



UNIVERSITATEA TEHNICĂ  
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI



Școala Doctorală a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția  
Mediului „Cristofor Simionescu”

**SISTEME FOTO/CATALITICE INOVATIVE  
BAZATE PE MATRICI DE HIDROXIZI DUBLU  
LAMELARI (LDHs) ASAMBLATE CU  
NANOPARTICULE DE METALE SAU OXIZI  
METALICI**

- REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT -

**Conducător științific:**

Prof. univ. dr. ing. Gabriela Cârjă

**Doctorand:**

Ing. Mihaela Darie

IAȘI -2022

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI**  
**RECTORATUL**

Către .....

Vă facem cunoscut că, în ziua de **18/03/2022** la ora **14.30** prin intermediul platformei online [meet.google.com/abr-vbrf-xtg](https://meet.google.com/abr-vbrf-xtg), va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

***"SISTEME FOTO/CATALITICE INOVATIVE BAZATE PE MATRICI DE HIDROXIZI DUBLU LAMELARI (LDHs) ASAMBLATE CU NANOPARTICULE DE METALE SAU OXIZI METALICI"***

elaborată de inginer **MIHAELA DARIE** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- |   |                               |
|---|-------------------------------|
| 1. Profesor dr.ing. <b>Nicolae Hurduc</b> ,<br>Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | <b>președinte</b>             |
| 2. Profesor dr.ing. <b>Gabriela Cârjă</b> ,<br>Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | <b>conducător de doctorat</b> |
| 3. Profesor dr.chim. <b>Mihaela Mureșanu</b> ,<br>Universitatea din Craiova                     | <b>referent oficial</b>       |
| 4. Profesor dr.ing. <b>Horia Iovu</b> ,<br>Universitatea Politehnică din București              | <b>referent oficial</b>       |
| 5. Profesor dr.ing. <b>Dragoș Ciuparu</b> ,<br>Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești           | <b>referent oficial</b>       |

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



RECTOR,

prof.dr.ing. **DAN CAȘCAVAL**

Secretar universitate,

  
Ing. Cristina Nagiț

---

## MULȚUMIRI

*Cu deosebită considerație doresc să adresez mulțumiri sincere, în primul rând, conducătorului științific, prof. dr. ing. Gabriela Carja, pentru tot sprijinul, încurajarea, îndrumarea și timpul dedicat pe toată perioada studiilor doctorale și pentru contribuția sa la finalizarea acestei etape științifice.*

*Mulțumiri speciale se îndreaptă, de asemenea, către prof. Pegie Cool și dr. Elena Seftel din cadrul Universității Antwerp, Belgia pentru oportunitatea și suportul oferite pe toată perioada stagiului de cercetare ERASMUS+. Cu recunoștină transmit mulțumiri și către prof. univ. dr. Mihaela Mureșanu pentru colaborare și pentru prezența în comisia de susținere.*

*Sunt, de asemenea, recunoscătoare membrilor comisiei de îndrumare, precum și membrilor comisiei de evaluare și susținere a tezei de doctorat, cărora le mulțumesc pe această cale pentru timpul și recomandările acordate. Cu recunoștină le mulțumesc și tuturor persoanelor care direct sau indirect m-au ajutat să finalizez lucrarea de doctorat.*

*Un gând de recunoștință merge către familia mea și prietenii mei de suflet, Narcisa și Ciprian, care mi-au fost alături, m-au încurajat și susținut. Vă mulțumesc pentru prietenia voastră.*

*Pentru toate momentele frumoase, experiențele împărtășite, suportul moral și emoțional doresc să adresez mulțumiri sincere colegelor și prietenelor mele, Simona, Elena, Diana și Dana.*

*Cu toată dragostea dedic această teză surorii mele Mioara, fiind recunoscătoare pentru sprijinul și grija nemăsurate pe care mi le-a acordat de-a lungul vieții. Și, nu în ultimul rând, dedic această reușită prietenului meu Mihail, care prin devotamentul său sincer, calmul, prezența și iubirea necondiționată m-a impulsionat și a contribuit la evoluția mea.*

---

# CUPRINS

<b>MULȚUMIRI .....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUCERE.....</b>	<b>7</b>
<b>ABREVIERI ȘI NOTAȚII .....</b>	<b>11</b>
<b>LISTĂ FIGURI ȘI TABELE .....</b>	<b>14</b>
<b>PARTEA I. STADIUL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIU .....</b>	<b>23</b>
<b>Capitolul I. Hidroxizi dublu lamelari: aspecte generale, proprietăți și fabricare .....</b>	<b>24</b>
I.1. Aspecte generale: Structura și compoziția hidroxizilor dublu lamelari .....	24
I.2. Proprietățile specifice ale hidroxizilor dublu lamelari .....	27
I.3. Sinteza hidroxizilor dublu lamelari și ale ansamblelor nanostructurate de tip MeNP/LDHs ...	30
I.3.1. Metoda coprecipitării .....	32
I.3.2. Metoda schimbului ionic .....	33
I.3.3. Metoda reconstrucției. Fabricarea sistemelor foto/catalitice de tip MeNP/LDH .....	34
I.3.4. Metoda de sinteză hidrotermală .....	35
I.3.5. Metoda de sinteză sol-gel .....	36
<b>Capitolul II. Caracterizarea fizico-chimică a hidroxizilor dublu lamelari și aplicații specifice .....</b>	<b>37</b>
II.1. Caracterizarea hidroxizilor dublu lamelari și ale ansamblelor nanostructurate derivate .....	37
II.1.1. Caracterizarea structurală: XRD .....	37
II.1.2. Caracterizarea domeniului interlamelar: FTIR, RAMAN .....	40

---

II.1.3. Caracterizarea morfologică: SEM/TEM/EDX .....	47
II.1.4. Caracterizarea proprietăților optice și determinarea compoziției elementale: UV-Vis, XPS .....	55
II.1.5. Caracterizarea comportamentului termic: TG/DTG .....	61
II.1.6. Caracterizarea suprafeței specifice prin metoda adsorbției azotului la 77K .....	65
II.2. Aplicațiile hidroxizilor dublu lamelari și ale ansamblelor nanostructurate derivate .....	70
II.2.1. Aplicații în fotocataliză .....	71
II.2.2. Aplicații în cataliza heterogenă .....	78
II.2.3. Alte aplicații ale hidroxizilor dublu lamelari .....	80
<b>PARTEA A II-A. REZULTATELE CERCETĂRILOR EXPERIMENTALE .....</b>	<b>83</b>
<b>Capitolul III. Studiu privind obținerea și determinarea proprietăților fizico-chimice ale materialelor LDH precursorare .....</b>	<b>84</b>
III.1. Sinteza materialelor precursorare di- și trivalente de tip ZnMeLDH (Me = Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> și Mg <sup>2+</sup> ) .....	84
III.2. Caracterizarea fizico-chimică a materialelor precursorare sintetizate .....	86
III.2.1. Investigarea caracteristicilor structurale și a proprietăților interstrat .....	87
III.2.2. Investigarea compoziției chimice și a caracteristicilor texturale .....	91
III.2.3. Investigarea proprietăților optice .....	95
III.2.4. Investigarea stabilității termice .....	97
III.3. Concluzii .....	100
<b>Capitolul IV. Studiu privind fabricarea sistemelor foto/catalitice de tip MeNP/LDHs și/sau Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>NP/LDHs și investigarea proprietăților fizico-chimice specifice .....</b>	<b>102</b>
IV.1. Aspecte experimentale privind tehnicile de obținere ale materialelor studiate .....	102

---

IV.2. Fabricarea și caracterizarea sistemelor foto/catalitice formate din nanoparticule mono- și/sau bi-metalice de Pt și Pt-Ag, depuse pe suport de ZnMeLDH (Me = Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> ) .....	103
IV.3. Fabricarea și caracterizarea sistemelor foto/catalitice de tip CuONP/ZnAILDH și g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /CuONP/ZnAILDH .....	119
IV.4. Fabricarea și caracterizarea sistemelor foto/catalitice formate din nanoparticule de Fe și Mn depuse pe suport de ZnMeLDH (Me = Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> ) .....	136
IV.4.1. Sinteza și caracterizarea auto-ansamblelor Fe/Zn <sub>2</sub> AILDH și Fe/ZnFeAILDH .....	136
IV.4.2. Sinteza și caracterizarea auto-ansamblelor Fe/Zn <sub>3</sub> AILDH și Fe-Mn/Zn <sub>3</sub> AILDH .....	141
IV.5. Fabricarea și caracterizarea sistemelor foto/catalitice formate din nanoparticule de Ce, Sn și Mn depuse pe suport de Zn <sub>2</sub> AILDH și ZnMgAILDH .....	145
IV.6. Concluzii .....	156
<b>Capitolul V. Aplicații ale hidroxizilor dublu lamelari (LDH) și ale sistemelor foto/catalitice de tip LDH obținute .....</b>	<b>159</b>
V.1. Studii privind activitatea foto/catalitică a sistemelor formate din nanoparticule de Pt și Pt-Ag depuse pe suport de ZnMe/LDH (Me = Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> ) .....	159
V.1.1. Degradarea p-nitrofenolului din soluție apoasă prin procese de fotocataliză sub iradiere solară simulate .....	160
V.1.2. Degradarea acidului salicilic din soluție apoasă prin procese de fotocataliză sub iradiere solară simulate .....	166
V.2. Studiu privind reducerea foto/catalitică a fenolului din soluție apoasă utilizând nanocompozitele g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / CuONP/LDH și g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /MMO .....	170
V.3. Studii privind activitatea foto/catalitică a sistemelor formate din nanoparticule de Fe și Mn depuse pe suport de ZnMeLDH (Me = Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> ) .....	176
V.3.1. Degradarea ibuprofenului din soluții apoase prin procese de fotocataliză și procese de tip foto-Fenton sub iradiere UV .....	176

---

V.3.2. Degradarea ibuprofenului din soluții apoase prin procese de fotocataliză și procese de tip foto-Fenton sub iradiere solară simulată .....	180
V.3.3. Degradarea fotocatalitică și foto-Fenton a ibuprofenului sub influența nanocompozitelor cu fier sau fier-mangan (Fe = 1% wt, 4% wt, 10% wt; Mn = 4% wt) depuse pe suport de Zn <sub>3</sub> AlLDH .....	183
V.4. Studii privind activitatea foto/catalitică a sistemelor formate din nanoparticule de Ce, Sn și Mn depuse pe suport de tip ZnMeLDH (Me = Al <sup>3+</sup> , Mg <sup>2+</sup> ) .....	186
V.4.1. Degradarea ibuprofenului din soluții apoase prin procese de fotocataliză sub iradiere solară artificială .....	187
V.4.2. Degradarea diclofenacului din soluții apoase prin procese de fotocataliză sub iradiere solară artificială .....	189
V.5. Concluzii .....	193
<b>Capitolul VI. Nanoparticule de oxizi de cobalt asamblate cu hidroxizi dublu lamelari. Procedul de obținere și aplicațiile în captarea și reducerea fotocatalitică a CO<sub>2</sub> din gazele umede .....</b>	<b>195</b>
<b>CONCLUZII GENERALE .....</b>	<b>202</b>
<b>DISEMINAREA REZULTATELOR DE CERCETARE .....</b>	<b>205</b>
<b>BIBLIOGRAFIE .....</b>	<b>208</b>

\*\*\*

*În rezumatul tezei de doctorat se prezintă într-o formă succintă studiul de literatură și o parte din rezultatele originale obținute, concluziile generale și bibliografia selectivă. La redactarea rezumatului s-au păstrat notațiile și numerotarea pentru capitolele, paragrafele, figurile și tabelele utilizate în cadrul tezei de doctorat*

---

## INTRODUCERE

Una dintre provocările actuale ale științei o constituie dezvoltarea și deschiderea unor noi perspective pentru fabricarea ușoară a formulărilor hibride ieftine, dar complexe, precum fotocatalizatori performanți capabili să exploateze sursele de radiație UV, Vis sau solară pentru a rezolva anumite probleme globale ce țin de protecția mediului înconjurător și energie curată cu care omenirea se confruntă. Printre materialele intens cercetate de specialiști în ultimele decenii, cu potențial să satisfacă cele mai urgente cerințe, se regăsesc fotocatalizatorii și sistemele fotocatalitice care au la bază materialele semiconductoare nanostructurate cu proprietăți specifice, economice și prietenoase cu mediul.

O atenție deosebită se îndreaptă către argilele anionice de tip hidroxizi dublu lamelari (eng. LDHs – Layered Double Hydroxides) și către ansamblele nanostructurate derivate datorită unor caracteristici unice pe care acestea le posedă. Hidroxizii dublu lamelari fac parte din clasa argilelor anionice sau a hidrotalciților (HT), fiind materiale semiconductoare active atât în domeniul UV, cât și în domeniul vizibil (Vis). Argilele de tip LDH posedă o structură îngustă a benzilor de energie care le permite să absoarbă cât mai multă lumină posibil și să separe eficient sarcinile fotogenerate. Mai mult, proprietatea extraordinară de memorie structurală a argilelor anionice LDH permite auto-asamblarea acestor materiale cu diferite nanoparticule metalice sau oxizi metalici de unde rezultă ansamblele nanostructurate pe bază de LDHs. Aceste caracteristici speciale, alături de costurile reduse și facilitatea de preparare, suprafața specifică mare, versatilitatea compoziției și capacitatea de a intercala diverși anioni în structura lor au făcut ca hidroxizii dublu lamelari să fie utilizați pe scară largă ca fotocatalizatori și/sau suporturi foto/catalitice în procese precum fotodescompunerea unor compuși organici poluanți pentru mediul înconjurător.

În acest context, cercetarea actuală urmărește introducerea nanostructurilor de tipul hidroxizilor dublu lamelari (LDHs) asamblați cu nanoparticule de metale sau oxizi metalici, cu referire în special la utilizarea lor ca sisteme foto/catalitice inovative în descompunerea unor compuși organici poluanți pentru mediul înconjurător. Caracteristicile structurale, proprietățile principale, metodele de sinteză și aplicațiile practice ale materialelor LDH și ansamblelor



---

nanostructurate derivate au fost acoperite în acest studiu în partea de rezultate experimentale originale. Mai mult, teza cuprinde un studiu de literatură în care sunt raportate date ce demonstrează proprietățile unice, versatilitatea și potențialul acestor materiale pentru soluționarea unor probleme actuale legate de mediu și energie curată.

***Obiectivele tezei de doctorat:***

- Sinteza argilelor LDHs precursoare cu cationi de Zn, Fe, Al și Mg încorporați la diferite rapoarte cationice  $M^{2+}/M^{3+}$  și utilizarea lor ca suport pentru obținerea nanocompozitelor hibride derivate.
- Fabricarea sistemelor foto/catalitice bazate pe matrici de hidroxizi dublu lamelari asamblate cu nanoparticule metalice sau de oxizi metalici.
- Studiul proprietăților fizice, chimice, morfologice și texturale ale matricilor precursoare LDHs și ale nanocompozitelor asamblate corespunzătoare prin tehnici avansate de analiză: difracția de raze X (XRD), microscopie electronică SEM/TEM, spectroscopia de raze X prin dispersie de energie (EDX), spectroscopie electronică de raze X (XPS), spectroscopie UV-Vis/DR, spectroscopie IR/RAMAN, analiză termogravimetrică TG/DTG, adsorbția azotului la 77 K.
- Aplicațiile sistemelor foto/catalitice bazate pe matrici de hidroxizi dublu lamelari asamblate cu nanoparticule metalice sau de oxizi metalici în procese fotocatalitice pentru degradarea unor compuși organici poluanți.

***Noutatea și originalitatea rezultatelor tezei de doctorat:***

- Utilizarea materialelor LDH precursoare preparate prin încorporarea parțială sau totală a cationilor di- și trivalenți ca suport pentru obținerea unor formulări hibride noi de tip ansamble nanostructurate MeNP/LDHs și/sau MexOyNP/LDHs.
- Obținerea de heterostructuri multi-metalice formate din nanoparticule de Pt și un tandem de Pt-Ag auto-asamblate cu matricile LDH de tip Zn<sub>2</sub>Al/LDH și ZnFeAl/LDH și utilizarea lor pentru degradarea fotocatalitică a p-nitrofenolului (p-Nh) din soluție apoasă în prezența radiației solare.
- Influența efectului sinergic al tandemului Pt-Ag asupra recombinației speciilor fotogenerate și, respectiv, asupra îmbunătățirii răspunsului fotocatalitic în degradarea p-nitrofenolului.

- 
- Fabricarea unui nou compozit format din nitrură de carbon grafitic stratificată ( $g-C_3N_4$ ) și un hidroxid dublu lamelar (ZnAILDH) reconstruit dintr-o soluție de  $Cu(OAc)_2$ , prin exploatarea efectului de memorie specific materialelor LDH.
  - Testarea noului compozit ZnAILDH/ $g-C_3N_4$ /CuONP și a amestecurilor de oxizi metalici ZnAIMMO și, respectiv, ZnAIMMO/ $g-C_3N_4$  drept fotocatalizatori eficienți pentru degradarea fenolului din soluție apoasă sub iradiere cu lumină UV și Vis.
  - Studiul efectelor cuplării dintre  $g-C_3N_4$  și ZnAILDH, dar și a heterojoncțiunilor formate între CuONP și suprafața  $g-C_3N_4$ / ZnAILDH asupra eficienței fotocatalitice.
  - Construirea unei nanoarhitectonici cu capacitate de adsorbție și eficiență fotocatalitică pentru reducerea  $CO_2$  din atmosferă prin dispersarea nanoparticulelor (NPs) de  $Co_2O_3$  pe nanoparticulele mai mari de hidroxizi dublu lamelari (LDH) prin exploatarea manifestării „efectului de memorie” structurală al LDH-urilor în soluția apoasă de  $Co_2(SO_4)_3$  la temperatura camerei.
  - Obținerea unor noi ansamble LDH funcționalizate cu nanoparticule de Sn, Ce și Mn și testarea lor în fotodegradarea sub iradiere solară artificială a unor compuși farmaceutici precum ibuprofen și diclofenac.
  - Obținerea nanocompozitelor auto-asamblate cu NP de Fe și utilizarea lor în degradarea ibuprofenului atât prin reacții fotocatalitice, cât și foto-Fenton sub absorbția luminii UV și Vis.

**Structura tezei de doctorat:** teza de doctorat este împărțită în două părți principale, structurate în 5 capitole, alături de: *Introducere, Notății, Listă de figuri și tabele, Concluzii generale, Activitatea științifică privind subiectul tezei de doctorat și Bibliografie.*

**PARTEA I – Stadiul cunoașterii în domeniu cuprinde două capitole.**

**CAPITOLUL I:** detaliază unele aspecte generale privind particularitățile structurale, proprietățile specifice și cele mai uzuale modalitățile de sinteză ale hidroxizilor dublu lamelari.

**CAPITOLUL II:** cuprinde informații ce țin de caracterizarea fizico-chimică și aplicațiile specifice ale hidroxizilor dublu lamelari și nanoansamblelor derivate, cu exemplificări și date provenite din studiile existente în literatura de specialitate. În acest capitol sunt descrise principalele metode de analiză care permit investigarea proprietăților fizico-chimice ale hidroxizilor dublu lamelari și

---

ansamblelor nanostructurate derivate, precum și aplicațiile lor specifice, accentul fiind pus pe folosirea lor în procese de cataliză și fotocataliză.

***PARTEA a II-a** - cuprinde partea de contribuții originale și rezultatele cercetărilor experimentale desfășurate de-a lungul a patru capitole.*

**CAPITOLUL III:** detaliază studiile cu privire la obținerea și determinarea proprietăților fizico-chimice ale argilelor LDH precursorare. Sunt descrise metodele experimentale de sinteză a hidroxizilor dublu lamelari de tipul ZnAlLDH, ZnFeAlLDH și ZnMgAlLH și principalele tehnici de caracterizare (XRD, UV-Vis, FTIR, XPS, EDX, TG/DTG, adsorbția N<sub>2</sub>) utilizate pentru investigarea proprietăților specifice.

**CAPITOLUL IV:** descrie protocoalele experimentale utilizate pentru fabricarea nanocompozitelor formate prin asamblarea matricilor de ZnAlLDH, ZnFeAlLDH și ZnMgAlLH cu nanoparticule metalice sau de oxizi metalici de Pt, Pt-Ag, CuO și g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuO, Fe și Fe-Mn sau Sn, Ce și Mn și tehnicile de caracterizare avansate ale acestor sisteme foto/catalitice. Ansamblele nanostructurate enumerate s-au obținut pe baza efectului de memorie structurală iar proprietățile caracteristice au fost determinate utilizând tehnici avansate de analiză (XRD, UV-Vis, FTIR, RAMAN, XPS, EDX, SEM/TEM, TG/DTG, adsorbția N<sub>2</sub>).

**CAPITOLUL V:** cuprinde aplicațiile practice ale argilelor LDH precursorare, precum și ale sistemelor foto/catalitice derivate. Materialele obținute au fost studiate în aplicații fotocatalitice de degradare a unor compuși organici toxici (fenol) și a unor molecule farmaceutice (ibuprofen, diclofenac, acid salicilic) din soluții apoase utilizând radiația electromagnetică artificială. Testele fotocatalitice s-au desfășurat cu ajutorul unei lămpi solare artificiale.

**CAPITOLUL VI:** descrie fabricarea unui nou nanocompozit cu nanoparticule de Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersate și stabilizate pe nanoparticulele mai mari de matrici poroase de hidroxizi dublu lamelari (LDH) pentru adsorbția și reducerea fotocatalitică a CO<sub>2</sub> din gazele de ardere umede.

Rezultatele originale aferente cercetărilor efectuate în cadrul tezei de doctorat au fost valorificate prin publicarea a 2 articole în reviste cotate ISI, 2 articole publicate în reviste cotate BDI, publicarea unui brevet de invenție și prin participarea la 10 manifestări științifice internaționale și o manifestare științifice națională.

---

# PARTEA I.

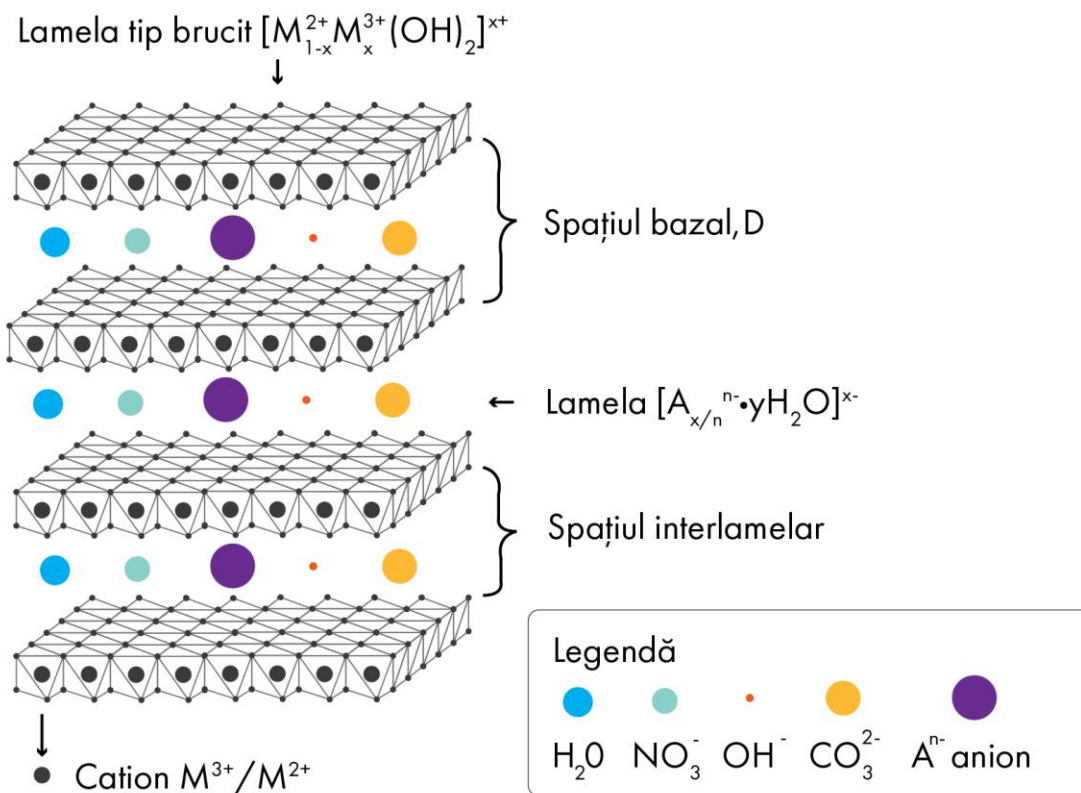
## STADIUL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIU

### Capitolul I. Hidroxizi dublu lamelari: aspecte generale, proprietăți și fabricare

Hidroxizii dublu lamelari (LDHs) reprezintă o clasă de materiale din familia argilelor anionice, formate din lamele bi-dimensionale așezate unele peste altele și cu anioni intercalați între straturi. Majoritatea materialelor LDHs au structura similară hidrotalcitului.

Structura materialelor hidrotalcit, respectiv a hidroxizilor dublu lamelari derivă din cea a mineralului de brucit ( $Mg(OH)_2$ ) formată din multiple unități octaedrice înconjurate de grupări hidroxil ( $HO^-$ ), în care o parte dintre cationii divalenți de  $Mg^{2+}$  sunt înlocuiți cu cationi trivalenți de  $Al^{3+}$ . În brucit, unitățile octaedrice sunt legate prin muchii formând o multitudine de straturi extinse plane (lamele bi-dimensionale) și neutre conectate prin legături de hidrogen.

*Structura cristalului de LDH* este redată în Figura I.1 și poate fi reprezentată prin formula generală  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ .  $M^{3+}$  și  $M^{2+}$  reprezintă cationii di- și trivalenți care se regăsesc distribuiți uniform în lamelele LDH, iar  $A^{n-}$  sunt anionii interlamelari care au rolul lor de a compensa surplusul de sarcină pozitivă a lamelelor și de a garanta electro-neutralitatea întregii rețele. Galeriile argilelor LDH mai cuprind, pe lângă speciile anionice, și cantități variabile de molecule de apă, iar  $m$  reprezintă numărul de molecule de  $H_2O$  ce se regăsesc în spațiul interlamelar. Raportului molar dintre cationii divalenți și trivalenți este reprezentat prin coeficientul stoichiometric  $x$   $[M^{3+}/M^{2+} + M^{3+}]$  [2], [3], [5], [6] [5].



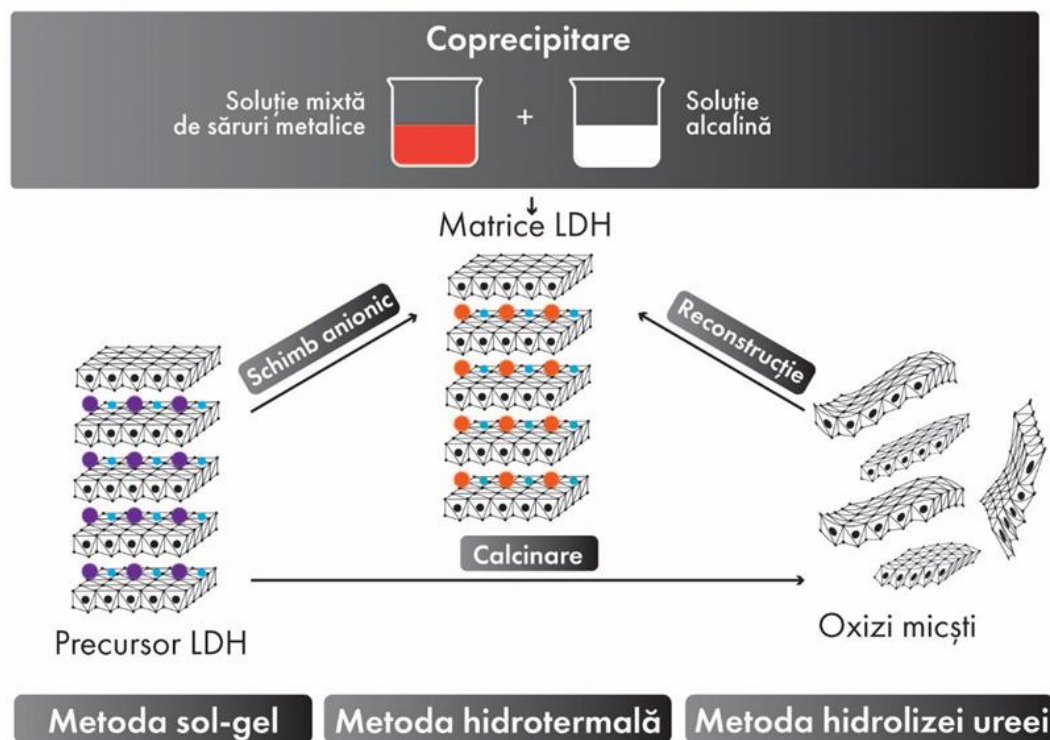
**Figura I.1.** Reprezentarea schematică a structurii cristalului de LDHs (adaptare după [11]).

Hidroxizii dublu lamelari sunt materiale cu proprietăți structurale unice și prezintă o serie de particularități, iar printre *cele mai importante proprietăți* ale materialelor LDH se numără:

- Capacitatea de schimb anionic;
- Proprietăți morfologice și texturale;
- Stabilitate termică și formarea oxizilor micști;
- Modelarea și controlul compoziției chimice a lamelelor;
- Modelarea și controlul orientării și identității anionilor interlamelari;
- Proprietăți bazice;
- Efectul de memorie structurală;
- Proprietăți de semiconductor și fotocatalizator.

Literatura de specialitate cuprinde un număr mare de *metode disponibile pentru sinteza materialelor precursorare de tip LDH* și a nanocompozitelor corespunzătoare iar printre cele mai uzuale procese de obținere a hidroxizilor dublu lamelari, prezentate schematic în Figura I.2,

se numără coprecipitarea, schimbul ionic, reconstrucția, sinteza hidrotermală sau metoda sol-gel.



**Figura I.2.** Reprezentarea schematică a celor mai uzuale metode de sinteză ale hidroxizilor dublu lamelari și ale nocompozitelor derivate.

Cea mai folosită metodă de sinteză a LDH-urilor este *metoda coprecipitării* deoarece poate fi efectuată într-o singură etapă, cu randament ridicat și pornind de la reactivi ieftini [14]. Metoda implică precipitarea în condiții alcaline a unor soluții de săruri precursorare metalice care conțin cationii divalenți și trivalenți de interes. Soluțiile de săruri metalice sunt amestecate împreună, lent și sub agitare continuă, iar pH-ul amestecului este monitorizat și menținut la valoarea optimă (în intervalul pH 6-11) prin adăugarea unei soluții de hidroxid de sodiu, pentru a favoriza precipitarea simultană a cationilor [41], [42]. O gamă variată de hidroxizi dublu lamelari a fost sintetizată folosind metoda coprecipitării. Printre numeroasele exemple se numără compozitele de Zn-Ti LDH având o cristalinitate ridicată și o activitate fotocatalitică semnificativă, în care cristalele sintetizate sunt de natură sferică și distanța bazală scade odată cu încorporarea ionului tetravalent de  $Ti^{4+}$  în stratul de brucit [46]. În mod similar, diferite compozite de tipul Zn-Fe LDH au fost sintetizate prin varierea raportului Zn/Fe și variind natura anionilor intercalați ( $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$  și  $Cl^-$ ) [47].

