor secundari de descompunere pe suprafața compozitelor. Pentru probele cu 1,4%<sub>w</sub> GO tratate la 150°C, variația transmitanței este ușor mai mare (până la 7%), ca posibil rezultat al rugozității mai mari care conduce la o adsorbție mai ridicată a produșilor secundari de reacție dar spectrele de transmitanță nu indică nici un efect semnificativ de spălare a filmelor subțiri în timpul procesului fotocatalitic, deoarece nu s-a înregistrat o creștere consistentă a transmitanței filmului, confirmând stabilitatea compozitelor în medii apoase.

A fost testată în continuare și proba cu un conținut mai ridicat de GO, de 3%<sub>w</sub> iar rezultatele SEM și EDX după fotocataliză și adsorbție au arătat buna stabilitate a filmului în mediul de lucru, [40]. Modificarea valorilor RMS poate fi atribuită migrării parțiale a particulelor neaderente în soluția de poluant sau a ruperii particulelor de la suprafața filmului.

Rezultatele arată că creșterea conținutului de GO nu pare să influențeze semnificativ (in)stabilitatea compozitelor.

În urma rezultatelor obținute s-a decis scalarea la nivel de demonstrator a probele cu un conținut mai ridicat de GO pentru a urmări comportamentul lor sub iradianță apropiată de cea a radiației solare urmărindu-se de asemenea și stabilitatea filmelor în procese în flux continuu.

Pentru compozitele cu rGO s-a evaluat stabilitatea începând cu proba cu un conținut redus de umplutură (0,15%<sub>w</sub>). Din micrografiile SEM după fotocataliză UV+VIS corelat cu rezultatele EDX se poate concluziona asupra stabilității mai reduse a acestor compozite evidențiată prin descoperirea fâșiilor de rGO care inițial erau acoperite cu particule de TiO<sub>2</sub> aspect confirmat de compoziția superficială care indică prezența carbonului într-un procent mult mai mare după fotocataliză față de inițial. Această stabilitate mai redusă poate fi rezultatul unei compatibilități mai reduse între matrice și umplutura de rGO.

S-a evaluat apoi stabilitatea filmelor compozite cu conținut mai mare de rGO (0,9%<sub>w</sub>, 3%<sub>w</sub> și 5%<sub>w</sub>). Micrografiile SEM au arătat că filmul compozit cu conținut scăzut de rGO (0,9%<sub>w</sub>) a fost afectat în cea mai mare măsură în condițiile experimentale, deoarece plachetele de rGO au apărut la suprafața acestui compozit, în timp ce inițial au fost acoperite cu agregate TiO<sub>2</sub>. Acest lucru este confirmat și de scăderea conținutului de titan evidențiat de rezultatele EDX și de scăderea valorii RMS. Aceste efecte sunt mai puțin evidente pe eșantioanele cu conținut mai mare de rGO, concluzionând că acestea pot fi candidați mai buni ca materiale fotocatalitice.

Întrucât testele efectuate utilizând compozitul cu un conținut mai mare de rGO (7,5%<sub>w</sub>), nu conduc la eficiențe semnificativ mai mari de eliminare a MB iar filmele au o stabilitate relativă în condițiile de

lucru, se poate concluziona că materialul fotocatalitic optim cu matrice  $\text{TiO}_2$  și umplutură rGO a fost filmul subțire cu 5%<sub>w</sub> rGO. Acest tip de material va fi investigat în continuare în regim de curgere continuă, pe instalația demonstrator.

În urma testelor efectuate se poate concluziona ca filmele compozite cu umplutură de GO au proprietăți fotocatalitice mai bune, fiind mai performante și mai stabile comparativ cu compozitele cu umplutură de rGO. De asemenea compatibilitatea între matrice și umplutură este mai mare în cazul utilizării umpluturii de GO, interfețele create dovedindu-se continue și stabile.

#### **IV.5. Inducerea (super)hidrofiliei filmelor compozite dublu strat optimizate prin condiționare sub iradiere cu radiație din domeniul spectral UV**

O proprietate importantă a oricărui fotocatalizator este hidrofilia suprafeței. Această proprietate este importantă în special pentru aplicații ca suprafețe cu autocurățate dar este importantă și în etapa de adsorbție a poluanților din mecanismele de epurare a apelor uzate și de desorbție a produșilor secundari eventual rămași pe suprafața catalitică după descompunerea poluantului. Se raportează că (super)hidrofilia suprafeței unui oxid metalic poate fi fotoindusă.

##### **IV.5.1. Influența iradierii cu radiație UV asupra morfologiei, compoziției superficiale și hidrofiliei filmelor subțiri compozite. Stabilitatea temporală a filmelor subțiri compozite depozitate la întuneric**

În vederea analizei caracterului hidrofil al filmelor compozite dublu strat cu 1,4%<sub>w</sub> GO comparativ cu primul strat  $\text{TiO}_2$  SPD, s-au efectuat teste de caracterizare a morfologiei (SEM), a compoziției superficiale (EDX), a rugozității (AFM) și a hidrofiliei pentru probele păstrate la întuneric (în condiții atmosferice normale) și probele menținute sub iradiere cu radiație din domeniul spectral UV ( $G_{UV}$  condiționare  $\sim 8,3 \text{ W/m}^2$ ), la diferite durate de expunere (până la 72 de ore), [41]. Rezultatele obținute au fost corelate cu eficiențele de descompunere fotocatalitică la iradiere cu radiație din domeniul spectral UV+VIS ( $G \sim 55 \text{ W/m}^2$ , din care  $\sim 3 \text{ W/m}^2$  UV) a poluantului standard albastru de metilen, MB (soluție cu concentrația 10 ppm).

Rezultatele arată o creștere a unghiului de contact cu apa în timp (diminuarea caracterului hidrofil), pentru filmele menținute la întuneric (Fig. 18). Pentru proba conținând numai  $\text{TiO}_2$  SPD menținută la întuneric, variația caracterului hidrofil mai este redusă ceea ce indică faptul că acest tip de acoperiri pot fi depozitate fără consecințe semnificative asupra caracterului hidrofil. Rezultatele experimentale arata o scădere a unghiului de contact cu apa la expunerea filmelor la iradiere cu radiație UV (Fig. 19) cu un timp optim de iradiere de 24 de ore, durată după care valorile unghiurilor de contact rămân constante.

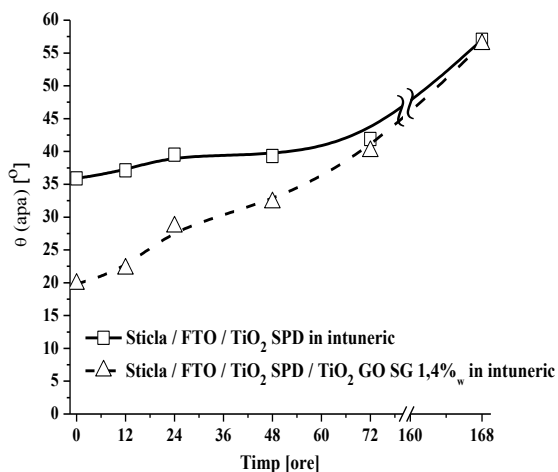


Fig. 12 Variația unghiului de contact la întuneric pentru mono-stratul  $TiO_2$  SPD și pentru compozitul cu 1,4%<sub>w</sub> GO în stratul compozit

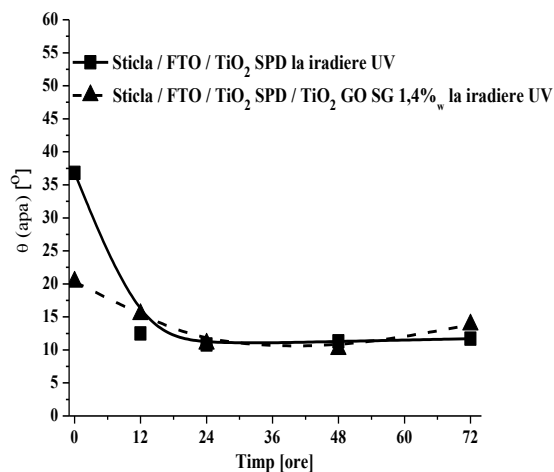


Fig. 13 Variația unghiului de contact la iradiere UV pentru mono-stratul  $TiO_2$  SPD și pentru compozitul cu 1,4%<sub>w</sub> GO în stratul compozit

Accentuarea caracterului hidrofil în timp, la iradiere cu radiație din domeniul spectral UV este datorată variației rugozității filmelor și scăderii conținutului de carbon la suprafața probelor, atribuite posibilei densificări a straturilor și oxidării sub iradiere UV a carbonului existent în probă din precursorii solului. Este de asemenea posibilă o continuare a reacțiilor în film pentru probele ținute atât la întuneric cât și pentru cele iradiate cu radiație UV în primele 24 de ore, când radiația UV poate accelera procesele oxidative. În cazul filmelor ținute la întuneric, hidrofilia scade ca urmare a unei posibile migrări a componentelor organici reziduali din film către suprafață.

Morfologia prezintă agregate mari la suprafața filmului compozit, comparativ cu structura inițială de unde se poate concluziona că valorile RMS cresc datorită formării acestor agregate.

Filmele iradiate și cele păstrate la întuneric au fost apoi testate în procese fotocatalitice.

#### IV.5.2. Eficiența de fotodegradare a albastrului de metilen utilizând filmele compozite dublu strat condiționate

Filmele au fost păstrate la întuneric pe durată scurtă (24 de ore) și timp îndelungat (7 zile) și apoi au fost condiționate sub iradiere cu radiație din domeniul spectral UV, timp de 24 de ore. Rezultatele de fotocataliză au arătat că probele ținute la întuneric pe perioadă îndelungată conduc la obținerea unor eficiențe mai mici în fotocataliză comparativ cu probele proaspăt depuse și cu cele condiționate. Rezultatele pot fi corelate cu valorile mai mari ale unghiului de contact pentru probele păstrate 7 zile la întuneric. Adsorbția (1 oră întuneric) este mai mică în cazul probelor ținute la întuneric, această etapă fiind influențată și de hidrofilia filmelor; prin urmare pentru eficientizarea proceselor este necesară condiționarea UV a filmelor înainte de utilizare.

#### IV.6. Selectarea pH-ului de lucru optim

Pentru identificarea pH-ului optim de lucru s-au evaluat punctele izoelectrice (PZC) ale filmelor compozite. S-au obținut două inflexiuni evidente care corespund substratului FTO. În cazul primului



strat apare o singură inflexiune suplimentară corespunzătoare dioxidului de titan. Două (sau trei) valori suplimentare apar în cazul compozitelor, posibil corespunzătoare dioxidului de titan și GO. pH-ul natural al soluției de MB (ca ion pozitiv), [42] este 6,85...6,90. pH-ul optim de lucru pentru compozit pentru a favoriza atracția între suprafața fotocatalitică și poluant trebuie să fie mai mare de 7,58 dar, pentru a acoperi inflexiunile apărute, se propune utilizarea albastrului de metilen la  $pH_{MB\text{ optim}} = 8,50$ . S-au efectuat teste de fotocataliză utilizând soluția poluantului la valoarea optimă de pH și s-au observat eficiențe semnificativ mai mari (cu aprox. 10%) dacă se utilizează poluantul MB la pH optim comparativ cu rezultatele obținute utilizând poluantul la pH natural.

