

Program: IDEI- PROIECTE DE CERCETARE
EXPLORATORIE COD PROIECT: 75/2013

TITLUL PROIECTULUI:

Self-Assemblies of Nanoparticles of
Metal Oxides–Layered Double
Hydroxides as Novel Formulations for
Photocatalytic Applications.

DIRECTOR DE PROIECT:

Profesor dr.ing. Gabriela Carja

Raport de cercetare stiintifica cumulat pe
anii 2013-2014

Structura proiectului - detaliata prin prisma obiectivelor si activitatilor ce au fost indeplinite in anii 2013-2014

Rezumat

In anul 2013, activitatile de cercetare ale proiectului au avut ca scop dezvoltarea si optimizarea parametrilor procedurilor experimentale privind fabricarea unor noi formulari fotocatalitice de tip nanoarhitecturi auto-asamblate Me/LDHs ai MexOy/LDHs. Noile formulari catalitice au fost gandite si fabricate prin auto-asamblarea structurala a nanoparticulelor de metale (Me) sau oxizi metalici (MexOy) cu matricile mesoporoase de tip hidroxizi dublu lamelari (LDHs) optimizand o metoda de sinteza specifica. Procedurile experimentale ale acestei metode sunt simple si economice. Metoda utilizeaza proprietatea de memorie structurala, ce defineste in mod uzual matricile stratificate de tip LDHs, si implica obtinerea nanoparticulelor (NPs) de tip Me (e.g. Ag, Au) si/sau MexOy (e.g. Cr₂O₃, Fe₂O₃, CeO₂, or NiO) cat si asamblarea lor cu structura LDHs fara a implica in sinteza nici un compus organic de tip surfactant sau stabilizator de NPs.. Metoda a fost elaborata in cadrul colectivului nostru de lucru, in colaborare cu specialisti japonezi de la Tokyo Institute of Technology, iar folosirea ei - cu scopul de a obtine nanoarhitecturi fotocatalitice complexe - este posibila in conditiile croirii unor proprietati foto-raspuns specifice pentru fiecare dintre componentele ansamblului nanostructurat, adica NPs de Me sau MexOy si matricea de tip LDHs. Activitatile de cercetare desfasurate au presupus studiul procedurii experimentale ca o functie de optimizarea parametrilor implicati.

In anul 2014, in conditiile reducerii drastice a fondurilor de cercetare cerute in faza evaluarii proiectului si a aprobarii lui la finantare, planul de activitate al proiectului si implicit activitatile de cercetare desfasurate s-au concentrat pe stabilirea si optimizarea procedurilor experimentale de testare fotocatalitica a nanoarhitecturilor Me/LDH si MexOy/LDH prin folosirea de reactii fotocatalitice test (e.g. degradarea fenolului). Din fondurile proiectului s-a reusit achizitionarea unui simulator de lumina solara (dotat cu filtre separatoare pentru diferite lungimi de unda ale radiatiei luminoase) tip UNNASOL-US800 (Germania); simulatorul solar are si posibilitatea de a regla intensitatea iluminarii proiectata pe o suprafata controlata. Achizitionarea echipamentului ne-a permis sa testam caracteristicile foto-raspuns ale catalizatorilor in functie de diverse lungimi de unda ale radiatiei luminoase. S-au testat, stabilit si optimizat proceduri experimentale test specifice pentru monitorizarea concentratiei poluantului in timpul procesului fotocatalitic. S-au studiat influentele formularilor compozitionale si structurale ale noilor ansamble nanostructurate (e.g. tratament termic) asupra proprietatilor de raspuns fotocatalitic. S-au diseminat rezultatele proiectului la nivel national si international. Activitatile de cercetare desfasurate au implicat colaborarea cu grupuri de cercetatori din strainatate (University of Antwerpen Belgia, Tokyo

Institute of Technology and Chiba University, Japonia) care au fost implicati in mod direct in desfasurarea activitatilor proiectului.

Diseminarea rezultatelor obtinute la nivel national si international - in aceasta perioada de 14 luni de derulare a proiectului in anii 2013 si 2014 pune in evidenta acceptarea acestor rezultate de catre comunitatea stiintifica internationala specializata in domeniu (vezi si citari). Toate aceste rezultate au fost obtinute intr-un timp atat de scurt doar prin colaborarea intensa la nivel international cu cercetatori din Belgia (Antwerpen University) Spania (Valencia University) si Japonia (Tokyo Institute of Technology si Chiba University)

Lucrari publicate in reviste cotate ISI, cu factor de impact:

1. [Applied Catalysis B: Environmental, 164 \(2015\) 251–260, \(I.F. = 6,007\), \(ELSEVIER PRESS\)](#)
Autori: E. M. Seftel (**Postdoctorand** Antwerpen University Belgium), M. C. Puscasu (membra a proiectului **doctorand**), M. Mertens (cercetator VITO Institute, Belgium), P. Cool (profesor Antwerpen University, Belgium) G. Carja (profesor, director de proiect – autor de corespondenta).
Titlu: Fabrication of CeO₂/LDHs self-assemblies with enhanced photocatalytic performance: a case study on ZnSn-LDH matrix;
2. [Applied Catalysis B: Environmental, 150–151 \(2014\) 157–166 \(I.F. = 6,007\), \(ELSEVIER PRESS\)](#)
Autori: E. M. Seftel (Postdoc Antwerpen University, Belgium), M. C. Puscasu (membra a echipei proiectului, **doctorand**), M. Mertens (cercetator VITO Institute Belgium), P. Cool (profesor Antwerpen University, Belgium) G. Carja (profesor, director de proiect – autor de corespondenta).
Titlu: Assemblies of nanoparticles of CeO₂-ZnTi-LDHs and their derived mixed oxides as novel photocatalytic systems for phenol degradation;
3. [Catalysis Communications, 54 \(2014\) 39–44 \(I.F. = 3.320\), \(ELSEVIER PRESS\)](#)
Autori: M. Mureșeanu (conferentiar, membra a echipei proiectului) , I. Georgescu, L. E. Bibire, G. Carja (director de proiect)
Titlu: Cu^{II} (Sal Ala)/MgAILDH and Cu^{II} (Sal-Phen)/MgAILDH as novel catalytic systems for cyclohexene oxidation by H₂O₂;
4. [International Journal of Current Research in Chemistry and Pharmaceutical Sciences, 1\(7\):155-163. \(2014\) I.F. = 0.632.\)](#)
Autori: M. Mureșeanu (conferentiar, membra a echipei proiectului), C. Babeanu, L. E. Bibire, G. Carja (director de proiect)
Titlu: Novel artificial superoxide dismutase (sod) based on Cu^{II} (Sal-Ala)/MgAILDH and Cu^{II} (Sal-Phen)/MgAILDH hybrids;
5. [Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, DOI: 10.1007/s10904-014-0132-y, \(I.F. = 1,007\), \(SPRINGER PRESS\)](#)
Autori: C. M. Puscasu (**doctorand, membra a echipei proiectului, prim autor si autor de corespondenta**), E. M. Seftel, M. Mertens, P. Cool, G. Carja (director de proiect, autor de corespondenta)
Titlu: ZnTiLDH and the Derived Mixed Oxides as Mesoporous Nanoarchitectonics with Photocatalytic Capabilities.
6. [Catalysis Today, \(I.F. = 3,309\), \(ELSEVIER PRESS\)- accepted for publication](#)
Autori: E. M. Seftel (Postdoc Antwerpen University, Belgium), M. C. Puscasu (membra a echipei proiectului, **doctorand**), M. Mertens (cercetator VITO Institute Belgium), P. Cool (profesor Antwerpen University, Belgium) G. Carja (profesor, director de proiect – autor de corespondenta).