---

**Metoda reconstrucției.** Materialele precursor LDH obținute prin diferite căi de sinteză pot fi supuse ulterior unui tratament termic (de calcinare) la temperaturi cuprinse între 400 și 500 °C. Prin încălzire la anumite temperaturi, majoritatea materialelor LDH formează un amestec de oxizi micști. Oxizii micști formați au capacitatea de a își regenera structura originală când sunt expuși într-o soluție apoasă [55], [56]. Această metodă profită de “efectul de memorie” al hidroxizilor dublu lamelari [35]. “Efectul de memorie” reprezintă proprietatea unică a materialelor LDH de a-și recupera structura originală, după calcinare, prin rehidratare. „Efectul de memorie” structurală al hidroxizilor dublu lamelari în soluțiile apoase de săruri metalice reprezintă totodată și o procedură simplă de fabricare a ansamblelor formate din oxizi metalici sau nanoparticule metalice depozitate pe suprafața LDH [35]. Conform acestei proceduri, oxizii micști rezultați din calcinarea argilelor LDH pot, de asemenea, să adsoarbă și cationii metalici ai soluției apoase și să îi organizeze pe suprafața sa ca oxizi metalici sau nanoparticule metalice [57] [14]. Auto-asamblarea acestor nanoparticule la suprafața hidroxizilor dublu lamelari poate conduce la o mare diversitate compozițională prin modificarea naturii nanoparticulelor MeNPs sau MexOyNPs, ceea ce conduce în final la obținerea unor materiale compozite cu caracteristici fotocatalitice specifice [35].

Pentru **caracterizarea hidroxizilor dublu lamelari** și ale ansamblelor nanostructurate derivate literatura de specialitate raportează o gamă mare de metode de analiză care permit investigarea proprietăților fizico-chimice și elucidarea structurii cristaline, morfologiei, naturii cationilor și stărilor de oxidare, identității anionilor intercalați și comportamentului termic al acestor materiale. Astfel, cele mai utilizate metode analitice folosite în acest scop includ următoarele tehnici: difracția de raze X (XRD), analiza termogravimetrică (TG-DTG-DTA), microscopia electronică de transmisie (TEM) sau de baleiaj (SEM), măsurători de adsorbție a azotului la 77 K, spectroscopia de raze X prin dispersie de energie (EDX), spectroscopia fotoelectronică cu raze X (XPS), spectroscopia IR cu transformată Fourier (FTIR), spectroscopia RAMAN, spectroscopia UV-Vis. O parte dintre aceste tehnici sunt adesea utilizate combinat, pentru a furniza informații suplimentare dar și pentru a rezolva unele ambiguități legate de structură.

Datorită proprietăților flexibile și remarcabile în ceea ce privește compoziția chimică și capacitatea de schimb anionic, **aplicațiile argilelor LDH** sunt studiate în mai multe procese și

---

domenii semnificative din punct de vedere tehnologic (reprezentate schematic în Figura II.23) și, în special, în domenii precum cataliza și fotocataliza heterogenă.



**Figura I.3.** Domeniile de aplicabilitate ale hidroxizilor dublu lamelari și nanocompozitelor derivate.



---

# **PARTEA A II-A.**

## **REZULTATELE CERCETĂRILOR EXPERIMENTALE**

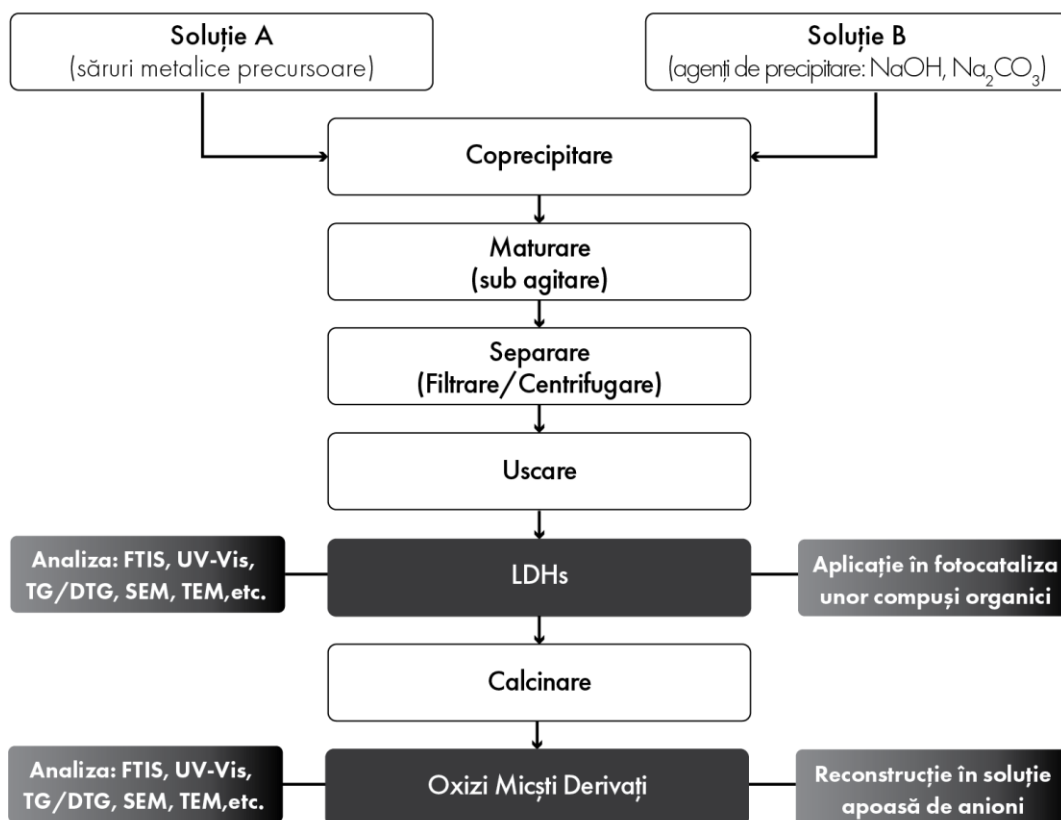
### **Capitolul III. Studiul privind obținerea și determinarea proprietăților fizico-chimice ale materialelor LDH precursoare**

#### **III.1. Sinteza materialelor precursoare di- și trivalente de tip ZnMeLDH (Me = Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> și Mg<sup>2+</sup>)**

Sinteza argilelor precursoare ZnAlLDH, ZnFeAlLDH și ZnMgAlLDH s-a realizat prin metoda co-precipitării standard, la pH constant, prin varierea raportului molar M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup> și prin alternarea identității cationilor care intră în componența stratului de brucit. În Figura III.1. sunt redate schematic etapele protocolului experimental de sinteză. Practic, metoda presupune amestecarea lentă și în condiții de agitare magnetică, temperatură și pH constante a unei soluții de săruri metalice precursoare și a unei soluții bazice care să conțină agenții de precipitare. În urma contactului dintre cele două soluții, prin monitorizarea și controlul condițiilor experimentale de sinteză (raport/natură cationi inserați, viteza de agitare, pH, temperatură, perioada de maturare) are loc reacția de co-precipitare și formarea structurii tipice de LDH. Precipitatul obținut este ulterior supus procesului de maturare timp de mai multe ore, separat prin filtrare la vid sau centrifugare, uscat la temperaturi cuprinse între 60 – 80 °C și mojarat într-o pulbere fină.

Materialele LDH bimetalice Zn<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup> au fost preparate la două rapoarte molare diferite, respectiv 2:1 (notat Zn<sub>2</sub>Al/LDH) și 3:1 (notat Zn<sub>3</sub>Al/LDH), prin amestecarea a două soluții de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.2 M/Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 0.1 M și, respectiv, de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.4M/NaOH 0.5 M.

Structurile LDH multimetalice ZnFeAl/LDH și ZnMgAl/LDH s-au obținut prin coprecipitare la pH constant, prin substituția izomorfă a cationilor di- și trivalenți cu cationi de  $\text{Fe}^{3+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$ , folosind drept precursori soluții de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , în condiții alcaline.

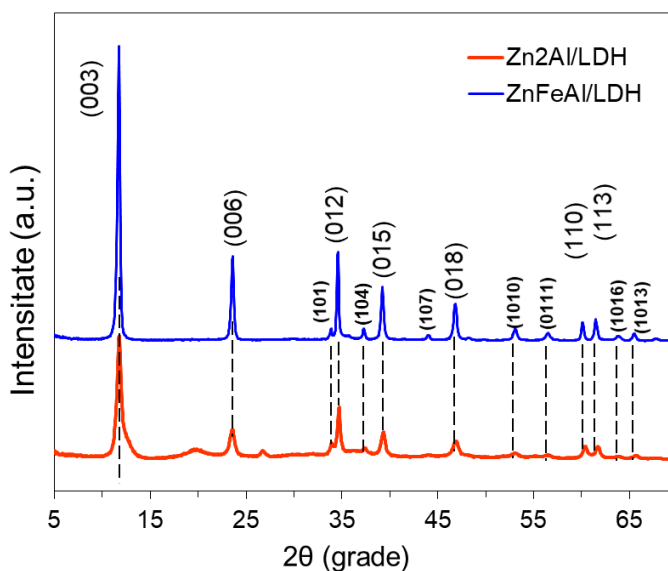


**Figura III.1.** Reprezentare schematică: protocolul experimental de obținere a materialelor LDHs prin metoda coprecipitării.

### III.2. Caracterizarea fizico-chimică a materialelor precursorare sintetizate

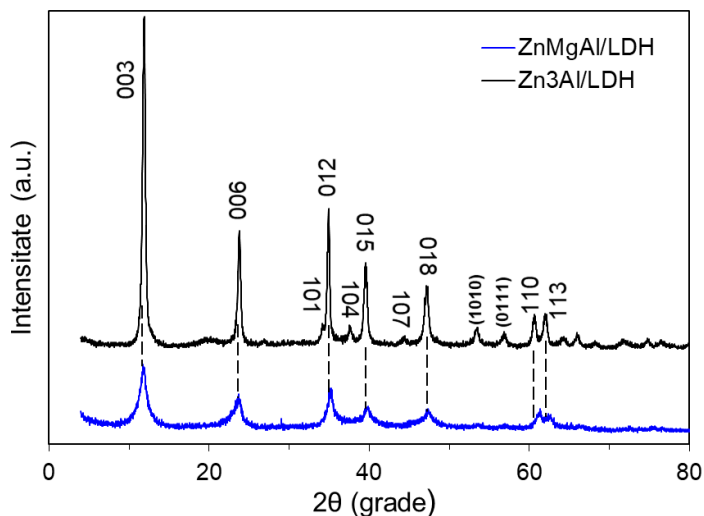
Materialele nanostructurate LDH obținute prin metoda coprecipitării au fost în continuare caracterizate din punct de vedere compozițional și structural utilizând tehnici de analiză avansate. *Difractogramele XRD* ale argilelor precursorare LDH obținute prin metoda coprecipitării, redată în Figura III.1 și Figura III.2 confirmă formarea structurii cristaline corespunzătoare solidelor lamelare de tip LDH ce conțin anioni de carbonat inserați în spațiul interlamelar. Toate probele prezintă profilul XRD caracteristic materialelor HT. Picurile bazale corespunzătoare planurilor 001

( $l = 3, 6$ ) se regăesc în regiunea joasă a unghiului  $2\theta$ , în timp ce picurile non-bazale, mai puțin intense, asociate planurilor 011 ( $l = 2, 5, 8$ ) și respectiv planurilor 104, 107, 1010 și 0111 se regăesc în regiunea înaltă a unghiului  $2\theta$ . În plus, probele prezintă două reflexii caracteristice structurii LDH în jurul unghiului  $2\theta = 60^\circ$ , respectiv planurile (110) și (113) [143]–[145]. Intensitatea și simetria planurilor bazale (003), respectiv (006) indică o cristalinitate ridicată pentru argilele Zn<sub>2</sub>Al/LDH, Zn<sub>3</sub>Al/LDH și ZnFeAl/LDH. În schimb, pentru ZnMgAl/LDH intensitatea și simetria scăzută a reflexiilor bazale indică o cristalinitate redusă a acestei argile, iar asimetria planurilor (110) și (113) reflectă o dezordine a cationilor din rețeaua cristalină, consecință probabilă a condițiilor experimentale de sinteză.



**Figura III.2.** Difractogramele XRD ale materialelor LDH precursorare: Zn<sub>2</sub>Al/LDH și ZnFeAl/LDH.

Valorile corespunzătoare tuturor parametrilor calculați sunt prezentate în Tabelul III.1. Grosimea spațiului interlamelar crește ușor odată cu raportul molar  $Me^{2+}/Me^{3+}$  pentru Zn<sub>3</sub>Al/LDH, respectiv odată cu inserția cationilor de magneziu sau fier pentru probele ZnMgAl/LDH și ZnFeAl/LDH. Atât creșterea raportului cationilor di- și trivalenți, cât și inserția cationilor de  $Mg^{2+}$  sau  $Fe^{3+}$  în lamelele LDHs pot provoca o creștere a densității straturilor de brucit, ceea ce necesită intercalarea unui număr mai mare de anioni în regiunea interlamelară pentru a menține electro-neutralitatea materialului final, rezultând astfel creșterea spațiului interlamelar [147], [148].



**Figura III.3.** Difractogramele XRD ale materialelor LDH precursorare: Zn3Al/LDH și ZnMgAl/LDH.

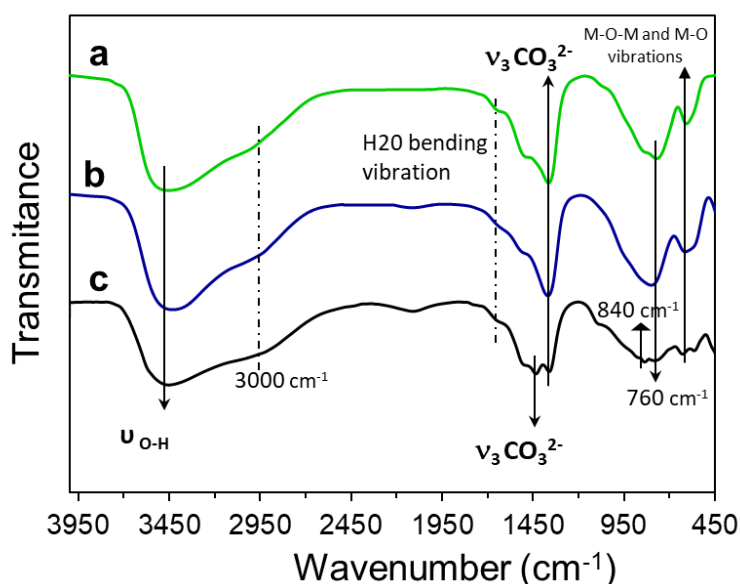
**Tabel III.1.** Parametrii rețelei cristaline ale materialelor LDH precursorare studiate.

Proba	$d_{003}$ (nm)	a (nm)	c (nm)	Grosimea spațiului interlamelar (nm)
Zn2Al/LDH	0.74	0.306	2.23	0.26
Zn3Al/LDH	0.75	0.307	2.25	0.27
ZnMgAl/LDH	0.75	0.302	2.24	0.27
ZnFeAl/LDH	0.75	0.308	2.26	0.27

Parametrul celular 'c' atribuit grosimii cristalului LDH și densității electrice din straturi indică, de asemenea, o creștere a spațiului interlamelar. Creșterea parametrului celular 'a' odată cu creșterea raportului molar  $Zn^{2+}/Al^{3+}$  se datorează razei ionice a cationului divalent de  $Zn^{2+}$  (0.074 nm) care este mai mare în comparație cu raza ionică a  $Al^{3+}$  (0.051 nm) [148]. Inserția cationilor de fier și magneziu în lamelele hidroxilice de tip brucit produce o variație a distanței inter-cationice pentru ZnFeAl/LDH, respectiv ZnMgAl/LDH ca o consecință a razei ionice aferente acestor cationi. Scăderea ușoară a parametrului 'a' pentru argila substituită cu magneziu ( $a = 0.302$  nm) indică o înlocuire izomorfă a cationilor  $Zn^{2+}$  (raza ionică = 0.074 nm) cu cationi de  $Mg^{2+}$  (raza ionică = 0.065 nm) [149]. În același timp, creșterea parametrului 'a' pentru argila

substituită cu fier ( $a=0.308$ ) indică o înlocuire izomorfă a cationilor de  $Al^{3+}$  (raza ionică = 0.053 nm) și/sau  $Zn^{2+}$  cu cationi de  $Fe^{3+}$  (raza ionică = 0.077 nm) [150]. Valorile calculate ale parametrilor celulari în concordanță cu valorile corespunzătoare ale materialelor LDH intercalate cu carbonat, evidențiază  $CO_3^{2-}$  ca anionul principal din straturile intermediare ale catalizatorilor studiați.

Informații suplimentare privind formarea structurii de hidrotalcit și natura anionilor aflați în galeriile argilelor LDH s-au obținut prin *tehnica de analiză FTIR*. Figura III.4 conține benzile de absorbție IR ale matricilor LDH precursorare studiate.

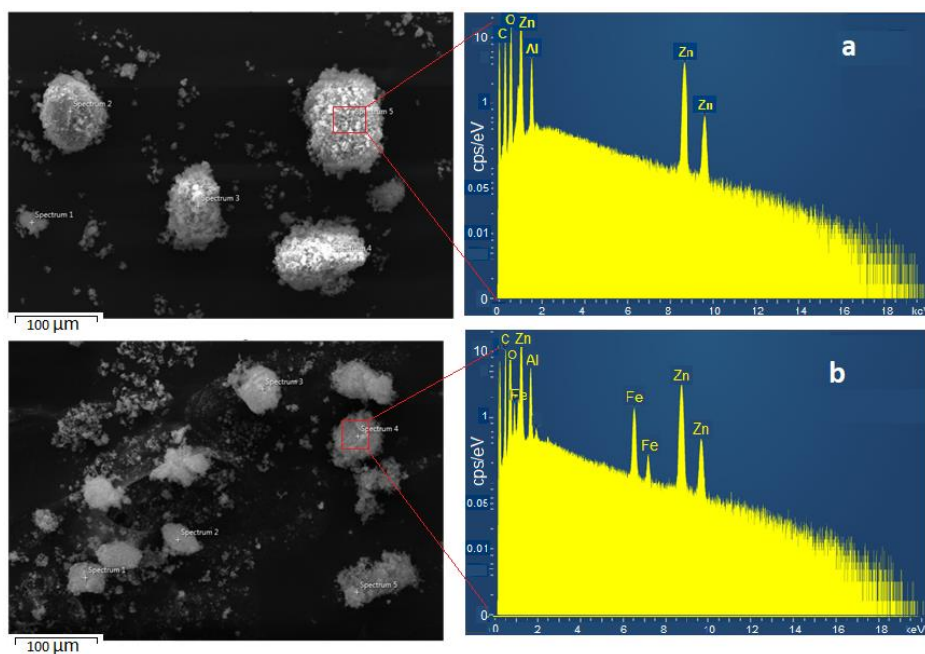


**Figura III.4.** Profilul FTIR al argilelor precursorare LDH: a) ZnFeAl/LDH, b) Zn<sub>3</sub>Al/LDH și c) Zn<sub>2</sub>Al/LDH.

Conform datelor, toate probele sintetizate prezintă benzile tipice de absorbție ale hidroxizilor dublu lamelari în domeniul IR. Banda largă de absorbție specifică numărului de undă  $3400\text{ cm}^{-1}$  confirmă vibrațiile de întindere ale grupărilor O-H care se formează în stratul de tip brucit, dar și celor datorate moleculelor de apă intercalate între lamelele LDH. Lărgimea benzii se datorează formării legăturii de hidrogen. Umărul format în jurul valorii  $3000\text{ cm}^{-1}$  este caracteristic legăturii de hidrogen care se stabilește între anionii și moleculele de  $H_2O$  prezente în spațiul interlamelar. În jurul valorii  $1620 - 1640\text{ cm}^{-1}$  își fac prezența vibrațiile de îndoire ale grupărilor O-H specifice moleculelor de apă interlamelare [151], [152]. Vibrațiile de întindere  $\nu_3$  corespunzătoare anionilor

interlamelari  $\text{CO}_3^{2-}$  apar în jurul numărului de undă  $1360 - 1370 \text{ cm}^{-1}$ , respectiv  $840 \text{ cm}^{-1}$ . De asemenea, picul corespunzător valorii  $760 \text{ cm}^{-1}$  poate fi atribuit interacțiunii anionului carbonat cu straturile de brucit. Prezența anionului carbonat în spațiul interlamelar ca anion principal este susținută, de asemenea, și de rezultatele XRD. Spectrul corespunzător Zn<sub>2</sub>Al/LDH prezintă două benzi de absorbție în jurul valorii  $1430 \text{ cm}^{-1}$  și  $1370 \text{ cm}^{-1}$  datorate vibrațiilor de întindere C-O simetrice și asimetrice ale anionului  $\text{CO}_3^{2-}$ . [147], [153]. Mai departe, picurile din regiunea joasă (sub  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ) sunt atribuite vibrațiilor de întindere specifice legăturilor M-O și M-O-M care se formează în lamelele hidroxilice [154], [155].

*Caracteristicile texturale și compoziția chimică* a argilelor precursoare, conținutul și raportul molar  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  au fost determinate utilizând tehnici de analiză specifice, precum adsorbția azotului la 77 K și spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDX). În Figura III.5 sunt ilustrate spectrele EDX corespunzătoare probelor Zn<sub>2</sub>Al/LDH și ZnFeAl/LDH. Astfel, spectrele EDX împreună cu rezultatele prezentate în Tabelul III.2. evidențiază prezența predominantă a elementelor Zn, Al, Fe, O și C, cu un raport molar mediu  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  apropiat de 2, ce variază de la 2.2 la 1.8. Această variație poate fi atribuită unei încorporări incomplete a cationilor în rețeaua lamelară.



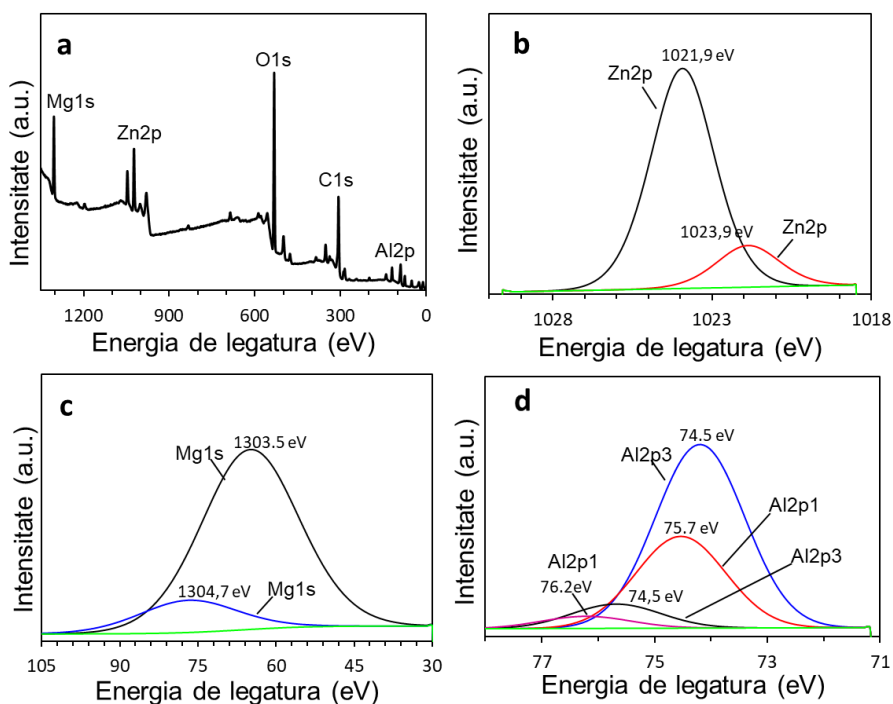
**Figura III.5.** Spectrul EDX: a) Zn<sub>2</sub>Al/LDH; b) ZnFeAl/LDH.

**Tabel III.2.** Compoziția chimică și proprietățile texturale ale argilelor precursoare Zn<sub>2</sub>Al/LDH și ZnFeAl/LDH.

Probe	M <sup>2+</sup> /M <sup>3+</sup>	Zn (wt.%)	Al (wt.%)	Fe (wt.%)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	TV <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
Zn <sub>2</sub> Al/LDH	2.2	60.9	12.8	-	51.2	0.18
ZnFeAl/LDH	1.8	52.9	12.9	8.2	28.6	0.12

S<sub>BET</sub> – aria suprafeței specific utilizând metoda BET, TV<sub>p</sub> – volumul total al porilor măsurat la P/P<sub>0</sub> de 0.98.

Cu ajutorul *tehnicii XPS* s-au investigat și identificat elementele de la suprafața catalizatorului ZnMgAl/LDH. Spectrele XPS caracteristice sunt redată în Figura III.7.

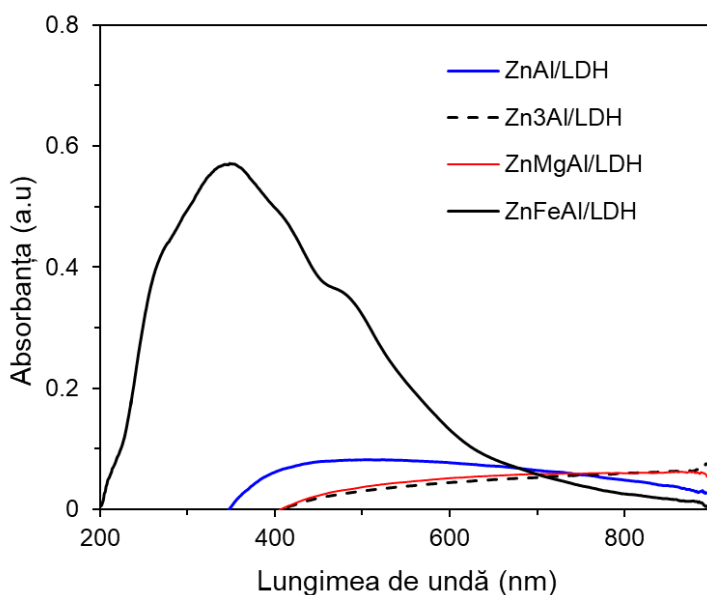


**Figura III.7.** Spectrul XPS caracteristic pentru ZnMgAl/LDH: a) spectrul general; b) Zn<sub>2</sub>p; c) Mg<sub>1</sub>s și d) Al<sub>2</sub>p<sub>1</sub>/Al<sub>2</sub>p<sub>3</sub>.

Spectrul XPS general (Figura III.7.a) indică prezența Zn<sub>2</sub>p, Al<sub>2</sub>p, O<sub>1</sub>s și C<sub>1</sub>s ca fiind principalele specii detectate la suprafața catalizatorilor. Spectrul caracteristic Zn<sub>2</sub>p prezintă două

picuri în regiunea 1021.9 eV și 1023.9 eV. Picurile specifice pentru Al2p au fost localizate la valori ale energiei de legătură egale cu 76.2, 74.5, 75.7 și 74.2 eV. De asemenea, picul specific Mg 1s prezintă două maxime localizate la 1303.5 și 1304.7 eV și sunt în concordanță cu energia de legătură corespunzătoare pentru Mg<sup>2+</sup> din materialele LDH. Astfel, valorile energiei de legătură corespunzătoare confirmă că cele trei elemente principale se află în stările de oxidare Zn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup> iar datele obținute sunt în concordanță cu datele raportate în literatură [154], [158]–[160].

*Spectroscopia UV-Vis* a fost folosită pentru a investiga proprietățile optice ale matricilor LDH sintetizate. Profilele de absorbție UV-Vis ale probelor investigate sunt redate în Figura III.8. Rezultatele arată că structurile LDH cu cationi de Zn<sup>2+</sup> și Al<sup>3+</sup>, respectiv Mg<sup>2+</sup> încorporați prezintă activitate optică slabă pe întreg intervalul de lungimi de undă. Acest comportament optic poate fi explicat de tranzițiile electronice ale Zn/Al LDH din starea O2p pe nivele energetice ns sau np de metal (n = 4 pentru Zn și n = 3 pentru Al) [161], [162]. În continuare, prin inserția cationului de Fe<sup>3+</sup> în lamelele LDH, profilul UV-Vis al probei ZnFeAl/LDH se modifică, cu o absorbție evidentă care se extinde până în domeniul vizibil. Astfel, spectrul ZnFeAl/LDH este caracterizat de o bandă largă de absorbție, cu maxime în jurul valorilor 220 și 270 nm și un umăr aflat în regiunea vizibilă în dreptul valorii de 450 nm. Picurile sunt asociate transferului de sarcină Fe<sup>3+</sup> ← O ale ionilor Fe<sup>3+</sup> tetraedric sau octaedric coordinați și speciilor izolate de fier [163], [164].



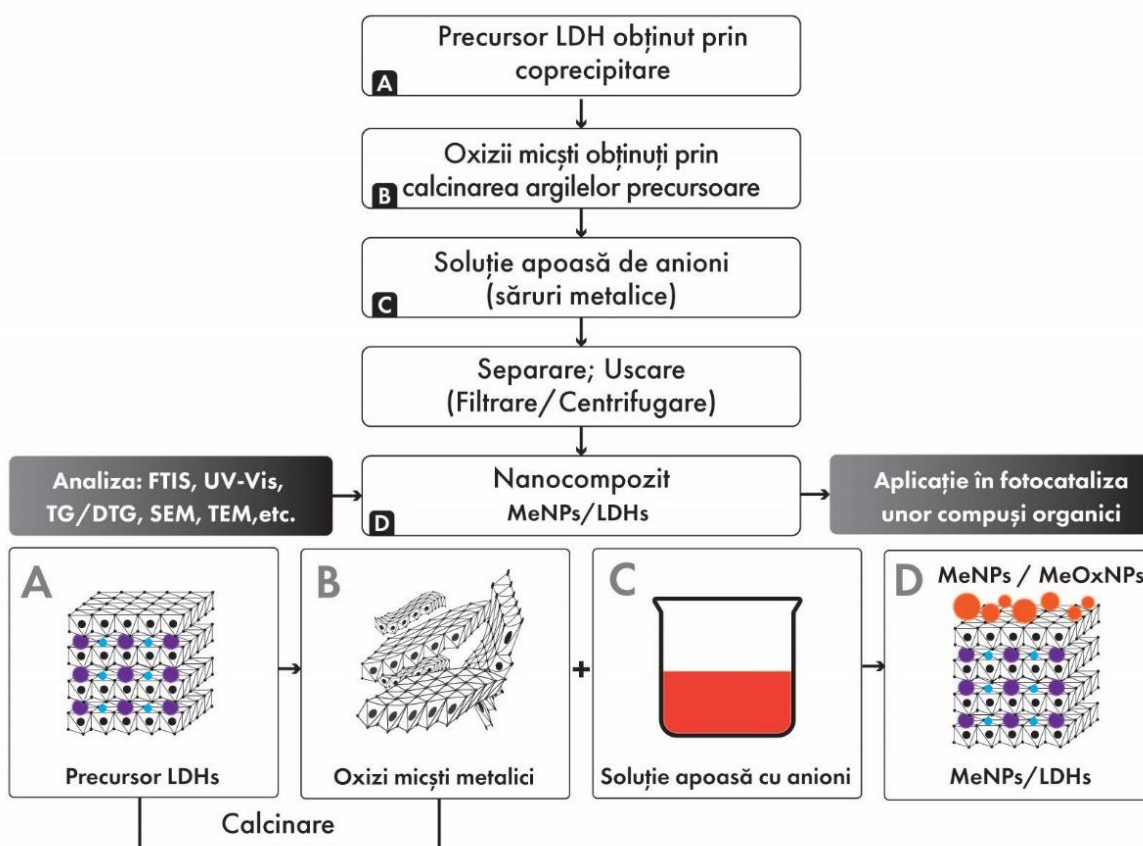
**Figura III.8.** Spectrul optic UV-Vis al argilelor precursore Zn<sub>2</sub>Al/LDH, Zn<sub>3</sub>Al/LDH, ZnMgAl/LDH și ZnFeAl/LDH.