## Concluziile capitolului 4

Pentru obținerea filmelor stabile și cu o cristalinitate acceptabilă s-a ales varianta cuplării metodei SPD cu metoda pulverizării la temperatură joasă a unui sol care conține umplutura propusă (GO sau rGO) dispersată într-o matrice de oxid metalic ( $TiO_2$ ). Prin această variantă s-a propus un film dublu strat cu un strat inițial de  $TiO_2$  depus prin SPD pe un substrat de Sticlă/FTO și tratat termic la temperatură ridicată pentru creșterea cristalinității peste care se depune solul prin pulverizare. În acest fel se urmărește creșterea ordonată a stratului 2 compozit peste un strat 1 cristalin crescându-se astfel cristalinitatea compusului final fără a aplica tratament termic la temperatură ridicată.

S-a optimizat depunerea stratului 1 apoi a stratului 2 fără a se introduce umplutura de (r)GO în sol; s-au selectat variantele de depunere strat 1  $TiO_2$  SPD cu 20 sau cu 30 de secvențe de pulverizare + strat 2 compozit  $TiO_2$ -(r)GO depus utilizând 15 secvențe de depunere. Inițial s-au făcut teste utilizând umplutura de GO. S-a început de la un conținut scăzut de umplutură 0.25%<sub>w</sub> și s-a demonstrat Vis-activarea chiar și la o concentrație mică de GO.

Pentru creșterea eficienței de fotodegradare a poluanților organici s-a crescut conținutul de GO în compozit la 1,4%<sub>w</sub>. S-au efectuat teste de fotocataliză utilizând atât poluantul standard MB cât și pesticidul incolor IMD. Rezultatele au demonstrat de fiecare dată Vis-activarea și de asemenea o creștere în eficiență comparativ cu probele cu 0,25%<sub>w</sub> GO. Plecând de la această constatare s-a crescut conținutul de GO până la 10%<sub>w</sub> în stratul compozit, eficiența crescând cu creșterea conținutului de GO. Filmele s-au dovedit a fi relativ stabile în procesele fotocatalitice fără modificări majore de morfologie, compoziție superficială și rugozitate înainte și după fotocataliză. Se propune în continuare transpunerea acestor compozite la nivel de demonstrator, [43]. Teste similare au fost efectuate și pentru compozitele cu umplutură de rGO. Vis-activarea a fost obținută chiar și utilizând compozite cu conținut mic de rGO (0,15%<sub>w</sub>). Însă stabilitatea în mediul de lucru este mai scăzută demonstrând o compatibilitate mai redusă între matrice și umplutura de rGO. La un conținut mai ridicat de rGO în compozit, materialul își pierde din proprietăți (stabilitate), propunându-se varianta maximă de conținut de umplutură de 5%<sub>w</sub> rGO în compozit. Această variantă a fost selectată pentru a fi transpusă la nivel de demonstrator.

## **Capitolul V. Filme compozite solar-active optimizate de tip TiO<sub>2</sub> SPD / TiO<sub>2</sub>-GO sol-gel sau de tip TiO<sub>2</sub> SPD / TiO<sub>2</sub>-rGO sol-gel investigate la nivel de demonstrator**

Au fost testate la nivel de demonstrator (suprafața fotocatalizatorului: 600 cm<sup>2</sup>) compozite cu matrice de TiO<sub>2</sub> și umplutură de GO cu concentrația 1,4%<sub>w</sub>, 3%<sub>w</sub>, 5%<sub>w</sub> și 10%<sub>w</sub> și o probă cu 5%<sub>w</sub> rGO în compozit. S-a utilizat în teste soluția cu concentrația 10 ppm a poluantului standard albastru de metilen (MB), la pH = 8,50. S-a lucrat în flux continuu cu o valoare a debitului de soluție de poluant de 1 L/min.

### **V.1. Caracterizarea structurală, morfologică, de compoziție superficială și de rugozitate a filmelor compozite dublu strat TiO<sub>2</sub> (SPD) / TiO<sub>2</sub> – GO (sol-gel) sau TiO<sub>2</sub> (SPD) / TiO<sub>2</sub> – rGO (sol-gel) optimizate utilizate în instalația demonstrator**

Filmele compozite utilizate la nivel de demonstrator au fost caracterizate iar rezultatele au fost corelate cu răspunsul în procese fotocatalitice în flux continuu în mai multe cicluri succesive.

Analizele de caracterizare au demonstrat că suprafețele fotocatalitice compozite au fost transpuse cu succes la nivel de demonstrator, rezultatele arătând similar cu cele obținute la nivel de laborator pe filme de dimensiuni 1,5 x 1,5 cm<sup>2</sup>. Filmele subțiri compozite au avut valori ale punctului izoelectric PZC cuprinse între 7,25 ... 8,33, pH-ul soluției MB a fost selectat la 8,50. Rezultatele măsurătorilor unghiului de contact cu apa (WCA) prezintă, înainte de fotocataliză, cea mai mare valoare pentru compozitul cu umplutură rGO din cauza polarității mai mici a acestui tip de umplutură. Experimentele cu filme subțiri condiționate subliniază că superhidrofilia (WCA < 10°) a fost obținută de fiecare dată. Filmele subțiri astfel caracterizate au fost utilizate în procese de fotocataliză în flux continuu iar rezultatele au fost corelate cu proprietățile de material.

### **V.2. Eficiența de fotodegradare a albastrului de metilen, în regim dinamic, sub iradiere cu radiație solară simulată (G ~ 800 W/m<sup>2</sup>)**

După ce au fost condiționate prin iradiere cu radiație din domeniul spectral UV, filmele au fost introduse în primul ciclu de fotocataliză. Rezultatele subliniază că eficiența fotocatalitică a filmelor crește odată cu conținutul de GO din compozit. Proba cu 10%<sub>w</sub> GO susține cea mai mare eficiență de adsorbție. Un conținut mai mare de umplutură poate conduce la un număr mai mare de legături Ti-O-C crescând astfel numărul zonelor în care poate să apară atracția electrostatică între suprafața fotocatalitică (încărcată parțial negativ) și poluantul MB încărcat pozitiv. De asemenea un conținut mai mare de umplutură poate conduce la creșterea suprafeței specifice a compozitului, derivații de grafenă dispunând de această proprietate importantă mai ales în etapa de adsorbție. Rezultatele fotocatalizei confirmă rolul pe care îl joacă gradul de cristalinitate al filmelor compozite. Gradul de cristalinitate mai ridicat al filmelor subțiri cu 5%<sub>w</sub> GO și cu 10%<sub>w</sub> GO susține buna mobilitate a purtătorilor de sarcină limitând astfel recombinația lor cu efect pozitiv asupra eficienței

fotocatalitice. Comparând rezultatele înregistrate în timpul celui de-al doilea ciclu fotocatalitic cu cele observate în timpul primului ciclu se poate spune că filmul subțire cu 1,4%<sub>w</sub> nu a condus la rezultate bune, deoarece eficiența a scăzut semnificativ, fiind aproape de cea a probei fără umplutură. O mică scădere a eficienței în timpul celui de-al doilea ciclu a fost, de asemenea, observată la utilizarea filmelor subțiri cu 3%<sub>w</sub>... 10%<sub>w</sub> GO ca și a filmului subțire compozit cu rGO 5%<sub>w</sub>. Filmele cu 5%<sub>w</sub> și 10%<sub>w</sub> GO par a fi cele mai bune alegeri pentru procesele fotocatalitice în regim dinamic deoarece în cel de-al treilea ciclu funcționează aproape identic, susținând cele mai bune eficiențe de eliminare a MB. Stabilitatea acestor filme va reprezenta criteriul în baza căruia se va selecta opțiunea recomandată pentru scalare la nivel industrial. Rezultatele observate atunci când se utilizează un tip de umplutură diferit cu aceeași concentrație (5%<sub>w</sub> GO *vs.* 5%<sub>w</sub> rGO) evidențiază eficiențe mai mici pentru umplutura rGO care pot fi corelate cu polaritatea mai redusă a rGO și cu un grad de cristalinitate mai mic. Rezultatele degradării fotocatalitice a MB în regim dinamic și în regim static evidențiază o creștere a eficienței de maxim ~ 15% înregistrată pentru probele cu 10%<sub>w</sub> GO și cu 5%<sub>w</sub> GO chiar dacă iradinața a fost de aproximativ 15 de ori mai mare în experimentele în regim dinamic. Cinetica procesului de adsorbție nu pare să fie responsabilă de acest rezultat deoarece, așa cum s-a arătat, plăcile cu fotocatalizator aveau urme de colorant adsorbit și nedegradat, de aceea acest aspect poate fi rezultatul unei viteze crescute de recombinație a golurilor și electronilor fotogenerați în cantitate mult mai mare și care se pot recombina rapid înainte de a fi implicați în reacțiile prin care se formează speciile de oxidare.

### **V.3. Stabilitatea filmelor compozite în experimente în flux continuu**

Stabilitatea filmelor subțiri a fost evaluată după fiecare ciclu în regim dinamic pe baza microgرافیilor SEM, a rezultatelor EDX și a variației rugozității. Difractoramele filmelor au fost înregistrate înainte de proces și după cel de-al treilea ciclu fotocatalitic pentru a evalua stabilitatea structurilor cristaline. Rezultatele evidențiază difractograme similare înainte și după cel de-al treilea ciclu și înregistrează o ușoară scădere a valorilor gradului de cristalinitate, în special pentru compozite cu 1,4%<sub>w</sub> și 3%<sub>w</sub> GO, sugerând că fotocatalizatorii cu conținut mai scăzut de umplutură pot avea o stabilitate mai puțin robustă în condițiile de lucru. Din microgرافیile SEM s-a putut observa că filmele compozite cu umplutură de GO au o bună stabilitate, deoarece rezultatele sunt similare comparând imaginile filmelor înainte și după ciclurile fotocatalitice. Compozitul cu 1,4%<sub>w</sub> GO pare să fie cel mai mult afectat deoarece imaginile SEM au confirmat apariția fisurilor în timpul ciclurilor de fotocataliză cum a fost observat și pe compozitul cu rGO sugerându-se stabilitatea mai redusă a acestui film subțire în timpul procesului. Rezultatele EDX înregistrate după ciclurile fotocatalitice evidențiază o scădere a conținutului de titan de la suprafață, în principal pentru compozite cu 1,4%<sub>w</sub> și 3%<sub>w</sub> GO, sugerând că o parte din agregatele de TiO<sub>2</sub> părăsesc suprafața derivatului de grafenă în soluția de poluant. O ușoară creștere în conținutul de carbon pe filmelor subțiri după ciclurile fotocatalitice poate fi rezultatul difuziei compușilor organici ușor solubili din precursorii solului în soluția de MB; această ipoteză este confirmată și de tendința similară observată în proba fără umplutură de (r)GO. Conținutul de titan din compozitul TiO<sub>2</sub>-rGO urmează o ușoară scădere cu valoare aproape constantă după fiecare ciclu fotocatalitic, sugerând că particule fine de dioxid de titan părăsesc

suprafața rGO în soluția MB, așa cum este subliniat și de scăderea valorilor de rugozitate RMS susținând concluzia unei stabilități mai reduse ale acestui film compozit. Creșterea valorilor de rugozitate (RMS) după primele două cicluri fotocatalitice pentru compozitele TiO<sub>2</sub>-GO susține ideea dislocării parțiale a agregatelor în principal de pe suprafața compozitelor cu 1,4%<sub>w</sub> GO și 3%<sub>w</sub> GO. Cea mai mică variație de rugozitate între ciclurile fotocatalitice a fost înregistrată pentru compozitul cu 5%<sub>w</sub> GO confirmând stabilitatea bună a acestui film subțire.