Titlu: *Photo-responsive behavior of γ -Fe₂O₃ NPs embedded into ZnAlFe-LDH matrices and their catalytic efficiency in wastewater remediation*

7. [Prepared for being submitted to publication in Applied Catalysis A: General, \(I.F. = 3,674\), \(ELSEVIER PRESS\)](#)

Autori: Shogo Kawamura, M.C. [Puscasu](#), Yusuke Yoshida, Yasuo Izumi, and [Gabriela Carja](#) (autor de corespondenta)

Titlu: *Tailoring assemblies of plasmonic silver/gold and zinc-gallium layered double hydroxides for photocatalytic conversion of carbon dioxide using UV-visible light*,

Alte publicatii: Mihaela Birsanu, Dragos Mardare, [Magda Puscasu](#), Kiyoshi Okada and [Gabriela Carja](#), AuNPs/LDHs Assemblies as Nanoarchitectures: Fabrication, Properties and Specific Application as Photocatalysts, (2014), in [New applications of nanomaterials](#), Editura Academiei, 9-18; ISBN 978-973-27-2311-1, Editori: A. C. Ion, Dan Dascalu, G. Carja, M. L. Ciurea

Total IF a revistelor in care apar publicatiile= 6.007X2+3.320+0.632+1.007+3.309= **20.289** (fara lucrarea no 7).

Elaborarea unei teze de doctorat cu titlu: Layered double hydroxides as advanced materials with specific properties and applications, Doctorand M. C. Puscasu

[Recunosterea rezultatelor publicate in cadrul proiectului prin citari ale lucrarilor publicate.](#)

Lucrarea no 2 este citata in:

Composites Science and Technology 105, 2014, pp. 28-36, 2014

Chemical Society Reviews 43 (20), pp. 7040-7066, 2014

Autori: Fan, G., Li, F., Evans, D.G., Duan, X.

Diseminarea rezultatelor proiectului prin participarea la conferinte internationale atat in tara cat si in strainatate

1) E. Seftel, M. Dobromir, M. Puscasu, M. Mertens, P. Cool, G. Carja, Fe₂O₃/ZnO-ZnCr₂O₄, Bi₂O₃/ZnO-ZnCr₂O₄ as novel photocatalytic systems with enhanced photoresponsive abilities, [8th EUROPEAN MEETING ON SOLAR CHEMISTRY AND PHOTOCATALYSIS: Environmental Application](#), 25-28 June, 2014, Thessaloniki, Grecia.

2) E. Seftel, M. Puscasu, M. Mertens, P. Cool, G. Carja, Photo-responsive behavior of Fe₂O₃NPs embedded into ZnFeLDHs and ZnAlFeLDH matrices and their catalytic efficiency in wastewater remediation, [8th EUROPEAN MEETING ON SOLAR CHEMISTRY AND PHOTOCATALYSIS: Environmental Application](#), 25-28 June, 2014, Thessaloniki, Grecia.

3) Magda Puscasu, Gabriela Carja, Carmen Zaharia

Titlu MgFeZnLDHS nanoarchitectonics for photocatalytic removal of some organic pollutants under solar irradiation, [ModTech International Conference, Modern Technologies in Industrial Engineering](#), 13-16 July, 2014, Gliwice, Polonia.

4) C.M. Puscasu, E. M. Seftel, M. Mertens, P. Cool, G. Carja, ZnTi-LDH and the derived mixed oxides as photocatalysts for phenol degradation at room temperature, [European-MRS 2014 FALL MEETING](#), 15-19 september, Warsaw University of Technology, Polonia.

5) M. Puscasu, K.I. Katsumata, S. Boariu, G. Carja, NPs of Fe₂O₃ on ZnCrO₄ matrices as wide spectrums photocatalysts for light energy conversion, [2nd International Conference on Chemical Engineering](#), November 5 – 8, 2014, Iasi, Romania.

6) L.E. Bibire, M. Bercea, M. Puscasu, G. Carja, Hybrid nanoarchitectures based on polymers/layered double hydroxides for applications in innovative technologies, [2nd International Conference on Chemical Engineering](#), November 5 – 8, 2014, Iasi, Romania.

7) Mihaela Mureșeanu, Irina Georgescu, Livia Elena Bibire, Nanohybrids copper(ii) Schiff base complex immobilized into mesoporous silica for efficient catalytic oxidation, [E-MRS 2014 FALL MEETING](#), 15-19 september, Warsaw University of Technology, Polonia.

8. M. Puscasu, E.M. Seftel, M. Mertens, P. Cool, G. Carja

Self-Assemblies of nanoparticles of Cr₂O₃-ZnTi LDHs and the derives mixed oxides as novel photocatalysts for phenol removal

Conference for Young Scientists in Ceramics; The Tenth Students' Meeting, SM-2013; The Third ESR Workshop, COST MP0904 - Oral Presentation.

9. Au/anionic clays nanoarchitectonics as novel photocatalysts for hydrogen generation from water, under solar irradiation

Mihaela Birsanu, Hermenegildo Garcia, Kiyoshi Okada, Magda Puscasu, Gabriela Carja

CONFERINTA: Nano and Advanced Materials Workshop and Fair, NAMF 2013 September 16-19, – Oral Presentation.

10. Gabriela Carja, Ken-ichi Katsumata, Magda Puscasu, Kiyoshi Okada

Nanosized gold/anionic clay matrices as a controlled release system of gold nanoparticles

CONFERINTA: E-MRS 2013 SPRING MEETING, Symposium - Oral Presentation.

Obiectiv etapa unica 2013: *Dezvoltarea si optimizarea parametrilor procedurilor experimentale de fabricare a nanoarchitectonicii de tip MeLDHs si MexOy/LDHs.*

Activitatile de cercetare ce au fost desfasurate pentru indeplinirea obiectivului pe anul 2013 au presupus:

- Stabilirea parametrilor experimentali pentru procedura de sinteza a matricilor de tip LDHs ca o functie de diversitatea compozitionala a cationilor din straturile argilei (e.g.: Zn, Mg, Al, Ti).

- Optimizarea parametrilor procedurii experimentale de fabricare a nanoarchitectonicii de tip Me/LDHs si MexOy/LDHs ca o functie direct dependenta de natura NPs de tip Me sau/si MexOy- folosind proprietatea de efect structural de memorie a matricei LDHs.

-Studii experimentale privind caracteristicile structurale ale nanoarchitectonicii MexOy/LDHs prin analiza structurala XRD. Analiza XRD s-a realizat in colaborare cu specialisti de la Antwerpen University, Belgia.

-Studii experimentale privind caracteristicile foto-raspuns ale nanoarchitectonicii MexOy/LDHs prin analiza Uv-Vis.

Rezultatele livrate pe aceasta etapa au presupus trimiterea unei lucrari la publicat si comunicarea rezultatelor la 3 conferinte internationale. Activitatile de cercetare au fost desfasurate impreuna cu un colectiv de cercetatori de la Universitatea Antwerp Belgia. Obtinerea si optimizarea formularilor fotocatalitice si o parte din studiul lor fizico-chimic s-a realizat in cadrul activitatilor de cercetare ale proiectului in timp ce caracterizarea structurala prin analiza XRD si testarile fotocatalitice au fost realizate de cercetatorii de la universitatea belgiana. Auto-ansamblul nanostructurat Cr₂O₃/ZnTiLDHs care constituie subiectul lucrarii - ce a aparut in anul 2014 in revista *Applied Catalysis B, Environmental* no. 150–151, 5 May 2014, Pages 157–166 - este de fapt rodul optimizarii compozitionale efectuata folosind o multitudine de probe catalitice (no.: 27). Obtinerea unei compozitii catalitice eficiente a fost obtinuta dupa optimizarea parametrilor de sinteza atat ca o functie de compozitia argilei cat si functie de natura compozitionala a nanoparticulelor (NPs) de

Cr₂O₃ organizate pe suprafata matricei LDHs. Formularea compozitionala a argilei a fost studiata si ca functie de raportul cationic Me²⁺/Me³⁺ din straturile LDHs cat si de natura cationilor din straturi. S-a studiat si efectul introducerii unor anioni de tip POMs intre straturile de argila si cum ar putea influenta prezenta acestor anioni mari de tip POMs procesul de reconstructie structurala a argilei. Dintre formularile compozitionale de tip LDHs care au fost testate enumeram: ZnLDH, TiZnLDH si SnLDH, FeLDH, ZnCrLDH, MgAlLDH obtinute prin metoda uzuala coprecipitarii. Au fost de asemenea obtinuti hidroxizi dublu lamelari de tipul: ZnCrLDH, ZnCeAlLDH si MgFeAlLDH folosind solutii apoase foarte diluate la valori mici ale Ph-ului de sinteza. O a doua solutie de precipitanti a fost adaugata lent pentru formarea de LDHs cu structura stratificata utilizate drept suport. O alta etapa importanta a cercetarii desfasurate in anul 2013 a fost *optimizarea procedurii experimentale de obtinere a formularilor fotocatalitice in co-relatie cu manifestarea efectului de memorie structurala a matricei LDHs*. Acest proces este reprezentat schematic in *Figura 1*. Este interesant de subliniat faptul ca in medii apoase specifice ale solutiilor de tip Me⁺X⁻ manifestarea efectului de memorie structurala a matricei LDHs este si el o functie de optimizarea formularii compozitionale a argilei cat si de natura si caracteristicile NPsMe sau NPsMexOy. Foarte important, nu toate formularile compozitionale LDHs prezinta efect de memorie structurala in medii apoase de saruri anorganice. Mai mult, obtinerea nanoparticulelor de tip Me si MexOy este conditionata de optimizarea corecta a parametrilor de lucru (temperatura, viteza de agitare, pH, concentratie) din timpul procesului de re-formare structurala, dupa ce in prealabil structura stratificata LDHs a fost distrusa.