## Capitolul IV. Studiu privind fabricarea sistemelor foto/catalitice de tip MeNP/LDHs și/sau Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>NP/LDHs și investigarea proprietăților fizico-chimice specifice

### IV.1. Aspecte experimentale privind tehnicile de obținere ale materialelor studiate

Fabricarea nanocompozitelor hibride formate din nanoparticule metalice/bi-metalice sau de oxizi metalici impregnate pe suprafața hidroxizilor dublu lamelari se realizează prin metoda reconstrucției, proces care are la bază proprietatea de memorie structurală a materialelor LDH. Procesul de sinteză utilizând metoda reconstrucției este explicat schematic în Figura IV.1.



**Figura IV.1.** Reprezentarea schematică a protocolului experimental de sinteză a nanocompozitelor autoasamblate LDHs prin metoda reconstrucției.

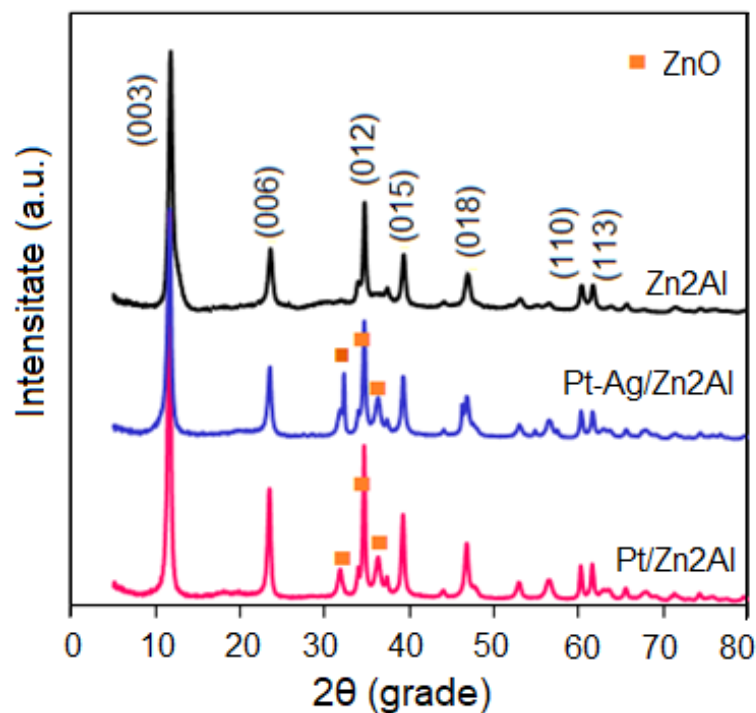
---

Materialele LDH precursore obținute prin coprecipitare sunt supuse unui tratament termic de înlăturare a speciilor anionice interlamelare, a apei de la suprafață și a grupărilor hidroxilice. În urma tratamentului termic controlat, structura specifică de hidrotalcit colapsează iar rezultatul este formarea unui amestec de oxizi. Oxizii micști astfel formați sunt ulterior imersați în soluții apoase de săruri metalice în condiții controlate de pH, omogenizare și temperatură. În acest moment are loc procesul de rehidratare și de reformare a structurii LDH originale, cu intercalarea anionilor prezenți între lamelele LDH regenerate și organizarea la suprafață a nanoparticulelor metalice sau a oxizilor metalici. Amestecul format este maturat în condiții de agitare magnetică și temperatură controlate, apoi separat prin centrifugare sau filtrate la vid, iar solidul recuperat este spălat și uscat în etuvă. Rezultă astfel un material nanocompozit cu structură LDH și cu nanoparticule metalice organizate la suprafața argilei.

#### **IV.2. Fabricarea și caracterizarea sistemelor foto/catalitice formate din nanoparticule mono-și/sau bi-metalice de Pt și Pt-Ag, depuse pe suport de ZnMeLDH (Me = Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>)**

Prepararea heterostructurilor funcționalizate cu un conținut redus de nanoparticule metalice de Pt, respectiv Pt-Ag imobilizate pe suport de Zn<sub>2</sub>Al și ZnFeAl, s-a realizat prin metoda reconstrucției structurale a materialelor LDH precursore calcinate, în soluții apoase de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>/Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectiv H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> x 6H<sub>2</sub>O.

Caracteristicile structurale, texturale, morfologia și restul proprietăților specifice materialelor LDH au fost în continuare investigate utilizând tehnici avansate de analiză. **Difractogramele XRD** ale catalizatorilor sintetizați sunt prezentate în Figurile IV.2 și IV.3. iar datele indică formarea unor structuri LDH bine cristalizate. Toate probele prezintă reflexiile bazale și non-bazale specifice materialelor LDH, cu picuri intense asociate planurilor (003) și (006), respectiv picuri mai puțin intense asociate planurilor (012), (015) și (018). După hidratarea catalizatorilor Zn<sub>2</sub>Al și Zn<sub>2</sub>FeAl în soluție de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>/Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> timp de 7 h, rezultatele indică prezența unor cantități mici de oxid de în probele reconstruite. Astfel picurile de difracție 2θ = 31.6°, 34.6° și 36.3° corespunzătoare fazei ZnO indică reformarea incompletă a structurii LDH după procesul de reconstrucție.



**Figura IV.2.** Difractogramele XRD pentru catalizatorii Zn<sub>2</sub>Al, Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>Al și Pt/Zn<sub>2</sub>Al [170].

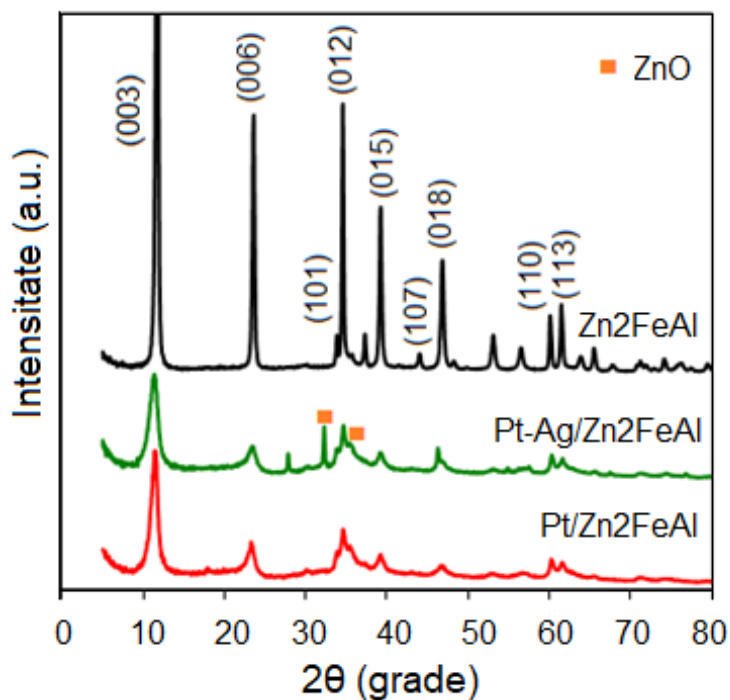
**Tabel IV.1.** Parametrii celulari și energiile benzilor interzise ( $E_g$ ) [170].

Probe	Parametrii celulari (nm)				Energia benzii interzise, $E_g$ (eV)
	d003 (nm)	a (nm)	c (nm)	<sup>b</sup> IT (nm)	
Zn <sub>2</sub> Al	0.74	0.306	2.23	0.26	3.50
Zn <sub>2</sub> FeAl	0.75	0.308	2.26	0.27	2.30
Pt/Zn <sub>2</sub> Al	0.76	0.307	2.28	0.28	3.25
Pt-Ag/Zn <sub>2</sub> Al	0.76	0.307	2.27	0.28	3.28
Pt/Zn <sub>2</sub> FeAl	0.78	0.307	2.31	0.30	2.24
Pt-Ag/Zn <sub>2</sub> FeAl	0.78	0.307	2.33	0.30	2.30

<sup>b</sup> Grosimea spațiului interlamelar.

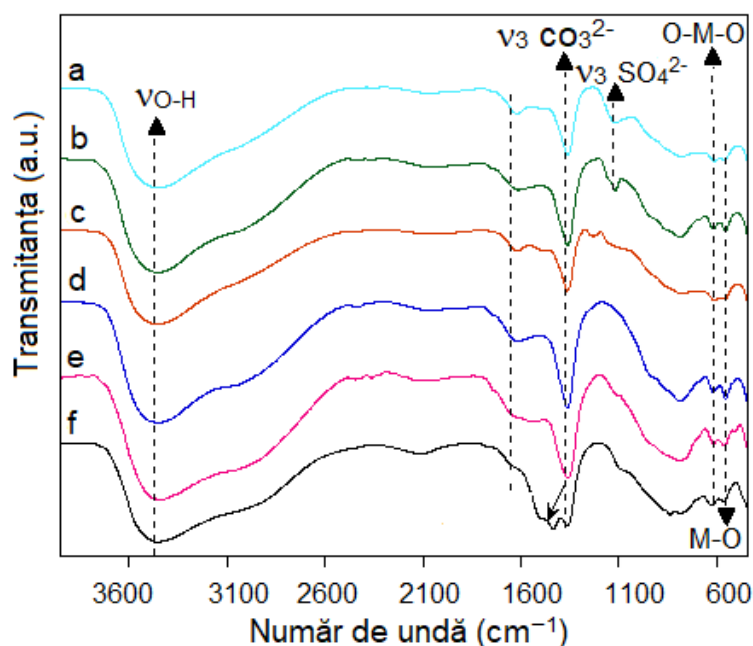
Picurile atribuite reflexiilor (110) și (113) caracteristice unghiului  $2\theta = 60^\circ$  sunt prezente pentru toți catalizatorii. Pe baza acestora, se permite calcularea parametrului celular “a” ( $a = 2d_{110}$ ). Parametrul “a” descrie distanța inter-cationică din lamelele hidroxilice. Valorile calculate ale parametrilor celulari ilustrate în Tabelul IV.1 arată diferențe nesemnificative ale distanței inter-cationice pentru toate probele, indicând astfel stabilitatea cationilor încorporați în lamelele LDH.

Valorile calculate ale spațiului interlamelar sunt egale cu 0.27 nm pentru Zn<sub>2</sub>Al și Zn<sub>2</sub>FeAl, modificându-se după procesul de reconstrucție a argilelor (0.28 nm și 0.30 nm). Valorile sunt specifice anionului carbonat și indică faptul că CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> este anionul interlamelar principal regăsit în galeriile LDH, ceea ce duce totodată și la modificarea interacțiunilor electrostatice ce se stabilesc între spațiile interlamelare și lamelele hidroxilice LDH. Profilele XRD evidențiază de asemenea o intensitate mai scăzută și picuri mai late ale reflexiilor (003) și (006) pentru probele Pt/Zn<sub>2</sub>FeAl și Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>FeAl (Figura IV.3). O explicație posibilă poate fi oferită de scăderea ușoară a cristalinității catalizatorului precursor Zn<sub>2</sub>FeAl pe parcursul procesului de reconstrucție. Valorile similare ale parametrilor “a” și “c” demonstrează faptul că procesul de reconstrucție nu a modificat caracteristicile celulare structurale pentru argilele Zn<sub>2</sub>Al și Zn<sub>2</sub>FeAl.



**Figura IV.3.** Difractogramele XRD pentru catalizatorii Zn<sub>2</sub>FeAl, Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>FeAl și Pt/Zn<sub>2</sub>FeAl [170].

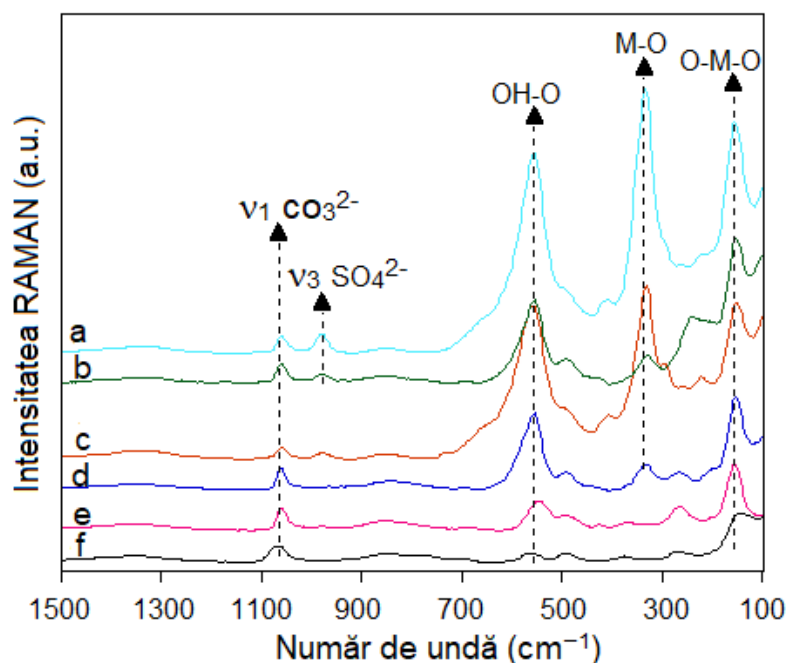
*Studiile spectroscopice DRIFT și RAMAN confirmă natura anionilor prezenți în galeriile LDH și reformarea structurii de LDH a probelor după procesul de reconstrucție.*



**Figura IV.4.** Spectrele DRIFT corespunzătoare catalizatorilor (a) Zn<sub>2</sub>Al, (b) Zn<sub>2</sub>FeAl, (c) Pt/Zn<sub>2</sub>Al, (d) Pt/Zn<sub>2</sub>FeAl, (e) Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>Al și (f) Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>FeAl [170].

Spectrele DRIFT ale catalizatorilor sunt ilustrate în Figura IV.4. Toate probele prezintă picurile caracteristice LDH cu anioni de carbonat aranjați între lamelele hidroxilice. Banda de absorbție corespunzătoare numărului de undă 3450 cm<sup>-1</sup> este specifică vibrațiilor de întindere ale grupărilor O-H din straturile de brucit și moleculelor de apă intercalate, iar lărgimea benzii se datorează legăturilor de hidrogen formate. Umărul format la 3000 cm<sup>-1</sup> apare ca urmare a legăturilor de hidrogen stabilite între apă și anionii interlamelari. La 1613 cm<sup>-1</sup> se conturează o bandă de absorbție răspunzătoare de vibrațiilor de îndoire ale grupării O-H ( $\delta$ -HOH) ale apei interlamelare. Vibrațiile de întindere (modul  $\nu_3$ ) caracteristice anionului CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> sunt reprezentate de picul localizat în dreptul valorii 1364 cm<sup>-1</sup>, prezent pentru toți catalizatorii. Pentru Zn<sub>2</sub>Al, o bandă dublă se poate observa în intervalul 1365 – 1400 cm<sup>-1</sup> ca urmare a unei simetrii joase a anionului carbonat și/sau datorat dezordinii în spațiul interlamelar ca urmare a interacțiunilor dintre apa interlamelară și grupările de hidroxil din lamelele LDH. Benzile înregistrate sub 1000 cm<sup>-1</sup> (respectiv 836, 787, 617 și 554 cm<sup>-1</sup>) sunt o consecință a modurilor de vibrație ale rețelei tipice legăturilor M-O și O-M-O. Profilul DRIFT ale probelor reconstruite prezintă absorbții

similare cu ale argilelor LDH originale, ceea ce confirmă reformarea structurii lamelare a probelor cu anioni  $\text{CO}_3^{2-}$  încorporați în domeniul interlamelar. Cu toate acestea, un semnal nou apare pentru catalizatorii Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>Al și Pt-Ag/ZnFe<sub>2</sub>Al la aproximativ  $1115 \text{ cm}^{-1}$ . Această absorbție este corelată cu vibrațiile de întindere  $\nu_3$  ale speciei anionice  $\text{SO}_4^{2-}$ , demonstrând coexistența anionilor sulfat și carbonat pentru catalizatorii reconstruiți în soluție de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .



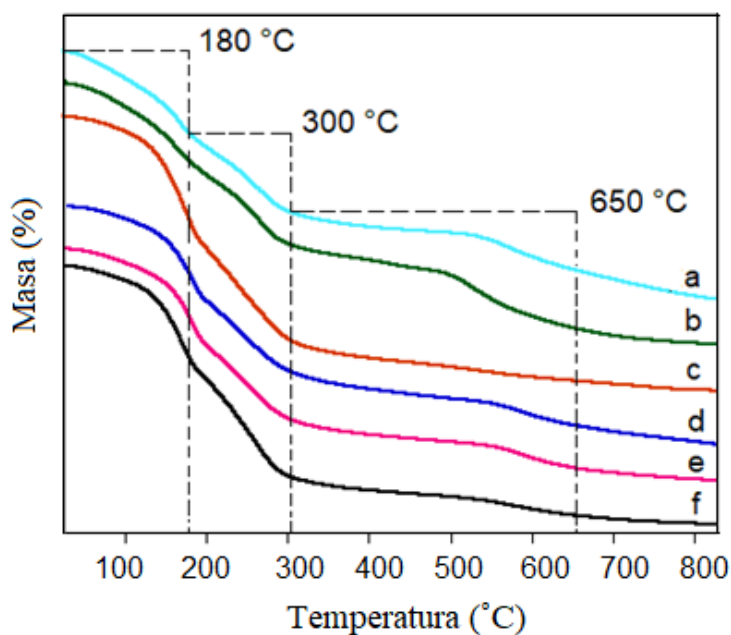
**Figura IV.5.** Spectrele RAMAN corespunzătoare catalizatorilor (a) Zn<sub>2</sub>Al, (b) Zn<sub>2</sub>FeAl, (c) Pt/Zn<sub>2</sub>Al, (d) Pt/Zn<sub>2</sub>FeAl, (e) Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>Al și (f) Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>FeAl [170].

În Figura IV.5. sunt reprezentate spectrele RAMAN ale catalizatorilor. Pentru toate probele, modul de vibrație de la  $1060 \text{ cm}^{-1}$  este asociat întinderilor simetrice  $\nu_1$  ale ionilor  $\text{CO}_3^{2-}$  din regiunea interlamelară. Astfel, prin reconstrucția catalizatorilor în condiții atmosferice, anionii  $\text{CO}_3^{2-}$  prezenți în aer au contribuit la reformarea regiunii interlamelare. De asemenea, rezultatele indică și participarea anionului sulfat la regenerarea spațiului dintre lamele LDH atunci când argilele originale sunt reconstruite în mediu de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , astfel că picul din jurul valorii  $980 \text{ cm}^{-1}$  care apare pentru nanocompozitele Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>Al și Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>FeAl este asociat cu modul de vibrație  $\nu_1$  al anionului  $\text{SO}_4^{2-}$ . Datele RAMAN se corelează cu rezultatele oferite de spectrele DRIFT, analizele fiind considerate complementare. Totodată, informațiile DRIFT și RAMAN

legate de regenerarea structurii lamelare a probelor reconstruite și natura anionilor constituenți sunt în concordanță cu rezultatele XRD, cu mențiunea că datele DRIFT/RAMAN confirmă în plus coexistența anionilor carbonat și sulfat în galeriile LDH pentru probele reconstruite în mediu de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .

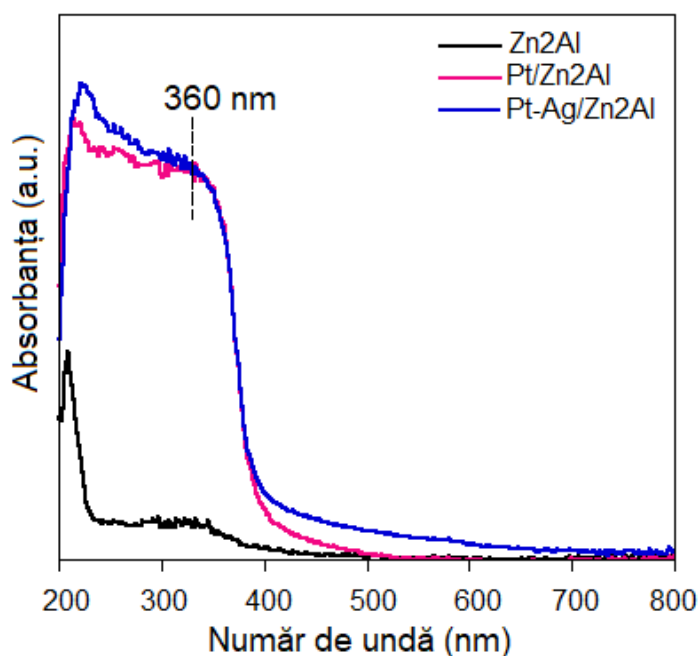
**Stabilitatea termică** a probelor reconstituite a fost investigată prin măsurători TG/DTG utilizând caracterizarea termogravimetrică. Descompunerea termică a catalizatorilor reconstituiți urmează comportamentul termic tipic al materialelor LDH. Profilele TG/DTG ale tuturor probelor reconstituite sunt redată prin comparației cu materialele LDH originale în Figurile IV.6 și IV.7.

Profilul TG (Figura IV.6.) confirmă descompunerea termică a probelor pe parcursul a trei etape. Între 30 – 180 °C are loc pierderea apei de la suprafața solidelor, respectiv apa regăsită între lamele. Urmează dehidroxilarea matricei lamelare, suprapusă cu descompunerea anionilor carbonat în intervalul 180 și 300 °C. A treia pierdere de masă importantă (300 – 650 °C) continuă cu descompunerea anionului interlamelar, iar peste 500 °C pierderea de masă este atribuită transformării straturilor de brucit în ZnO.



**Figura IV.6.** Curbele TG corespunzătoare probelor a) Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>FeAl, b) Pt/Zn<sub>2</sub>FeAl, c) Zn<sub>2</sub>FeAl, d) Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>Al, e) Pt/Zn<sub>2</sub>Al și f) Zn<sub>2</sub>Al [170].

**Profilele UV-Vis-DR** corespunzătoare probelor sunt afișate în Figurile IV.8 și IV.9. După cum se observă în Figura IV.8. suportul original Zn<sub>2</sub>Al este inactiv în regiunea vizibilă și prezintă o bandă de absorbție slabă în regiunea UV la ~210 nm ( $E_g = 3.5$  eV) corelată cu tranziția electronică pentru ZnAl din starea O2p pe nivelele energetice ns sau np ale metalului ( $n = 4$  pentru Zn și  $n = 3$  pentru Al) [28], [162]. După formarea nanoparticulelor de Pt și Ag și agregarea lor la suprafața Zn<sub>2</sub>Al, se observă o creștere a intensității absorbției catalizatorilor la valori mai mici de 400 nm. Umărul proeminent de la 360 nm este asociat cu formarea fazei de ZnO [146], [152] ca urmare a regenerării incomplete a structurii lamelare în timpul procesului de reconstrucție și este în concordanță cu rezultatele XRD. În plus, pentru Pt/Zn<sub>2</sub>Al și Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>Al se observă clar o prelungire a absorbției spre domeniul vizibil, efectul fiind mai pronunțat pentru Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>Al, ceea ce demonstrează efectul sinergic al tandemului Pt-Ag de a potența proprietatea de foto-răspuns în comparație cu Pt singură.

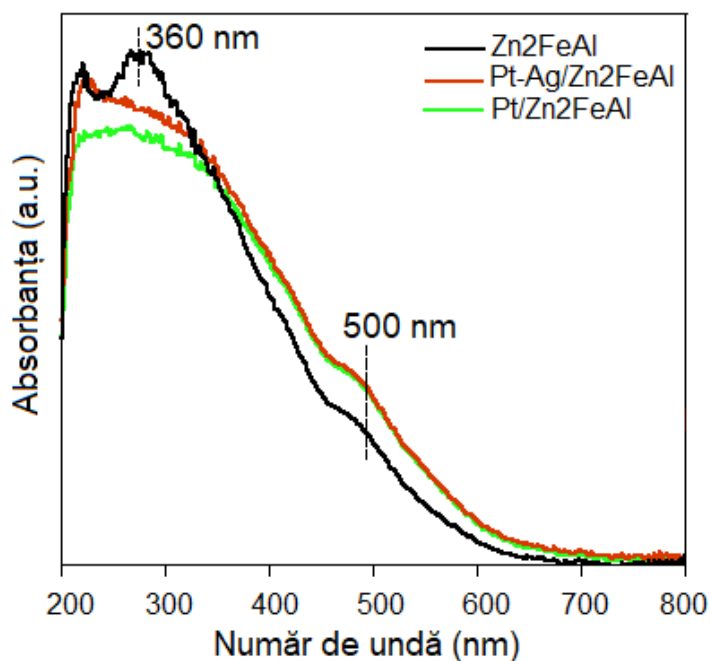


**Figura IV.8.** Spectrele UV-Vis-DR ale probelor Zn<sub>2</sub>Al, Pt/Zn<sub>2</sub>Al și Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>Al [170].

Proprietatea de foto-răspuns a catalizatorilor din grupul Zn<sub>2</sub>FeAl (Figura IV.9) este mult mai accentuată pe întreg intervalul de lungimi de undă datorită încorporării cationilor Fe<sup>3+</sup> în lamelele LDH [172]. Absorbțiile din domeniile UV (intervalul 220 – 270 nm) și, respectiv, vizibil (intervalul 450 -550 nm) sunt asociate cu transferul de sarcină Fe<sup>3+</sup> ← O ale ionilor Fe<sup>3+</sup> tetraedric și octaedric coordinați în rețeaua lamelară LDH [164], [173]. În continuare, rezultatele arată că



funcționalizarea suportului Zn<sub>2</sub>FeAl cu Pt și Ag crește capacitatea catalizatorilor de a absorbi lumină. Extinderea și intensificarea benzilor de absorbție între 400 și 700 nm demonstrează că atât Pt/Zn<sub>2</sub>FeAl cât și Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>FeAl pot fi stimulați pentru a produce mai multe perechi de electroni-goluri sub iradiere cu lumină solară.



**Figura IV.9.** Spectrele UV-Vis-DR ale probelor Zn<sub>2</sub>FeAl, Pt/Zn<sub>2</sub>FeAl și Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>FeAl [170].

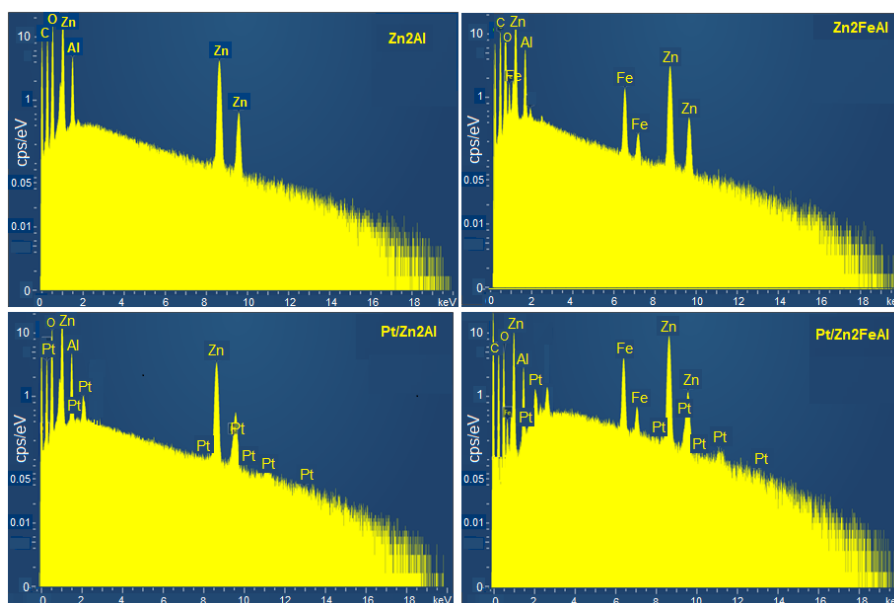
**Tabel IV.2.** Compoziția chimică și suprafața specifică a catalizatorilor [170].

Probe	Compoziția chimică (wt%) <sup>a</sup>					S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
	Zn	Al	Fe	Pt	Ag	
Zn <sub>2</sub> Al	60.9	11.2	-	-	-	51.2
Zn <sub>2</sub> FeAl	55.1	7	7.9	-	-	41.5
Pt/Zn <sub>2</sub> Al	54.6	10.7	-	5.3	-	32.5
Pt-Ag/Zn <sub>2</sub> Al	57.0	8.9	-	5.0	1.3	28.6
Pt/Zn <sub>2</sub> FeAl	50.3	7.1	7.5	5.2	-	22.6
Pt-Ag/Zn <sub>2</sub> FeAl	51.0	7.5	7.3	5.3	1.2	78.3

<sup>a</sup> Media rezultatelor obținute pe baza datelor cantitative XPS și EDX

**Suprafața specifică BET** a catalizatorilor a fost determinată pe baza izotermelor de adsorbție a  $N_2$ . Conform datelor din Tabelul IV.2 suprafețele specifice BET ale precursorilor LDH originali sunt cuprinse între  $51.2 \text{ m}^2/\text{g}$  pentru  $Zn_2Al$  și  $28.6 \text{ m}^2/\text{g}$  pentru  $Zn_2FeAl$ . După încărcarea nanoparticulelor de Pt și Ag, ariile specifice ( $S_{BET}$ ) ale nanocompozitelor înregistrează o scădere semnificativă în comparație cu precursorii LDH corespunzători, excepție făcând Pt-Ag/ $Zn_2FeAl$  care are suprafața specifică de aproape trei ori mai mare comparativ cu  $Zn_2FeAl$ .

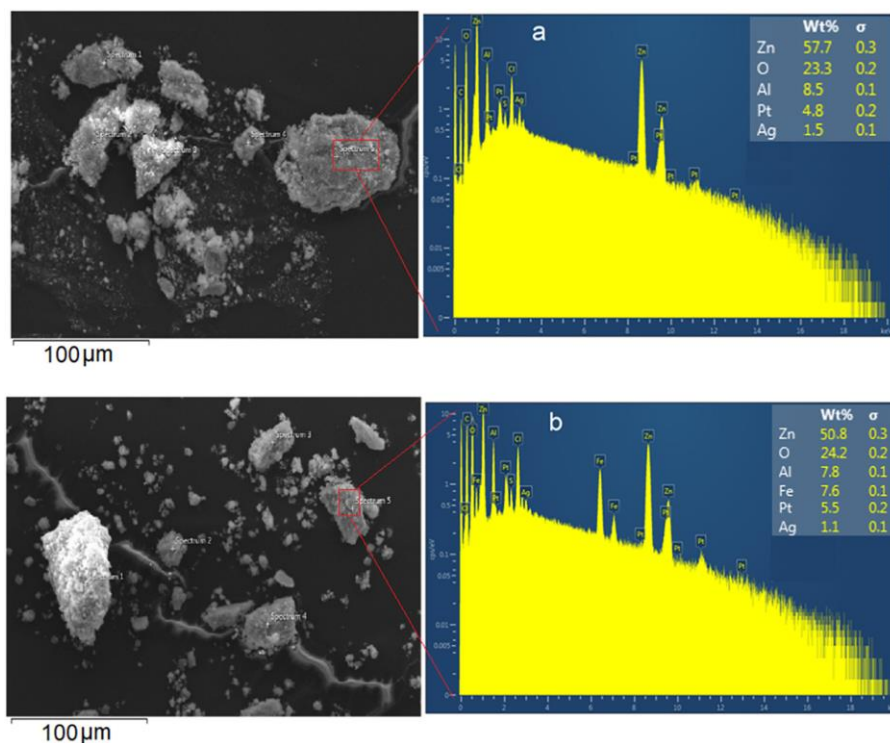
Speciile chimice de Pt și Ag nu a putut fi detectate cu ajutorul difracției de raze X. Lipsa reflexiilor caracteristice pentru aceste specii se poate datora încărcării unei cantități mici de metal și/sau formarea de nanoparticule foarte mici la suprafața catalizatorilor ce nu pot fi detectate prin intermediul analizei XRD. În acest context, natura speciilor chimice și prezența lor cantitativă, cât și rapoartele molare ale cationilor di- și/sau trivalenti au fost în continuare investigate cu ajutorul **spectroscopiei de raze X cu energie dispersivă (EDX)**, respectiv **spectroscopia XPS**.