## Concluziile capitolului 5

Eficiențele fotocatalitice înregistrate în timpul operării în flux continuu au arătat valori semnificativ mai mari de eliminare a MB odata cu creșterea conținutului de GO din stratul compozit. Filmele subțiri cu 5%<sub>w</sub> și 10%<sub>w</sub> GO s-au dovedit a fi cele mai eficiente în fotodegradarea MB în primul ciclu fotocatalitic urmare a: (1) cristalinității mai ridicate care susține separarea purtătorilor de sarcină, reducând recombinația; (2) polarității mai mari a umpluturii care susține compatibilitatea crescută cu matricea și deci formarea de interfețe mai puternice și mai stabile. Pentru compozitul cu umplutură rGO, eficiența în fotodegradarea MB este aproape similară sub iradiere cu radiație UV + VIS și sub iradiere cu radiație UV atât în regim static cât și în regim dinamic sugerând compatibilitatea mai redusă între matricea ionică TiO<sub>2</sub> și umplutura rGO destul de puțin polară care conduce la formarea de legături fizice (mult mai slabe) la interfață. Eficiența proceselor fotocatalitice în regim dinamic comparativ cu cea înregistrată în regim static sugerează o recombinație semnificativă a purtătorilor de sarcină foto-generați; rezultatele arată o creștere a eficienței cu numai ~ 15%, chiar dacă valoarea iradianței a fost de aproximativ 15 ori mai mare în timpul testelor în regim dinamic.

Buna stabilitate a filmelor compozite în mediul apos a fost confirmată de micrografiile SEM înregistrate înainte și după fiecare dintre cele trei cicluri fotocatalitice. Compoziția suprafeței indică o ușoară scădere a conținutului de titan și carbon datorită unei posibile spălări (parțiale) a agregatelor de dioxid de titan de la suprafață și a compușilor organici rămași din sistemul precursor al solului. Acest fenomen este observat în principal pe filmele compozite cu conținut redus de GO și pe filmele subțiri cu umplutură rGO, susținând recomandarea compozitului **Sticlă / FTO / TiO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub>-GO 5%<sub>w</sub>** pentru aplicații la nivel industrial.

În timpul celui de-al doilea și al treilea ciclu fotocatalitic compozitele Sticlă / FTO / TiO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub>-GO 5%<sub>w</sub> și Sticlă / FTO / TiO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub>-GO 10%<sub>w</sub> au dovedit o eficiență similară, susținând recomandarea compozitului cu conținut de 5%<sub>w</sub> GO pentru a fi utilizat în epurarea avansată a apelor datorită costului mai redus și a stabilității bune.

## Concluziile finale

În contextul actual al consumului excesiv al resurselor de apă potabilă este necesară identificarea de soluții care să rezolve problema "stresului" apei. Cea mai evidentă modalitate de limitare a consumului de apă proaspătă o reprezintă varianta re-utilizării apelor uzate, după epurare.

Apa re-utilizată trebuie să îndeplinească anumite cerințe pentru a putea fi re-folosită, legate în principal de eliminarea poluanților aflați în concentrații mici dar inacceptabile pentru re-utilizare, poluanți care nu pot fi îndepărtați prin procese tradiționale, fiind necesară o etapă suplimentară de epurare avansată care la momentul actual este costisitoare și face procesele încă imposibil de acceptat pe scară largă.

O variantă viabilă pentru epurarea avansată o reprezintă procesele avansate de oxidare, când specii oxidante (de ex. radical hidroxil) sunt obținute, prin reacții produse la nivelul unui fotocatalizator iradiat, pentru a fi utilizate la îndepărtarea din apa deja epurată tradițional a poluanților cu precădere organici (ex. coloranți, medicamente) aflați în concentrații mici.

Dintre procesele de oxidare avansată cea mai investigată este fotocataliza heterogenă, în special datorită faptului că la finalul procesului nu se obțin produși secundari sub formă de nămoluri ca în cazul fotocatalizei omogene.

Materialele fotocatalitice utilizate sunt de tipul semiconductorilor care sunt activați prin iradiere producând perechi electron-gol implicate în generarea speciilor oxidante. Materialele fotocatalitice trebuie să îndeplinească un set minim de cerințe pentru a putea fi viabile în procesele de fotocataliză heterogenă și anume:

- să fie stabile în mediul de lucru (apoi);
- să fie Vis-active pentru a limita costurile de activare; ideal este ca aceste materiale să fie solar-active pentru a putea utiliza radiația solară (UV+Vis) pentru activare;
- să posede capacitate mare de producere a perechilor electron-gol în momentul în care sunt iradiate și să ofere o posibilitate limitată de recombinare a purtătorilor de sarcină;
- să aibă proprietăți de morfologie adecvată sprijinind adsorbția poluantului și grad de cristalinitate ridicat pentru a evita procesele de recombinare electron-gol;
- să fie netoxice;
- să aibă costuri acceptabile de producție.

Cele mai multe dintre cerințele de mai sus sunt îndeplinite de dioxidul de titan  $\text{TiO}_2$  care este și cel mai des utilizat fotocatalizator. Problema principală legată de acest material o reprezintă banda interzisă largă (3,0...3,2 eV) care face ca activarea să se poate produce numai cu radiație UV.

Procentul de radiație UV este scăzut în spectrul radiației solare de aceea activarea se produce utilizând surse artificiale care cresc costul procesului fotocatalitic.

Pentru a remedia această problemă se caută soluții de utilizare a materialelor fotocatalitice care să poată fi activate inclusiv de componenta Vis a radiației solare. Strategiile de obținere a materialelor Vis(solar)-active sunt fie prin dopare fie prin cuplarea a doi sau mai mulți semiconductori.

Cele mai des întâlnite strategii de Vis-activare cuprind realizarea structurilor de tip diodă  $n-p$  (cuplarea unui semiconductor de tip  $n$  cu unul de tip  $p$  pentru crearea joncțiunii  $n-p$  similară celulelor fotovoltaice).  $\text{TiO}_2$  este un semiconductor de tip  $n$  cu bandă interzisă largă și se caută parteneri viabili cu care să formeze compozite eficiente în procesele de fotocataliză Vis-activate.

Un astfel de compozit poate fi obținut prin cuplarea  $\text{TiO}_2$  cu derivați de grafenă (oxid de grafenă, GO, sau oxid de grafenă redus, rGO) semiconductori de tip  $p$  cu bandă interzisă mai îngustă ( $E_g \leq 2,3$  eV, [21]). Compozitele obținute sunt Vis-active datorită alinierii corecte a benzilor de energie care permit formarea structurii de tip diodă.

Pornind de la acest nivel al stadiului actual al cunoașterii, prin programul de doctorat intitulat „*Materiale solar-active pentru degradarea poluanților organici din apă*” s-au dezvoltat noi materiale compozite cu proprietăți fotocatalitice, stabile în mediul de lucru, Vis(solar)-active care au matrice de dioxid de titan și umplutură de oxid de grafenă sau oxid de grafenă redus obținute sub formă de straturi subțiri. Filmele subțiri dezvoltate au fost caracterizate pentru evaluarea proprietăților de interes (grad de cristalinitate, rugozitate, sarcină superficială); aceste proprietăți au fost corelate cu răspunsul în procese fotocatalitice de degradare a poluanților organici vizându-se epurarea avansată a apelor în vederea re-utilizării.

În conformitate cu obiectivele propuse pentru programului de doctorat se pot constata următoarele:

Selectarea metodelor de obținere a straturilor subțiri trebuie să fie în conformitate cu cerințele legate de eficiența și costul materialelor fotocatalitice iar proprietățile de material trebuie să se încadreze în cerințele minime impuse materialelor fotocatalitice eficiente. De aceea s-au selectat tehnici de depunere scalabile și anume pulverizarea cu piroliză (SPD), depunerea din picătură a umpluturii și pulverizarea unui sol diluat obținut prin sinteza sol-gel.

**1.** Inițial s-au efectuat depuneri utilizând tehnica SPD la temperatura de  $400^\circ\text{C}$  și 20 de secvențe de pulverizare pentru matricea de  $\text{TiO}_2$  utilizată ulterior în vederea incorporării umpluturii în compozitul propus:

- s-au testat două tipuri de precursori: TTIP și  $\text{TiCl}_4$  utilizați pentru depunerea pe diferite tipuri de substraturi: Sticlă/FTO, sticlă de 4mm și sticlă microscopică cu dimensiunea de 1,5 cm x 1,5 cm. La final s-a variat durata tratamentului termic aplicat în vederea creșterii gradului de cristalinitate (3 ore sau 6 ore la o temperatură de  $450^\circ\text{C}$ );

- proprietățile de material au arătat că durata îndelungată a tratamentului termic nu influențează semnificativ gradul de cristalinitate în schimb o densifiere a filmelor este observată la o durată mai mare a tratamentului termic aplicat;

- rezultatele de caracterizare a suprafețelor au indicat obținerea filmelor de  $\text{TiO}_2$  dense la utilizarea precursorului organo-metalic și rugoase în cazul utilizării precursorului anorganic iar substratul Sticlă/FTO sprijină obținerea de filme uniforme;

- compoziția elementală superficială indică prezența urmelor de carbon din componenții sistemului precursor. Rezultatele au confirmat depunerea  $\text{TiO}_2$  ca agregate la suprafața filmului, agregate formate în special când se utilizează precursorul  $\text{TiCl}_4$  și substraturile sticlă de 4mm sau sticlă microscopică, rugozitatea acestor filme fiind mai mare comparativ cu straturile subțiri de  $\text{TiO}_2$  obținute din TTIP pe substrat Sticlă/FTO. Agregatele de la suprafața filmelor pot reprezenta centrii de creștere care să susțină înglobarea umpluturii de oxid de grafenă depusă prin tehnica depunerii

din picătură. În schimb stabilitatea structurilor formate poate fi influențată dacă interfețele create nu sunt stabile și continue.