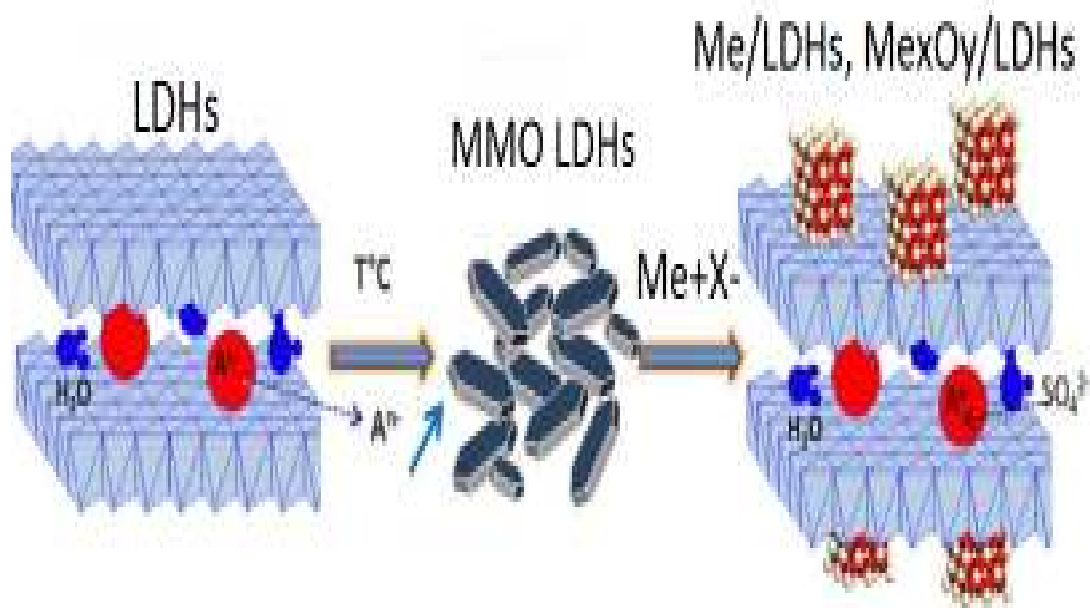


Figura 1. Prezentarea schematica a protocolului experimental de fabricare a auto-asamblarilor nanostructurate de tip Me/LDHs sau/si MexOy/LDHs.

Mai este insa mult de lucru pentru a capata suficiente cunostiinte privind procesul de formare a NPs pe suprafata argilei in timpul reconstructiei. Nici noi, nici colaboratorii nostri din Belgia, Spania sau Japonia nu putem inca raspunde clar la intrebarea: de ce cationii din mediul de reconstructie se auto-organizeaza ca nanoparticule pe suprafata argilei in timpul reconstructiei acesteia in medii anorganice specifice? De ce nu se aglomereaza ca microparticule, de exemplu? Cum se conserva dimensiunea nano a NPs pe suprafata argilei? Cum putem utiliza in organizarea particulelor proprietatile bazice ale matricei LDHs? De asemenea nu am reusit, deocamdata, sa optimizam parametrii experimentali care ne-ar permite sa asiguram distributii texturale uniforme ale ale NPs de metale sau oxizi metalici. Si mai precis, nu putem controla uniformitatea dimensiunii NPs de tip Me si MexOy care se formeaza si nici organizarea lor ca o functie independenta de compozitia cationica a straturilor de argila. Mai mult, aspectul influentei naturii anionului din solutia de tip Me^+X^- nu a fost in detaliu studiat. In aceasta etapa a proiectului au mai fost comunicate rezultatele la 3 conferinte internationale in strainatate. Accentuam in mod deosebit *implicarea la diseminarea rezultatelor la aceste conferinte a tinerilor cercetatori, doctoranzii, Magda Puscasu si Mihaela Barsanu*. Tot in prima etapa a proiectului s-a inceput *studierea caracteristicilor foto-raspuns a nanoarhitecturilor de tip Me/LDHs si MexOy/LDHs obtinute prin analiza UV-Vis, activitate de cercetare care s-a desfasurat impreuna cu cercetatori din Japonia, Spania sau Belgia*. Mare parte a rezultatelor obtinute in aceasta etapa de cercetare nu sunt inca publicate sau sunt in curs de a fi acceptate la publicare. Prin urmare, le vom face publice doar dupa publicarea lor. Consideram insa oportuna prezentarea unuia dintre cele mai interesante exemple si anume caracteristicile de foto-raspuns ale nanoarhitecturii de tip $Fe_2O_3/FeLDH$ - atat pentru argila precursora FeLDH, cat si pentru argilele reconstruite notate in figura ca: Fe/FeLDH1, respectiv Fe/FeLDH2 (vezi *Figura 2*). Spectrul UV-Vis pentru argile continand Fe^{3+} in staturile argilei prezinta doua benzi de absorbtie in jurul valorii de 270 nm si in intervalul 300 - 450 nm, asociate transferului de sarcina in octaedrele MeO_6 din structura lamelara. Banda cuprinsa intre 450-560 nm indica prezenta ionilor de Fe^{3+} ca particule de dimensiuni mari. Pentru ansamblele Fe/FeLDHs, banda de absorbtie in jurul valorii de 400 nm apare datorita tranzitiilor d-d a ionilor de Fe^{3+} . Absorbanța la lungimi de unda mai mari de 500 nm se datorează tranzitiilor d-d a particulelor de Fe_2O_3 formate la suprafata argilei precursora FeLDH.

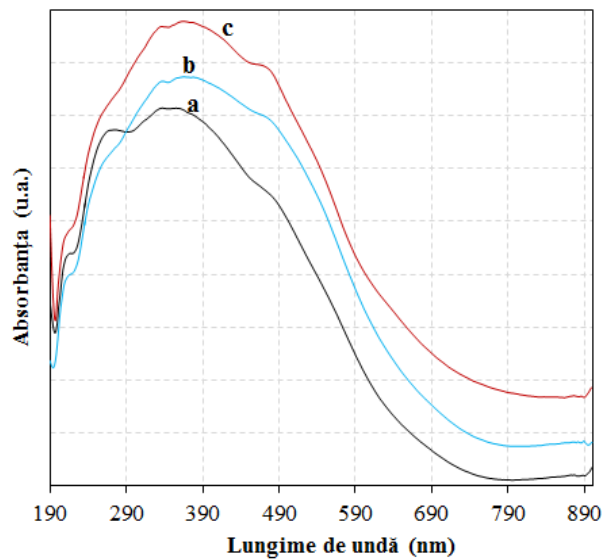


Figura 2. Spectrele de absorbție UV-Vis pentru argila precursoră și pentru probe reconstruite; a) FeLDH; b) Fe₂O₃/FeLDH1; c) Fe₂O₃/FeLDH2.

Obiectiv etapa unica 2014: Stabilirea si optimizarea parametrilor procedurii experimentale de testare fotocatalitica.

Activitati de cercetare ce au fost desfasurate pentru indeplinirea obiectivului pe anul 2014.