**Figura IV.10.** Spectrele EDX ale catalizatorilor  $Zn_2Al$ ,  $Zn_2FeAl$ , Pt/ $Zn_2Al$  și Pt/ $Zn_2FeAl$  [170].

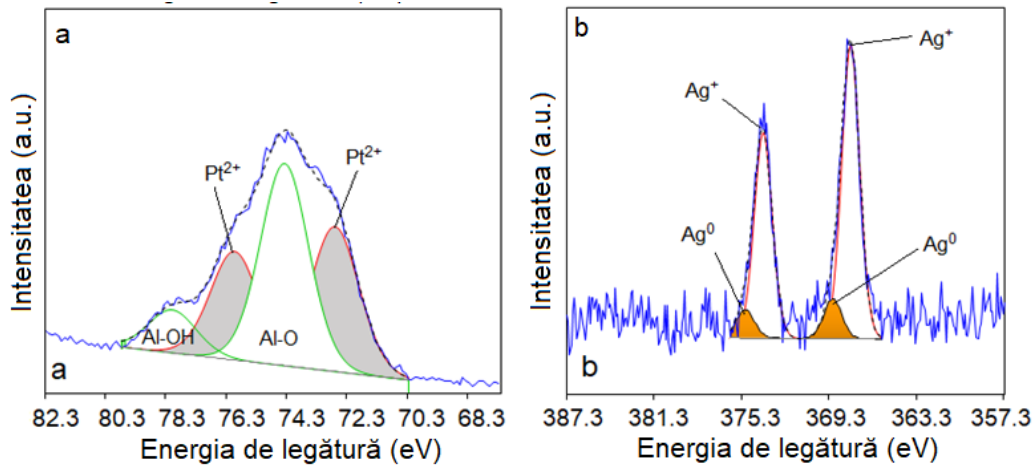
Spectrele EDX corespunzătoare ale probelor reconstruite cu nanoparticule de Pt și Pt-Ag sunt reprezentate în Figurile IV.10 și IV.11. Analiza a relevat prezența speciilor Zn, Al, Fe, O și C ca elemente principale atât pentru suporturile LDH originale cât și pentru heterostructurile reconstruite în medii apoase de  $H_2PtCl_6/Ag_2SO_4$ . Mai mult, spectrele EDX indică clar existența

picurilor caracteristice pentru Pt și Ag, pentru toți catalizatorii reconstruiți, indicând astfel formarea heterostructurilor LDH multimetalice cuplate cu nanoparticule de argint și platină



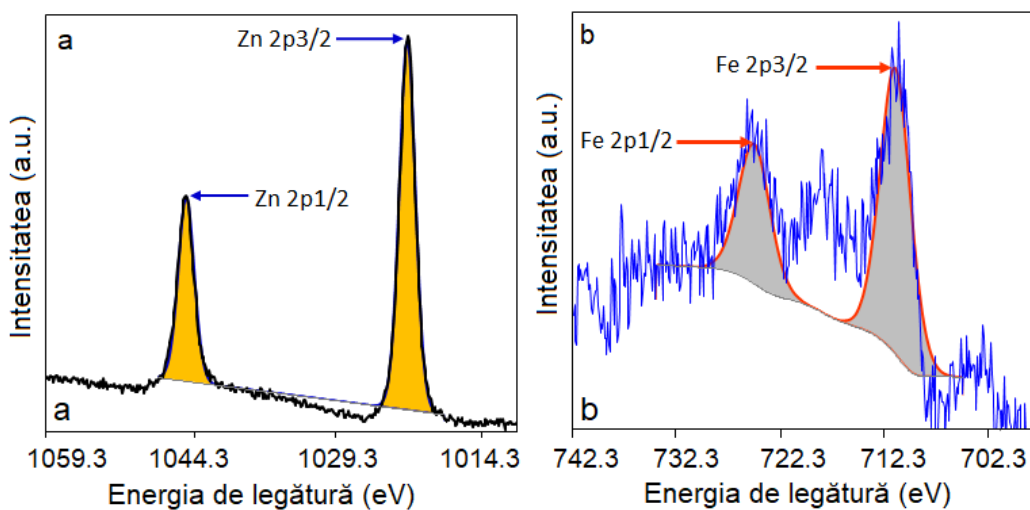
**Figura IV.11.** Spectrele EDX ale catalizatorilor: a) Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>Al și b) Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>FeAl [170].

Starea electronică/chimică a nanoparticulelor de Pt și Ag depozitate pe suprafața suportului LDH Zn<sub>2</sub>Al a fost investigată cu ajutorul tehnicii XPS. Spectrele XPS corespunzătoare regiunilor Pt 4f și Ag 3d pentru nanocompozitul Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>Al sunt ilustrate în Figura IV.12. Conform spectrului Pt 4f (Figura IV.12a), dubletul reprezentat de picurile Pt 4f<sub>7/2</sub> și Pt f<sub>5/2</sub> corespunzătoare energiilor de legătură 72.71 eV și 76.14 eV este caracteristic speciei Pt<sup>2+</sup> și este asociat cu tranziția electronică a electronilor 4f aparținând fazei PtO. Deplasarea Pt 4f<sub>7/2</sub> de la 72.8 eV la 71.4 eV când Ag este prezent alături de Pt demonstrează efectul electronic al argintului asupra siturilor de Pt în heterostructurile de Ag-Pt/LDH și indică clar că Pt<sup>2+</sup> este redus la Pt<sup>0</sup> în prezența Ag. Picurile intense corespunzătoare energiilor de legătură de 373.9 și 367.9 eV din regiunea Ag 3d (Figura IV.12b) sunt atribuite nanoparticulelor de Ag<sup>+</sup>, în timp ce picurile din jurul valorilor 375.1 eV și 369.1 eV aparțin speciei chimice Ag<sup>0</sup>. Pe baza raportului intensității picurilor Ag<sup>+</sup>/Ag<sup>0</sup> se poate concluziona că Ag<sup>+</sup> este specia chimică predominantă de la suprafața ambilor catalizatori.

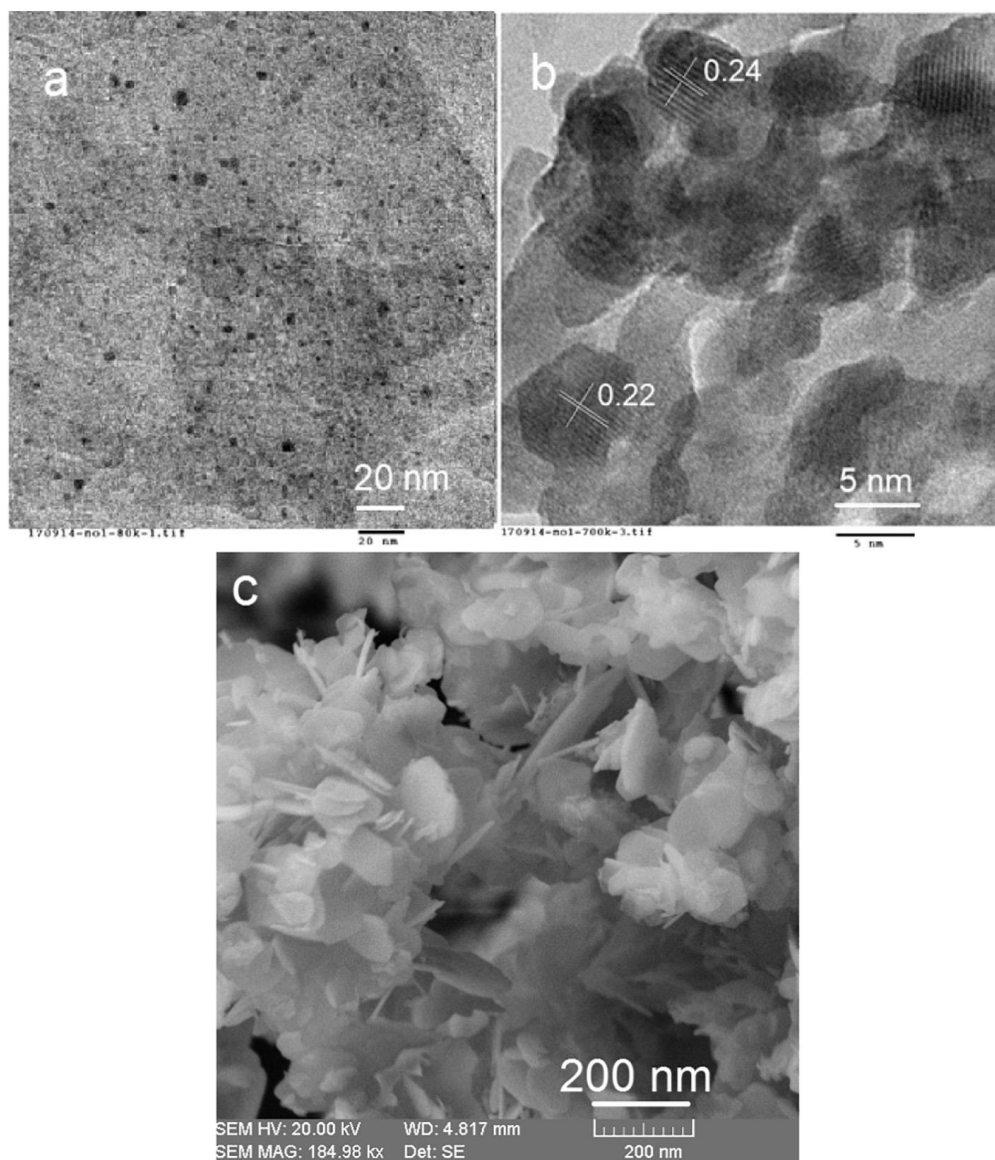


**Figura IV.12.** Spectrul XPS reprezentativ al nanocomozitului Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>Al pentru regiunile: a) Pt 4f și b) Ag 3d [170].

Comparativ, în Figura IV.13a și b sunt reprezentate spectrele din regiunea Zn2p și Fe2p XPS pentru nanocompozitul Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>FeAl. Informațiile obținute sugerează o încorporare uniformă a cationilor de zinc și fier în rețeaua lamelară hidroxilică. Prezența picurilor intense la aproximativ 710.9 eV, respectiv 724.7 eV pentru Fe2p<sub>3/2</sub> și Fe2p<sub>1/2</sub> sugerează că fierul încorporat în Zn<sub>2</sub>FeAl corespunde stării de oxidare Fe<sup>3+</sup> (Figura IV.13b). În plus, prezența cationilor Zn<sup>2+</sup> este demonstrată de picurile cu energia de legătura 1044.7 eV și 1021.3 eV corespunzătoare pentru Zn 2p<sub>1/2</sub> și 2p<sub>3/2</sub> (Figura IV.13a).



**Figura IV.13.** Spectrul XPS reprezentativ al nanocompozitului Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>FeAl pentru regiunile: a) Zn 2p și b) Fe 2p [170].



**Figura IV.14.** Imaginile TEM (a), HRTEM (b) și SEM (c) reprezentative pentru catalizatorul Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>Al [170].

*Imaginea TEM* reprezentativă pentru compozitul nanostructurat Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>Al (Figura IV.14a) relevă prezența elementelor Pt și Ag depuse pe suprafața suportului LDH sub formă de nanoparticule cu dimensiuni ce variază între 2-10 nm. *Imaginea mărită HR-TEM* (Figura IV.14b), concentrată asupra particulelor mici identificate sub forma unor puncte negre, evidențiază formarea unor plachete cu valori ale spațiului bazal (d-spacing) de 0.24 nm și 0.255 nm, apropiate de valorile spațiului bazal pentru Ag (200) și Pt (111). Rezultatele obținute sugerează formarea

---

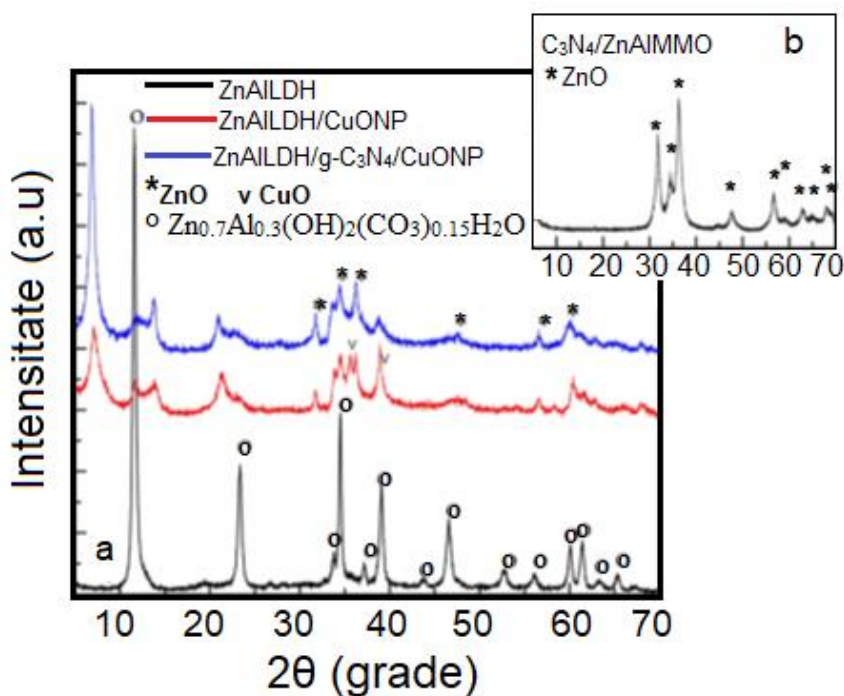
unor nanoparticule de Pt-Ag cu structură cristalină cubică cu fețe centrate și dispersate uniform pe suprafața suportului LDH. Studiile morfologice SEM asupra heterostructurilor de tip MeNP/LDH indică formarea unui aranjament de particule plate aglomerate și stivuite, tipic pentru materialele LDH. *Micrografia SEM* reprezentativă pentru Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>Al este prezentată în Figura IV.14c. Imaginea ilustrează formarea unor plachete hexagonale regulate, interconectate între ele și definite de un diametru mediu de 120 nm. Morfologia nanoparticulelor de Pt și Ag de pe suprafața lamelilor hidroxilice nu poate fi sesizată folosind tehnica SEM. Informațiile oferite de analiza TEM/HRTEM/SEM sunt bine corelate cu rezultatele EDX și XPS și confirmă formarea unor nanoparticule mai mici de Pt și Pt-Ag agregate uniform la suprafața nanoparticulelor mai mari de Zn<sub>2</sub>Al și Zn<sub>2</sub>FeAl.

### IV.3. Fabricarea și caracterizarea sistemelor foto/catalitice de tip CuONP/ZnAILDH și g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP/ZnAILDH

Nanocompozitele hibride de tipul ZnAILDH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP s-au obținut prin dispersarea particulelor metalice de CuO pe suprafața compozitului format din nitrură de carbon grafitic (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) și hidroxizi dublu lamelari de ZnAl ( $Zn^{2+}/Al^{3+} = 2$ ). Nitrura de carbon grafitic g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> este un semiconductor cu absorbție în regiunea vizibilă, caracterizat prin proprietăți electronice și fotoelectrice deosebite, cu valori ale benzii interzise de 2.7 eV. Sinteza acestui material se realizează de obicei prin descompunerea termică a precursorilor bogăți în azot, cum ar fi melamina. Sinteza sistemelor hibride de tipul ZnAILDH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP s-a realizat prin exploatarea efectului de memorie structurală a compoziției hibride ZnAILDH/melamină calcinată și rehidratată în soluție apoasă de acetat de cupru [Cu(OAc)<sub>2</sub>]. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> s-a obținut prin descompunerea termică a melaminei. *Cuplarea CuONP cu ZnAl/LDH* s-a realizat prin reconstrucția argilei lamelare în soluție apoasă de Cu(OAc)<sub>2</sub>. Pentru sinteza ZnAILDH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP, argila ZnAILDH/melamină a fost inițial calcinată la 450 °C pentru 6 ore pentru a transforma melamina în g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> și argila ZnAl/LDH în oxizii micști corespunzători (notați ca ZnAlMMO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>).

Structura cristalină a materialelor a fost demonstrată prin *difracție de rază X (XRD)*. Difractogramele corespunzătoare sunt reprezentate în Figura IV.15a și b. ZnAILDH prezintă o singură fază cristalină caracterizată prin picuri bazale intense și simetrice (respectiv 003, 006 și 009) asociate structurii lamelare regulate Zn<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.15</sub>H<sub>2</sub>O. Valoarea calculată a

spațiul interlamelar obținută pe baza reflexiei (003) corespunzătoare unghiului de difracție  $2\theta = 11.6^\circ$  este egală cu 0.76 nm. ZnAILDH/CuONP prezintă reflexii tipice LDH mai largi, deplasate spre valori mai mici ale unghiului  $2\theta$  (de exemplu, planul 003 este deplasat la valoarea  $2\theta = 7.1^\circ$ ), indicând extinderea structurii LDH după reformarea în soluție apoasă de  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  ca urmare a intercalării ionilor acetat. Observația este susținută și de mărimea spațiului interlamelar egal cu 12.9 Å. Valoare este în concordanță cu valorile raportate anterior pentru materialele de același tip [35].

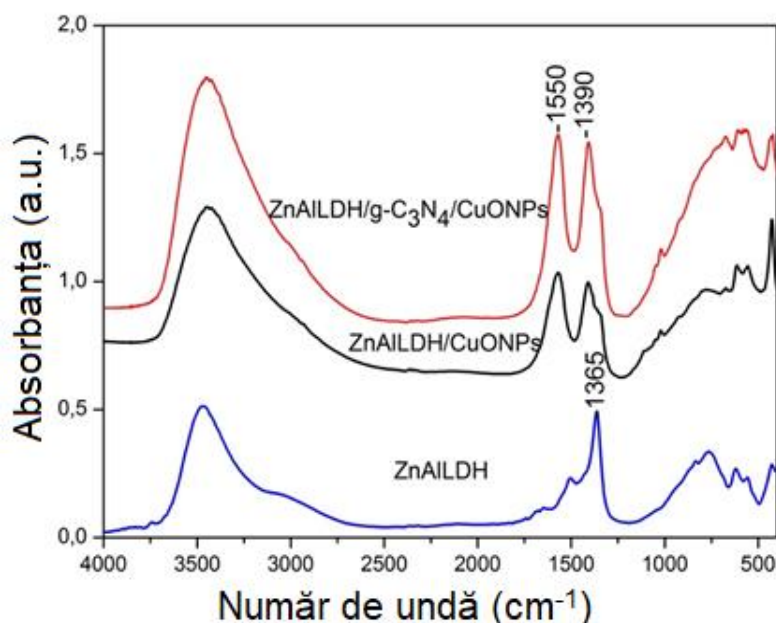


**Figura IV.15.** Difractogramele de raze X tipice probelor LDH (a) și oxizilor micști corespunzători (b) [179].

Reflexiile tipice LDH au fost indexate utilizând o celulă hexagonală cu simetrie romboedrică (3R), iar parametri celulari ,c' (grosimea spațiului interlamelar) și ,a' (distanța medie dintre doi cationi) s-au calculat având la bază planurile  $d_{110}$  și  $d_{003}$ . Valorile sunt listate în Tabelul IV.3. Datele nu indică diferențe notabile între cele două probe LDH reconstituite din soluție de acetat de cupru, în prezența și în absența g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Creșterea ușoară a parametrului celular ,c' pentru probele reconstituite este asociată cu expansiunea spațiului interlamelar după intercalarea ionilor acetat. Încorporarea incompletă a zincului în straturile de tip brucit ca urmare a hidrolizei parțiale a cationilor de  $\text{Zn}^{2+}$ , în condiții alcaline ridicate, a condus la obținerea unor compozite mixte de

ZnAILDH și parțial faza de oxid de zinc, ca urmare a formării nanocristalelor de ZnO în condițiile experimentale date. În plus, datele XRD nu au confirmat prezența fazelor de CuO și g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pentru probele reconstruite ZnAILDH/CuO și ZnAILDH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP. Absența reflexiilor caracteristice se poate datora unei cantități prea mici, dispersate dezordonat pe suprafața argilei, nedetectabilă astfel prin analiza XRD și/sau cristalinității reduse a nanoparticulelor de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP. După calcinare, ZnAILDH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a fost complet convertit în oxizi micști, întrucât toate picurile XRD sunt caracteristice pentru faza ZnO conform difractogramei din Figura IV.15b.

*Spectrele FTIR* ale probelor reconstruite în soluție de acetat de cupru și ale argilei suport ZnAILDH sunt prezentate în Figura IV.16.



**Figura IV.16.** Spectrele FTIR ale probelor ZnAILDH/CuONP, ZnAILDH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP și suportului ZnAILDH [179].

Toate probele prezintă o bandă largă în intervalul 3600 – 3200 cm<sup>-1</sup> asociată cu vibrațiile de întindere a grupărilor OH ale lamelor de tip-brucit și moleculelor de apă interlamelare. Banda de absorbție centrată la 1365 cm<sup>-1</sup>, caracteristică suportului ZnAILDH, este atribuită modului de vibrație  $\nu_3$  a anionilor carbonat. Spectrele probelor reconstruite ZnAILDH/CuONP și ZnAILDH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP prezintă două benzi de absorbție la 1550 cm<sup>-1</sup> și 1390 cm<sup>-1</sup>, caracteristice vibrațiilor de întindere simetrice și antisimetrice ale anionului COO<sup>-</sup>, confirmând astfel prezența anionului



CH<sub>3</sub>-COO<sup>-</sup> în galeriile LDH după reconstrucția argilei în soluție de acetat de cupru. Benzile de absorbție înregistrate sub 850 cm<sup>-1</sup> sunt atribuite vibrațiilor M-O și O-M-O tipice materialelor hidrotalcite [180]. Benzile caracteristice pentru g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nu sunt observate în spectrul FTIR al ZnAILDH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP. Acest lucru se poate datora fie unei concentrații foarte mici de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, fie suprapunerii cu picurile LDH.

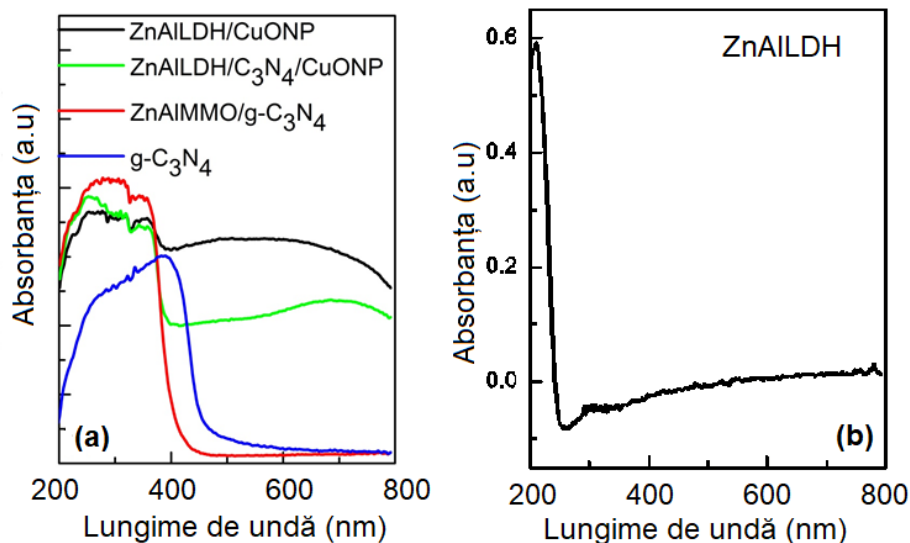
Cantitatea de CuONP și g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> prezentă la suprafața LDH a fost investigată prin *analiza elementală* a conținutului de Cu, C, N și H. Pentru probele reconstruite în soluție de acetat de cupru rezultatele afișate în Tabelul IV.4 indică un procent de cupru de 2.6% pentru ZnAILDH/CuONP și 9.4% pentru ZnAILDH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP. De asemenea, ZnAILDH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP prezintă un procent masic de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mai mic cu 0.4% față de MMO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cel mai probabil din cauza pierderilor de masă din timpul procesului de reconstrucție. Randamentul de imobilizare a g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a fost de 8%. Este posibil ca o parte a melaminei adăugată inițial la sinteza nitrurii să fi suferit un proces de volatilizare pe parcursul procesului de calcinare. Totuși cantitatea de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> formată a fost suficientă pentru obținerea unor catalizatori eficienți.

**Tabel IV.4.** Conținutul în procente de masă al elementelor Cu, C, N și H [179].

Probă	Procent masic, %			
	C	H	N	Cu
ZnAILDH	1.8	2.5	-	-
ZnAILDH/CuONP	11.2	3.4	-	2.6
ZnAILDH/C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /CuONP	12.4	3.1	0.2	9.4
ZnAIMMO/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	15.2	1.9	0.6	-

*Evaluarea proprietăților de fotorăspuns* ale nanocompozitelor studiate s-a realizat în comparație cu matricea suport LDH (Figura IV.18). Spectrul de absorbție pentru matricea ZnAILDH prezentat în Figura IV.19b arată că argila precursoră este caracterizată printr-o activitate optică slabă, doar în regiunea UV, în timp ce în regiunea vizibilă este practic inactivă. În contrast, în Figura IV.18a se poate observa contribuția nanoparticulelor de CuONP depuse pe suprafața structurilor lamelare hidroxilice, dar și contribuția g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Profilul UV-Vis al probei ZnAILDH/CuONP este caracterizat printr-o bandă principală cu maxim la 260 nm, și o bandă

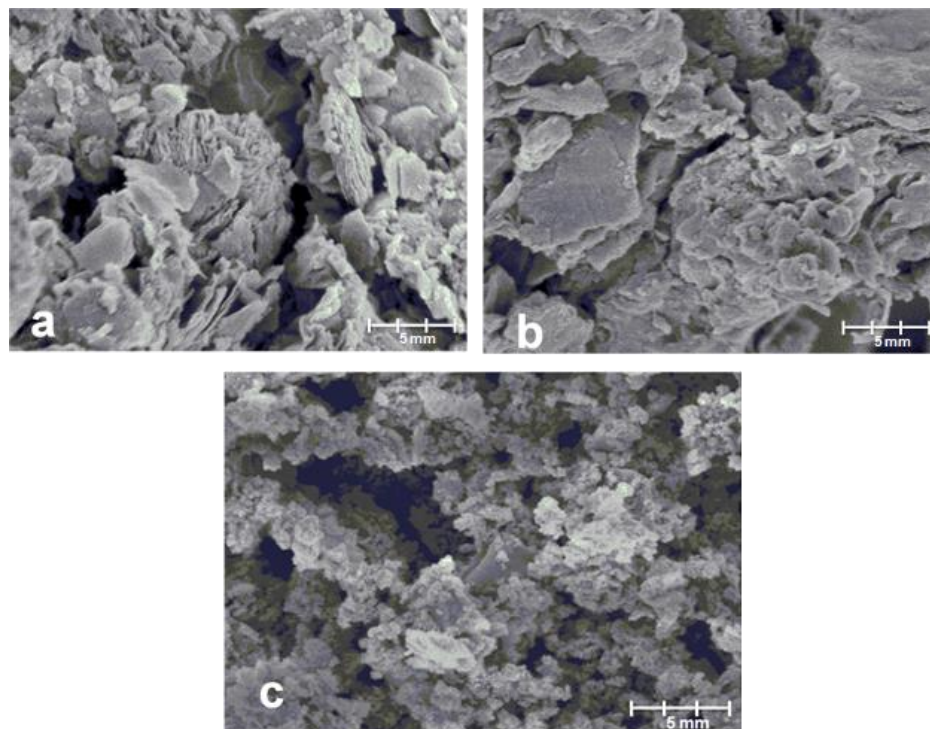
cuprinsă între 500 - 700 nm. Prima bandă situată în regiunea UV poate fi atribuită transferului de sarcină de tip LMCT (metal-ligand)  $O^{2-} \rightarrow Cu^{2+}$  pentru ionii de cupru octaedric coordinați. Banda largă de absorbție din regiunea vizibilă poate fi asociată cu tranzițiile de tip d-d ale  $Cu^{2+}$  octaedric coordinat de O în CuO, confirmând astfel formarea heterojuncțiilor CuO-LDHs [35]. g- $C_3N_4$  prezintă un umăr de absorbție la aproximativ 450 nm, atribuit tranzițiilor electronice  $n - \pi^*$  ale atomului de N de la marginea inelului de triazină/heptazină [181].



**Figura IV.18.** Profilul UV-Vis-DR pentru probele: (a) ZnAILDH/CuONP, ZnAILDH/g- $C_3N_4$ /CuONP, ZnAIMMO/ g- $C_3N_4$  și g- $C_3N_4$ ; (b) ZnAILDH [179].

**Morfologia nanocompozitelor** de tip LDH și investigarea formării și/sau dispersării nanoparticulelor de CuO și g- $C_3N_4$  pe suprafața LDH au fost studiate prin tehnicile SEM/EDXS, respectiv TEM. Imaginile SEM pentru ZnAILDH/CuONP și ZnAILDH/g- $C_3N_4$ /CuONP relevă morfologii și dimensiuni ale particulelor similare în ambele cazuri, constând din plachete hexagonale interconectate între ele, tipică materialelor LDH (Figura IV.20). Proba conținând g- $C_3N_4$  a păstrat morfologia particulelor de tip plachetă indicând că suprafața LDH a fost uniform acoperită cu foițe fine de nitrură. Datorită dimensiunilor mici, atât nanoparticulele de CuO cât și foițele de g- $C_3N_4$  nu au putut fi observate folosind tehnica SEM. Tratamentul termic aplicat argilei suport ZnAILDH în prezența melaminei a generat tranziția fazei LDH în faza de nanocompozit MMO, cu o scădere a cristalinității. Astfel, din punct de vedere morfologic, proba ZnAIMMO/g- $C_3N_4$  constă dintr-o aglomerare de plachete de dimensiuni mai reduse și agregate de cristale

poliedrice cu forme neregulate. În plus, spectrul EDXS al probelor analizate a confirmat prezența tuturor elementelor și, prin urmare, formarea nanocompozitelor fotocatalitice. Valorile numerice obținute sunt prezentate în Tabelul IV.5. Analiza relevă formarea unei cantități de cupru de 1.9 ori mai mare pentru proba LDH reconstruită din soluție de acetat de cupru în prezența g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Rezultatul, susținut și prin analiza XPS, poate fi explicat de pH-ul ridicat al mediului de sinteză care a favorizat precipitarea ionilor de cupru.