- filmele subțiri de  $\text{TiO}_2$  depuse prin SPD au fost testate în procese de fotocataliză în regim static utilizând poluantul standard albastru de metilen, MB, în soluții cu concentrații reduse (4 ppm) sub iradiere cu radiație din domeniu spectral UV ( $G_{UV} = 20 \text{ W/m}^2$ ). Rezultatele de fotocataliză după 8 ore de iradiere au arătat cele mai bune eficiențe (aproximativ 36%) obținute pe straturile mai rugoase dezvoltate din precursor anorganic și depuse pe substrat Sticlă/FTO demonstrând directă corelație între morfologia suprafeței și eficiența de degradare a MB. Cele mai puțin performante au fost filmele depuse pe substratul sticlă microscopică, acesta fiind eliminat în testele ulterioare.

- testele ulterioare au vizat optimizarea acestui prim strat prin creșterea numărului de secvențe de pulverizare la 30 sau la 40 de secvențe pe substrat de Sticlă/FTO utilizând atât precursorul  $\text{TiCl}_4$  cât și precursorul TTIP. Analizând morfologia superficială s-a observat o creștere în mărime a agregatelor de la suprafața filmului când se utilizează precursorul anorganic dar compoziția elementală superficială a indicat o creștere a conținutului de titan numai în dreptul acestor agregate, între acestea conținutul fiind mic. În schimb la utilizarea precursorului TTIP, creșterea în conținutul de titan o dată cu creșterea numărului de secvențe de pulverizare se obține atât în dreptul agregatelor cât și între aceste agregate, dovedind o creștere mai uniformă a filmului.

- pentru testarea compatibilității între matricea de  $\text{TiO}_2$  și umplutura de GO depusă din picătură s-au utilizat precursorul TTIP pentru obținerea matricii iar substratul selectat a fost Sticlă/FTO; ulterior s-au testat și straturile obținute utilizând precursorul  $\text{TiCl}_4$  și substratul de sticlă pentru a vedea dacă o structură mai rugoasă influențează inserarea umpluturii de GO prin metoda depunerii din picătură, metodă selectată datorită instabilității termice a derivaților de grafenă (stabili până la temperaturi de  $160^\circ\text{C} \dots 170^\circ\text{C}$ );

**2.** Au fost depuse și caracterizate filmele dublu strat cu un prim strat de  $\text{TiO}_2$  depus prin tehnica SPD utilizând precursor TTIP și 40 de secvențe de pulverizare peste care s-a depus, prin tehnica depunerii în picătură, umplutura de GO (utilizând o dispersie apoasă de GO,  $c_{GO} = 3 \text{ mg/mL}$ ). S-au selectat două volume de depunere a GO (0,1 mL și respectiv 0,2 mL dispersie de GO). Analizele de caracterizare au demonstrat compatibilitatea dintre cele două straturi din compozit când: difractogramele XRD au arătat atât prezența peak-urilor caracteristice de  $\text{TiO}_2$  anatas cât și a peak-ului caracteristic de GO ( $11.7^\circ$ ) confirmând astfel prezența umpluturii de GO în structura dublu strat depusă; morfologia suprafeței a cuprins filamentele caracteristice oxidului de grafenă care acoperă uniform agregatele mici din structura stratului 1 iar micrografiile AFM 3D au arătat o depunere columnară a acestor filamente conducând la valori relativ mari ale rugozității (RMS), această morfologie favorizând creerea de interfețe stabile dacă se urmărește depunerea unui strat 3 protector de  $\text{TiO}_2$ ; compoziția elementală superficială a indicat un conținut ridicat de carbon pe întreaga suprafață, atât pe agregatele mici de  $\text{TiO}_2$  cât și între aceste aglomerări.

**3.** Demonstrându-se realizarea de interfețe continue între stratul 1 de  $\text{TiO}_2$  depus prin SPD și stratul 2 de GO depus din picătură, s-a trecut la varianta depunerii stratului 1 din precursor anorganic pe substrat de sticlă și tratarea termică a acestuia la  $450^\circ\text{C}$  timp de 3 ore pentru a se crea centrii de creștere între agregatele mari și numeroase din primul strat și umplutura de GO depusă peste acest film subțire. Peste stratul de GO a fost adăugat un strat exterior de  $\text{TiO}_2$  depus prin SPD pentru ca filmul să poată fi utilizat în procese de fotocataliză, evitându-se astfel eliminarea umpluturii de GO în condițiile de proces. Pentru evitarea descompunerii GO la temperaturi ridicate s-a micșorat temperatura de depunere a acestui strat prin metoda SPD la  $350^\circ\text{C}$  iar compozitul final nu a fost tratat termic.

- difractograma acestui compozit a evidențiat prezența umpluturii de GO numai după depunerea stratului 2 GO din picătură; în spectrul XRD final al multistratului S /  $\text{TiO}_2$  SPD / GO din picătură /  $\text{TiO}_2$  SPD peak-ul corespunzător de GO nu este observabil probabil ca urmare a eliminării (parțiale) a GO în urma depunerii stratului exterior de  $\text{TiO}_2$ ; gradul de cristalinitate al compozitului este afectat de lipsa tratamentului termic final valoarea fiind mai mică comparativ cu primul strat tratat termic;

- micrografiile SEM au confirmat prezența agregatelor de  $\text{TiO}_2$  pe suprafața mai degrabă poroasă a primului strat iar integrarea GO s-a demonstrat a fi uniform distribuită pe întreaga suprafață a primului strat; compozitul final are similaritate morfologică cu stratul 1 indicând depunerea uniformă și a stratului exterior;

- compoziția elementală superficială nu indică prezența carbonului în primul strat și arată un conținut ridicat și relativ uniform de carbon după depunerea umpluturii de GO; rezultatele de compoziție superficială arată și prezența elementelor din substratul de sticlă demonstrându-se ca filmele sunt foarte subțiri; chiar dacă GO ar putea fi parțial eliminat la depunerea stratului exterior de  $\text{TiO}_2$ , rezultatele analizei de compoziție superficială demonstrează prezența GO în compozitul multistrat;

- pe acest tip de structură multistrat s-a efectuat un test preliminar de fotocataliză utilizând poluantul standard MB într-o soluție cu concentrația de 10 ppm, sub iradiere cu radiație solară simulată la iradinață mică ( $G \sim 55 \text{ W/m}^2$  din care  $3 \text{ W/m}^2$  UV); după 8 ore de iradiere eficiența a fost promițătoare de aproximativ 40%. Dezavantajul acestor structuri l-a reprezentat stabilitatea în mediul de lucru a umpluturii de GO inserată prin metoda depunerii în picătură în compozit care sub acțiunea factorilor de mediu ar putea fi îndepărtată; de aceea este preferată evitarea utilizării acestor filme multistrat în procese fotocatalitice.

**4.** În paralel s-a încercat introducerea umpluturii de GO în sistemul precursor pentru depunerea SPD la temperatura de  $400^\circ\text{C}$  a  $\text{TiO}_2$ . S-a optat pentru varianta dublu strat cu un strat 1 de  $\text{TiO}_2$  obținut prin SPD și un strat 2 depus tot SPD din soluția precursor în care s-a introdus 0,1 mL GO și respectiv 0,2 mL GO ( $c_{\text{GO}} = 3 \text{ mg/mL}$ ). S-a evitat aplicarea tratamentului termic la final și s-au efectuat caracterizări pentru a se verifica prezența umpluturii de GO în compozitul obținut prin SPD. Rezultatele de caracterizare nu au demonstrat această prezență, spectrul XRD corespunzător



stratului dublu compozit având aspect similar cu spectrul XRD al stratului 1, micrografiile SEM ne-prezentând structurile caracteristice GO-ului iar compoziția elementală superficială a indicat un conținut similar de carbon atât pe primul strat cât și pe structura dublu strat. În baza acestor rezultate se concluzionează că temperatura ridicată de depunere utilizată în tehnica SPD conduce la eliminarea umpluturii de GO sub formă de compuși volatili.

Experimentele efectuate în această etapă au confirmat că structurile conținând derivați de grafenă nu sunt foarte stabile la temperaturi ridicate iar obținerea compozitelor cu astfel de structuri trebuie să utilizeze tehnici care nu implică utilizarea temperaturilor mari de depunere/tratament termic.

Experimentele efectuate în această etapă au confirmat că structurile conținând derivați de grafenă nu sunt foarte stabile la temperaturi ridicate iar obținerea compozitelor cu astfel de structuri trebuie să utilizeze tehnici care nu implică utilizarea temperaturilor mari de depunere/tratament termic.

**5.** Pornind de la aceste rezultate s-a propus proiectarea materialului astfel încât acesta să aiba un grad de cristalinitate acceptabil dobândit în condițiile impuse de stabilitatea termică limitată a derivaților de grafenă; s-a ajuns la varianta depunerii unui material compozit dublu strat obținut prin cuplarea metodelor SPD și sol-gel. Astfel, s-a depus un prim strat de  $\text{TiO}_2$  SPD care a fost tratat termic la temperatură ridicată ( $450^\circ\text{C}$ ) pentru creșterea gradului de cristalinitate și apoi s-a depus un strat subțire compozit de  $\text{TiO}_2$ -(r)GO obținut prin pulverizarea unui sol (dilat cu etanol). Prin această structură s-a urmărit depunerea unui strat 2 peste un strat 1 cristalin care să favorizeze creșterea ordonată a stratului 2 la temperatură mult mai scăzută decât cea care favorizează obținerea de structuri cristaline.

**5.1.** Inițial au fost depuse și testate filmele dublu strat care nu au conținut umplutura introdusă în matricea de  $\text{TiO}_2$  pentru a selecta varianta optimă de depunere a filmelor dublu strat. S-a utilizat substratul Sticlă/FTO (s-au efectuat depuneri și pe substrat sticlă dar rezultatele obținute nu au fost satisfăcătoare). S-a optimizat numărul de secvențe de depunere a stratului 1 (precursor TTIP), a stratului 2 (compozit) și temperatura de tratament termic și varianta a fost utilizată în procese de fotocataliză în regim static, utilizând o soluție 10 ppm a poluantului standard MB sub iradiere UV+VIS, UV și în teste de adsorbție (la întuneric); rezultatele au fost utilizate pentru a testa Vis-activarea compozitelor.