- Achizitionarea de reactivi, consumabile si echipamente necesare setarii unei instalatii de testare fotocatalitica sub actiunea iradierii cu lampa UV (lampa UV), lumina vizibila (lampa Vis + filtru) si lumina solara, simulator solar (fotoreactor si lampa simulare solara) HR UV-Vis si photoluminescence spectrophotometers si accesorii, filtre UV-VIS.

- Studii experimentale privind stabilirea parametrilor optimi ce definesc procedura experimentală fotocatalitica test a nanoarhitectonicii auto-asamblate de tip MexOy/LDHs si/sau Me/LDHs (de exemplu: tratamentul termic al catalizatorului).

- Testari fotocatalitice ale unor substante organice sau anorganice folosind nanoarhitecturile auto-asamblate de tip MexOy/LDHs si/sau Me/LDHs. Activitate dezvoltata prin colaborare internationala.

- Achizitionarea de reactivi, consumabile si echipamente necesare setarii unei instalatii de testare fotocatalitica sub actiunea iradierii cu lampa UV, lumina vizibila si lumina solara, simulator solar accesorii pentru UV-Vis si photoluminescence spectrophotometers si filtre UV-VIS.

S-a achizitionat un simulator de lumina solara dotat cu filtre ce permit separarea radiatiei ca o functie de lungimea de unda de la firma UNNASOL (Germania), de tip simulator solar US800, echipament care permite si reglarea intensitatii radiatiei utilizate. S-a achizitionat si de la firma Jasco,

Cluj, lampa UV VL-8LM, 365/312 nm, 8W, cu tot cu suport SLV-6, pentru fotoreactor din quart cu manta de racire. Am achizitionat de asemenea reactivi si tehnica de calcul.

Studii experimentale privind stabilirea parametrilor optimi ce definesc procedura experimentală fotocatalitică – test, a nanoarhitectonicii auto-asamblate de tip MexOy/LDHs și/sau Me/LDHs (de exemplu: tratament termic al catalizatorului)

Cresterea problemelor de mediu cauzate de poluarea apelor cu poluanti industriali au condus la eforturi considerabile in cercetarea asupra degradarii poluantilor prin folosirea uneia dintre cele mai ieftine energii a planetei noastre, energia luminii. Fenolul si compusii fenolici sunt surse majore de poluare ale mediului acvatic. Fenolul poate aparea în mediul acvatic datorita utilizarii sale pe scara larga în agricultura, petrochimie, textile, vopsea, plastic si industria chimica a pesticidelor. Definit de un potential cancerigen și mutagen mare, fenolul prezinta un risc ridicat pentru mamifere si viata acvatica. Datorita stabilitatii si solubilitatii sale in apa, îndepartarea acestuia din apele contaminate, la un nivel de siguranță (0.1 – 1.0 mg/L) este un proces deosebit de important, fiind in atentia cercetarii stiintifice mondiale. Rezultatele stiintifice publicate in ultimii ani arata un interes crescut în a dezvolta noi fotocatalizatori capabili să utilizeze energia luminii pentru a genera oxidanti puternici precum radicalii hidroxil ($\bullet\text{OH}$), care oxidează nu numai fenolul ci și alti poluanti organici din apele reziduale. In acest sens, o cautare in bazele de date arata ca sute de articole stiintifice au fost publicate numai in ultimii 7 ani in acest subiect.

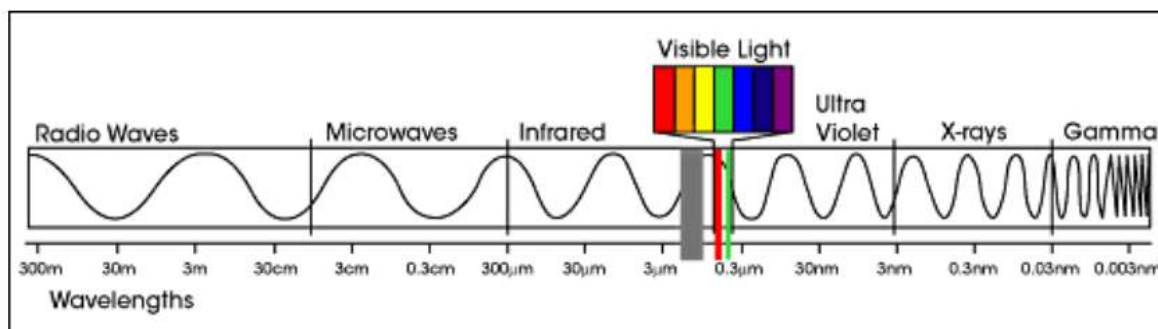


Figura 3. Portiuni ale spectrului electromagnetic ca o functie de lungimea de unda a radiatiei electromagnetice.

Utilizarea de fotocatalizatori obtinuti prin asamblari nanostructurale ale diferitelor nano-componente - pentru a initia reactiile foto-catalitice a generat un mare interes datorită proprietatilor lor fizico-chimice unice cauzate de punerea in comun a proprietatilor specifice diferitelor componente nano-structurate. Instalatia experimentală folosita in aceasta aplicatie a avut in vedere, in primul rand, folosirea diferitelor tipuri de radiatie (exemplificate si in Figura 3) pentru a testa noile ansamble fotocatalitice in procese de degradare. In acest scop, s-a folosit reactorul cu lampa UV-Vis

UV Pen-Ray-Power Supply lamp (UVP Products, TQ 718, 700W) si simulatorul de lumina solara achizitionat, in acest an, din fondurile proiectului (prezentate in Figura 4). Un alt aspect ce a trebuit studiat in stabilirea procedurii experimentale fotocatalitice test a nanoarhitectonicii auto-asamblate de tip MexOy/LDHs si/sau Me/LDHs s-a referit la monitorizarea concentratiei poluantului considerat in reactia catalitica test, mai precis, monitorizarea concentratiei fenolului pe timpul testarii fotocatalitice in fotoreactorul de tip built in – UV-lamp (vezi Figura 4 B)

Pen-Ray-Power Supply lamp (UVP Products, TQ 718, 700W). S-au folosit metode complementare de monitorizare a concentratiei fenolului si anume:

- monitorizarea concentratiei prin calibrare spectrofotometrica cu spectrofotometrul UV-Vis Jasco 550.
- metoda spectrofotometrica colorimetrica modificata, metoda este folosita - in determinarea spectrofotometrica a fenolului si este descrisa pe scurt in *Applied Catalysis B: Environmental* 152–153 (2014) 202–211.
- mineralizarea fenolului a fost urmarita folosind monitorizarea COD (chemical oxygen demand) folosind kiturile comerciale (Machery Nagel, Duren, Germany).



Figura 4. Aspecte din timpul desfasurarii activitatilor de cercetare punand in evidenta folosirea simulatorului solar (A), reactorului cu lampa cu iradiere UV-Vis (B), determinarea raspunsului optic prin spetrometrie UV-Vis (C), cat si prepararea diverselor esantioane catalitice cu formulare compositionala controlata de tip Me/LDHs si MexOy/LDHs (D).

Tratamentul termic al catalizatorului este alt parametru ce a fost studiat in corelatie cu procedura performantelor catalitice in procesele de degradare studiate. Tratamentul termic al nanoarhitectonicii de tip NPs/LDHs si implicatiile lui asupra modificarii caracteristicilor foto-raspuns ale catalizatorilor si implicit optimizarea eficientei lor catalitice s-a studiat ca o functie de:

- A) transformările structurale pe care le suferă matricea de tip LDHs, sub tratament termic, în procesul transformării reversibile de la stratificarea de tip LDH la starea de oxizi micști și revenirea, prin efect de memorie, la starea de matrice poroasă LDHs stratificată.
- B) creșterea dimensiunii NPs dispersate pe suprafața argilei, menținerea lor la dimensiuni sub 20 de nm și de asemenea reducerea gradului lor de aglomerare, proces ce are loc în urma tratamentului termic.

- Testări fotocatalitice ale unor substanțe organice sau anorganice folosind nanoarhitecturile auto-asamblate de tip MexOy/LDHs și/sau Me/LDHs. Activitate dezvoltată prin colaborare internațională.