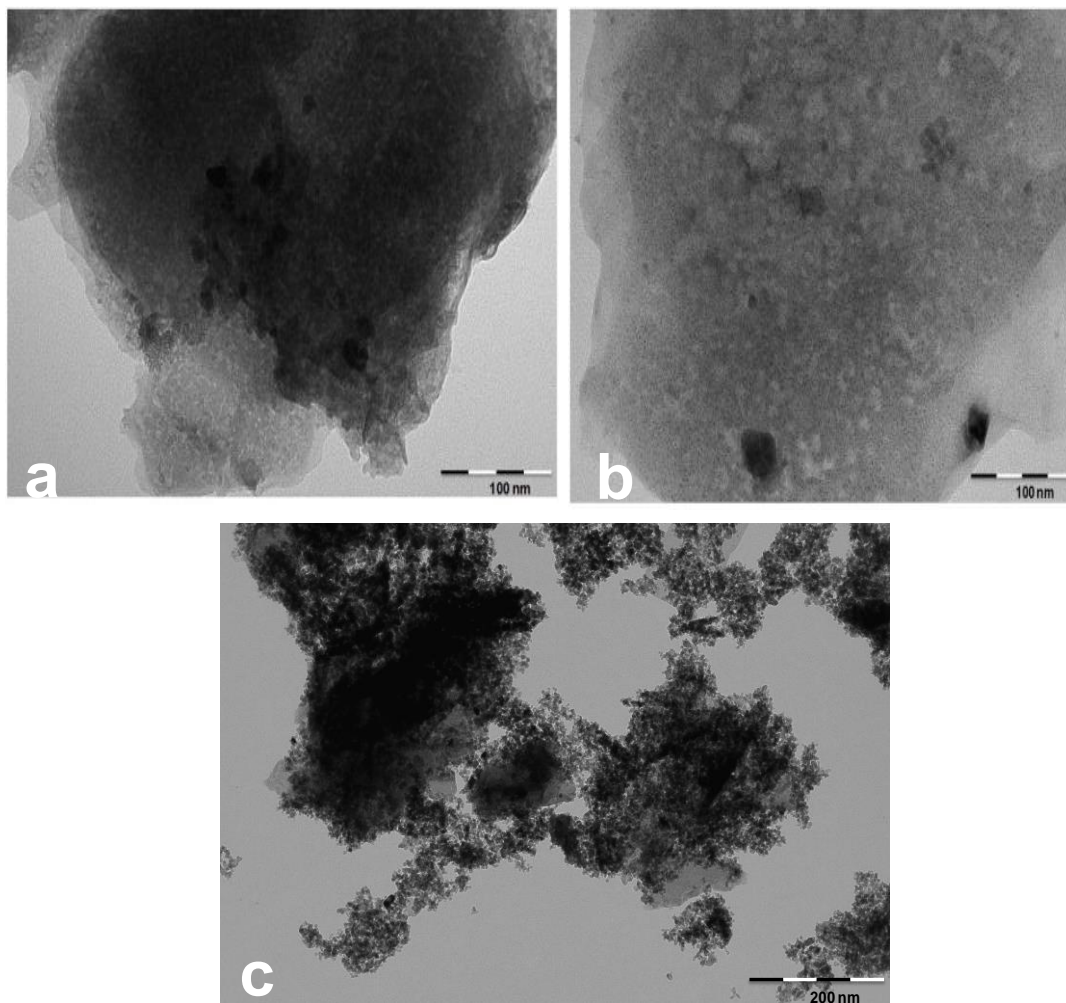
**Figura IV.20.** Micrografiile SEM specifice probelor: (a) ZnAILDH/CuONP, (b) ZnAILDH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP și (c) ZnAIMMO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [179].

**Tabel IV.5.** Compoziția chimică a probelor LDH calcinate și necalcinate [179].

Proba	EDXS procente atomice (%)							
	C	N	O	Na	Mg	Al	Cu	Zn
ZnAILDH	1.7	0.0	40.1	2.9	0.1	3.5	0.0	8.1
ZnAILDH/CuONP	31.9	0.0	45.4	2.8	0.1	6.8	2.6	10.4
ZnAILDH/C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /CuONP	23.0	0.0	47.2	3.3	0.2	8.9	4.9	12.5
ZnAIMMO/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	20.3	0.0	38.8	5.7	0.2	12.5	0.0	22.6

---

Suplimentar, *tehnica TEM* a fost utilizată pentru a confirma formarea nanoparticulelor de CuO și prezența g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> în structura compozitelor analizate, dar și pentru a investiga dispersia acestor la suprafața lamelelor de LDH.

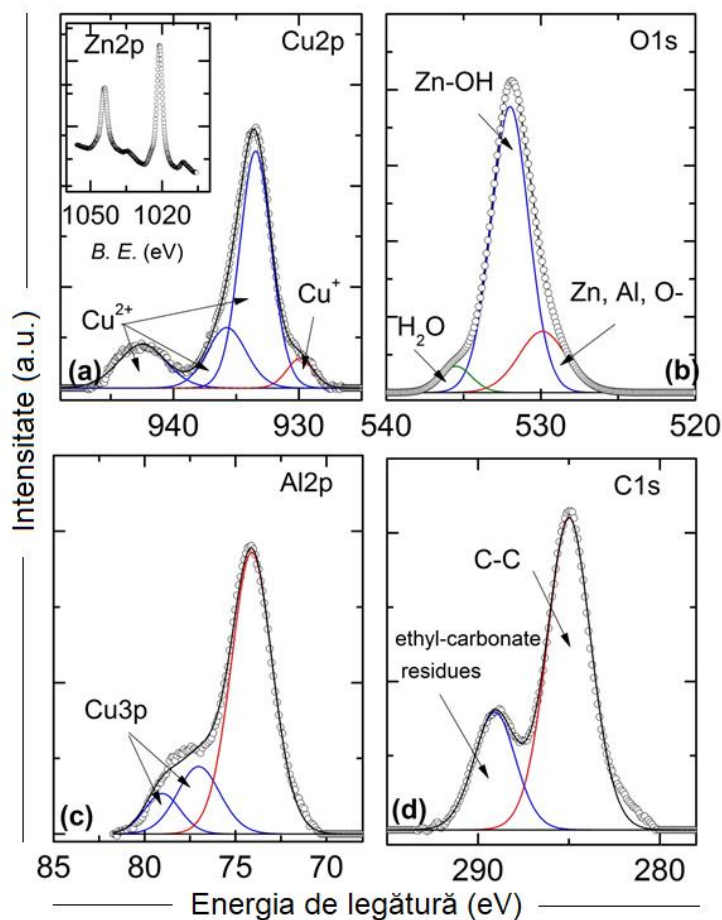


**Figura IV.21.** Imaginile TEM specifice probelor: (a) ZnAILDH/CuONP, (b) ZnAILDH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP și ZnAIMMO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [179].

Imaginile TEM reprezentative pentru ZnAILDH/CuONP, ZnAILDH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP și ZnAIMMO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se regăsesc în Figura IV.21. Rezultatele indică clar dispersarea uniformă a nanoparticulelor de CuO pentru ambele probe LDH. Totuși, din Figura IV.21b se poate observa că prezența g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a condus la o dispersare mai bună a nanoparticulelor de oxid de cupru pe suprafața LDH. Acest lucru constituie un avantaj ce poate ușura capacitatea de adsorbție și facilita

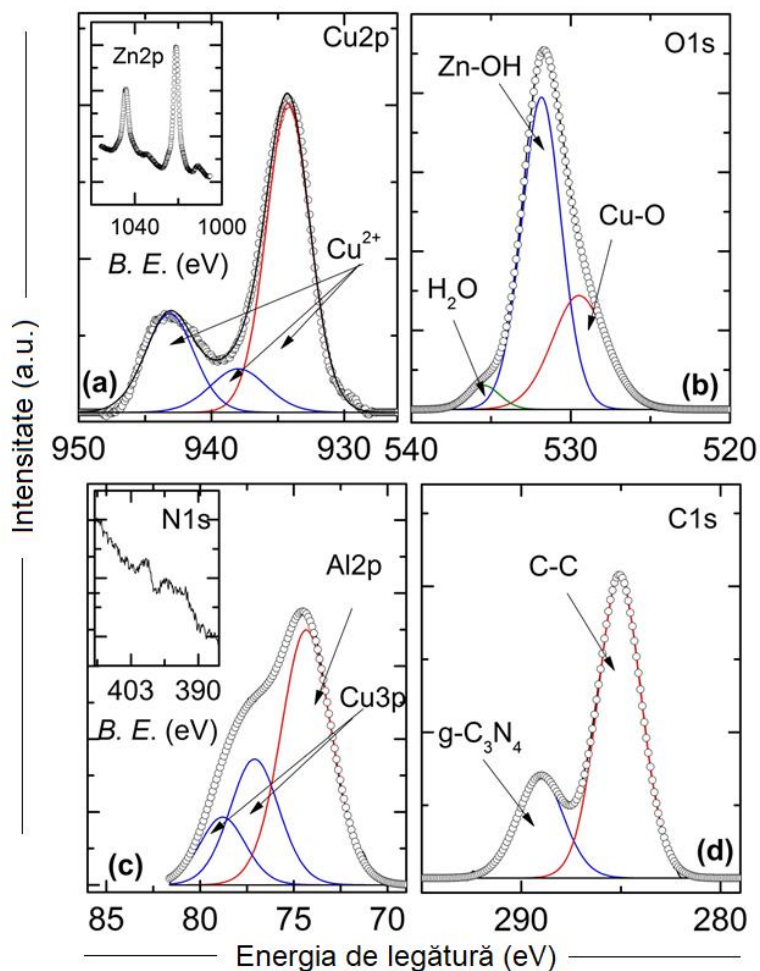
transferul de electroni și separare a sarcinilor electrice fotogenerate, contribuind în final la îmbunătățirea activității fotocatalitice. Ca urmare a distrugerii structurii dublu lamelare și cristalizarea parțială a oxizilor micști, pentru fotocatalizatorul ZnAlMMO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obținut în urma calcinării ZnAILDH în prezența melaminei, imaginea TEM (Figura IV.21c) prezintă formarea unor placi de dimensiuni reduse de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> și a unor agregate neregulate compuse din particule cristaline și amorfă de oxizi. Rezultatele obținute sunt în conformitate cu analiza SEM.

**Compoziția și starea chimică** a elementelor de la suprafața nanocompozitelor LDH au fost stabilite prin spectroscopie electronică de raze X (XPS). Spectrele XPS generale reprezentative sunt ilustrate în Figurile IV.22 – 23 și confirmă prezența elementelor Cu, Zn, Al, C, N și O caracteristice probelor ZnAILDH/CuONP, ZnAILDH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP și ZnAlMMO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



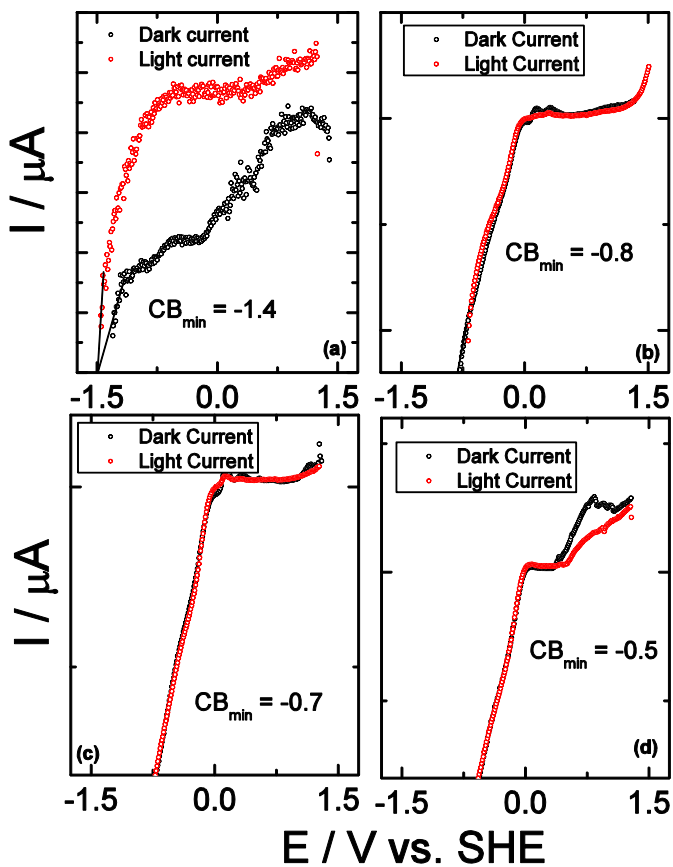
**Figura IV.22.** Spectrele XPS ale nanocompozitului ZnAILDH/CuONP [179].

Spectrul de înaltă rezoluție pentru regiunea Cu2p reprezentativ pentru compozitul ZnAILDH/CuONP (Figura IV.22) prezintă un semnal de tip Cu2p<sub>3/2</sub> cu două picuri caracteristice la 933.3 eV și 935.6 eV atribuite speciilor Cu<sup>2+</sup> octaedric și tetraedric coordinate. Picul centrat la 943.2 eV este o dovadă clară a cuprului prezent în starea de oxidare 2+ atribuit fazelor de CuO sau spinel CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. De menționat este faptul că niciuna dintre aceste două forme cristaline ale cuprului nu au putut fi detectate prin tehnica XRD ca o consecință a formării unor cristalele de dimensiuni foarte mici și/sau unei dispersări foarte uniforme pe suprafața catalizatorului. Mai departe, în cadrul regiunii Cu2p a acestei probe apare și picul atribuit speciei Cu<sup>1+</sup>. Apariția cuprului în starea de oxidare 1+ este corelată cu reducerea Cu<sup>2+</sup> de către radiația X a sursei XPS pe durata de achiziționare a spectrelor. În mod asemănător, proba ZnAILDH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP ((Figura IV.23) prezintă, de asemenea, semnale specifice regiunii Cu2p<sub>3/2</sub> centrate la 934.2 eV și 938.0 eV, corespunzătoare speciei Cu<sup>2+</sup> octaedric și tetraedric coordinate.



**Figura IV.23.** Spectrele XPS ale nanocompozitului ZnAILDH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP [179].

**Caracterizarea foto-electrochimică** a nanocatalizatorilor LDH studiați a fost utilizată cu scopul de a determina tipul de semiconductori a fotocatalizatorilor studiați și de a stabili poziția minimă a benzii de conducție (CB) în eV. Energia benzii interzise –  $E_g$  (spectrele UV-Vis de reflectanță difuză), distanța dintre banda de valență – VB și nivelul Fermi –  $E_F$  (măsurătorile XPS), și valoarea minimă a benzii de conducție – CB (studiul foto-electrochimic) prezentate în Tabelul IV.7 au fost utilizate pentru această analiză. Curbele curent-potențial ale probelor ZnAILDH/CuONP, ZnAILDH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP și ZnAIMMO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> redată în Figura IV.25 au fost investigate atât în condiții de întuneric cât și de radiație vizibilă în soluție apoasă de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M la pH 6.5. Proba pură de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, sub influența radiației vizibile, a generat un curent la aproximativ – 1.43 eV, care a crescut în direcția anodică, indicând astfel că nitrura de carbon este un semiconductor de tip n cu bandă minimă de conducție (CB) aflată la 1.43 eV.



**Figura IV.25.** Curbele curent-potențial ale probelor: g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (a), ZnAILDH/ CuONP (b), ZnAILDH/ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP (c) și ZnAIMMO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (d) determinate în condiții de întuneric și lumină vizibilă în soluție apoasă de 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și pH 6.5 [179].

Totuși, sub iradiere vizibilă, răspunsul de fotocurent obținut a fost mai mare, spre deosebire de răspunsul generat în condiții de întuneric, ceea ce dovedește că g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> este un fotocatalizator ce poate fi activat sub influența luminii vizibile. În mod similar, determinările fotoelectrochimice au confirmat că ZnAILDH/CuONP este de asemenea material semiconductor de tip n având în vedere picurile anodice înregistrate ale curbelor I-E și poziția minimumului CB aflat la – 0.49 V. Pentru compozitul ZnAILDH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP s-a generat un curent anodic la – 0.47 V și poate fi considerat de asemenea un semiconductor de tip n. Același comportament poate fi observat pentru compozitul calcinat, ZnAILDH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, care prezintă o curbă de potențial aplatizată la aproximativ – 0.34 V. Diagrama benzilor de energie, mecanismul detaliat al separării e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> și rolul sinergic jucat de CuONP/ZnAILDH și g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> vor fi discutate în subcapitolul care descrie activitatea fotocatalitică.

**Tabel IV.7.** Poziția benzilor de energie (eV) ale fotocatalizatorilor studiați [179].

<b>Proba</b>	<b>E<sub>g</sub> (UV-Vis)</b>	<b>VB-E<sub>F</sub> (XPS)</b>	<b>CB (foto-electrochimic)</b>	<b>VB</b>	<b>E<sub>F</sub>-CB</b>
ZnAILDH/CuONP	2.5	2.3	- 0.8	1.7	0.2
ZnAILDH/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /CuONP	3.1	1.7	- 0.7	2.4	1.4
ZnAIMMO/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3	2,5	- 0.5	2.5	0.5
C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2.7	-	- 1.4	1.3	-

#### **IV.4. Fabricarea și caracterizarea sistemelor foto/catalitice formate din nanoparticule de Fe și Mn depuse pe suport de ZnMeLDH (Me = Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>)**

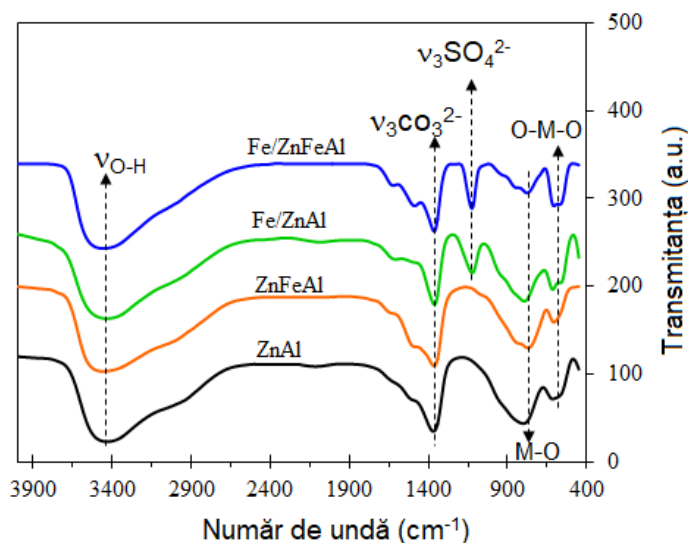
##### ***IV.4.1. Sinteza și caracterizarea auto-ansamblelor Fe/Zn2AILDH și Fe/ZnFeAILDH***

Obținerea ansamblelor nanostructurate Fe/Zn2AILDH și Fe/ZnFeAILDH s-a realizat prin metoda clasică a reconstrucției. Argilele anionice precursore ZnAILDH și ZnFeAILDH (Me<sup>2+</sup>/Me<sup>3+</sup> = 2:1) obținute prin coprecipitare la pH constant au fost calcinate la temperaturi < 600 °C. Oxizii micști rezultați în urma tratamentului termic au fost supuși rehidratării în soluție de FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O. Ca urmare a efectului de “memorie structurală” a materialelor LDHs, contactul amestecului de oxizi micști cu mediul de reacție a condus la regenerarea structurii dublu lamelare prin recuperarea anionilor de interes și reorganizarea cationilor în unități octaedrice, iar



imobilizarea nanoparticulelor de fier din soluție la suprafață a permis obținerea nanocompozitelor cu particule metalice de Fe auto-asamblate cu hidroxizi dublu lamelari de tipul ZnAlLDH și ZnFeAlLDH.

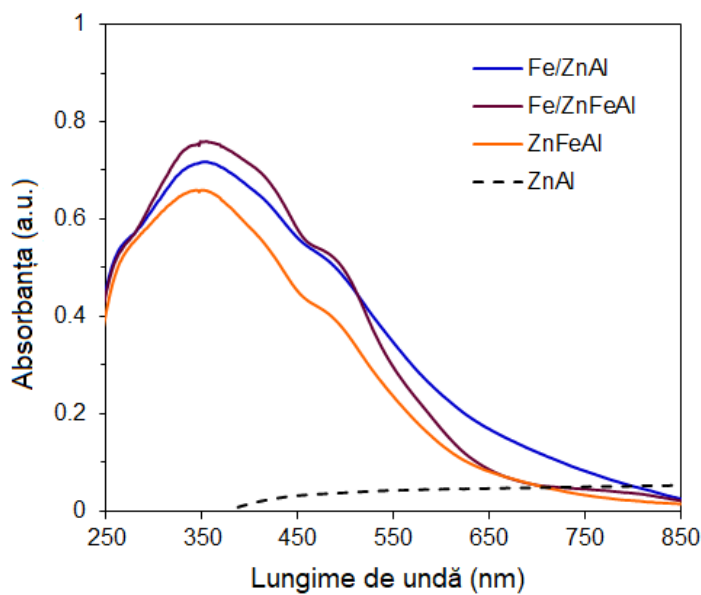
În continuare s-a urmărit *caracterizarea structurală* și *determinarea proprietăților fizico-chimice* ale materialelor obținute, utilizând în acest sens tehnici de analiză termogravimetrică (TG/DTG), metode de spectrofotometrie FTIR și UV/Vis în fază solidă.



**Figura IV.26.** Spectrele FTIR ale nanoansamblelor structurate Fe/ZnMeLDH și suporturilor originale ZnMeLDH (Me = Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>).

*Analiza FTIR* a fost folosită pentru a investiga natura anionilor intercalați între lamelele LDH și, de asemenea, pentru a confirma reformarea structurii lamelare după procesul de reconstrucție. Figura IV.26 prezintă comparativ spectrele FTIR ale fotocatalizatorilor studiați. Toate probele prezintă modurile tipice de vibrație ale materialelor LDH. Spectrele precursorilor LDH prezintă o bandă largă în jurul valorii 3400 cm<sup>-1</sup>, corespunzând vibrațiilor de întindere ale grupărilor OH în straturile de brucit și moleculelor de apă interlamelare [152]. Lărgirea benzii este asociată cu formarea legăturii de hidrogen. Banda situată la aproximativ 1650 cm<sup>-1</sup> se datorează vibrației de îndoire a moleculelor de apă interlamelare [80]. În jurul valorii de 1360 - 1370 cm<sup>-1</sup> apare o bandă intensă atribuită vibrației de întindere  $\nu_3$  specifică anionului CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> localizat în galeriile LDH [185]. Benzile de absorbție sub 1000 cm<sup>-1</sup> sunt atribuite modurilor de vibrație ale lamelilor de tip brucit ale unităților M-O-M și M-O [186]. După calcinarea argilelor și

reconstrucția lor structurală în soluții apoase de sulfat de Fe, spectrele FTIR relevă un profil similar cu cel al matricilor LDH-urilor inițiale. În plus, pentru nanocompozitele reconstruite apare o nouă bandă centrată în jurul valorii de  $1100\text{ cm}^{-1}$  ce poate fi atribuită vibrațiilor  $\nu_3$  ale anionilor  $\text{SO}_4^{2-}$  [80]. Rezultatele FTIR confirmă regenerarea structurii hidrotalcit după procesul de reconstrucție, atât cu ioni  $\text{CO}_3^{2-}$  cât și  $\text{SO}_4^{2-}$  intercalați între foile LDH.

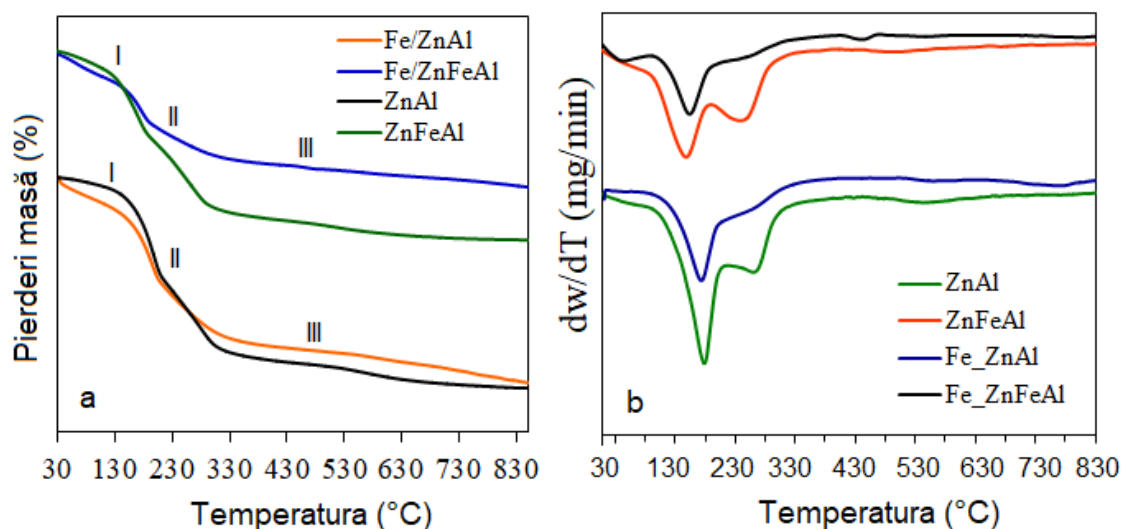


**Figura IV.27.** Spectrele UV-Vis ale nanoansamblelor structurate Fe/ZnMeLDH și suporturilor originale ZnMeLDH (Me =  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ).

*Spectroscopia UV-Vis* a fost utilizată pentru a studia proprietățile optice ale fotocatalizatorilor. Spectrele optice caracteristice de absorbție în regiunea UV-Vis sunt prezentate în Figura IV.27. Se poate observa că toate probele, cu excepția ZnAl, prezintă o limită de absorbție între 200 - 300 nm, care ar putea fi asociată cu procesul de transfer de sarcină LMCT în cadrul unităților octaedrice  $\text{MO}_6$  din structura LDH [100]. ZnAl nu arată aproape nicio activitate optică. Cu toate acestea, absorbția ZnFeAl crește și se extinde spre regiunea vizibilă atunci când cationii  $\text{Fe}^{3+}$  sunt încorporați în rețeaua LDH. Prin urmare, ZnFeAl se caracterizează printr-o bandă de absorbție largă în jurul valorii de 350 nm corespunzătoare ionilor  $\text{Fe}^{3+}$  și un umăr proeminent la 450-500 nm, asociat cu tranziția d-d a particulelor  $\text{Fe}^{3+}$  [100]. Imobilizarea nanoparticulelor de fier pe suprafața suportului catalitic ZnMeLDH duce la o schimbare a spectrelor de absorbție spre lungimi de undă mai mari. Toți catalizatorii reconstruiți prezintă banda de absorbție caracteristică

materialelor LDH care conțin fier, reprezentată de picul de la 350 nm și un umăr la aproximativ 450 - 500 nm. Mai mult, atunci când fierul este depus pe suportul ZnFeAlLDH, banda de absorbție caracteristică fotocatalizatorului Fe/ZnFeAl se extinde și devine mai intensă, observație ce ar putea fi asociată cu creșterea concentrației de  $Fe^{3+}$  pentru acest catalizator.

**Curbele TG și DTG** ale tuturor catalizatorilor au scos în evidență comportamentul termic tipic al materialelor LDHs. Depunerea fierului pe matricile poroase are ca rezultat un mecanism similar de degradare termică. Curbele TG/DTG sunt prezentate în Figura IV.29a și b. Rezultatele indică prezența a trei etape principale de degradare termică. Prima pierdere de masă (30 - 180 °C) cu un maxim DTG în jurul valorii de 180 °C corespunde eliminării apei sorbite fizic și a moleculelor de apă intermediare. A doua pierdere (180 - 430 °C) cu un maxim DTG în jurul valorii de 270 °C este asociată cu dehidroxilarea matricei lamelare suprapusă cu eliminarea anionului intermediar  $CO_3^{2-}$ . După 430 °C, materialele continuă să se degradeze lent, pierderea de masă fiind asociată cu distrugerea lamelilor de brucit și conversia lor într-un amestec de oxizi.

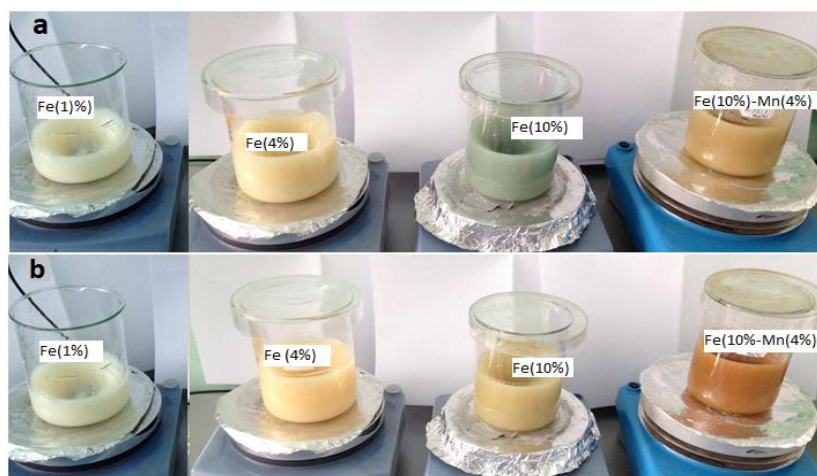


**Figura IV.29.** Curbele TG (a) și DTG (b) ale nanoansamblelor structurate Fe/ZnMeLDH și suporturilor originale ZnMeLDH (Me =  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ).

#### IV.4.2. Sinteza și caracterizarea auto-ansamblelor Fe/Zn3AlLDH și Fe-Mn/Zn3AlLDH

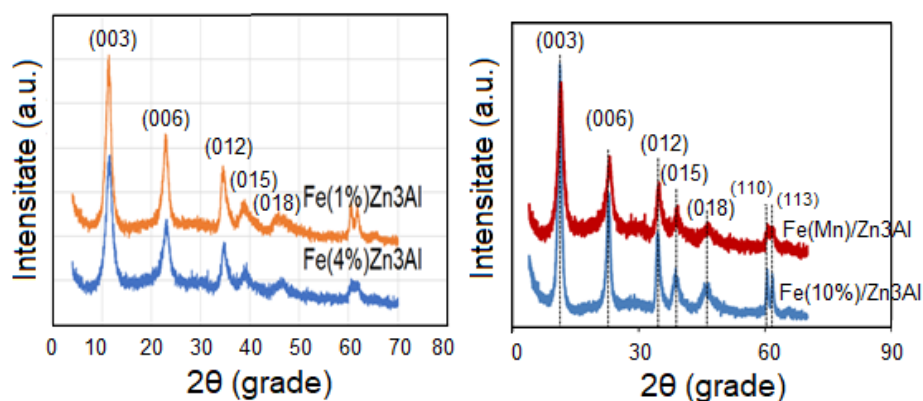
Fabricarea materialelor auto-asamblate de tip NPs/LDHs cu conținut (wt %) diferit de Fe și Fe-Mn depuse pe suport de Zn3AlLDH s-a realizat prin reconstrucția structurală a argilei calcinate în soluții apoase. Cantitățile de sulfat de fier heptahidratat utilizate în procesul de reconstrucție au

fost calculate astfel încât să reprezinte 1%, 4%, respectiv 10% în raport cu cantitatea totală de argilă supusă calcinării



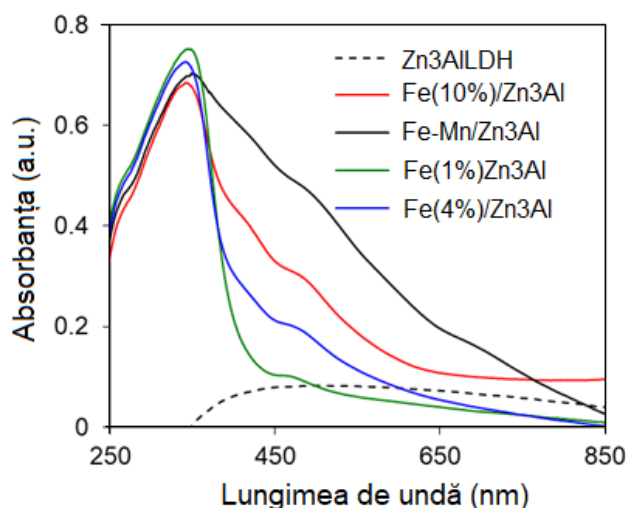
**Figura IV.30.** Procesul de reconstrucție a nanocompozitelor de tip Fe(x%)/Zn3Al: a) după 15 minute, b) după 5 ore.