- s-a selectat inițial varianta de depunere a stratului 1 foarte subțire utilizând numai 5 secvențe de depunere peste care s-a depus, în 10 sau 20 secvențe de pulverizare, un sol diluat cu etanol în raport 1:10 sol:etanol. Rezultatele de morfologie și compoziție elementală superficială au demonstrat că stratul 1 este mult prea subțire iar depunerea utilizând 10/20 secvențe de pulverizare a solului diluat conduce la obținerea filmelor neuniforme cu compoziție superficială mult diferită în diferite zone de pe film;

- s-a continuat cu creșterea numărului de secvențe de depunere a stratului 1 (10 secvențe) pentru a favoriza depunerea uniformă a solului diluat. Rezultatele de morfologie au arătat depunerea mult mai uniformă demonstrându-se că stratul de legătură (stratul 1) joacă un rol important în creerea interfețelor dintre stratul depus utilizând solul diluat (strat 2) și substrat (Sticlă / FTO). Compoziția elementală arată totuși o neuniformitate între diferite zone din film. Întrucât tratamentul termic în condițiile selectate (300°C) nu influențează semnificativ morfologia suprafețelor a fost eliminat ca etapă în procesul de obținere a filmului pentru a evita eliminarea compușilor cu carbon în momentul inserării lor în matricea de TiO<sub>2</sub>;

- în final s-a selectat varianta depunerii unui prim strat utilizând 20 sau 30 de secvențe de pulverizare urmată de depunerea stratului 2 utilizând 15 secvențe de pulverizare iar pentru uniformizarea compoziției superficiale s-a selectat varianta diluării solului cu etanol într-un raport sol:etanol = 1:5.

- au fost efectuate teste de fotodegradare a MB 10 ppm utilizând filmele dublu strat fără umplutură în regim static sub iradiere UV+VIS (G ~ 55 W/m<sup>2</sup> din care ~ 3 W/m<sup>2</sup> UV) și numai UV (G ~ 3 W/m<sup>2</sup>); au fost efectuate și teste de adsorbție (la întuneric). Rezultatele au demonstrat că probele care conțin numai TiO<sub>2</sub> sunt activate numai prin iradiere cu radiație UV (rezultate similare sub UV+VIS și sub UV);

**5.2.** Varianta optimă de depunere a fost utilizată pentru obținerea compozitelor cu umplutură de GO. Testele inițiale au utilizat umplutura de GO cu concentrație mică în stratul compozit (0,25%<sub>w</sub> GO) depusa pe un prim strat de TiO<sub>2</sub> obținut prin pulverizarea cu piroliză și 20 de secvențe de depunere. S-a variat diluția solului utilizat la pulverizare 1:10 și 1:5 sol:etanol și temperatura de tratament termic (100°C și 200°C) și s-a constatat că:

- peak-ul corespunzător TiO<sub>2</sub> din spectrul XRD al primului strat este mic datorită faptului că filmul este foarte subțire iar variația temperaturii de tratament termic aplicat compozitului nu influențează semnificativ gradul de cristalinitate; în difractogramele XRD se observă lipsa peak-ului de GO care poate fi datorată conținutului masic scăzut în compozit sau absenței GO din compozit acest aspect fiind evaluat prin teste suplimentare;

- morfologia confirmă totuși prezența umpluturii de GO sub forma filamentelor caracteristice, poziționate (și) vertical în special în compozitul obținut prin pulverizarea solului diluat 1:5 cu etanol; rugozitatea este influențată de diluție, valori mai mari ale RMS-ului fiind obținute utilizând la pulverizare sol diluat 1:5; această diluție a fost selectată pentru continuarea experimentelor;

- compoziția elementală superficială confirmă prezența agregatelor de TiO<sub>2</sub> care acoperă (parțial) plăcile de GO;

- nu au fost observate diferențe semnificative între filmele investigate funcție de temperatura tratamentului termic de aceea s-a selectat varianta tratamentului termic la temperatura de 150°C;

- compozitele au fost testate în procese de fotodegradarea a MB 10 ppm sub iradiere cu radiație UV+VIS, UV și în teste de adsorbție în regim static iar rezultatele au evidențiat Vis-activarea chiar și la acest conținut scăzut de umplutură GO în compozit;

**5.3.** Teste ulterioare au urmărit optimizarea conținutului de GO în compozit. S-a crescut conținutul de GO la 1,4%<sub>w</sub> și s-au efectuat teste comparative cu proba cu 0,25%<sub>w</sub> GO și s-a constatat că:

- în cazul compozitelor cu 1,4%<sub>w</sub> GO în difractograme apare un peak suplimentar la 5.5° care poate fi atribuit structurilor dezvoltate prin legăturile chimice între matrice și umplutură; apariția peak-ului suplimentar conduce și la un grad de cristalinitate mai ridicat al structurii compozite;

- apariția agregatelor mari la suprafața filmelor cu 1,4%<sub>w</sub> GO sugerează o depunere mai neuniformă iar plachetele de GO acoperite de TiO<sub>2</sub>, nu permit observarea morfologiei caracteristice GO;

- datorită agregatelor mari, rugozitatea filmelor cu 1,4%<sub>w</sub> GO este mai mare (313 nm) comparativ cu cea a probelor cu conținut scăzut de GO (94 nm) și acest aspect influențează performanța materialului în procesele fotocatalitice datorită prezenței unui număr mare de centrii activi disponibili pentru adsorbția moleculelor poluante;

- rezultatele testelor de fotocataliză au demonstrat că rugozitatea acestor filme este determinantă în obținerea eficiențelor superioare de fotodegradare a poluanților organici (poluantul standard MB 10 ppm și poluantul incolor imidacloprid IMD 10 ppm);

- toate compozitele au demonstrat a fi Vis-active iar eficiențele de fotodegradare au fost mai mari când s-a utilizat colorantul MB comparativ cu IMD arătându-se că dincolo de Vis-activare poate avea loc și o ușoară senzitivizare a filmului;

- stabilitatea compozitelor a fost testată iar rezultatele SEM și AFM au demonstrat prezența agregatelor mari la suprafața filmelor atunci când se utilizează poluantul MB rezultatele fiind confirmate și de scăderea valorilor transmitanței; în cazul utilizării poluantului IMD, morfologia suprafețelor subliniază că o parte din agregatele de TiO<sub>2</sub> părăsesc suprafața probabil în soluția poluantului deoarece filamentele de GO sunt mai vizibile și exista zone în care se poate observa stratul 1; compozitele cu conținut mic de GO au fost mai afectate de condițiile de lucru, aspect confirmat de variațiile majore ale rugozității.

**5.4.** S-a crescut conținutul de GO în compozit pentru a testa influența concentrației umpluturii asupra proprietăților de material corelate cu răspunsul în procesele fotocatalitice și stabilitatea în condițiile de lucru. S-au testat filme cu 3%<sub>w</sub>, 5%<sub>w</sub> și 10%<sub>w</sub> GO în stratul compozit și s-a constatat că:

- în compozitele cu conținut ridicat de GO nu se poate distinge peak-ul XRD corespunzător umpluturii ca rezultat al legăturilor chimice (parțial) dezvoltate între matrice și umplutură; importantă este creșterea gradului de cristalinitate odată cu creșterea conținutului de GO care are

un aport pozitiv în creșterea eficienței procesului fotocatalitic prin limitarea recombinației purtătorilor de sarcină care au o posibilitate mărită de mișcare independentă;

- morfologia arată o depunere mai uniformă odată cu creșterea conținutului de GO ca urmare a extinderii zonelor unde se creează legături Ti-O-C între matrice și umplutura de GO, fără aglomerate mari pe suprafața compozitelor; sunt identificabile structuri specifice GO cu filamentele încărcate cu agregatele mici de  $\text{TiO}_2$ ;

- compoziția elementală superficială demonstrează creșterea conținutului de carbon și scăderea celui de titan datorate filamentelor de GO înglobate în compozit rezultând și o scădere a valorilor rugozității RMS;

- proprietățile de material au fost corelate cu răspunsul compozitelor în procese fotocatalitice în regim static utilizând soluția 10 ppm a poluantului MB sub iradiere cu radiație UV+VIS, UV și în teste de adsorbție; rezultatele arată o eficiență mai bună de fotocataliză cu creșterea conținutului de GO în stratul compozit (eficiența maximă de 30,34% a fost înregistrată la utilizarea compozitului cu 10%<sub>w</sub> GO) comparativ cu proba cu 1,4%<sub>w</sub> GO (26,47%), însă eficiențele obținute cu probele cu 3%<sub>w</sub>, 5%<sub>w</sub> și 10%<sub>w</sub> nu sunt mult diferite; eficiențele de adsorbție după 9 ore la întuneric arată rezultate mai bune obținute pentru probele cu conținut ridicat de GO chiar dacă valorile RMS sunt mai mici pentru aceste probe;

- stabilitatea acestor filme s-a dovedit ridicată concluzionându-se că aceste compozite se pot transpune la nivel de demonstrator.

**5.5.** Experimente similare cu cele efectuate utilizând probele cu GO s-au efectuat pe compozite cu matrice de  $\text{TiO}_2$  și umplutură de oxid de grafenă redus, rGO. Testele inițiale au utilizat umplutura de rGO în concentrație mică, 0,15%<sub>w</sub>. S-a variat temperatura tratamentului termic (150°C și 200°C) și s-a constatat că:

- difractogramele structurilor compozite sunt similare cu cele obținută pe probele cu GO iar gradul de cristalinitate nu este mult diferit;

- spre deosebire de filmele compozite cu GO, cele cu rGO au o morfologie cu aglomerate mari de  $\text{TiO}_2$  care acoperă fâșiile de rGO și se pot observa mici fisuri la suprafața filmelor ca urmare a compatibilității mai reduse între matrice și umplutura rGO;

- compoziția elementală superficială demonstrează lipsa conținutului de carbon în proba tratată termic la 200°C iar această variantă de tratament termic a fost eliminată pentru a evita degradarea umpluturii de rGO;

- pe filmul tratat termic la 150°C au fost efectuate teste de fotocataliză în regim static utilizând o soluție 10 ppm a poluantului MB sub iradiere cu radiație UV+VIS, UV și în teste de adsorbție iar rezultatele au demonstrat Vis-activarea chiar și la un conținut scăzut de rGO;

**5.6.** Testele au continuat similar cu cele efectuate utilizând filme compozite cu GO crescându-se conținutul de rGO în stratul compozit la 0,9%<sub>w</sub>, 3%<sub>w</sub>, 5%<sub>w</sub> și 7,5%<sub>w</sub> rGO și s-a constatat că:

- peak-ul XRD corespunzător rGO (25,2°) nu poate fi identificat datorită suprapunerii cu peak-urile corespunzătoare TiO<sub>2</sub> și SnO<sub>2</sub> din substratul Sticlă/FTO; peak-ul adițional înregistrat la 5,5° poate fi corelat cu structurile conținând legăturile create între matrice și umplutură;

- morfologia suprafeței subliniază formarea agregatelor mari de TiO<sub>2</sub> care acoperă plachetele de rGO efect evident până la concentrația de 5%<sub>w</sub> rGO; la concentrație mai mare de rGO are loc gruparea aglomeratelor ca urmare a unei posibile aglomerări a fâșiilor de rGO;

- din rezultatele de EDX se constată un conținut ridicat de titan ca urmare a agregatelor mari formate pe suprafața compozitelor; proba cu conținut ridicat de umplutură rGO are un conținut mare de elemente din substrat ca urmare a aglomeratelor neuniform distribuite care lasă vizibilă structura stratului 1 și a substratului;

- variația valorilor RMS indică proba cu 7,5%<sub>w</sub> rGO ca fiind potențial cea mai eficientă în procesele de fotocataliză (cea mai mare valoare RMS, 185 nm)

- eficiențele de fotodegradare utilizând o soluție 10 ppm a poluantului MB în regim static sub iradiere cu radiație UV+VIS, UV și în testele de adsorbție au arătat o creștere accentuată odată cu creșterea conținutului de umplutură până la concentrația de 5%<sub>w</sub> rGO în stratul compozit; la un procent mai mare de umplutură rezultatele au demonstrat o scădere în performanța materialului, etapa de adsorbție fiind cea mai afectată, stabilitatea în mediul de lucru fiind cauza scăderii performanței materialelor cu conținut mare de rGO în compozit;

- stabilitatea probelor cu conținut până la 5%<sub>w</sub> rGO a fost evaluată iar rezultatele au demonstrat că probele cu conținut de rGO 0,9%<sub>w</sub> sunt mai puțin stabile deoarece fâșiile de rGO care erau inițial acoperite de TiO<sub>2</sub> apar la suprafața filmului, acest efect fiind mai puțin vizibil pe probele cu 3%<sub>w</sub> și 5%<sub>w</sub> rGO;

- pe baza rezultatelor obținute utilizând compozite cu umplutură de rGO materialul optim selectat pentru transpunerea la nivel de demonstrator a fost cel cu 5%<sub>w</sub> rGO în stratul compozit.