La acest capitol vom prezenta foarte pe scurt câteva din formulările catalitice cele mai performante care au fost testate. Este util să subliniem că la actualele optimizări compoziționale și texturale ale nanoarhitecturii de tip Me/LDHs (e.g. Me: Ag, Au) și MexOy/LDHs (e.g. MexOy: Cr₂O₃, CeO₂, Fe₂O₃, Bi₂O₃, ZnO s.a.m.d) s-a ajuns după ore de muncă și testări experimentale detaliate atât în laboratorul nostru cât și în laboratoarele cu care colaborăm. O formulă compozițională și texturală eficientă a unui nou sistem catalitic, gândit pentru un proces specific, se stabilește ca urmare a optimizării catalizatorului în concordanță cu necesitățile energetice ale procesului catalitic studiat. Această cercetare poate dura și ani de zile de eforturi și teste experimentale. În cazul nostru, din rezultatele experimentale ale proiectului, am ales pentru a fi diseminate numai catalizatorii cei mai eficienți; aceștia sunt în număr limitat. Menționăm și faptul că formulările compoziționale și texturale eficiente au implicat optimizarea a zeci de probe catalitice, care au fost preparate, caracterizate și testate experimental funcție de o multitudine de parametrii experimentali. În acest raport cât și în diseminarea rezultatelor prezentăm foarte pe scurt doar formulările catalitice eficiente. Ele reprezintă nu mai mult de 20% din totalitatea rezultatelor experimentale ce au fost obținute. Am avut de exemplu probleme dificile cu reconstruirea prin efect de memorie a matricei de tip ZnSnLDH. S-a muncit aproximativ 3 luni pentru ca procesul de reconstrucție structurală a matricei ZnSnLDH în soluție CeSO₄ să conducă la un catalizator nano-structurat de tip CeO₂/ZnSnLDH cu un grad optim de încărcare a NPs de CeO₂ pe suprafața ZnLDHs. Prezentăm în continuare câteva din aceste rezultate.

Activitățile fotocatalitice pentru fotocatalizatorii ZnTi-LDH, CeO₂/ZnTi-LDH cât și a oxizilor micști derivați obținuți prin calcinare la temperaturi diferite, sunt prezentate pentru procesul de fotodegradare a fenolului în soluție apoasă. Cantități adecvate de catalizator s-au dispersat într-o soluție de fenol de concentrație 50 mg/L, într-un reactor la o doză optimă de catalizator de 0.5 g/L. Temperatura a fost menținută constantă la 25°C, iar soluțiile au fost agitate în întuneric timp de 30

minute pentru a se stabili echilibrul de adsorbție- desorbție între poluant și suprafața catalizatorului. Soluțiile au fost iradiate cu lumina UV, timp de 7 ore, cu ajutorul unei surse de alimentare UV Pen-Ray plasată într-un tub de cuarț, care a fost imersat în soluție. Profilul de fotodegradare al fenolului a fost monitorizat prin măsurarea spectrelor de absorbție UV-VIS cu ajutorul unui spectrofotometru de tip Jasco V-550 sau și metoda colorimetrică descrisă în detaliu și în *Applied Catalysis B: Environmental* 152–153 (2014) 202–211. Degradarea fotocatalitică a fenolului - cu catalizatori ZnTi-LDHs- este prezentată în Figura 5. Inițial, soluția de fenol de concentrație 50 mg/L a fost agitată fără lumina UV, timp de 30 minute, pentru a se stabili echilibrul de adsorbție-desorbție dintre fenol și suprafața catalizatorului. După acest timp nu s-a observat nici o modificare în profilul de absorbție al soluției de fenol. Inițial, proba ZnTi-LDH conține octaedre de ZnO_6 și TiO_6 ce pun în comun margini care formează caracteristicile lamelor de tip brucit în hidroxizii dublu lamelari. Schimbările în compoziția soluției de fenol sunt evidențiate de culori în figurile care ilustrează testele fotocatalitice. Probele calcinate derivate sunt o combinație de ZnO/Zn_2TiO_4 având un comportament de tip semiconductor producând o deplasare hipercromică în spectrul UV cu modificările electronice concomitente asupra moleculei de fenol; acest rezultat indică formarea de specii intermediare cu un grup cromofor diferit. Prin urmare, în primele minute ale reacției toate moleculele de fenol sunt imediat transformate în catechol, care se poate degrada la acizi alifatici biodegradabili. Concentrația aparentă crește (Figura 6b și 6c) și acest lucru poate fi interpretat ca o transformare completă în catechol. Procesul de degradare continuă prin deschiderea inelului aromatic al catecholului formându-se acizii alifatici corespunzători. Principalii acizi alifatici observați în profilul de absorbție sunt acidul oxalic și acidul formic, care prezintă un maxim de absorbție la 198 nm și respectiv 195 nm. Proba ZnTi-LDH este cea mai eficientă catalitic. Mecanismul de degradare propus este ilustrat în Figura 5.

Degradarea fotocatalitică a fenolului utilizând ansamblurile nanostructurate $CeO_2/ZnTi-LDH$ poate fi vizualizată în Figura 7. Pentru aceste serii de probe, fotodegradarea fenolului are loc în mod diferit și acest lucru poate fi asociat cu prezența nanoparticulelor de CeO_2 pe suprafața LDHs. Pentru proba necalcinată $CeO_2/ZnTi-LDH$ pasul de adsorbție se produce în mod normal, fără modificări semnificative în profilul de absorbție.

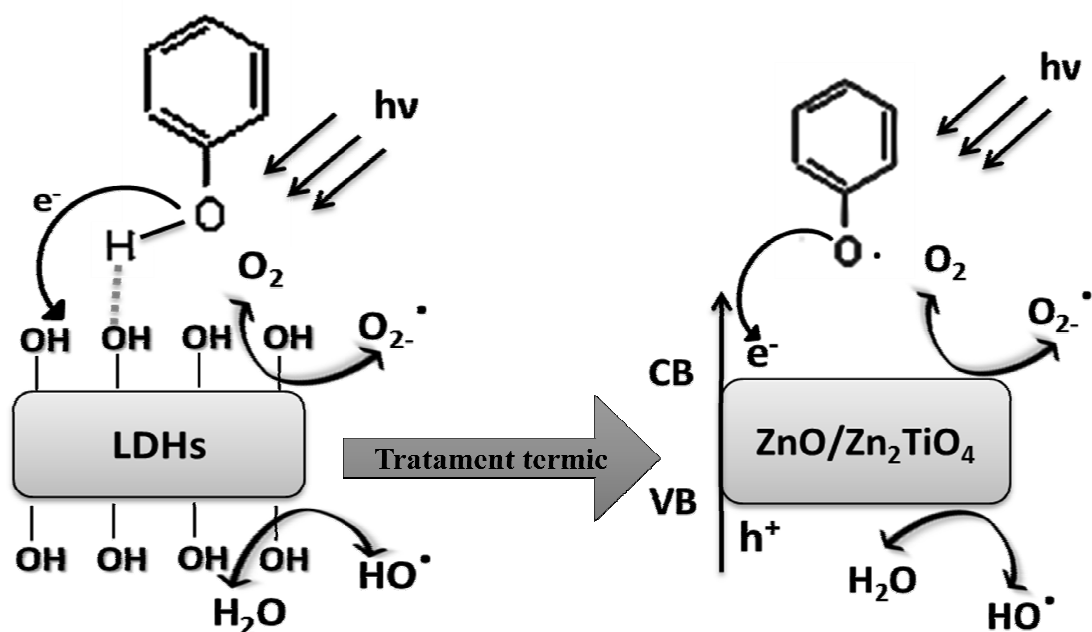


Figura 5. Mecanismul propus pentru fotodegradarea fenolului în soluție apoasă, sub iradiere UV, atunci când se utilizează probe ZnTi-LDH, ZnTi-600°C și ZnTi-750°C.

Sub iradiere UV are loc formarea unui amestec de fracțiuni aromatice și alifatică și anume: hidrochinona, catechol, acid muconic și acid oxalic. Astfel, conform reprezentării schematice a procesului de degradare o parte din moleculele inițiale de fenol deschid inelul aromatic și se degradează la acizi alifatici, muconic, oxalic și formic, și la final în CO_2 și H_2O . Fracțiunea de hidrochinona suferă transformări rapide în p-benzochinona, o moleculă foarte stabilă. Doar o mică parte a acestei molecule este degradată până la sfârșitul testului fotocatalitic.