Proprietățile structurale și optice ale probelor au fost studiate prin difracție de raze X și spectroscopie UV-Vis. *Studiul XRD* (Figura Iv.31) confirmă structura de hidrotalcit și prezența unei singure faze cristaline pentru toate probele. Picurile de difracție din intervalul  $2\theta = 4 - 70^\circ$  marchează reflexiile caracteristice argilelor de tip LDHs corespunzătoare planurilor bazale (00l, l = 3, 6) și planurilor non-bazale (01l, l = 2, 5, 8), dar și reflexiile specifice (110), respectiv (113) corespunzătoare unghiului  $2\theta$  situat la aproximativ  $60^\circ$ . Rezultatele furnizate prin tehnica XRD nu confirmă însă prezența NP de Fe sau Mn.



**Figura IV.31.** Difractogramele XRD ale catalizatorilor cu diferite cantități de Fe și Fe-Mn depuse pe Zn3Al-LDH.

În continuare, materialele au fost caracterizate din punct de vedere al *proprietăților de foto-răspuns*. Argila suport Zn<sub>3</sub>AlLDH nu prezintă aproape deloc absorbție în intervalul de lungimi de undă măsurate (Figura IV.32). Profilul UV-Vis al probelor demonstrează că după reconstrucție benzile de absorbție se lărgesc și devin mai intense, cu deplasări spre lungimi de undă mai mari, odată cu organizarea nanoparticulelor de Fe, respectiv Fe-Mn la suprafața argilei. Toate probele prezintă o bandă intensă de absorbție centrată la 350 nm, alături de un umăr situat la 270 nm și altul la 450 - 500 nm, asociate cu prezența ionilor Fe<sup>3+</sup> octaedric coordonați în structura LDH.



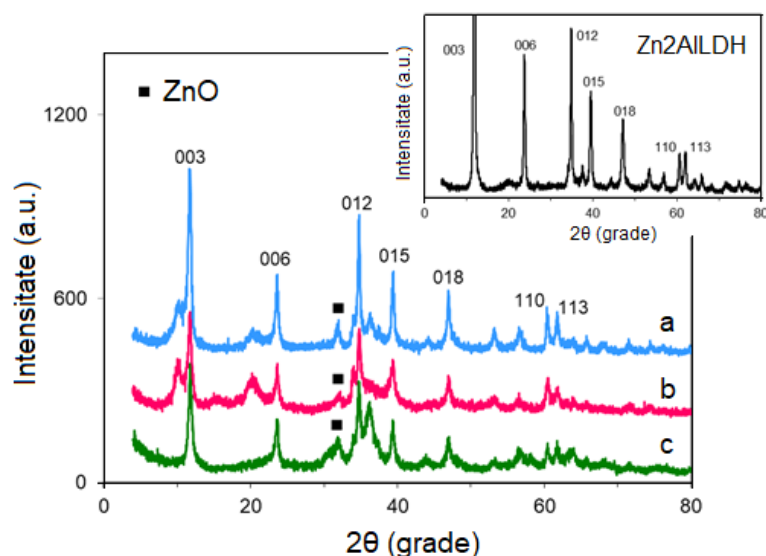
**Figura IV.32.** Spectrul UV-Vis al catalizatorilor cu diferite cantități de Fe și Fe-Mn depuse pe Zn<sub>3</sub>AlLDH.

#### IV.5. Fabricarea și caracterizarea sistemelor foto/catalitice formate din nanoparticule de Ce, Sn și Mn depuse pe suport de Zn<sub>2</sub>AlLDH și ZnMgAlLDH

Formulările hibride ce conțin nanoparticule metalice de Sn, Ce și Mn dispersate pe suprafața argilelor anionice precursore de tip Zn<sub>2</sub>AlLDH și ZnMgAlLDH s-au obținut prin rehidratarea în soluție apoasă a materialelor LDHs, supuse în prealabil unui tratament termic ce nu depășește 550 °C. Prin procesul de reconstrucție, datorită efectului remarcabil de “memorie structurală”, oxizi micști formați au capacitatea de a-si recăpăta structura de hidrotalcit în momentul imersării în soluții apoase de SnSO<sub>4</sub>, respectiv [(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>MnO<sub>4</sub>)·4H<sub>2</sub>O] și [Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O], prin recuperarea și intercalarea anionilor prezenți în soluție între straturile

intermediare, iar gruparea nanoparticulelor prezente în mediul de reacție conduce la obținerea unor nanostructuri de tipul SnNP/LDHs, CeNP/LDHs și MnNP/LDHs.

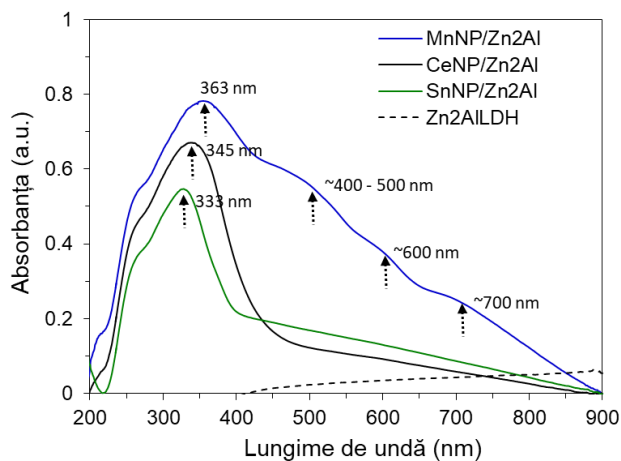
În continuare, structura, compoziția, comportamentul termic și proprietățile optice ale fotocatalizatorilor obținuți au fost, de asemenea, caracterizate și discutate. Structura noilor materiale hibride a fost investigată prin intermediul difracției de raze X. Figura IV.33 prezintă **difractogramele XRD** ale nanocompozitelor cu NP de Ce, Mn și Sn depuse pe Zn2ALLDH (pentru comparație a fost inserat și profilul XRD al matricei suport Zn2AILDH). În urma procesului de rehidratare, oxizii micști rezultați își recapătă structura dublu lamelară inițială. Noile structuri hibride LDHs prezintă planurile specifice reflexiilor bazale (00l, l = 3, 6), reflexiilor non-bazale (01l, l = 2, 5, 8), dar și planurile tipice LDHs (110) și (113), iar intensitatea scăzută și lărgirea acestora indică o dezordine la nivel lamelar și o cristalinitate relativ redusă comparativ cu matricea inițială. Prezența picurilor din jurul unghiului  $2\theta = 31.92^\circ$  și  $32.08^\circ$  semnaleză existența fazei de oxid de zinc, ceea ce indică regenerarea parțială a structurii lamelare. Analiza XRD nu arată picuri specifice NP de Sn, Ce sau Mn, cel mai probabil ca urmare a dimensiunii reduse a cristalitelor sau unui conținut prea redus pentru a putea fi detectat prin această analiză



**Figura IV.33.** Difractogramele XRD pentru probele: a) CeNP/Zn2Al, b) SnNP/Zn2Al și c) MnNP/Zn2Al. Grafic inserat: difractograma XRD a argilei precursorare Zn2AILDH.

Influența depunerii nanoparticulelor de Ce, Sn și Mn pe suporturile Zn2AILDH și ZnMgAILDH asupra răspunsului optic a fost investigată prin **spectroscopie UV-Vis**. Analiza demonstrează prezența nanoparticulelor pe suporturile de LDH și îmbunătățirea considerabilă a

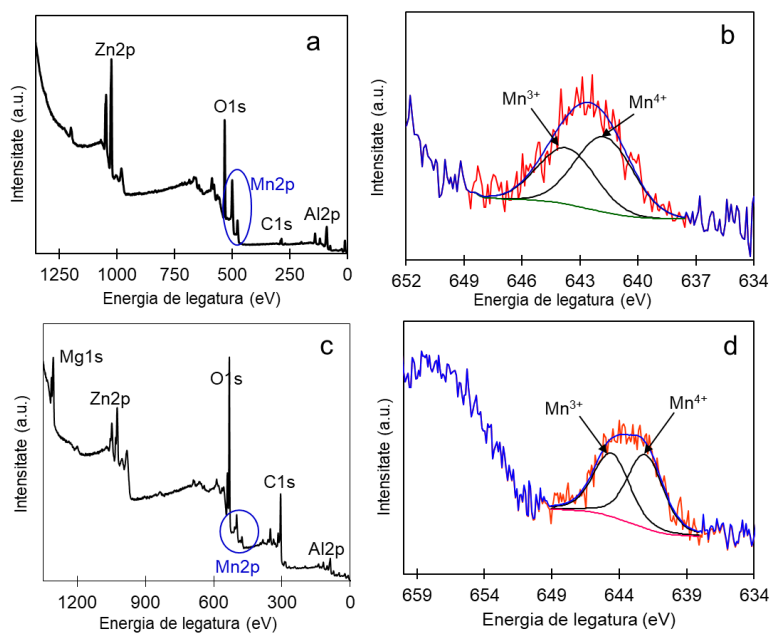
capacității de absorbție optică a nanocompozitelor obținute. Benzile de absorbție caracteristice materialelor LDHs hibride cu nanoparticule de Sn, Ce și Mn depuse pe suport Zn<sub>2</sub>AlLDH sunt redate în Figura IV.35 Pentru comparație, este reprezentat și spectrul matricei precursore. Depunerea nanoparticulelor a generat modificarea profilului de absorbție a matricei inițiale, transparentă din punct de vedere optic, prin extinderea și intensificarea benzilor de absorbție caracteristice catalizatorilor, predominant în regiunea UV și ușor în regiunea vizibilă a spectrului. Ceriul prezintă absorbție puternică în regiunea UV și este transparent în domeniul vizibil [120]. Astfel, impregnarea nanoparticulelor de Ce pe suport de Zn<sub>2</sub>AlLDH a condus la apariția unei benzi de absorbție intensă, cu maximul situat la 345 nm pentru nanocompozitul CeNP/Zn<sub>2</sub>Al. În mod asemănător, nanoparticulele de Sn depuse pe suport de Zn<sub>2</sub>AlLDH au condus la apariția unui răspuns optic în domeniul UV pentru nanocompozitul SnNP/Zn<sub>2</sub>Al, având maximul centrat la aproximativ 330 nm. În schimb, nanocompozitului MnNP/Zn<sub>2</sub>Al își extinde activitatea optică până în domeniul vizibil altfel că proba este caracterizată printr-un maxim de absorbție la 363 nm și două absorbții mai slabe ca urmare a tranzițiilor electronice d-d ale speciilor Mn<sup>2+</sup> și Mn<sup>3+</sup>, situate în regiunea 400 – 600 nm (atribuite prezenței Mn<sup>2+</sup>), respectiv în jurul valorii 700 nm (atribuită speciilor Mn<sup>3+</sup>) [189].



**Figura IV.35.** Benzile de absorbție UV-Vis ale nanocompozitelor cu SnNP, CeNP și MnNP depuse pe suport Zn<sub>2</sub>AlLDH.

*Compoziția chimică și starea de oxidare* a speciilor chimice prezente la suprafața nanocompozitelor au fost investigate cu ajutorul tehnicii XPS. Figura IV.38b și d prezintă spectrul XPS de înaltă rezoluție în regiunea corespunzătoare semnalului Mn<sub>3p<sub>3/2</sub> pentru catalizatorii</sub>

MnNP/Zn<sub>2</sub>Al și respectiv MnNP/ZnMgAl. Datele sugerează absența cationilor Mn<sup>2+</sup> detectați prin analiza UV-Vis, ceea ce ar putea indica prezența într-o cantitate mică a acestor specii la suprafața catalizatorilor. Totodată, rezultatele sugerează că după reconstrucție cationii divalenți de mangan au fost oxidați la specii cu valențe mai ridicate. Semnalele obținute prin descompunerea spectrului XPS în regiunea 648–637 eV indică prezența manganului în două stări de oxidare. Conform datelor existente în literatură, picurile corespunzătoare energiilor de legătură 641.7 eV, 643.7 eV (MnNP/Zn<sub>2</sub>Al) și 644.6 eV (MnNP/ZnMgAl) sunt atribuite speciilor Mn<sup>3+</sup> constituate ale fazelor Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dar și MnOOH, fiind cunoscut faptul că în domeniul energiei de legătură, spectrele XPS specifice pentru Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și MnOOH sunt similare. Prin urmare, la suprafața solidelor ar putea exista un amestec format din cele două faze ale speciei de Mn<sup>3+</sup>. În plus, în cazul catalizatorului MnNP/ZnMgAl, picul cu energia de legătură 642.07 eV este atribuit speciilor Mn<sup>2+</sup> corespunzător fazei MnO. [189], [191], [192]. Pe de altă parte, spectrele generale XPS reprezentative (Figura IV.38a și c), pe lângă semnalele specifice elementului Mn, relevă de asemenea prezența picurilor caracteristice speciilor O, C, Zn, Al și Mg, de unde se poate deduce încorporarea cu succes a cationilor di- și trivalenți în rețeaua celor două matrici LDHs după procesul de reconstrucție.



**Figura IV.38.** Spectrul XPS caracteristic MnNP/Zn<sub>2</sub>Al: (a) spectrul general și (b) regiunea Mn2p; respectiv spectrul XPS caracteristic MnNP/ZnMgAl: (c) spectrul general și (d) regiunea Mn2p.



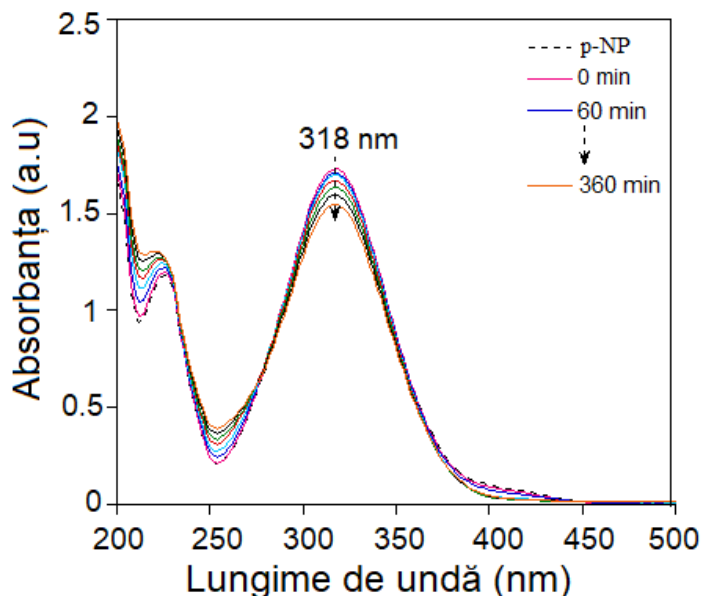
---

## Capitolul V. Aplicații ale hidroxizilor dublu lamelari (LDH) și ale sistemelor foto/catalitice de tip LDH obținute

### V.1.1. Degradarea p-nitrofenolului din soluție apoasă prin procese de fotocataliză sub iradiere solară simulată

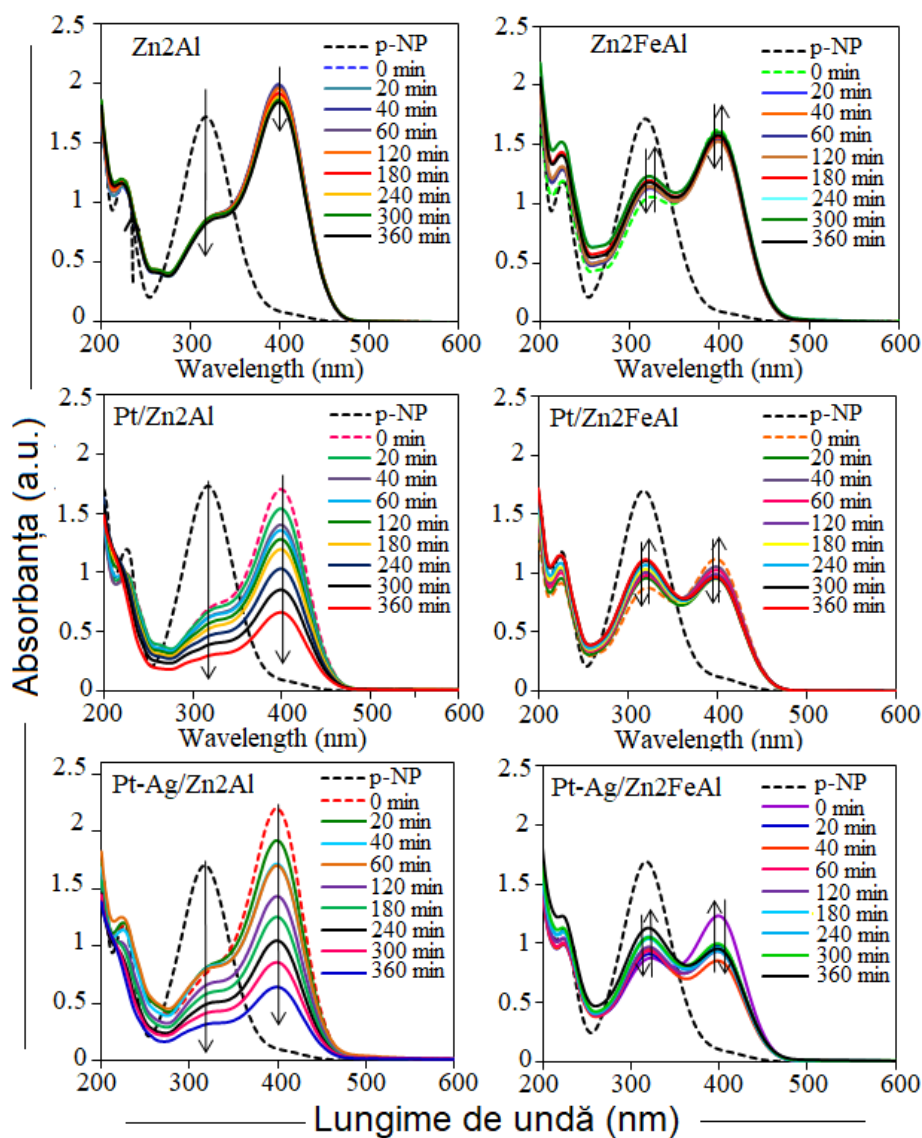
Activitatea fotocatalitică a catalizatorilor LDH funcționalizați cu nanoparticule de Pt și un tandem de Pt-Ag a fost evaluată în degradarea p-nitrofenolului (p-NP) în soluții apoase de concentrație cunoscută, în condiții de iradiere solară simulată. Pentru fiecare experiment, soluția apoasă de p-NP și catalizator a fost plasată într-un reactor de sticlă, la temperatura camerei și agitată în întuneric până la stabilirea echilibrului de adsorbție-desorbție. Experimentele au fost realizate la diferite timpuri de iradiere, atât în absența cât și în prezența catalizatorilor.

Figura V.1. ilustrează spectrele de absorbție ale p-NP la diferiți timpi de iradiere în absența catalizatorilor. În absența catalizatorilor, degradarea moleculei de p-NP este nesemnificativă din moment ce intensitatea benzii de absorbție caracteristică (318 nm) nu prezintă nicio scădere importantă după 360 min de iradiere solară.

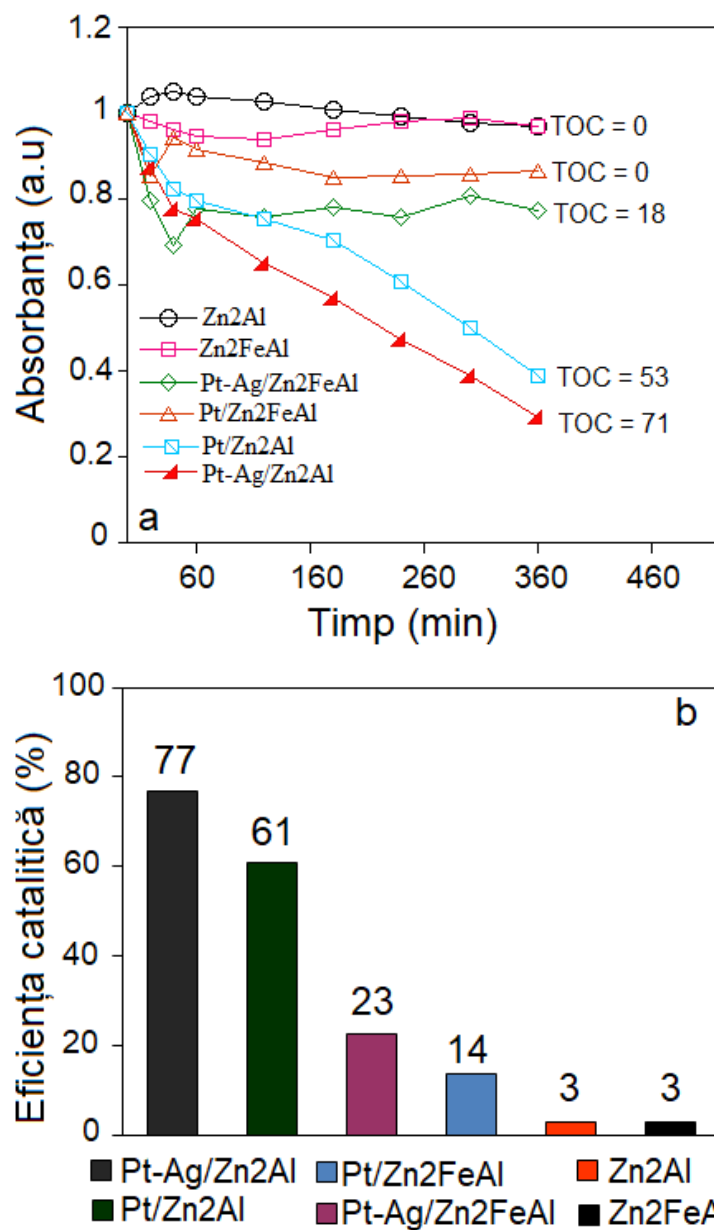


**Figura V.1.** Curbele de degradare fotocatalitică a p-NP prin iradiere solară în absența catalizatorilor [170].

Rezultatele sumarizate în Figura V.3 prezintă profilele de absorbție ale curbelor de degradare pentru p-NP în prezența tuturor catalizatorilor. Se poate observa că Zn<sub>2</sub>Al generează modificări electronice în molecula de p-NP conducând la conversia în p-nitrofenolat sub acțiunea radiațiilor luminoase. După 360 min de iradiere, intensitatea picului de la 398 nm rămâne neschimbată. Prin urmare, se poate spune că matricile Zn<sub>2</sub>Al și Zn<sub>2</sub>FeAl prezintă activitate slabă în degradarea p-NP din soluție apoasă sub iradiere solară, însă prin depunerea speciilor de Pt și Pt-Ag la suprafața LDH se produc modificări semnificative ale răspunsului fotocatalitic în special pentru catalizatorul Zn<sub>2</sub>Al.



**Figura V.3.** Spectrele UV-Vis ale p-NP în prezența catalizatorilor cu NP de Pt și P-Ag depuse pe suport de Zn<sub>2</sub>AlLDH și Zn<sub>2</sub>FeAlLDH [170].

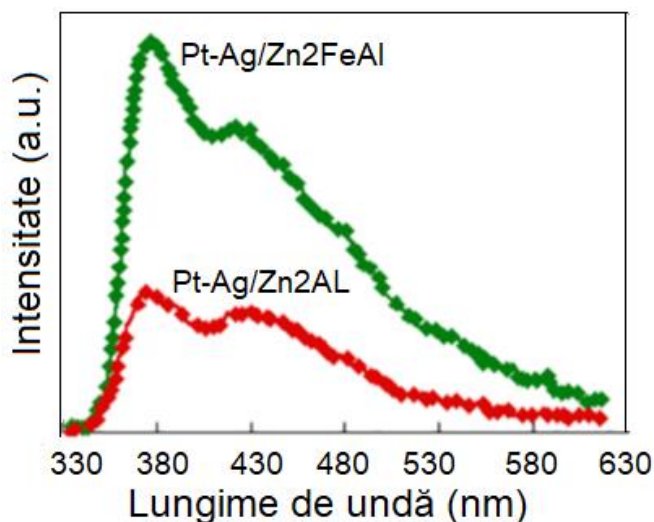


**Figura V.4.** Curbele de degradare fotocatalitică a p-NP și b) performanța fotocatalitică a catalizatorilor studiați [170].

În Figura V.4a și b sunt redate curbele de degradare și performanța fotocatalitică a acestora. Pt/Zn<sub>2</sub>Al și Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>Al prezintă activitate catalitică notabilă sub iradiere solară, atingând randamente de degradare a p-NP de 61%, respectiv 77%. De asemenea, valorile TOC înregistrate pentru acești catalizatori se corelează bine cu rezultatele fotocatalitice, atingând valori de 53% pentru Pt/Zn<sub>2</sub>Al și 71% pentru Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>Al. Contribuția tandemului Pt-Ag în creșterea activității

catalizatorului comparativ cu depunerea platinei singure demonstrează crearea unui efect sinergic la cuplarea nanoparticulelor pe suprafața LDH. Astfel, se confirmă că cel mai eficient catalizator în îndepărtarea p-nitrofenolului din apă este catalizatorul Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>Al, având un randament de conversie a compusilor organici de 71% conform măsurătorilor TOC. În condiții experimentale similare, Pt/Zn<sub>2</sub>FeAl și Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>FeAl prezintă activitate fotocatalitică vizibil mai mică în degradarea p-nitrofenolului, atingând randamente de conversie a p-NP egale cu 23% (Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>FeAl) și respectiv 14% (Pt/Zn<sub>2</sub>FeAl). Curbele de degradare redată în Figura V.3. sugerează că fierul prezent în lamelele LDH a produs schimbări remarcabile în profilul UV-Vis al descompunerii moleculei de p-NP, indicând un mecanism diferit de degradare a p-nitrofenolului prin descompunerea rapidă într-un compus secundar de degradare, și anume anionul p-nitrofenolat.

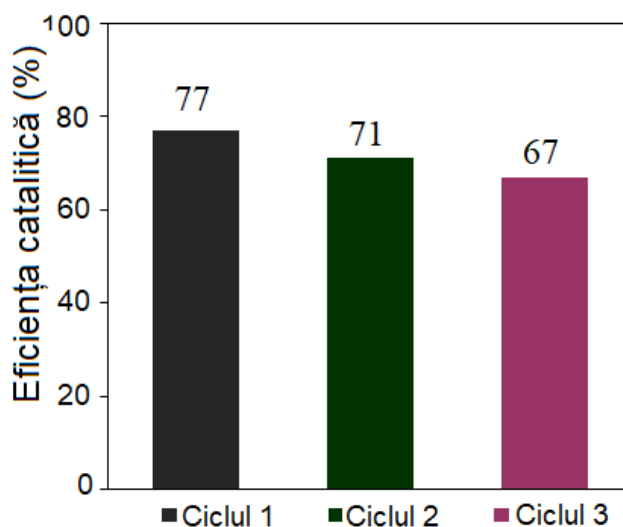
Studii anterioare au demonstrat că recombinația perechilor de electron-goluri poate elibera energie care poate fi detectată prin intermediul emisiei de fotoluminescență (PL). O intensitate PL scăzută indică o recombinație slabă a perechilor  $e^-/h^+$  și implică o eficiență fotocatalitică ridicată [204], [205]. Spectrele PL pentru Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>Al și Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>FeAl sunt prezentate în Figura V.5. Rezultatele arată că Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>FeAl prezintă emisii PL mai puternice comparativ cu Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>Al. În acest context se deduce că recombinația perechilor  $e^-/h^+$  este semnificativ suprimată în cazul catalizatorilor care au doar cationi de zinc și aluminiu încorporați în lamelele hidroxilice și totodată se confirmă rolul cationilor de Fe inserați în nanocompozitele pe bază de Zn<sub>2</sub>FeAl de a grăbi viteza de recombinația sarcinilor fotogenerate.



**Figura V.5.** Spectrele de fotoluminescență (PL) pentru catalizatorii Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>Al și Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>FeAl [170].

---

Stabilitatea nanocompozitului Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>Al a fost investigată ulterior prin reutilizarea pe parcursul a trei cicluri de teste fotocatalitice. Recuperarea catalizatorului după testul inițial a fost realizată prin centrifugare, spălare și uscare. Așa cum se vede în Figura V.6, după 3 cicluri de reutilizare, gradul de conversie este de 67%. Această observație arată o pierdere minimă a eficienței catalizatorului, cauza fiind atribuită și unor mici pierderi de masă de catalizator în procesul de recuperare dintre două utilizări.

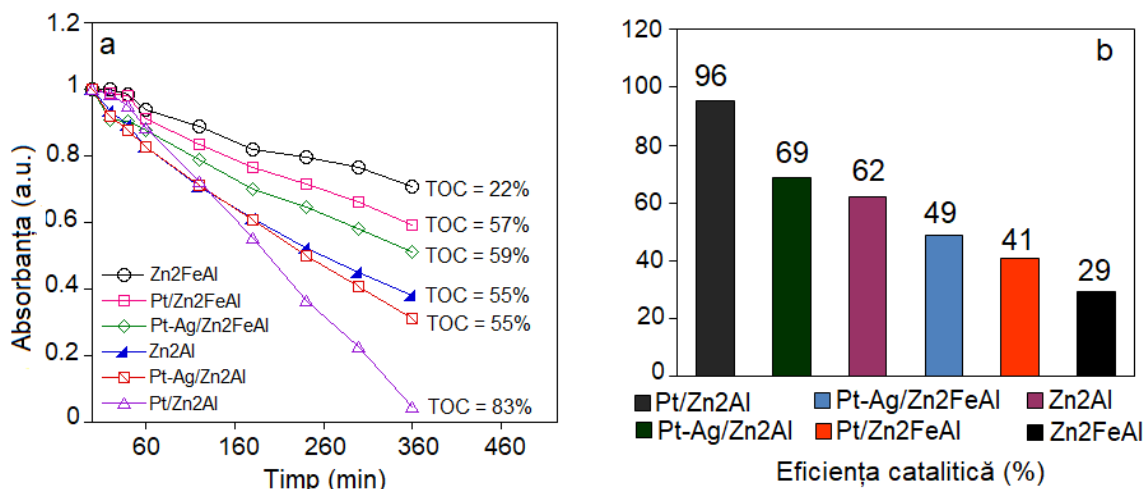


**Figura V.6.** Stabilitatea catalizatorului Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>Al după 3 cicluri de reutilizare [170].

### ***V.1.2. Degradarea acidului salicilic din soluție apoasă prin procese de fotocataliză sub iradiere solară simulată***

Degradarea acidului salicilic (SA) a fost testată folosind fotocataliza heterogenă prin iradiere cu lumină solară în prezența catalizatorilor cu nanoparticule de Pt și Ag depuse pe suport LDH de Zn<sub>2</sub>Al și Zn<sub>2</sub>FeAl. Au fost investigate atât efectul compoziției lamelor sistemelor LDH cât și efectul prezenței nanoparticulelor depuse asupra concentrației de acid salicilic. Fotostabilitatea moleculei de SA a fost evaluată prin iradiere în absența catalizatorului iar spectrul UV-Vis corespunzător este prezentat în Figura V.7a. În absența catalizatorului, acidul salicilic prezintă o absorbție maximă caracteristică la 296 nm și un pic suplimentar la 230 nm, iar spectrul UV-Vis arată că degradarea sub iradiere directă, fără catalizator, timp de 360 min a moleculei este ne semnificativă.