**5.7.** Pentru o performanță îmbunătățită a materialelor compozite s-a optat pentru varianta inducerii caracterului (super)hidrofil filmelor prin iradiere cu radiație UV. Au fost efectuate teste utilizând compozite cu 1,4%<sub>w</sub> GO. S-a analizat variația caracterului hidrofil pentru filmele depozitate la întuneric și pentru filme menținute sub iradiere cu radiație UV. Rezultatele au fost corelate cu variațiile de morfologie, compoziție superficială și rugozitate; filmele, condiționate sau nu, au fost utilizate în teste de fotocataliză utilizând o soluție 10 ppm a poluantului MB în regim static sub iradiere UV+VIS și s-a constatat că:

- hidrofilia suprafețelor scade în timp (unghiul de contact cu apa crește) pentru probele depozitate la întuneric (inițial 18,3° și după 7 zile de întuneric 56,3°) și crește în timp la expunerea la radiație UV cu un timp optim de iradiere de 24 de ore (10,9°), atunci când se utilizează condiționarea la nivel de laborator prin iradiere cu radiație UV cu iradianță scăzută ( $G_{UV \text{ condiționare}} \sim 8,3 \text{ W/m}^2$ );

- creșterea caracterului hidrofil sub iradiere a fost corelată cu variația rugozității, a morfologiei și cu scăderea în conținutul de carbon de la suprafața probelor, modificările fiind atribuite posibilei densifieri a straturilor, oxidării carbonului rămas în/pe probă din precursorii solului sau continuării reacțiilor în film;

- rezultatele de fotocataliză au arătat că probele ținute la întuneric au o eficiență mai mică decât cele condiționate prin iradiere cu radiație UV, concluzionându-se că o primă etapă de condiționare este recomandată înainte de utilizarea filmelor compozite în procese fotocatalitice, mai ales dacă acestea au fost depozitate la întuneric pe perioadă îndelungată iar dacă se utilizează condiționarea la nivel de pilot, când iradinața este mai mare ( $G_{UV \text{ condiționare}} \sim 23 \text{ W/m}^2$ ), durata optimă de condiționare scade la 1 oră pentru ca suprafața să devină superhidrofilă.

**5.8.** Pentru creșterea eficienței procesului fotocatalitic a fost optimizat pH de lucru. S-au evaluat punctele izoelectrice, PZC, ale filmelor iar rezultatele au indicat un pH de lucru optim de 8,50. S-au efectuat teste de fotocataliză utilizând soluția poluantului MB la  $\text{pH} = 8,50$  iar rezultatele au demonstrat eficiențe semnificativ ridicate (creștere cu aproximativ 10%) la utilizarea poluantului la pH optim comparativ cu pH-ul natural al MB (6,85), etapa de adsorbție fiind mult îmbunătățită.

**6.** Recepturile optimizate au fost utilizate pentru depunerea de compozite cu suprafața de  $600 \text{ cm}^2$  implementate la nivelul fotoreactorului demonstrator operat în flux continuu. Compozitele testate au fost cele cu 1,4%<sub>w</sub>, 3%<sub>w</sub>, 5%<sub>w</sub> și 10%<sub>w</sub> GO și compozitul cu 5%<sub>w</sub> rGO. S-a utilizat o soluție 10 ppm a poluantului MB, cu  $\text{pH} = 8,50$ ; volumul soluției de poluant a fost 5L iar debitul soluției a fost de 1 L/min. S-a utilizat radiație solară simulată cu iradinață apropiată de cea naturală ( $G_{\text{total}} = 810 \text{ W/m}^2$  din care  $23 \text{ W/m}^2$  radiație UV). Comparativ s-a testat și materialul dublu strat fără umplutură. Testele au fost efectuate în trei cicluri succesive de fotocataliză utilizându-se de fiecare dată soluție proaspăt preparată de MB.

În baza rezultatelor înregistrate se poate concluziona că:

- testele de caracterizare au demonstrat corespondența rezultatelor de la nivelul structurilor de laborator (1,5 cm x 1,5 cm) cu cele de la nivelul demonstratorului (20 cm x 30 cm).

- testele de fotodegradare a poluantului standard albastru de metilen (MB) au subliniat comportamentul superior al probei cu 10%<sub>w</sub> GO în primul ciclu de fotocataliză (eficiență de aproximativ 45% după 5 ore de iradiere) urmată de o evoluție similară a acestui film cu cea înregistrată utilizând filmele cu 5%<sub>w</sub> GO în ciclurile 2 și 3; comparând rezultatele obținute pe probe cu aceeași concentrație de umplutură dar tip de umplutură diferită (GO sau rGO) se poate observa o eficiență mai mică a compozitelor cu rGO ca urmare a polarității mai reduse a rGO și deci a compatibilității mai reduse între matrice și umplutura de rGO;

- înainte de reutilizarea filmelor într-un nou ciclu de fotocataliză, s-a realizat regenerarea suprafețelor prin spălare cu apă în flux continuu urmată de iradiere cu radiație UV+VIS la iradianța ridicată ( $810 \text{ W/m}^2$ ) pentru eliminarea produșilor (ne)degradați rămași adsorbiți; această tehnologie

s-a dovedit eficientă, regenerarea/autocurățarea filmelor sub iradiere având o eficiență de peste 90%, calculată utilizând spectrele de absorbantă înainte și după regenerare/autocurățare; durata procesului de regenerare trebuie însă optimizată pentru fiecare tip de apă uzată/poluant.

- stabilitatea filmelor în flux continuu a fost evaluată iar rezultatele experimentale au demonstrat o stabilitate mai redusă a compozitelor cu conținut scăzut de umplutură GO și o variație foarte redusă a morfologiei, compoziției superficiale și rugozității pentru filmele cu **5%<sub>w</sub> GO**.

**Ținând seama de toate rezultatele discutate se recomandă utilizarea filmelor compozite cu 5%<sub>w</sub> GO în epurarea avansată a apelor sau ca suprafețe cu autocurățare datorită costului lor mai redus (comparativ cu cele cu 10%<sub>w</sub>) și a bunei lor stabilități în mediul de lucru. Structura filmului compozit optimizat este *Sticlă / FTO / TiO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub>-GO 5%<sub>w</sub>* corespunzătoare unui film depus pe substrat Sticlă/FTO, cu structură dublu strat având un prim strat de TiO<sub>2</sub> obținut prin tehnica SPD și un al doilea strat compozit cu matrice de TiO<sub>2</sub> și umplutură de GO în concentrație de 5%<sub>w</sub> în stratul compozit obținut prin pulverizarea unui sol diluat cu etanol în raport sol:etanol = 1:5.**

## Contribuții originale

Pe baza analizei stadiului actual al cunoșterii în domeniul materialelor fotocatalitice Vis(solar)-active s-au dezvoltat compozite cu matrice de dioxid de titan (TiO<sub>2</sub>) și umplutură de oxid de grafenă (GO) sau oxid de grafenă redus (rGO) pentru epurarea avansată a apelor în vederea re-utilizării. Aceste compozite au fost proiectate sub formă de filme subțiri dublu (multistrat) strat pentru a fi utilizate în epurarea avansată a apelor încărcate cu poluanți organici. Materialul proiectat a fost astfel optimizat încât să depășească problema instabilității termice a umpluturii de GO sau rGO dar cu obținerea de filme subțiri cu un grad acceptabil de cristalinitate fără a aplica un tratament termic la temperaturi ridicate (pentru a evita degradarea umpluturii).

**Materialul propus a fost dezvoltat ca structura dublu (multi) strat** cu depunerea inițială a unui **prim strat de TiO<sub>2</sub>** pe substraturi cu structură ordonată de **Sticlă/FTO**, printr-o metoda scalabilă și eficientă pentru depuneri pe suprafețe mari - pulverizarea cu piroliză (SPD). Depunerea a fost urmată de tratament termic aplicat la temperatură ridicată (450°C) pentru a rezulta un film cu un grad ridicat de cristalinitate. Peste acest prim strat s-a depus un **strat 2 compozit TiO<sub>2</sub>-(r)GO** prin metoda simplă și scalabilă a pulverizării unei dispersii diluate de sol obținute prin metoda sol-gel.

Prin această **tehnică combinată**, cu grad cert de noutate, s-a urmărit creșterea ordonată a stratului subțire compozit pe structura primului strat cristalin astfel încât interfețele rezultate să fie continue și stabile și de asemenea s-a crescut gradul de cristalinitate fără a se aplica un tratament termic final la temperatură ridicată ci numai prin inesterarea unui strat 1 cristalin care determină creșterea ordonată a stratului subțire 2. Astfel, **materialul propus** a fost optimizat prin varierea parametrilor de depunere a filmelor obținute prin **cuplarea celor două metode de sinteză (SPD și sol-gel)** și s-a controlat în acest fel cristalinitatea și morfologia suprafețelor pentru a se ajunge la compozite cu performanță ridicată în procese fotocatalitice.

S-a selectat varianta optimă de depunere a probelor la nivel de laborator astfel:

- stratul 1 **TiO<sub>2</sub> SPD a fost depus utilizând 30 de secvențe de pulverizare** iar stratul 2 **compozit a fost obținut prin depunerea utilizând 15 secvențe de pulverizare** a unui **sol diluat cu etanol sol:etanol = 1:5**.