Diferențele se mențin atunci când probele sunt calcinate la temperaturi diferite. Așa cum se poate observa cu tehnica TG/DTG această probă suferă transformări de fază diferite față de proba ZnTi-LDH. O pierdere suplimentară de masă a fost observată până la 400°C, care, probabil, nu a provocat o schimbare structurală majoră a sistemului fotocatalitic. Pentru a dovedi acest lucru, a fost realizat un test fotocatalitic suplimentar utilizând o probă calcinată la 400°C (vezi Figura 7).

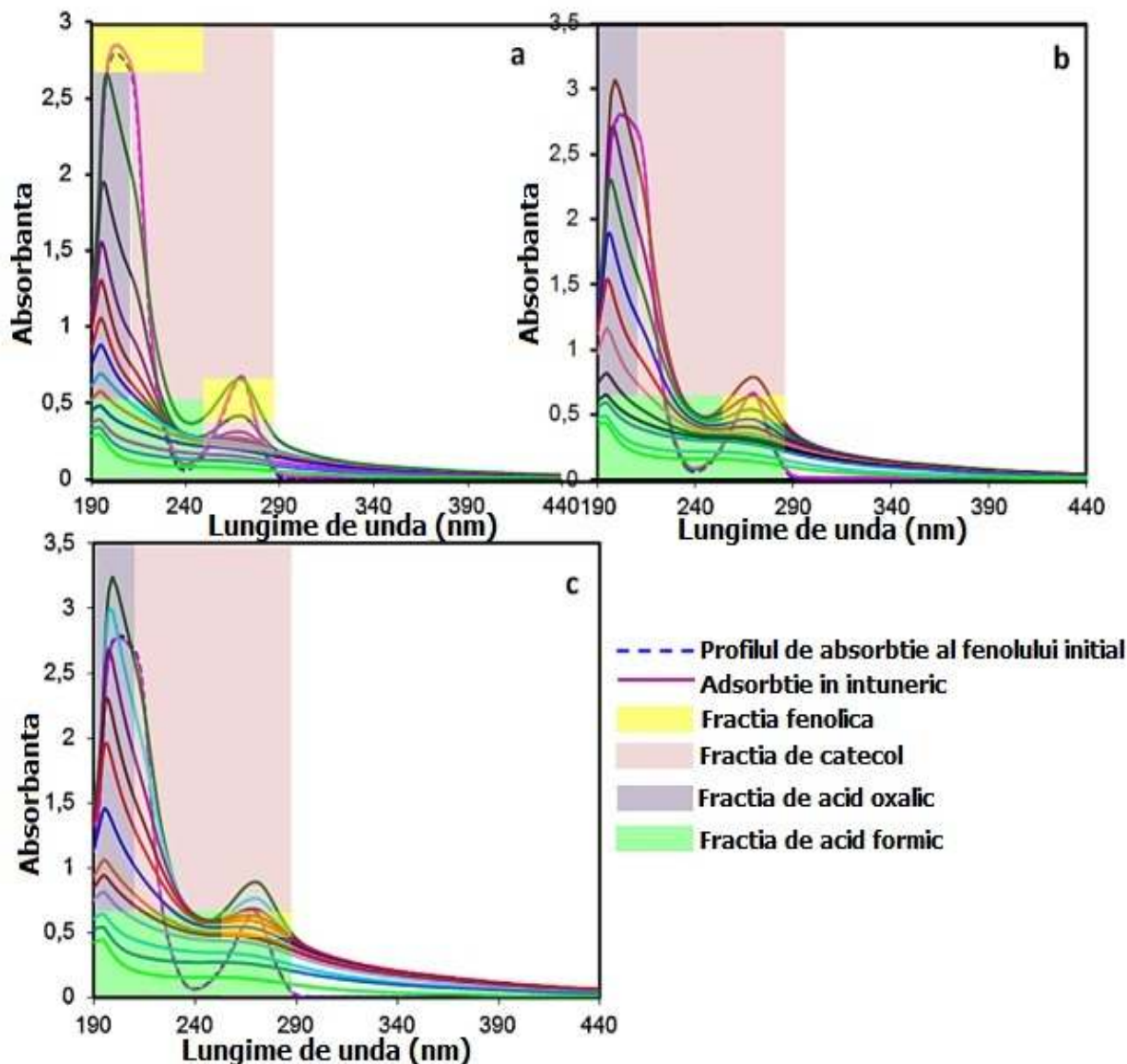


Figura 6. Spectrele UV-VIS ale procesului de fotodegradare a fenolului în prezența probelor (a) ZnTi-LDH, (b) ZnTi-600°C și (c) ZnTi-750°C.

Pentru proba $\text{CeO}_2/\text{ZnTi-600}^\circ\text{C}$, după etapa de adsorbție în absența luminii, se observă faptul că concentrația aparentă crește; acest lucru poate fi interpretat prin formarea de diferite grupe cromofore, cu formarea unui amestec de catecol și hidrochinona cu transformarea ulterioară în acid muconic, oxalic și formic și respectiv p-benzochinona. Rezultatele obținute în testarea $\text{CeO}_2/\text{ZnTi-400}^\circ\text{C}$ prezintă același comportament sugerând transformări nonstructurale de la 400°C până la 600°C. Dimpotrivă, atunci când proba este calcinată la 750°C, testul fotocatalitic arată o cale diferită a procesului de mineralizare. Acest lucru poate fi strâns legat cu faptul că are loc formarea sistemului nanocompozit $\text{CeO}_2/\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ care manifestă un comportament diferit de semiconductor. Aceste

modificari pot fi bine corelate cu observațiile Raman și UV-VIS indicand diferente în energia benzii interzise a nanoarhitectonici de tip MexOy studiate.