Influența matricilor LDH și a nanoparticulelor de metale nobile depuse pe suprafața acestora în fotodegradarea acidului salicilic este prezentată comparativ în Figura V.8. Activitatea fotocatalizatorilor crește semnificativ prin cuplarea nanoparticulelor de Pt și Pt-Ag cu matricile de Zn<sub>2</sub>Al și Zn<sub>2</sub>FeAl.



**Figura V.8.** a) Curbele de degradare fotocatalitică a SA prin iradiere solară; b) Performanța fotocatalitică a catalizatorilor cu NP de Pt și Pt-Ag depuse pe Zn<sub>2</sub>AlLDH și Zn<sub>2</sub>FeALLDH.

Din datele prezentate în Figura V.8b reiese că aproximativ 62% din poluant este îndepărtat când degradarea acidului salicilic are loc în prezența Zn<sub>2</sub>Al, și doar 29% când cationul trivalent de Fe<sup>3+</sup> este introdus în stratul de tip brucit. Mai mult, după 6 ore de iradiere a soluției, acidul salicilic este degradat în proporție de 69% de catalizatorul Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>Al și aproape complet degradat în prezența catalizatorului Pt/Zn<sub>2</sub>Al (96%), în timp ce Pt/Zn<sub>2</sub>FeAl și Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>FeAl ating o eficiență de degradare a acidului salicilic de 41% și respectiv 49%. Performanța catalizatorilor a fost evaluată de asemenea și prin monitorizarea evoluției gradului de mineralizare a acidului salicilic prin măsurarea carbonului organic total (TOC) în soluția finală (Figura V.8a). Analiza TOC relevă ca SA este parțial mineralizat în prezența matricei LDH Zn<sub>2</sub>FeAl (22%), în timp ce matricea LDH Zn<sub>2</sub>Al reușește o conversie de 55% a acestei molecule iar rezultatele obținute sunt în concordanță cu randamentele fotocatalitice obținute. De asemenea, analiza TOC demonstrează ca Pt/Zn<sub>2</sub>Al rămâne cel mai eficient dintre catalizatorii testați, acesta atingând o conversie a moleculei SA în proporție de 83%. Pe de altă parte, Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>Al atinge o valoare a TOC măsurat de 55%, mai mică decât eficiența sa fotocatalitică (69%). Diferența poate indica existența unor mici cantități de compuși intermediari stabili, nedetectabili sau parțial detectabili de

---

analiza UV-Vis, ce se formează în sistemul de reacție pe parcursul iradierii probelor și care necesită un timp mai îndelungat pentru a fi mineralizați.

Monitorizând reacțiile fotocatalitice prin spectrofotometrie UV-Vis și TOC, s-a demonstrat că în timp ce degradarea acidului salicilic este destul de eficientă în aceste condiții, mineralizarea sa nu este completă. Mai mult, analiza UV-Vis a indicat formarea unor compuși intermediari de degradare, în special în cazul nanocompozitelor cu nanoparticule depuse pe suport LDH de Zn<sub>2</sub>Al, transformați în cele din urmă în compuși organici mai simpli. Comparația evoluției profilelor de absorbție a fotodegradării acidului salicilic în prezența precursorilor LDH și nanocompozitelor funcționalizate cu Pt și Pt-Ag (Figura V.9) arată că eficiența catalizatorilor studiați este influențată atât de compoziția lamelelor LDH, cât și de cuplarea nanoparticulelor metalice la suprafața semiconductorilor. Prin iradiere electromagnetică, în structura materialelor semiconductoare de tip LDH se generează perechi de electroni-goluri ( $e^-/h^+$ ) capabile să migreze spre suprafață și să inițieze reacții redox prin care speciile adsorbite sunt degradate. Eficiența acestor reacții depinde în principal de timpul și viteza de recombinare a sarcinilor electrice fotogenerate în drumul lor spre suprafața solidului. Inserția fierului în rețeaua LDH poate interfera între doi atomi de zinc blocând migrarea perechilor  $e^-/h^+$  și facilitând astfel recombinarea lor înainte de a ajunge la suprafața catalizatorului. Pe de altă parte, aglomerațiile de Fe<sup>3+</sup> formate la suprafața structurilor lamelare, așa cum a reieșit din analiza UV-DR, pot să blocheze absorbția fotonilor, prevenind formarea sarcinilor foto-induse și reducând astfel eficiența fotocatalitică. Acest lucru poate explica performanța catalitică mai redusă a catalizatorii cu fier în structura lor, care totuși au energia a benzii interzise mai mică decât a catalizatorilor pe baza de Zn<sub>2</sub>Al. Totuși, eficiența degradării acidului salicilic crește considerabil când Pt și Ag sunt depuse pe suprafața catalizatorilor LDH. În acest caz, speciile de Pt și Ag depozitate acționează ca și captatori de electroni pentru electronii fotogenerați. Datorită joncțiunilor Schottky [211] formate la interfața metal-semiconductor,  $e^-$  fotogenerați din banda de conducție (CB) a hidroxizilor dublu lamelari pot fi captați de metalele nobile cu nivel Fermi mai mic decât potențialul benzilor de conducție, în timp ce golurile fotogenerate rămân blocate în interiorul particulelor LDH. În acest fel procesul de recombinarea a perechilor  $e^-/h^+$  este încetinit sau chiar eliminat conducând la o performanță fotocatalitică crescută.

---

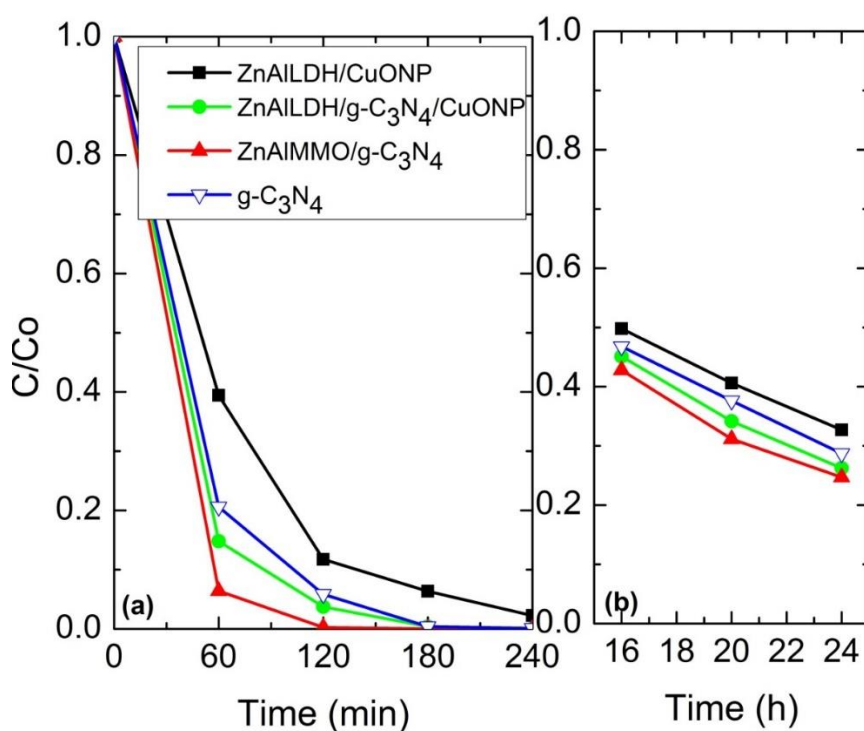
## V.2. Studiu privind reducerea foto/catalitică a fenolului din soluție apoasă utilizând nanocompozitele g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ CuONP/LDH și g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MMO

Materialele compozite inovative de tip ZnAILDH/CuONP și ZnAILDH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP rezultate din reconstrucția argilei ZnAILDH în soluție apoasă de acetat de cupru în prezența și/sau absența nitrurii de carbon C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, precum și oxizii micști derivați specifici acestor materiale au fost testați în vederea evaluării eficienței catalitice în oxidarea fotocatalitică a fenolului din soluție apoasă sub acțiunea radiației UV și Vis.

Figura V.10a prezintă rata de descompunere (C/C<sub>0</sub>) corelată cu timpul de reacție (t) pentru degradarea fenolului (20 mg/L) sub iradiere UV, în prezența celor mai performanți fotocatalizatori (1.0 g/L). Rezultatele arată că după doar 1 h de iradiere UV cea mai bună conversie a fenolului s-a realizat în prezența catalizatorului ZnAIMMO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (94%), urmat de ZnAILDH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP (85%), g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (79%) și ZnAILDH/CuONP (63%), în timp ce ZnAILDH a atins un randament de doar 5%. După 240 min, degradarea fenolului a fost aproape completă în prezența tuturor catalizatorilor. Activitatea fotocatalitică a probelor LDH reconstruite în soluție de acetat de cupru se datorează în principal heterojuncțiunilor de tip LDH/CuO formate. Studiile anterioare de literatură au demonstrat cum combinarea diferitelor materiale semiconductoare care au la bază oxizi metalici cu diferite nivele de energie, și uniform dispersate pe suprafața materialelor mezoporoase, permite o separare mai bună a perechilor de electron-gol și conduce la o îmbunătățire a activității fotocatalitice [212], [213]. În cazul heterojuncțiunilor de tip LDH/CuO, prin cuplarea nanoparticulelor de oxid de cupru (material semiconductor ce posedă o energie a benzii interzise (E<sub>g</sub>) mică) cu materiale mezoporoase de tip LDH se stabilesc interacțiuni puternice prin intermediul cărora se realizează transferul eficient și rapid al electronilor fotogenerați din banda de conducție a CuO spre suportul mezoporos. În acest mod, viteza de recombinare a sarcinilor fotogenerate se diminuează iar șansele de degradare a moleculelor organice poluante crește considerabil. Mai mult, dispersarea concomitentă a g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> și a CuONP pe suprafața LDH a condus la crearea unui efect sinergic de creștere a eficienței fotocatalitice pentru compozitul ZnAILDH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP. În plus, cantitatea de Cu pentru proba LDH reconstruită din Cu(OAc)<sub>2</sub> în prezența C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> este de 3.4 ori mai mare decât în cazul catalizatorului ZnAILDH/CuONP (Tabelul IV.4), ceea ce poate constitui un avantaj pentru randamentul fotocatalitic sporit. Totuși, dintre toate materialele testate, cel mai performant fotocatalizator a fost nanocompozitul ZnAIMMO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Eficiența catalitică superioară a acestuia poate fi corelată atât cu suprafața specifică mai mare a



catalizatorului (Tabel IV.3), cât și cu dispersia unei cantități mai mari de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  pe suprafața matricei oxidice, două caracteristici importante care facilitează atât transferul de electroni cât și separarea sarcinilor electrice. Un alt factor important care a contribuit la îmbunătățirea activității fotocatalitice a acestui catalizator l-ar putea constitui recuperarea structurii lamelare pe durata degradării fenolului în soluție apoasă, ca urmare a efectului de memorie, când anionul  $\text{OH}^-$  a fost încorporat ca anion de compensație în structura LDH. Această nouă fază reconstruită ar putea fi diferită de faza LDH primară. Această observație este în concordanță cu rezultate obținute în studii de literatură anterioare [157].



**Figura V.10.** Curbele de degradare fotocatalitică a fenolului (20 mg/L) în prezența catalizatorilor LDH (1.0 g/L) sub influența radiației (a) UV și (b) Vis [179].

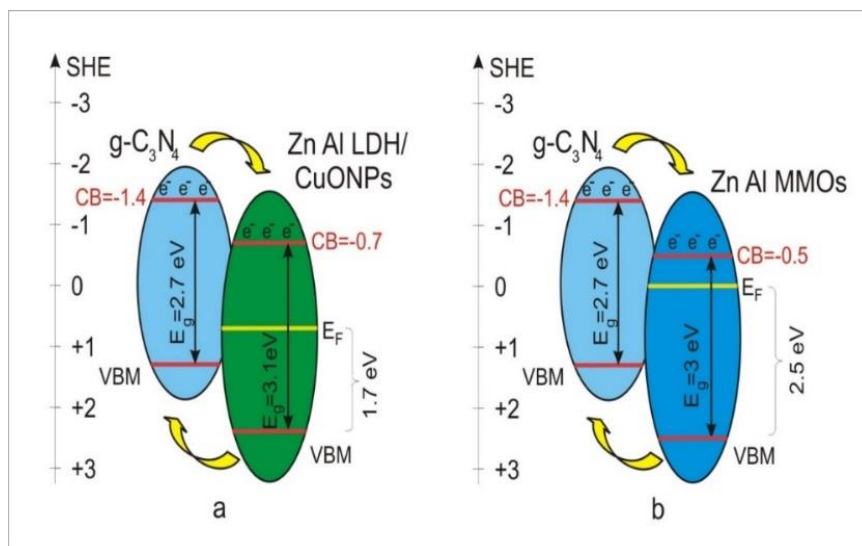
Integrarea nitrurii de carbon în structura compozitelor LDH a condus la crearea unor punți ce au contribuit la diminuarea vitezei de recombinare a perechilor  $e^-/h^+$ , compensând astfel diferențele aferente unei energii a benzii interzise mai mare. Astfel, randamentul fotocatalitic al compozitelor ZnAIMMO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> și ZnAILDH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP cu  $E_g = 3.0$  eV și respectiv 3.1 eV depășește randamentul fotocatalitic al g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> care posedă o energie a benzii interzise mai mică ( $E_g = 2.7$  eV). Similar, se poate explica și diferența între randamentul fotocatalitic al probei

---

ZnAILDH/CuONP ( $E_g = 2.5$  eV) și randamentul fotocatalitic al probei ZnAILDH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP ( $E_g = 3.1$  eV) unde prezența nitrurii de carbon grafitic compensează, de asemenea, efectele unei benzi interzise mai mari.

Testele fotocatalitice desfășurate sub iradiere vizibilă în prezența acelorași catalizatori a condus la randamente ușor mai mici de conversie a fenolului pe o perioadă de timp mai lungă (Figura V.10b). Excepție o face doar g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pentru care se observă o activitate mai pronunțată sub influența radiației vizibile datorită energiei benzii interzise mai joase, pe care nitrura grafitică de carbon o posedă în această regiune. După 4 h de iradiere vizibilă, cea mai mare rata de conversie a fenolului se obține în cazul catalizatorului ZnAlMMO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (25%), urmat de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (23%), ZnAILDH/ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP (22%) și ZnAILDH/CuONP (19%). După 24 h de iradiere Vis, catalizatorii testați au reușit conversia fenolului în proporție de 67 – 75%. Astfel, se poate spune că obiectivul de a exploata lumina vizibilă în procesele fotocatalitice prin controlul compoziției și structurii catalizatorilor a fost atins.

Testele UV și Vis efectuate au demonstrat că asamblarea a două materiale lamelare, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> și ZnAILDH și cuplarea ulterioară cu nanoparticule de CuO a condus la dezvoltarea unor fotocatalizatori performanți, cu valori ale  $E_g$  mici, ce permit migrarea facilă a sarcinilor electrice spre suprafață și descompunerea eficientă a moleculelor de fenol din soluție apoasă, iar elucidarea mecanismului de degradare fotocatalitică reprezintă un pas important de realizat pentru eficientizarea procesului. Astfel, Figura IV.11b prezintă diagrama nivelelor de energie, separarea și transferul de sarcină pentru compozitului ZnAlMMO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, catalizatorul cu cel mare randament de degradare a fenolului din soluție apoasă, sub iradiere UV și Vis. Printre factorii care au influențat activitatea fotocatalitică superioară a acestui nanocompozit se regăsesc formarea unei cantități mai crescute de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, parametrii texturali mai buni (suprafața specifică, volumul porilor și diametrul mediu al porilor mai mari). Mai mult, amestecul de oxizi micști de tipul ZnO și ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> rezultat în urma calcinării ZnAILDH, cu faza hexagonală de ZnO ca fază cristalină principală, dar și absența CuONP din această probă au condus la formarea unor heterojuncții între g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> și ZnO ce au contribuit, de asemenea, la eficiența fotocatalitică, dar și la un mecanism de separare și transfer al sarcinilor  $e^-/h^+$  diferit de cel al compozitului ZnAILDH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP.



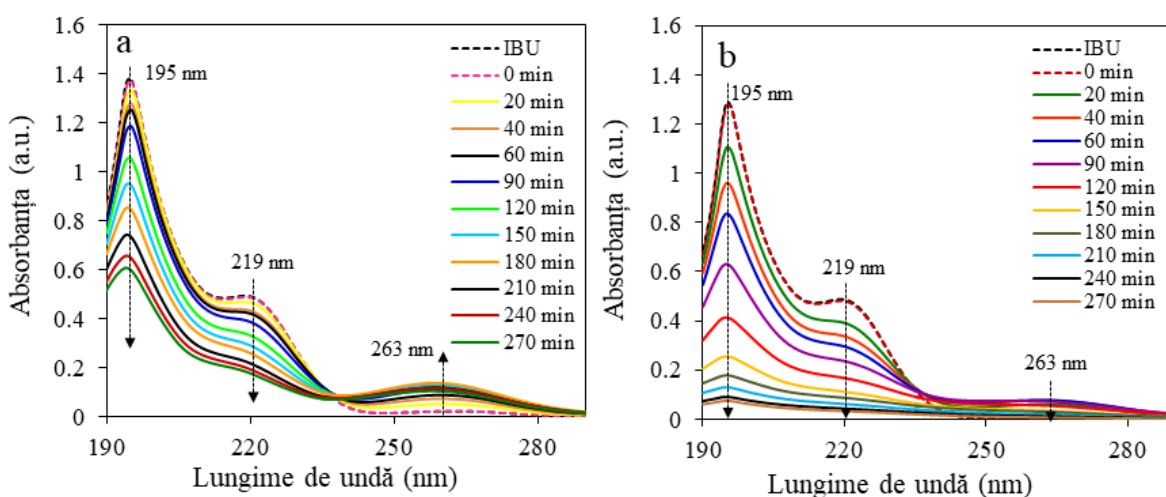
**Figura V.11.** Diagrama nivelelor de energie, al transferului și separarea sarcinilor electrice reprezentativă pentru (a) ZnAlLDH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP și (b) ZnAlMMO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [179].

### V.3. Studii privind activitatea foto/catalitică a sistemelor formate din nanoparticule de Fe și Mn depuse pe suport de ZnMeLDH (Me = Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>)

#### V.3.2. Degradarea ibuprofenului din soluții apoase prin procese de fotocataliză și procese de tip foto-Fenton sub iradiere solară simulată

Experimentele fotocatalitice și foto-Fenton sub iradiere solară de degradarea a ibuprofenului (IBU) au fost efectuate în prezența catalizatorilor ZnAl, ZnFeAl, Fe/ZnAl și Fe/ZnFeAl (raport molar Me<sup>2+</sup>/Me<sup>3+</sup> = 2; Me<sup>2+</sup>=Zn, Al și Me<sup>3+</sup>=Fe) cu o doză de catalizator de 0.1 g/L adăugată la un balon de reacție de 250 mL care conține 200 mL soluție apoasă 0.1 g/L de IBU. În prima fază amestecul a fost agitat timp de 30 min la întuneric pentru a stabili echilibrul de adsorbție-desorbție între poluant și suprafața catalizatorului. Apoi a fost iradiat folosind un simulator solar UNNASOL (US800, 250 W), la temperatura camerei. Pentru testele catalitice foto-Fenton s-a adăugat o cantitate adecvată de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> în amestec concomitent cu începerea iradierii. 1 mL de soluție a fost extras la intervale de timp regulate, diluat în 6 mL de apă distilată, separat prin centrifugare și analizat prin spectrofotometrie UV-Vis urmărind absorbanta la 219 nm. După realizarea citirii UV-Vis, soluția nediluată a fost adăugată din nou în reactorul fotocatalitic pentru a minimiza pierderea din volumul total și a menține raportul solid/lichid.

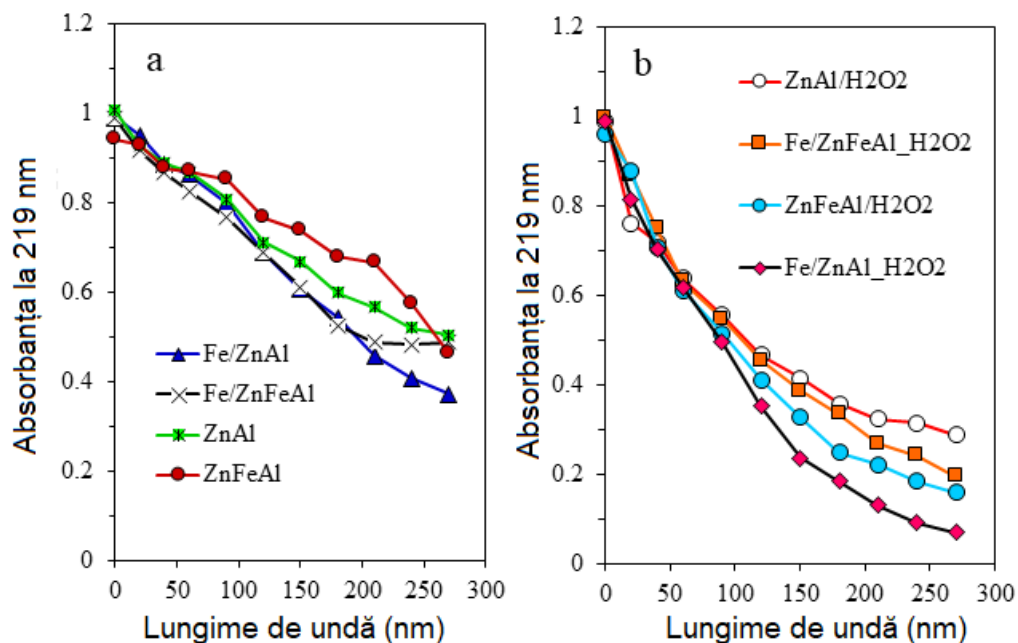
Figura V.15a și b prezintă spectrele UV-Vis comparative pentru degradarea IBU sub iradiere solară în prezența Fe/ZnAl și Fe/ZnAl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Se poate observa că atunci când se adaugă Fe/ZnAl în sistem (Figura V.15a), intensitatea picurilor situate la 195 și 219 nm începe să scadă. Creșterea absorbantei observată la 263 nm se datorează cel mai probabil generării de produși intermediari de degradare care nu pot fi descompuși de acest sistem catalitic. Cu toate acestea, când în sistemul de reacție se adaugă H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Figura V.15b), scăderea maximelor de absorbție este îmbunătățită semnificativ. Mai mult decât atât, după o ușoară creștere inițială a picului la 263 nm, compușii de degradare intermediari sunt pe deplin degradați.



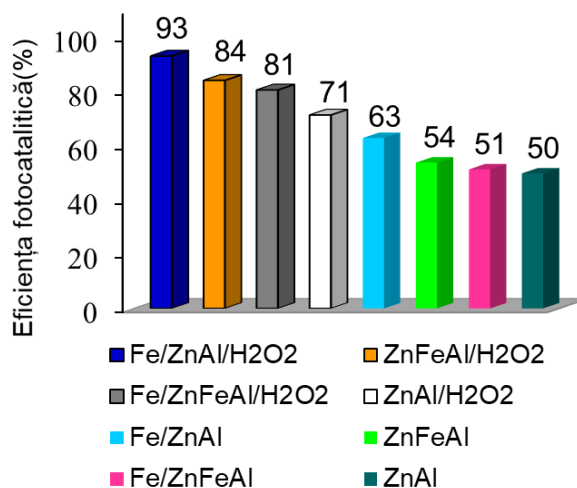
**Figura V.15.** Evoluția spectrelor UV-Vis în timpul degradării IBU în prezența: (a) Fe/ZnAlDH și (b) Fe/ZnAlDH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sub iradiere solară.

Figura V.16 descrie evoluția absorbantei normalizate a ibuprofenului pe parcursul degradării fotocatalitice prin iradiere cu lumină solară în prezența și absența H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Degradarea fotocatalitică a IBU folosind catalizatorii ZnMeLDHs, respectiv Fe/ZnMeLDHs este prezentată în Figura V.16a. Se poate observa că după depunerea FeNPs pe matricile ZnMeLDHs, a avut loc o ușoară îmbunătățire a procesului de îndepărtare a ibuprofenului din soluție apoasă în cazul compozitului Fe/ZnAl. În schimb, rezultatele prezentate în Figura V.16b indică o creștere a randamentului de degradare a moleculei de IBU ca urmare a efectului procesului Fenton heterogen bazat pe reacția dintre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> și nanoparticulele de Fe încorporate pe suprafața ZnMeLDH. Astfel, caracteristica de tip Fenton a acestor LDH-uri duce la o îmbunătățire remarcabilă a degradării Ibuprofenului prin adăugarea de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (100 mg/L) în sistemul de reacție. În acest mod, la scurt timp după începerea

iradierii, eficiența degradării în cazul sistemelor Fe/ZnMeLDH și H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> este semnificativ superioară sistemului Fe/ZnMe LDH fără H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Figura V.16.** Degradarea fotocatalitică a IBU prin iradierea solară în prezența catalizatorilor cu Fe depus pe suport de Zn<sub>2</sub>AlLDH și ZnFeAlLDH prin procese: a) fotocatalitic și b) foto-Fenton.



**Figura V.17.** Eficiența fotocatalitică a ZnAlLDH-urilor în degradări de tip Fenton după 4.5 ore de iradiere cu lumină solară.

---

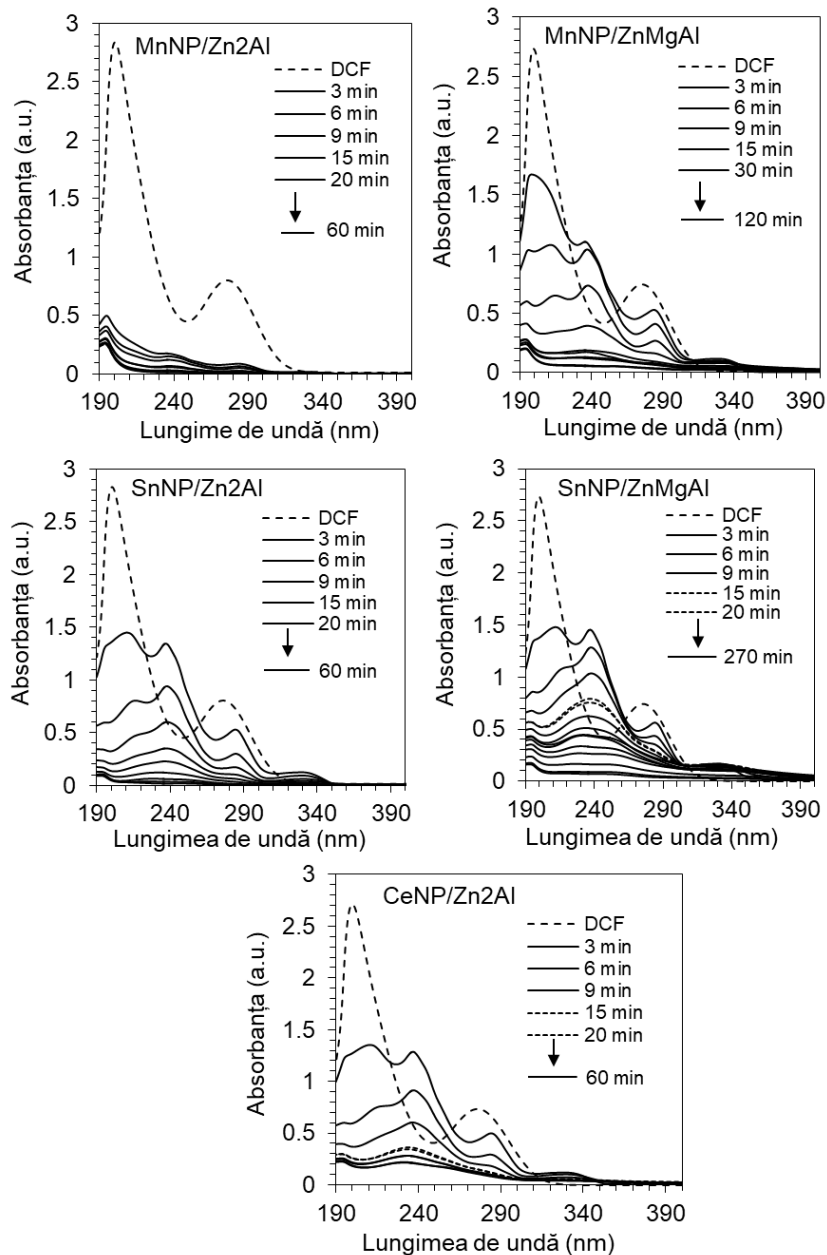
Testele foto-Fenton și fotocatalitice sub iradiere solară au fost efectuate timp de 4.5 ore iar performanța comparativă a catalizatorilor pentru îndepărtarea IBU din soluție apoasă este raportată în Figura V.17. Utilizarea H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> are ca rezultat îmbunătățirea eficienței îndepărtării IBU, fără excepție. Media creșterii este de aproximativ 30 de procente. Cea mai mare performanță se obține în cazul sistemului Fe/ZnAl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> cu eficiență de eliminare de 93%, urmat de ZnFeAl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> și Fe/ZnFeAl H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> cu o eficiență de degradare de 84% și 81%.

#### **V.4. Studii privind activitatea foto/catalitică a sistemelor formate din nanoparticule de Ce, Sn și Mn depuse pe suport de tip ZnMeLDH (Me = Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>)**

##### ***V.4.2. Degradarea diclofenacului din soluții apoase prin procese de fotocataliză sub iradiere solară artificială***

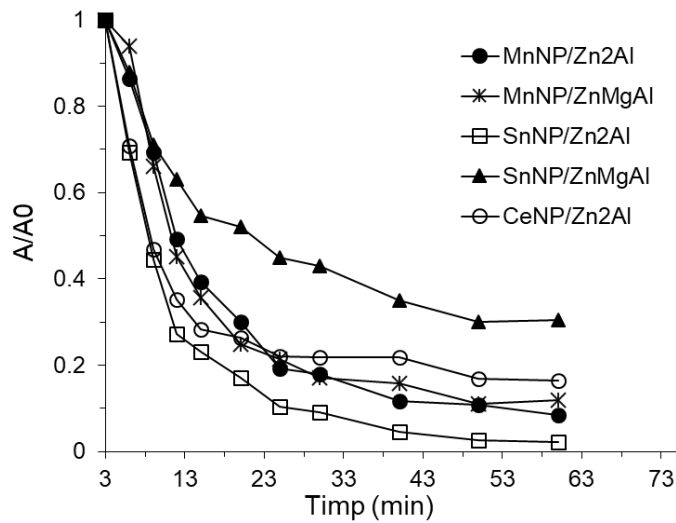
Fotodegradarea Diclofenacului (DFC) sub iradiere cu lumină solară simulată a fost evaluată pentru a înțelege mai bine proprietățile fotocatalitice și activitatea catalizatorilor cu NP de Sn, Mn și Ce depuse pe suport de Zn<sub>2</sub>AlLDH și ZnMgAlLDH. Figura V.23 descrie evoluția profilului UV-Vis a moleculei de DFC înainte și după adăugarea catalizatorilor în sistemul de reacție. DFC absoarbe lumină în regiunea UV, cu absorbție maximă la lungimea de undă de aproximativ 276 nm. Odată cu adăugarea catalizatorilor, concentrația sării de sodiu a DCF se modifică prin diminuarea absorbției iar apariția unui pic nou la aproximativ 238 nm semnalează formarea produșilor secundari de degradare.