- s-a variat conținutul de umplutură în stratul 2 pentru selectarea compozitelor dublu strat care să aibă proprietăți de material adecvate (cristalinitate și rugozitate ridicate, (super)hidrofilie); filmele obținute au fost testate în regim static, la nivel de laborator, utilizând parametri optimi identificați pentru procesul fotocatalitic (pH optim poluant = 8,50).

- a fost studiată **stabilitatea în condițiile de lucru** a materialelor obținute; la nivelul testelor de laborator filmele s-au dovedit stabile, cu precădere filmele dublu strat compozite care utilizează **umplutură de GO**, evidențiindu-se pe această cale rolul structurii și polarității materialului de umplutură asupra performanței materialului compozit.

Materialele obținute la nivel de laborator au fost apoi transpuse în procese în flux continuu, la nivel de demonstrator fotocatalitic, iar tipul radiației și iradianța utilizată au fost selectate ca fiind similare radiației solare (UV+VIS) pentru a se ajunge la condițiile de proces apropiate de cele naturale. Aceste studii prezintă de asemenea un grad de noutate avansat.

A fost optimizat conținutul de umplutură de (r)GO în stratul 2, compozit și s-a selectat varianta cu **5%<sub>w</sub> (r)GO** în filmele compozite **datorită performanțelor bune în trei cicluri succesive de fotocataliză în flux continuu și datorită bunei stabilități în condițiile de lucru**, propunându-se această structură pentru transfer tehnologic.

Rezultatele obținute în cadrul acestui program de doctorat au fost valorificate prin:

- publicarea a 3 articole științifice în jurnale ISI, 2 articole științifice în jurnale BDI, un capitol de carte și 4 articole în volume de proceedings ale conferințelor dintre care 2 indexate ISI;
- comunicarea/prezentarea rezultatelor în cadrul a 12 conferințe dintre care 3 conferințe internaționale (2 prezentări orale și o prezentare poster) și 9 conferințe naționale (8 prezentări orale și o prezentare poster)

## Articole publicate

1. **Tismanar I., Obreja A.C., Buiu O., Duta A., VIS-active TiO<sub>2</sub> – graphene oxide composite thin films for photocatalytic applications, *Applied Surface Science*, 538, 147833, 2021 (FI = 6,182)**
2. **Tismanar I., Bogatu C., Gheorghita S., Obreja A. C., Buiu O., Duta A., Stability of the composite thin films MO<sub>x</sub> – GO in photocatalytic processes, *Proceeding of the IEEE of the International Semiconductor Conference CAS 2020*, Sinaia, România, 7-9 October 2020, doi: 10.1109/CAS50358.2020.9268013**



3. Bogatu C., Covei M., **Tismanar I.**, Perniu D., Duta A., Composite nanostructures for water and air cleaning with enhanced efficiency, Published in Baia L., Pap Zsolt, Hernadi K., Baia M., (Editors) *Advanced nanostructures for environmental health*, Elsevier, 2020
4. Duta A., Bogatu C., **Tismanar I.**, Perniu D., Covei M., VIS-active photocatalytic composites for advanced wastewater treatment, *Journal of Engineering Sciences and Innovation*, Vol. 5, Issue 3 pp. 247-252, 2020
5. Duta A., **Tismanar I.**, Obreja A. C., Buiu O., TiO<sub>2</sub> – Graphene oxide VIS-active composites for advanced wastewater treatment, Published in Visa I., Duta A. (Editors) *Solar Energy Conversion in Communities*, Springer, pp.359 – 369, 2020
6. **Tismanar I.**, Obreja A. C., Buiu O., Duta A., Hydrophilicity variation of TiO<sub>2</sub> – Graphene oxide composites thin films for photocatalytic applications, Published in Visa I., Duta A. (Editors) *Solar Energy Conversion in Communities*, Springer, pp.387 – 397, 2020
7. Bogatu C., Covei M., Perniu D., **Tismanar I.**, Duta A., Stability of the Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> / TiO<sub>2</sub> photocatalytic thin films active under visible light irradiation, *Catalysis Today*, 328, pp. 79-84, 2019 (FI = 4,667)
8. Covei M., Bogatu C., Perniu D., **Tismanar I.**, Duta A., Comparative study of the photodegradation efficiency of organic pollutants using np multi-junction thin films, *Catalysis Today*, 328, pp. 57-64, 2019 (FI = 4,667)
9. **Tismanar I.**, Isac L., Obreja A. C., Buiu O., Duta A., TiO<sub>2</sub> – Graphene oxide thin films obtained by spray pyrolysis deposition, *Proceeding of the IEEE of the International Semiconductor Conference CAS 2018*, Sinaia, România, 10-12 October 2018, doi: 10.1109/SMICND.2018.8539831
10. **Tismanar I.**, Covei M., Bogatu C., Duta A., The influence of the precursor type and of the substrate on the SPD deposition of TiO<sub>2</sub> photocatalytic thin films, *Annals of the West University of Timisoara. Physics Series*, Timisoara, Vol. 60, 2018

Lucrari publicate în volume ale conferințelor:

Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA10, 2018, Almería) pozițiile 7 și 8 din lista de mai sus

Conference for Sustainable Energy (CSE, 2020, Brasov) pozițiile 5 și 6

International Semiconductor Conference (CAS, 2018 / 2020, Sinaia) pozițiile 9 și 2

Publicatiile de la pozițiile 1, 7, 8 sunt cotate ISI iar cea de la pozitia 3 este indexata ISI

## Prezentări în conferințe

1. **Tismanar I.**, Obreja A. C., Buiu O., Duta A, Vis (solar) – active TiO<sub>2</sub> – (r)GO Composite Thin Films for Photocatalytic Wastewater Treatment, *SCDS-UDJG 2021, Galati, Romania, 10-11 June 2021, online* – prezentare orala
2. Tismanar I., Bogatu C., Covei M., **Duta A.**, VIS-active photocatalytic composite thin films for advanced wastewater treatment, *SCDS-UDJG 2021, Galati, Romania, 10-11 June 2021, online* – prezentare orala

3. **Tismanar I.**, Obreja A. C., Buiu O., Duta A, Vis (solar) – active TiO<sub>2</sub> - Graphene Oxide Composite Thin Films for Continuous Flow Photocatalytic Wastewater Treatment, *NPM-5/PAOT-6 2021, Szeged, Ungaria, 24-27 May 2021, online* – prezentare orală
4. Tismanar I., Bogatu C., Covei M., **Duta A.**, Vis-active photocatalytic composites for advanced wastewater treatment, *NPM-5/PAOT-6 2021, Szeged, Ungaria, 24-27 May 2021, online* – prezentare orală
5. **Tismanar I.**, Obreja A. C., Buiu O., Duta A., Hydrophilicity variation of TiO<sub>2</sub> – graphene oxide composite thin films for photocatalytic applications, *Conference for Sustainable Energy CSE 2020, Romania, 22-24 October 2020, online* – prezentare orală
6. **Duta A.**, Tismanar I., Obreja A.C., Buiu O., TiO<sub>2</sub> – Graphene oxide VIS-active composites for advanced wastewater treatment, *Conference for Sustainable Energy CSE 2020, Romania, 22-24 October 2020, online* – prezentare orală
7. **Tismanar I.**, Bogatu C., Gheorghita S., Obreja A. C., Buiu O., Duta A., TiO<sub>2</sub> Stability of the composite thin films MO<sub>x</sub> – GO in photocatalytic processes, *International Semiconductor Conference CAS 2020, Romania, 7-9 October 2020, online* – poster
8. **Tismanar I.**, Obreja A. C., Buiu O., Duta A., TiO<sub>2</sub> – graphene oxide composite as photocatalytic material, *International Semiconductor Conference CAS 2019, Sinaia, Romania, 9-11 October 2019* – prezentare orală
9. **Tismanar I.**, Obreja A. C., Buiu O., Duta A., VIS-active TiO<sub>2</sub> – graphene oxide composite thin film photocatalyst, *10th International Conference on Environmental Engineering and Management ICEEM10 2019, Iasi, Romania, 18-21 September 2019* – prezentare orală
10. Tismanar I., Bogatu C., Covei M., **Duta A.**, Vis-active photocatalytic composites for advanced wastewater treatment, *10th International Conference on Environmental Engineering and Management ICEEM10 2019, Iasi, Romania, 18-21 September 2019* – prezentare orală
11. **Tismanar I.**, Obreja A. C., Buiu O., Duta A, Vis-activation of titanium dioxide using a graphene oxide filler for photocatalytic applications, *7th International Conference on Semiconductor Photochemistry SP7 2019, Milano, Italy, 11-14 September 2019* – poster
12. **Tismănar I.**, Isac L., Obreja A.C., Buiu O., Duță A., TiO<sub>2</sub> – Graphene oxide thin films obtained by spray pyrolysis deposition, *International Semiconductor Conference CAS 2018, Sinaia, România, 10-12 October 2018* – prezentare orală

Autorul care a prezentat lucrarea în conferință este evidențiat cu „**bold type**”.

## Referințe bibliografice

1. Namane A., Mekarzia A., Benrachedi K., Belhaneche-Bensemra N., Hellal A., *Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>*, Journal of Hazardous Materials B, 119, 2005, pag. 189 – 194
2. Robescu L. D., Stroe F., Presura A., Robescu D. N., *Tehnici de epurare a apelor uzate*, Tehnică, București, 2011

- 
3. Andronic L., Duță A., *Analize fizico – chimice și metode avansate de epurare a apelor uzate*, Editura Universității „Transilvania”, Brașov, 2013
  4. Al-Ekabi H., Serpone N., *Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis*, Journal of Physical Chemistry, 92, 1988, pag. 5726 – 5731
  5. Simonsen E. M., *Heterogeneous Photocatalysis*, Chemistry-of-Advanced-Environmental-Purification-Processes-of-Water, 135, 2014, pag. 135 – 170
  6. Mills A., Le Hunte S., *An overview of semiconductor photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 108, 1997, pag. 1-35
  7. De Lasa H., Serrano B., Salaices M., *Photocatalytic Reaction Engineering*, Springer, New York, 2005
  8. Rabindranathan S., Devipriya S., Yesodharan S., *Photocatalytic degradation of phosphamidon on semiconductor oxides*, Journal of Hazardous Materials, 102, 2003, pag. 217–229
  9. Yasmina M., Mourad K., Mohammed S. H., Khaoula C., *Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub>*, Energy Procedia, 50, 2014, pag. 559 – 566
  10. Fujishima A., Zhang X., Tryk A. D., *TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena*, Surface Science Reports, 63, 2008, pag. 515-582
  11. Duta A., Bogatu C., Tismanar I., Perniu D., Covei M., *VIS-active photocatalytic composites for advanced wastewater treatment*, Journal of Engineering Sciences and Innovation, 5(3), 2020, pag. 247-252
  12. Bogatu C., Covei M., Perniu D., Tismanar I., Duta A., *Stability of the Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalytic thin films active under visible light irradiation*, Catalysis Today, 328, 2019, pag. 79-84
  13. Covei M., Bogatu C., Perniu D., Tismanar I., Duta A., *Comparative study on the photodegradation efficiency of organic pollutants using n-p multi-junction thin films*, Catalysis Today, 328, 2019, pag. 57-64
  14. Bogatu C., Covei M., Tismanar I., Perniu D., Duta A., *Composite nanostructures as potential materials for water and air cleaning with enhanced efficiency*, in: L. Baia, Z. Pap, K. Hernadi, M. Baia (Eds.), *Advanced Nanostructures for Environmental Health*, Elsevier, Amsterdam, 2020, pag. 431 – 464
  15. Rella S., Giuri A, Corcione C. E., Acocella M. R., Colella S., Guerra G., Listorti A., Rizzo A., Malitesta C., *X-ray photoelectron spectroscopy of reduced graphene oxide prepared by a novel green method*, Vacuum, 119, 2015, pag. 159 – 162
  16. Li X., R. Shen R., Ma S., Chen X., Xie J., *Graphene - based heterojunction photocatalysts*, Applied Surface Science, 430, 2018, pag. 53-107