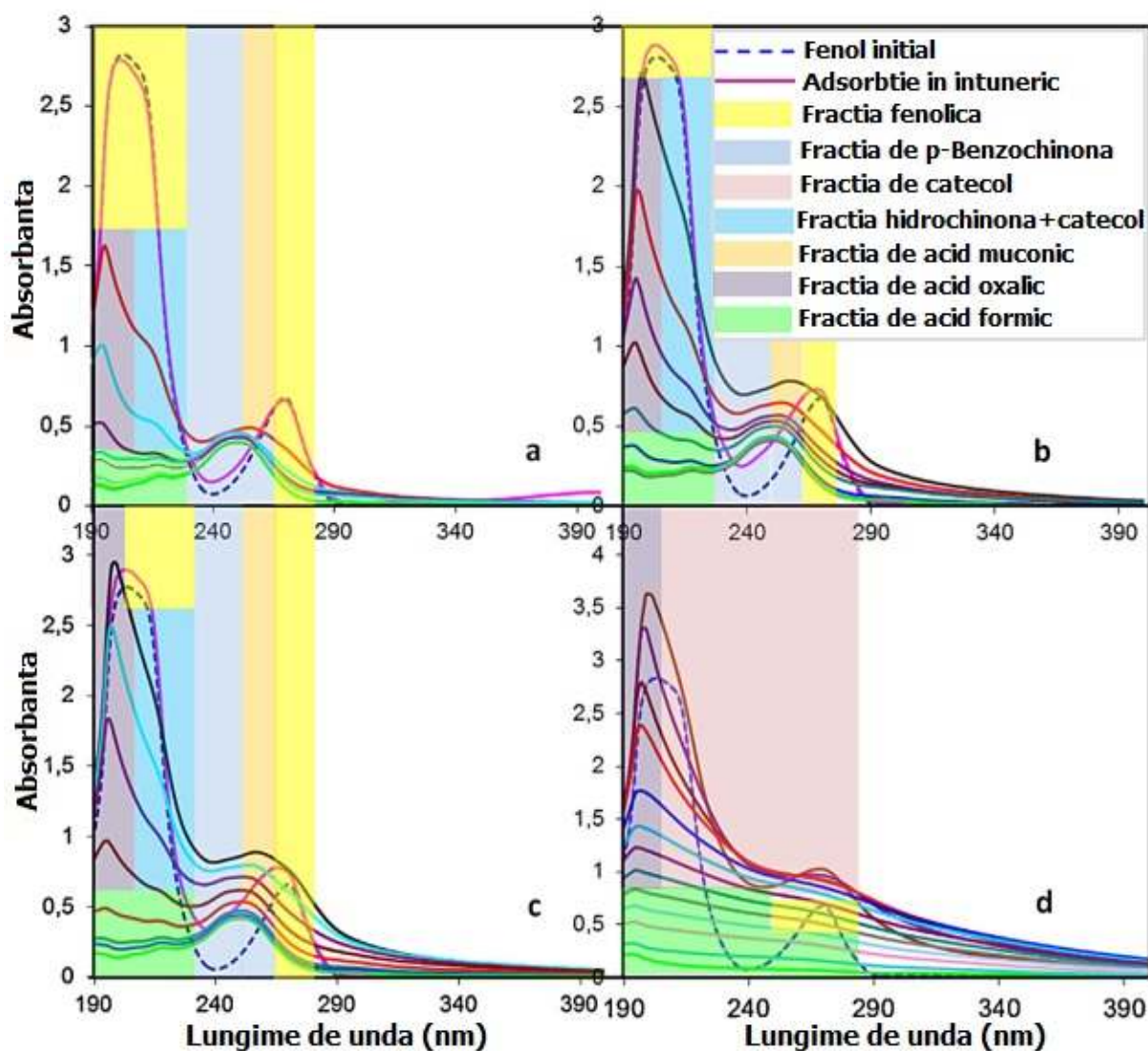


Figura 7. Spectrele UV-VIS ale procesului de fotodegradare a fenolului în prezenta probelor (a) $\text{CeO}_2/\text{ZnTi-LDH}$, (b) $\text{CeO}_2/\text{ZnTi-400}^\circ\text{C}$, (c) $\text{CeO}_2/\text{ZnTi-600}^\circ\text{C}$ si (d) $\text{CeO}_2/\text{ZnTi-750}^\circ\text{C}$.

Se poate observa în Figura 7d faptul ca după etapa de adsorbție în întuneric, nu se produce nici o modificare în structura electronica a moleculei de fenol, profilul UV-VIS de absorbție suprapunându-se cu cel masurat pentru soluția inițială de fenol. După ce radiatia UV este pornita, structura electronica se schimba imediat datorita efectului hipercromic odata cu cresterea concentratiei aparente. Acest lucru poate fi interpretat prin transformarea completa in catechol, care permite deschiderea inelului aromatic si descompunerea completa a fenolului.

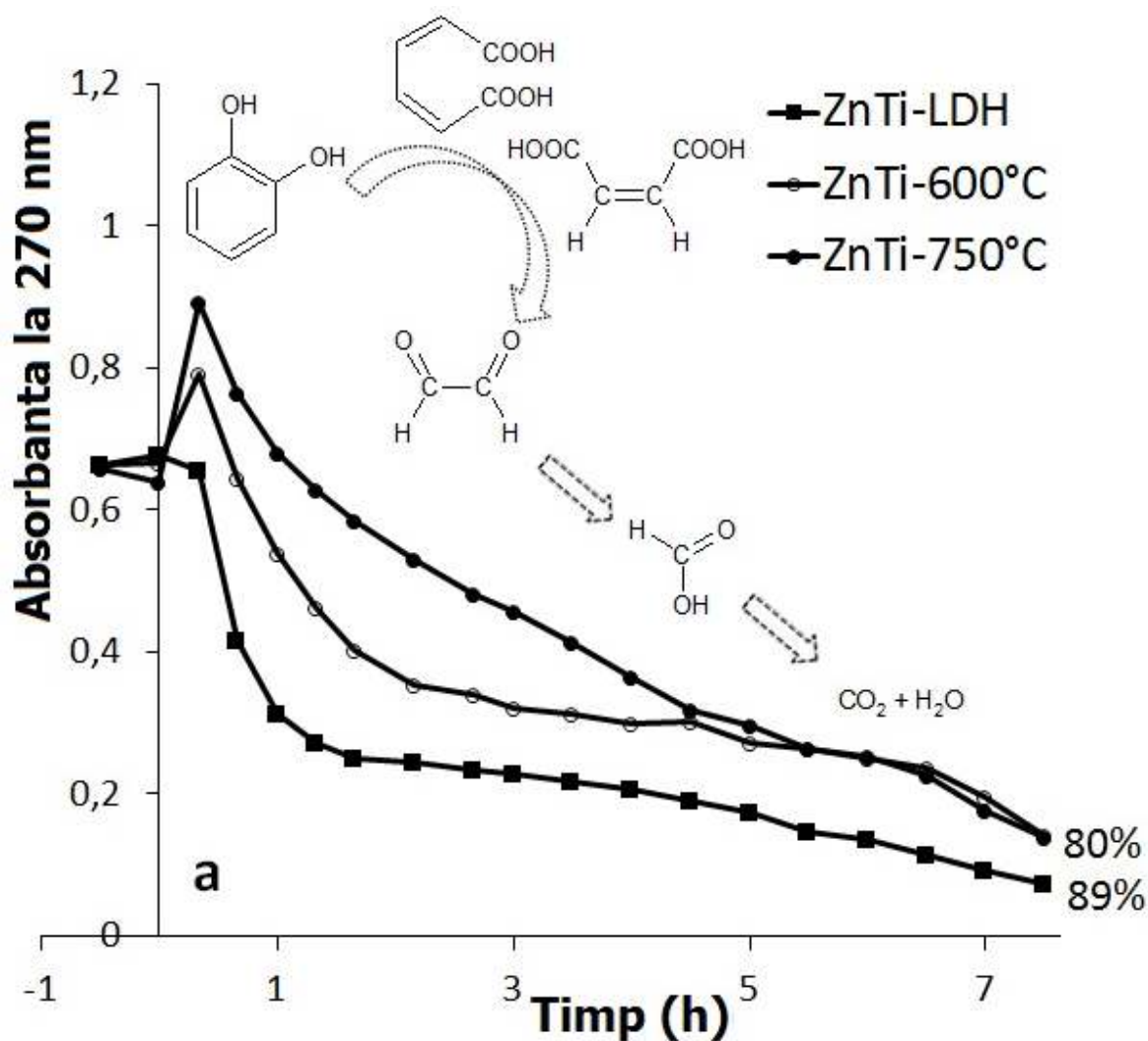


Figura 8. Degradarea fenolului sub iradiere UV pentru fotocatalizatorii ZnTi-LDH, ZnTi-600°C și ZnTi-750°C.

O prezentare generală a procesului de fotodegradare a fenolului este prezentată schematic în Figura 8. Se observă că scăderea absorbantei la valoarea 270 nm este redată grafic ca o funcție de timp. Rezultatele obținute demonstrează că cel mai bun randament de degradare al fenolului este obținut pe ansamblul nanostructurat CeO₂/ZnTi-LDH și oxizii mici derivați (Figura 9). Mai mult, se poate observa că 90% din fenol este complet eliminat în prezența catalizatorului CeO₂/ZnTi-750°C. Deși procesul durează mai mult decât pentru probele CeO₂/ZnTi-600°C și CeO₂/ZnTi-LDH, amestecul rezultat nu conține urme de p-benzochinonă, produsele de degradare fiind CO₂ și apă.