- 
17. Nine M. J., Cole M. A., Johnson L., Tran D. N. H., Losic D., *Robust Superhydrophobic Graphene-Based Composite Coatings with Self-Cleaning and Corrosion Barrier Properties*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 7, 2015 pag. 28482–28493
  18. Yeh T-F., Cihlar J., Chang C-Y., Cheng C., Teng H., *Roles of graphene oxide in photocatalytic water splitting*, Materials Today, 16, 2013, pag. 78-84
  19. Boukhvalov D. W., Katsnelson M. I., *Modeling of Graphite Oxide*, Journal of the American Chemical Society, 130, 2008, pag. 10697 – 10701
  20. Johari P., Shenoy V. B., *Modulating Optical Properties of Graphene Oxide: Role of Prominent Functional Groups*, ACS Nano, 5, 2011, pag. 7640 – 7647
  21. Yeh T-F., Chan F-F., Hsieh C-T., Teng H., *Graphite Oxide with Different Oxygenated Levels for Hydrogen and Oxygen Production from Water under Illumination: The Band Positions of Graphite Oxide*, The Journal of Physical Chemistry C, 115, 2011, pag. 22587–22597
  22. Wang X., Chen S., *Graphene-Based Nanocomposites*, chapter in *Physics and Applications of Graphene - Experiments*, Ed. Mikhailov S., InTech, Rijeka, 2011
  23. Bagheri S., Hir Z. A. M., Yousefi A. T., Hamid S. B. A., *Microporous and Mesoporous Materials*, Elsevier, Amsterdam, 2015
  24. Filipovica L., Selberherra S., C. Mutinatib C. G., Brunetb E., Steinhauerb S., Köckb A., Tevac J., Kraftc J., Siegertc J., Schrank F., *Methods of simulating thin film deposition using spray pyrolysis techniques*, Microelectronic Engineering, 117, 2014, pag. 57 – 66
  25. Bahnemann W. D., *Current challenges in photocatalysis: Improved photocatalysts and appropriate photoreactor engineering*, Research on Chemical Intermediates, 26, 2000, pag. 207-220
  26. Robert D., Piscopo A., Weber J-V., *First approach of the selective treatment of water by heterogeneous photocatalysis*, Environmental Chemistry Letters, 2, 2004, pag. 5-8
  27. Spasiano D., Marotta R., Malato S., Fernandez-Ibanez P., Di Somma I., *Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach*, Applied Catalysis B: Environmental, 170-171, 2015, pag. 90–123
  28. Herrmann J.-M., *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*, Catalysis Today 53, 1999, pag. 115–129
  29. Duta A., Enesca A., Isac L., Perniu D., Andronic L., Bogatu C., *Thin Film Vis-Active Photocatalysts for Up-scaled Wastewater Treatment*, pag. 521–538, in: Visa I. (eds) Sustainable Energy in the Built Environment – Steps Towards nZEB, Springer, Cham Switzerland, 2014
  30. \* \* \* INTERNATIONAL STANDARD ISO 10678:2010, Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue

- 
31. Jiang L., Wang Y., Feng C., *Application of photocatalytic technology in environmental safety*, Procedia Engineering, 45, 2012, pag. 993 – 997
  32. Tismanar I., Covei M., Bogatu C., Duta A., *The influence of the precursor type and of the substrate on the SPD deposition of TiO<sub>2</sub> photocatalytic thin films*, Annals of the West University of Timisoara. Physics Series, Timisoara, 60, 2018
  33. Enesca A., Isac L., Andronic L., Perniu D., Duta A., *Tuning SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> tandem systems for dyes mineralization*, Applied Catalysis B: Environmental, 147, 2014, pag. 175-184
  34. Liu H. F., Zheng B. J., Dao A. Q., Yi S. T., Jiang D. S., Fu C. Y., Xiao F., *One-pot synthesis and photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite thin film*, Materials Research Innovation, 18(SI2), 2014, pag. S2-707 – S2-710
  35. Tismanar I., Isac L., Obreja A. C., Buiu O., Duta A., *TiO<sub>2</sub> – Graphene oxide thin films obtained by spray pyrolysis deposition*, Proceeding of the IEEE of the International Semiconductor Conference CAS 2018, Sinaia, România, 10-12 October 2018
  36. Yu L., Wang L., Sun X., Ye D., *Enhanced photocatalytic activity of rGO/TiO<sub>2</sub> for the decomposition of formaldehyde under visible light irradiation*, Journal of environmental sciences, 73, 2018, pag. 138-146
  37. Tismanar I., Obreja A.C., Buiu O., Duta A., *VIS-active TiO<sub>2</sub> – graphene oxide composite thin films for photocatalytic applications*, Applied Surface Science, 538, 2021, 147833
  38. Samuel J. J., Yam F. K., *Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light by dye sensitized titania*, Materials Research Express, 7(1), 2020
  39. Pandey S. K., Sachan S., Singh S. K., *Electrochemically reduced graphene oxide modified with electrodeposited thionine and horseradish peroxidase for hydrogen peroxide sensing and inhibitive measurement of chromium*, Materials Science for Energy Technologies, 2(3), 2019, pag. 676-686
  40. Tismanar I., Bogatu C., Gheorghita S., Obreja A. C., Buiu O., Duta A., *Stability of the composite thin films MO<sub>x</sub> – GO in photocatalytic processes*, Proceeding of the IEEE of the International Semiconductor Conference CAS 2020, Sinaia, România, 7-9 October 2020
  41. Tismanar I., Obreja A. C., Buiu O., Duta A., *Hydrophilicity variation of TiO<sub>2</sub> – Graphene oxide composites thin films for photocatalytic applications*, Published in Visa I., Duta A. (Editors) *Solar Energy Conversion in Communities*, Springer, 2020, pag. 387 – 397
  42. Azeez F., Al-Hetlani E., Arafa M., Abdelmonem Y., Nazeer A. A., Amin M. O., Madkour M., *The effect of surface charge on photocatalytic degradation of methylene blue dye using chargeable titania nanoparticles*, Scientific Reports, 8(1), 2018
  43. Duta A., Tismanar I., Obreja A. C., Buiu O., *TiO<sub>2</sub> – Graphene oxide VIS-active composites for advanced wastewater treatment*, Published in Visa I., Duta A. (Editors) *Solar Energy Conversion in Communities*, Springer, 2020, pag. 359 – 369

---

## **Anexa 1 Scurt rezumat al tezei de doctorat**

### **Materiale solar-active pentru degradarea poluanților organici din apă**

Teza de doctorat are ca scop obținerea de noi materiale fotocatalitice Vis(solar)-active sub formă de straturi subțiri depuse utilizând o structură dublu-strat cu un prim strat de dioxid de titan ( $\text{TiO}_2$ ) obținut prin tehnica scalabilă și eficientă a pulverizării cu piroliză (SPD) și tratat termic ulterior la  $450^\circ\text{C}$  pentru a se obține un film cu grad ridicat de cristalinitate. Acest strat a susținut depunerea unui strat 2 de material compozit cu matrice de  $\text{TiO}_2$  și umplutură de oxid de grafenă (GO) sau oxid de grafenă redus (rGO) obținut prin pulverizarea unui sol diluat sintetizat prin tehnica scalabilă sol-gel. Considerând stabilitatea termică limitată a umpluturii deci imposibilitatea aplicării unui tratament termic la temperatură ridicată pentru obținerea unui material cu grad ridicat de cristalinitate, s-a proiectat filmul ca sistem dublu-strat obținut prin cuplarea a două tehnici (SPD și sol-gel) având primul strat de  $\text{TiO}_2$  cu grad ridicat de cristalinitate cu rol de creștere ordonată a stratului 2 compozit, interfețele rezultate fiind stabile și continue, la final materialul rezultat având un grad acceptabil de cristalinitate. Materialele obținute au fost testate la nivel de laborator (regim static) și ulterior au fost scalate la nivel de demonstrator (flux continuu), condițiile de proces fiind asemănătoare celor naturale: tip de radiație și iradianță similare cu cele ale radiației solare. A fost selectat materialul optim propus pentru implementarea la nivel industrial  $\text{TiO}_2$  SPD /  $\text{TiO}_2 - \text{GO } 5\%_w$  având umplutură de GO cu un conținut de  $5\%_w$  în stratul compozit. Acest strat a dovedit și o bună stabilitate în condițiile de lucru pe perioade lungi de timp (18 ore).

### **Solar-active materials for the degradation of organic pollutants from water**

The aim of the PhD program was to develop novel Vis (solar)-active photocatalytic thin films designed as double-layered materials with a first layer of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) deposited using the upscalable technique of spray pyrolysis deposition (SPD), subsequently treated at  $450^\circ\text{C}$  to get a high crystallinity degree. This layer supported the deposition of a composite second layer consisting of a  $\text{TiO}_2$  matrix and graphene oxide (GO) or reduced graphene oxide (rGO) filler obtained by spraying a diluted sol synthesized by the up-scalable sol-gel technique. Considering the relatively low thermal stability of the fillers, thus the impossibility of applying a high thermal treatment temperature on the final material to reach a high crystallinity degree, the new double-layered thin film was designed by coupling the SPD and the sol-gel techniques having a highly crystalline  $\text{TiO}_2$  first layer to support the ordered growth of the composite second layer; the resulting interfaces proved stable and continuous and the material had an acceptable crystallinity degree. These materials were tested at laboratory scale (static regime) and subsequently at demonstrator scale (continuous flow), the process conditions being similar to the natural ones: the type of the radiation and the irradiance value similar to those of the solar radiation. The optimal material proposed for industrial implementation was the double layered composite  $\text{TiO}_2$  SPD /  $\text{TiO}_2 - \text{GO } 5\%_w$  having a GO filler content of  $5\%_w$  in the composite layer. This layer also proved a good stability in the working conditions over long term runs (18 hours).