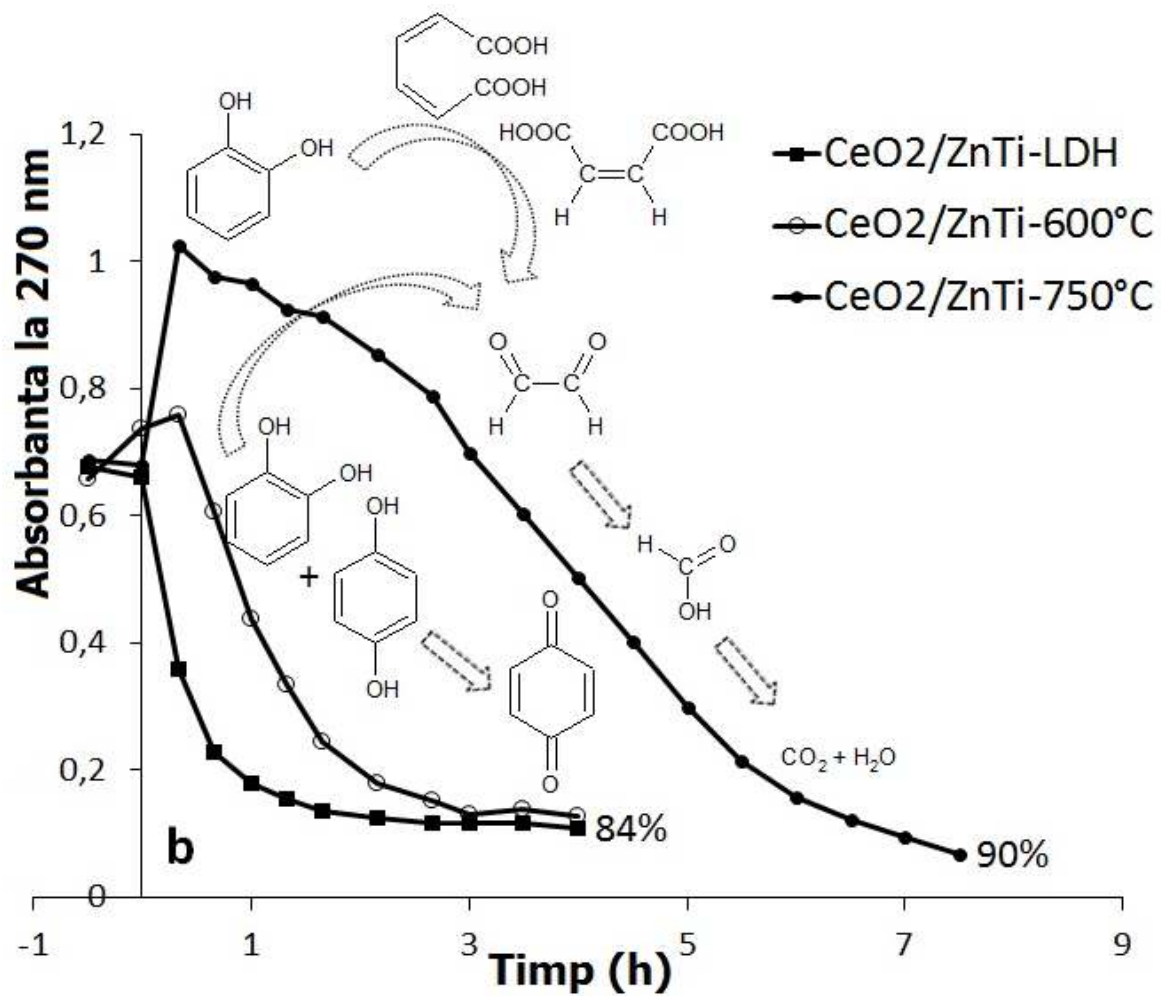


Figura 9. Degradarea fenolului sub iradiere UV pentru probele catalitice: CeO₂/ZnTi-LDH, CeO₂/ZnTi-600°C si CeO₂/ZnTi-750°C.

Professor Gabriela CARJA
Technical University "Gh. Asachi" of Iasi
Iasi, Bd. D. Mangeron no 71, 700050
Romania

January 29, 2014

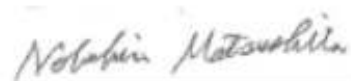
Dear Professor Gabriela Carja

We are pleased to invite you to Materials and Structure Laboratory (MSL) of Tokyo Institute of Technology, Japan as a Visiting Researcher for one month from the 2th of March to the 29th of March 2014.

We will provide you with the opportunity to pursue your research work on "Self-Assemblies of Nanoparticles of Metal Oxides-Layered Double Hydroxides as Novel Formulations for Photocatalytic Applications". Your research plan will be carried out in association with Professor Nobuhiro Matsushita and Dr. Ken-ichi Katsumata of Materials Science Laboratory of Tokyo Institute of Technology, Japan inside the UEFISCDI project PCE IDEI 75 / 2013. Your expenses for daily life and accommodation in Japan will be supported by PCE IDEI 75 / 2013.

We look forward to seeing you soon at MSL. Please feel free to contact us for further details, if necessary.

Sincerely Yours,



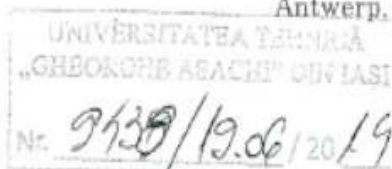
Associate Professor
Nobuhiro Matsushita
Tokyo Institute of Technology, Japan



Universiteit
Antwerpen

Antwerp, June 12th 2014

Dear Professor Gabriela Carja,



I am pleased to invite you in the Laboratory of Professor Pegie Cool, Department of Chemistry of University of Antwerp, Belgium from the 25th of September till the 7th of October 2014.

During this period we will provide you the opportunity to pursue some research work and to discuss and analyze the results obtained during our collaboration inside the research project entitled: "Self-Assemblies of Nanoparticles of Metal Oxides-Layered Double Hydroxides as Novel Formulations for Photocatalytic Applications". Your activity in our laboratory will be carried out in association with Professor Pegie Cool and Dr. Elena Seftel, from the University of Antwerp, inside the UEFISCDI project PCE IDEI 75/2013. Based on this, all of your expenses for this research work meeting will be supported by PCE IDEI 75/2013.

We look forward to seeing you soon at Antwerp University. Please feel free to contact us for further details, if necessary.

Yours, sincerely,

UNIVERSITY OF ANTWERPEN
CAMPUS DRIE EIKEN
LABORATORY OF ADSORPTION
AND CATALYSIS
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
Universiteitsplein 1
2610 WILRIJK
BELGIUM

E-MRS 2014
Fall MEETING

Warsaw University of Technology, Poland
15-18 September, 2014

We hereby certify that

Gabriela Carja

served as Chairman of Symposium C
"Inorganic nanoarchitectonics: from design and
fabrication to sustainable solutions".

We are pleased to thank her for her outstanding
efforts in organizing the symposium and
maintaining the scientific level
of the E-MRS 2014 Fall Meeting.



Thomas K. Lippert
President of E-MRS



Andrzej Mycielski
Conference Chairperson

Warsaw, September 2014

Attendance Certification



This is to certify that Magda Puscasu

has participated in the : "SPEA 8"th conference
which was held at Makedonia Palace hotel, Thessaloniki - Greece, 25-28 June 2014.

Conference Organizing Chairs

Prof. Ioannis Poullos

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Ioannis Poullos".

Prof. Dionissos Mantzavinos

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Dionissos Mantzavinos".

FALL MEETING

Warsaw University of Technology, Poland



Warsaw, 17 September 2014

We hereby certify that Mihaela Mureseanu attended the E-MRS 2014 Fall Meeting held at the Warsaw University of Technology from 15th to 19th of September 2014.

Mihaela Mureseanu presented two posters "FeNPs -Ti-SBA-15 nanoarchitectonics for Vis-light photocatalytic degradation of organic compounds" and „Nanohybrids copper(ii) schiff base complex immobilized into mesoporous silica for efficient catalytic oxidation”.

On behalf of the Conference Organisers

Agnieszka Rysfel

E-MRS FALL MEETING

Warsaw University of Technology, Poland


European Materials Research Society
23, rue de Louvain - R.P. 29
67037 STRASBOURG Cedex 2 (France)

Warsaw, 15 September 2014

We hereby certify that Gabriela Carja attended the E-MRS 2014 Fall Meeting held at the Warsaw University of Technology from 15th to 18th of September 2014.

Gabriela Carja served as a Chairman of Symposium C "Inorganic nanoarchitectonics: from design and fabrication to sustainable solutions" and gave a talk entitled "NPs of CuO on ZnO/ZnAl₂O₄ matrices as wide spectrums photocatalysts for light energy conversion" at Symposium L.

On behalf of the Conference Organisers

Agnesa Dyfel



CERTIFICATE OF ATTENDANCE

ICCE 2014

This is to certify that

Mrs./Mr. Magda Puscașu

from "Gheorghe Asachi" Technical University of Iași,
Iași, Romania

attended the 2ND INTERNATIONAL CONFERENCE
ON CHEMICAL ENGINEERING held in IAȘI,
ROMANIA, 05th -08th November, 2014.

Chairman:
Professor Teodor Măluțan



2014