Urmărind absorbanta la 276 nm s-au obținut curbele de degradare a diclofenacului ca o funcție de timp și s-a calculat concentrația de DCF regăsit în amestecul de reacție după 1 h de iradiere solară (Figura V.24). Performanța fotocatalitică a nanocompozitelor este redată în Figura V.25. Rezultatele arată că atât identitatea nanoparticulelor depuse, cât și compoziția heterometalică a straturilor 2-D LDH (Zn<sub>2</sub>Al; ZnMgAl) au un efect asupra performanțelor catalitice induse de lumina solară, influențând viteza și gradul de descompunere a diclofenacului. Astfel, cel mai ridicat procent de degradare a DCF a fost atins după doar o oră de iradiere utilizând catalizatorii MnNP/Zn<sub>2</sub>Al și SnNP/Zn<sub>2</sub>Al, respectiv 92% și 98%, în timp ce catalizatorii CeNP/Zn<sub>2</sub>Al, MnNP/ZnMgAl și SnNP/ZnMgAL au reușit degradarea DCF în proporție de 87 %, 88 % și 70 % în același timp. De notat este faptul ca prin prelungirea timpului de iradiere, catalizatorii MnNP/ZnMgAl și SnNP/ZnMgAL reușesc de asemenea o degradare aproape completă a DCF.

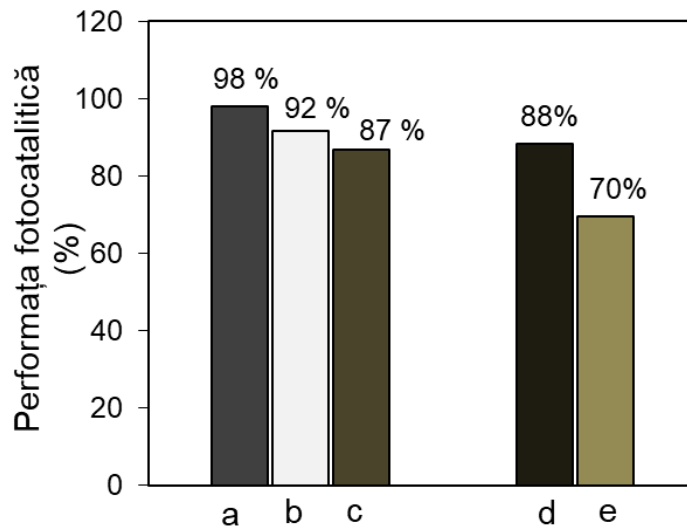


**Figura V.23.** Profilul UV-Vis al degradării ibuprofenului sub influența catalizatorilor cu NP de Sn, Mn și Ce depuse pe suport de Zn<sub>2</sub>AlLDH și ZnMgAlLDH.

În acest mod s-a reușit obținerea unor sisteme fotocatalitice performante de descompunere a diclofenacului din soluție apoasă. Heterojuncțiile formate între suportul LDH și nanoparticulele metalice de Sn, Mn și Ce dovedesc încă odată importanța pe care o au în separarea perechilor electron-gol responsabile de descompunerea moleculelor organice printr-o serie de reacții de oxidare sau reducere cu apa sau oxigenul adsorbit de la suprafața argilei.



**Figura V.24.** Curba normalizată de degradare a diclofenacului urmărind absorbanta la 276 nm.



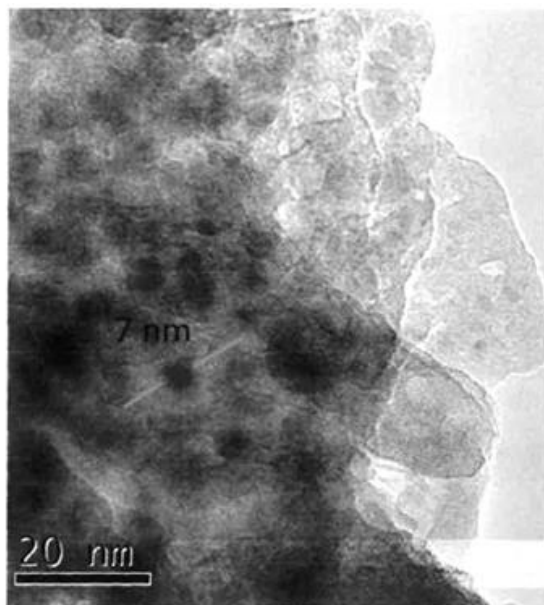
**Figura V.25.** Performanța fotocatalizatorilor după 1 h de iradiere solară: a) MnNP/Zn2Al, b) SnNP/Zn2Al, c) CeNP/Zn2Al, d) MnNP/ZnMgAl și e) SnNP/ZnMgAl.



---

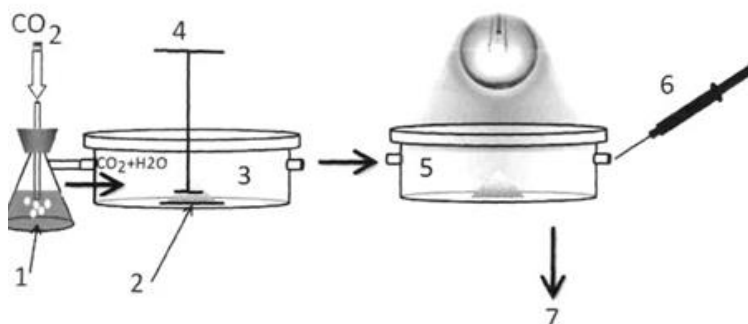
## Capitolul VI. Nanoparticule de oxizi de cobalt asamblate cu hidroxizi dublu lamelari. Procedeele de obținere și aplicațiile în captarea și reducerea fotocatalitică a CO<sub>2</sub> din gazele umede

Reducerea concentrațiilor de CO<sub>2</sub> din atmosferă se bazează pe dezvoltarea unor metode economice de captare a CO<sub>2</sub> din gazele de ardere și din atmosferă și transformarea acestuia în compuși chimici utili, cum ar fi CH<sub>3</sub>OH și/sau CO, prin reducerea fotocatalitică sub iradiere solară și/sau UV [169], [122]. O abordare posibilă presupune captarea CO<sub>2</sub> prin adsorbție fizică pe materiale microporoase/mezoporoase care au suprafețe mari. Capitolul VI descrie procedeul de obținere a unui nanocompozit pentru adsorbția și reducerea fotocatalitică a dioxidului de carbon din gazele umede. Procedeul, conform invenției, constă în construcția unei nanoarhitectonici definită prin nanoparticule (NPs) de Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cu un diametru mediu de 7 nm, dispersate și stabilizate pe nanoparticule de matrici poroase de tip hidroxizi dublu lamelari (LDHs), ce au un diametru mediu de 140 nm (Figura 1).



**Figura 1.** Imaginea SEM a compozitului Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NPs/LDHs.

Sinteza nanoarhitectonicii Co/LDHs s-a realizat prin manifestarea efectului de “memorie structurală” a matricei LDH în soluții diluate ale unor săruri de cobalt, de tip sulfat de cobalt, la temperatura mediului ambiant, rezultând nanoarhitectonica de tip  $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{LDHs}$  cu o capacitate de adsorbție de 120 mg  $\text{CO}_2$  pe 1 g nanocompozit și o eficiență fotocatalitică de reducere a  $\text{CO}_2$  adsorbit de 47%. Instalația de adsorbție și reducere fotocatalitică a  $\text{CO}_2$  utilizând  $\text{H}_2\text{O}$  ca agent reducător este reprezentată schematic în Figura 2.



**Figura 2.** Descrierea schematică a instalației de adsorbție și reducere fotocatalitică a  $\text{CO}_2$  utilizând  $\text{H}_2\text{O}$  ca agent reducător.

Formula compozițională, conform invenției, de tip  $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{LDHs}$ , poate fi utilizată atât în procedeul de adsorbție a  $\text{CO}_2$ , cât și drept catalizator eficient în procesul de reducere fotocatalitică a  $\text{CO}_2$ . Mai mult,  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbită odată cu  $\text{CO}_2$  pe matricea de LDHs va fi folosită ca agent reducător în procesul de reducere fotocatalitică a  $\text{CO}_2$ . Principalele avantaje ale invenției sunt:

- folosirea unui singur material realizat prin autoasamblarea nanoparticulelor de  $\text{Co}_2\text{O}_3$  și LDHs atât ca adsorbant  $\text{CO}_2$ , cât și drept catalizator pentru procesul de reducere a  $\text{CO}_2$ ;
- fezabilitatea obținerii nanoparticulelor de  $\text{Co}_2\text{O}_3$  și autoasamblarea lor pe matricea de argilă în mediu apos, fără a folosi niciun compus organic ca surfactant;
- manipularea diversității compoziționale a matricei de argilă, prin introducerea de cationi diverși de tip  $\text{Me}^{2+}$  sau  $\text{Me}^{3+}$  (de exemplu,  $\text{Me}^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Me}^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$ ) în matricea stratificată de tip LDHs, permite optimizarea eficienței catalizatorului  $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{LDHs}$ ;
- toxicitatea redusă a nanocompozitului fabricat, în condițiile în care argila de tip LDHs e biocompatibilă, iar în procesul de fabricație nu se folosesc solvenți organici sau stabilizatori de nanoparticule.

---

## CONCLUZII GENERALE

Teza de doctorat a avut ca obiective principale dezvoltarea formulărilor hibride cu proprietăți fotocatalitice de tip hidroxizi dublu lamelari (LDHs) asamblați cu diferite nanoparticule metalice sau oxizi metalici pentru fotodegradarea unor molecule organice poluante utilizând lumina solară artificială. Atingerea acestor obiective a fost posibilă printr-un studiu riguros al literaturii de specialitate, realizat în prima parte a tezei de doctorat, care a permis alegerea metodelor de sinteză optime pentru obținerea unor materiale economice și cu proprietăți specifice, a tehnicilor de caracterizare și a aplicațiilor specifice. Partea a doua a tezei de doctorat continuă cu contribuțiile proprii în care sunt prezentate rezultatele cercetărilor experimentale, pe baza cărora s-au formulat următoarele concluzii generale:

➤ Pentru prepararea materialelor precursora LDH s-a folosit metoda standard de coprecipitare la pH constant. Prin substituția izomorfă a cationilor di- și trivalenți în lamele hidroxilice și controlul condițiilor de sinteză s-au obținut patru argile anionice: Zn<sub>2</sub>AlLDH, Zn<sub>3</sub>AlLDH, ZnFeAlLDH și ZnMgAlLDH. Efectele condițiilor de sinteză, dar și efectele varierii raportului cationic și a naturii cationilor constituenți asupra proprietăților structurale, texturale, optice, termice și compoziției chimice a materialelor LDH precursora au fost investigate prin difracție de raze X pe pulbere (XRD), analiza termogravimetrică (TG/DTG), spectroscopie UV-Vis, spectroscopie FTIR, spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDX), respectiv spectroscopia de fotoelectroni cu raze X (XPS), măsurători de adsorbție de azot la 77 K. Rezultatele obținute au confirmat formarea structurii tipice de hidrotalcit pentru toate argilele LDH precursora, predominant mezoporoasă, cu anioni carbonat intercalați între lamele și absorbție optică redusă în regiunea vizibilă a spectrului electromagnetic, exceptând argila ZnFeAl care prezintă activitate optică în UV și Vis datorită cationilor de Fe<sup>3+</sup> octaedric coordinați.

➤ Noi heterostructuri fotocatalitice compuse din nanoparticule de Pt și Pt-Ag și matrici LDH au fost obținute prin exploatarea proprietății unice de „memorie structurală” a hidroxizilor dublu lamelari. Caracterizarea detaliată arată că structura LDH este bine cristalizată și nanoparticulele Pt/Pt-Ag, cu dimensiuni de 2-10 nm, sunt dispersate pe nanoparticulele mari (dimensiunea medie de 120 nm) de LDH. Nanocompozitele Pt-Ag/LDH sunt dotate cu proprietăți optice care se întind pe întreaga regiune UV și Vis a spectrului electromagnetic. Mai mult, suportul pe care se depun

---

nanoparticulele Pt-Ag, Zn<sub>2</sub>Al sau Zn<sub>2</sub>FeAl, influențează durata de viață a perechilor e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> fotogenerate și contribuie la eficiența fotocatalitică pentru Pt-Ag/LDH. Activitatea fotocatalitică a nanocompozitelor Pt/LDH și Pt-Ag/LDH a fost evaluată pentru degradarea p-nitrofenolului (p-Nh) în soluție apoasă prin iradiere solară. S-a înregistrat un efect de fotomineralizare ridicat de până la 71% pentru 4-NPh pentru fotocatalizatorul Pt-Ag/Zn<sub>2</sub>Al. Posibilitatea de reutilizare a acestui fotocatalizator a fost demonstrată până la 3 cicluri, când cea mai mare parte a eficienței catalitice a fost păstrată (67%). Acest studiu oferă perspective valoroase în dezvoltarea fotocatalizei eficiente în tandem a heterostructurilor Me<sub>1</sub>-Me<sub>2</sub>NPs/LDH, care permite distrugerea substanțelor persistente periculoase sub acțiunea luminii solare.

➤ Tot prin sinteza “verde” folosind reconstrucția structurală a argilei ZnAlLDH din soluție de acetat de cupru, în prezența și absența g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, au fost obținute noi materiale compozite semiconductoare. Compozitul g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/oxid mixt a fost obținut prin calcinarea simplă a ZnAlLDH cu melamină și a fost un intermediar pentru reconstrucția LDH. Morfologia și structura acestor noi compozite au fost analizate prin diferite tehnici. XRD și FTIR au demonstrat reconstrucția structurii stratificate și intercalarea anionilor acetat în stratul intermediar de argilă. Deși în timpul procesului de reconstrucție nu s-a format doar structura lamelară LDH, apariția nanocristalelor de ZnO a fost benefică pentru activitatea fotocatalitică. Prezența oxizilor metalici (CuO) și a fazei organice (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) pe matricea LDH sub formă de nanoparticule a fost confirmată de studii DR UV-Vis, XPS, TEM și fotoelectrochimice. Ambele compozite, bazate fie pe LDH, fie pe amestecuri de oxizi și semiconductori, au prezentat activitate fotocatalitică care a fost testată în reacția de degradare a fenolului. Activitatea fotocatalitică ridicată a compozitului ZnAlLDH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP a fost atribuită efectelor sinergice ale acestei combinații între ZnAlLDH reconstruit din soluție de acetat de cupru (ZnAlLDH/CuONP) ca fază singulară și semiconductorul lamelar g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, permițând o separare eficientă a sarcinii fotogenerate, un număr mare de potențiali centrii pentru reacții de oxidare și reducere precum și o bună expunere și dispersie a centrilor activi pe suprafața compozitului. În plus, noul compozit bazat pe C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/oxizi micști a fost și mai performant pentru fotodegradarea fenolului, datorită heterojuncției semiconductor/oxizi micști mai potrivită și proprietăților structurale mai bune.

➤ În continuare, fotocatalizatorii de tip Fe/LDH și Fe-Mn/LDH cu conținut diferit de fier au fost utilizați pentru degradarea agentului farmaceutic ibuprofen prin fotocataliză și cataliză foto-Fenton cu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ca reactiv Fenton, folosind atât iradierea cu lumină vizibilă artificială cât și iradiere

---

UV. Caracteristicile heterostructurilor Fe/LDH și Fe-Mn/LDH au fost descrise prin difracție de raze X (XRD), analize spectrofotometrice în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) și UV-Vis în fază solidă. Testele fotocatalitice au fost efectuate folosind un simulator solar ca sursă de iradiere. Rezultatele fotocatalitice au arătat că noii catalizatori sunt eficienți pentru degradarea ibuprofenului. O îmbunătățire remarcabilă a degradării ibuprofenului a fost obținută în cazul procesului foto-Fenton cu lumină solară, până la 89% cu nanocompozitul Fe(1%)Zn3Al și 93%, respectiv 84% în cazul sistemelor Fe/Zn2Al/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> și Fe/ZnFeAl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Creșterea conținutului de Fe din catalizatori a arătat un efect nesemnificativ în creșterea eficienței catalizatorului pentru îndepărtarea ibuprofenului.

➤ Compozitele heterostructurate cu NPs de Sn, Mn și Ce pe suprafața hidroxizilor dublu lamelari de tip Zn<sub>2</sub>Al și ZnMgAl au fost sintetizate, de asemenea, prin exploatarea manifestării „memoriei structurale” a LDH-urilor. Fotocatalizatorii astfel obținuți au fost caracterizați din punct de vedere al structurii, compoziției, comportamentului termic și proprietăților optice și testați pentru degradarea ibuprofenului și diclofenacului din soluții apoase cu ajutorul luminii solare prin procese de fotocataliză. Studiul indică performanțe remarcabile în fotodegradarea diclofenacului pentru catalizatorii MnNP/Zn<sub>2</sub>Al (98%) și SnNP/Zn<sub>2</sub>Al (92%), respectiv în fotodegradarea ibuprofenului pentru catalizatorul SnNP/Zn<sub>2</sub>Al (80%).

➤ Fabricarea unui nou tip de nanocompozit autoasamblat cu nanoparticule de Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP și matrice de hidroxizi dubli lamelari (LDH) printr-o procedură simplă, economică, care se bazează pe regenerarea structurilor LDH de tip argile anionice, în soluție apoasă de Co<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> și aplicațiile nanocompozitelor de Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP/LDH obținute pentru captarea CO<sub>2</sub> din gazele de ardere umede și degradarea fotocatalitică a acestuia folosind radiația luminoasă, la temperatura camerei. Astfel, am obținut un nanocompozit cu o capacitate de adsorbție de 120 mg de CO<sub>2</sub> la 1 g de Co/LDH și o eficiență fotocatalitică pentru reducerea CO<sub>2</sub> de 47%.

---

## DISEMINAREA REZULTATELOR DE CERCETARE

### ARTICOLE PUBLICATE IN REVISTE ISI

**M. Darie**, E.M. Seftel, M. Mertenés, R.G. Ciocarlan, P. Cool, G. Carja, *Harvesting solar light on a tandem of Pt or Pt-Ag nanoparticles on layered double hydroxides photocatalysts for p-nitrophenol degradation in water*, Applied Clay Science 182 (2019) 105250 <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105250> (IF 5.467).

M. Muresanu, T. Radu, R.D. Andrei, **M. Darie**, G. Carja, *Green synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP/LDH composites and derived g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MMO and their photocatalytic performance for phenol reduction from aqueous solutions*, Applied Clay Science 141 (2017) 1 – 12 (IF 5.467).

### ARTICOLE PUBLICATE IN REVISTE BDI

**M. Darie**, G. Carja, *Photocatalytic and photo-Fenton degradation of Ibuprofen under solar light irradiation*, Buletinul Institutului Politehnic din Iași, 63 (67) 3, 2017.

**M. Darie**, G. Carja, *Efficient Fenton-like catalysis for Ibuprofen degradation under solar light using iron and manganese supported on ZnAl/Layered Double Hydroxides*, Buletinul Institutului Politehnic din Iași, 64 (68) 2, 2018.

### BREVET DE INVENȚIE

G. Carja, **M. Darie**, M. Mureșanu, *Nanoparticule de oxizi de cobalt asamblate cu hidroxizi dublu lamelari, si procedeu de obținere*, Brevet de Invenție OSIM, Data de depozit: 14/09/2016, Data publicării mențiunii acordării brevetului: 30/10/2019 BOPI nr. 10/2019.

### COMUNICĂRI SI POSTERE PREZENTATE LA MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE NAȚIONALE

**M. Darie**, G. Carja, *Self-assembled nanocomposites of FeNPs and ZnMe/layered double hydroxides as efficient Fenton-like photocatalysts for Ibuprofen solar degradation*, Conferința Doctoranzilor, 2018, Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi", Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului "Cristofor Simionescu", Iasi, Romania.

---

## COMUNICĂRI ȘI POSTERE PREZENTATE LA MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE INTERNAȚIONALE

**M. Darie**, M. Vizitiu, S. Dranca, G. Carja, *Plasmonic nanoparticles – layered double hydroxides nanocomposites for efficient UV and solar-driven photocatalysis*, 3rd International Conference on Chemical Engineering, November 2016, "Gheorghe Asachi" Technical University of Iași, Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, Iasi, Romania.

M.S. Secula, **M. Darie**, G. Carja, *Self-supported Fe(II) and ZnMe (Me = Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) layered double hydroxides as efficient photocatalysts for degrading toxic organic compounds*, European Materials Research Society 2016, Spring Meeting, Lile, France.

M.S. Secula, **M. Darie**, G. Carja, *Degradation of pharmaceutical agents by photo-Fenton process using novel self-supported Fe(II) and ZnMe (Me = Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) layered double hydroxides as Fenton-like catalysts*, 1st International Conference on Sustainable Water Processing, 11/09/2016 – 14/09/2016, Sitges, Spania.

M.S. Secula, **M. Darie**, I. Mamaliga, G. Carja, *Novel self-suported Fe(II) layerd double hydroxides as efficient photocatalysts*, 3<sup>rd</sup> International Conference on Chemical Engineering, 2016, Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, Iași, Romania.

M.S. Secula, **M. Darie**, G. Carja, *Self-supported iron and ZnMe (Me = Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) layered double hydroxides used as photo-Fenton catalysts*, 12th International Conference on Colloid and Surface Chemistry 2016, "Petru Poni" Institute of Macromolecular Chemistry, Iasi, Romania.

Gabriela Carja, **Mihaela Darie**, Mihaela Mureseanu, *Nanoparticles of cobalt oxide-layered double hydroxides self-assemblies with applications in CO<sub>2</sub> capture from humid gases and its photocatalytic reduction*, Târgul Internațional de Invenții și Idei Practice, INVEST 2016, Septembrie, Ediția a VII-a Iasi, Romania.

Gabriela Carja, **Mihaela Darie**, Mihaela Mureseanu, *Nanoparticles of cobalt oxide-layered double hydroxides self-assemblies with applications in CO<sub>2</sub> capture from humid gases and its photocatalytic reduction*, Târgul Internațional de Invenții și Idei Practice, INVEST 2017, Noiembrie, Ediția a VIII-a, Ungheni, Republica Moldova.

**M. Darie**, G.Carja, *Nanocomposites of Sn, Mn and Ce Metal Oxide Nanoparticles Self-supported on ZnMeLDHs (Me = Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>) as Highly Efficient Photocatalysts for Diclofenac and Ibuprofen Degradation*, 4th International Conference on Chemical Engineering, Inovative

---

Materials and Processes for a Sustainable Development, ICEE 2018, Iasi, October-November, Iasi, Romania.

**M. Darie**, M. Secula, M. Vizitiu, G.Carja, *Ti/ZnFeAlLDH and Mn/ZnFeAlLDH Nanostructures as Highly Efficient Catalysts for Photo-Fenton Processes*, 4th International Conference on Chemical Engineering, Inovative Materials and Processes for a Sustainable Development, ICEE 2018, Iasi, October-November, Iasi, Romania.

### ALTE ACTIVITĂȚI

Realizarea unui stagiu de cercetare extern prin bursă ERASMUS+, pe o perioada de 6 luni, la Universitatea din Antwerpen, Belgia, Facultatea de Științe, Laboratorul de Adsorbție și Cataliza, Departamentul de Chimie.

Membru în proiect de cercetare științific PN II Self-Assemblies of Nanoparticles of Metal Oxides-Layered Double Hydroxides as Novel Formulations for Photocatalytic Applications – IDEI - PROIECTE DE CERCETARE EXPLORATORIE - PCE 2012-4-0057 (75/02.09.2013) – asistent de cercetare.



---

## BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [1] V. Rives, M. del Arco, C. Martín, “Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review,” *Appl. Clay Sci.*, 88–89, 239–269, 2014.
- [2] X. D. J. He, M. Wei, B. Li, Y. Kang, D.G. Evans, “Layered double hydroxides (LDH),” *Struct. Bond.*, 119, 89–119, 2006.
- [3] D. G. Evans, R. C. T. Slade, “Structural aspects of layered double hydroxides,” *Struct. Bond.*, 119, 1–87, 2005.
- [9] D. Tichit, N. Das, B. Coq, R. Durand, “Preparation of Zr-Containing Layered Double Hydroxides and Characterization of the Acido-Basic Properties of Their Mixed Oxides,” *Chem. Mater.*, 14, 1530–1538, 2002.
- [10] M. Intissar, J. Jumas, J. Besse, F. Leroux, L. Mate, “Reinvestigation of the Layered Double Hydroxide Containing Tetravalent Cations : Unambiguous Response Provided by XAS and Mossbauer Spectroscopies,” *Chem. Mater.*, 7, 4625–4632, 2003.
- [13] V. Rives, M. Del Arco, C. Martín, “Layered double hydroxides as drug carriers and for controlled release of non-steroidal antiinflammatory drugs (NSAIDs): A review,” *J. Control. Release*, 169, 1–2, 28–39, 2013.
- [20] Y. Zhao, F. Li, R. Zhang, D. G. Evans, X. Duan, “Preparation of Layered Double-Hydroxide Nanomaterials with a Uniform Crystallite Size Using a New Method Involving Separate Nucleation and Aging Steps,” *Chem. Mater.*, 4, 4286–4291, 2002.
- [23] G. Carja, R. Nakamura, T. Aida, H. Niiyama, “Textural properties of layered double hydroxides: Effect of magnesium substitution by copper or iron,” *Microporous Mesoporous Mater.*, 47, 2–3, 275–284, 2001.
- [31] H. M. Liu, X. J. Zhao, Y. Q. Zhu, H. Yan, “DFT study on MgAl-layered double hydroxides with different interlayer anions: Structure, anion exchange, host-guest interaction and basic sites,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22, 4, 2521–2529, 2020.
- [34] S. Yuan, Y. Li, Q. Zhang, H. Wang, “Physicochemical and Engineering Aspects ZnO nanorods decorated calcined Mg – Al layered double hydroxides as photocatalysts with a high adsorptive capacity,” *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 348, 76–81, 2009.

- 
- [35] G. Carja, L. Dartu, K. Okada, E. Fortunato, "Nanoparticles of copper oxide on layered double hydroxides and the derived solid solutions as wide spectrum active photocatalysts," *Chem. Eng. J.*, 222, 60–66, 2013.
- [40] E. M. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, E. A. Stefaniak, "Environmental Sn IV - containing layered double hydroxides as precursors for nano-sized ZnO / SnO<sub>2</sub> photocatalysts," *Apl. Catal. B*, 84, 699–705, 2008.
- [42] E. L. Crepaldi, P. C. Pavan, J. B. Valim, "Comparative Study of the Coprecipitation Methods for the Preparation of Layered Double Hydroxides," *J. Braz. Chem. Soc.*, 11, 1, 64–70, 2000.
- [45] J. He, M. Wei, B. Li, Y. Kang, D. G. Evans, X. Duan, "Preparation of layered double hydroxides," *Struct. Bond.*, 119, 89–119, 2006.
- [47] K. M. Parida, L. Mohapatra, "Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: A novel photocatalyst for the enhanced photo degradation of azo dyes," *Chem. Eng. J.*, 179, 131–139, 2012.
- [55] K. L. Erickson, T. E. Bostrom, R. L. Frost, "A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM," *Matter. Lett.*, 59, 226–229, 2005.
- [57] G. Carja, E. Husanu, C. Gherasim, H. Iovu, "Layered double hydroxides reconstructed in NiSO<sub>4</sub> aqueous solution as highly efficient photocatalysts for degrading two industrial dyes," *Appl. Catal. B Environ.*, 107, 3–4, 253–259, 2011.
- [60] M. Herrero, F. M. Labajos, V. Rives, "Size control and optimisation of intercalated layered double hydroxides," *Appl. Clay Sci.*, 42, 3–4, 510–518, 2009.
- [63] P. X. Zhi, Q. L. Guo, "Hydrothermal synthesis of layered double hydroxides (LDHs) from mixed MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: LDH formation mechanism," *Chem. Mater.*, 17, 5, 1055–1062, 2005.
- [65] Y. Lin, X. Wang, J. Hao, P. Ning, G. Qu, L. Tang, Y. Xie, C. Du, Y. He., "Preparation of CuZnAl hydrotalcite-like catalysts for AsH<sub>3</sub> abatement at low temperatures," *Catal. Commun.*, 118, 51–55, 2019.
- [71] J. S. Valente, M. S. Cantú, J. G. H. Cortez, R. Montiel, X. Bokhimi, E. López-Salinas, "Preparation and characterization of sol-gel MgAl hydrotalcites with nanocapsular morphology," *J. Phys. Chem. C*, 111, 2, 642–651, 2007.

- 
- [72] A. Rajeswari, E. Jackcina Stobel Christy, S. Gopi, K. Jayaraj, A. Pius, "Characterization studies of polymer-based composites related to functionalized filler-matrix interface," *Interfaces in Particle and Fibre Reinforced Composites*. Elsevier Ltd, 9, 220–246, 2019.
- [75] L. Ren, J. S. Hu, L. J. Wan, C. L. Bai, "A simple method to synthesize layered double hydroxide nanoscrolls," *Mater. Res. Bull.*, 42, 3, 571–575, 2007.
- [81] Y. Zhang et al., "Multifunctional Zn-Al layered double hydroxides for surface-enhanced Raman scattering and surface-enhanced infrared absorption," *Dalt. Trans.*, 48, 2, 426–434, 2019.
- [89] Y. Du, G. Hu, D. O'Hare, "Nucleation and growth of oriented layered hydroxides on polymer resin beads," *J. Mater. Chem.*, 19, 8, 1160–1165, 2009.
- [90] L. Li, R. Ma, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, "Hollow nanoshell of layered double hydroxide," *Chem. Commun.*, 2, 29, 3125–3127, 2006.
- [91] G. Hu and D. O'Hare, "Unique layered double hydroxide morphologies using reverse microemulsion synthesis," *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 50, 17808–17813, 2005.
- [92] X. Guo, F. Zhang, S. Xu, D. G. Evans, and X. Duan, "Preparation of layered double hydroxide films with different orientations on the opposite sides of a glass substrate by in situ hydrothermal crystallization," *Chem. Commun.*, 44, 6836–6838, 2009.
- [96] T. Wen, X. Wu, X. Tan, X. Wang, and A. Xu, "One-pot synthesis of water-swallowable Mg-Al layered double hydroxides and graphene oxide nanocomposites for efficient removal of As(V) from aqueous solutions," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 8, 3304–3311, 2013.
- [99] E. M. Seftel, M. Puscasu, M. Mertens, P. Cool, G. Carja, "Photo-responsive behavior of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs embedded into ZnAlFe-LDH matrices and their catalytic efficiency in wastewater remediation," *Catal. Today*, 252, 7–13, 2015.
- [100] K. Parida, M. Satpathy, L. Mohapatra, "Incorporation of Fe<sup>3+</sup> into Mg/Al layered double hydroxide framework: Effects on textural properties and photocatalytic activity for H<sub>2</sub> generation," *J. Mater. Chem.*, 22, 15, 7350–7357, 2012.
- [102] Y. Li, S. Li, Y. Zhang, M. Yu, J. Liu, "Enhanced protective Zn-Al layered double hydroxide film fabricated on anodized 2198 aluminum alloy," *J. Alloys Compd.*, 630, 29–36, 2015.

- 
- [106] R. G. L. Gonçalves, H.M. Mendes, S. L. Bastos, L. C. D'Agostino, J. Tronto, S.H. Pulcinelli, C. V. Santilli, J. L. Neto, "Fenton-like degradation of methylene blue using Mg/Fe and MnMg/Fe layered double hydroxides as reusable catalysts," *Appl. Clay Sci.*, 187, 105477, 2020.
- [112] G. Fan, F. Li, D. G. Evans, X. Duan, "Catalytic applications of layered double hydroxides: Recent advances and perspectives," *Chem. Soc. Rev.*, 43, 20, 7040–7066, 2014.
- [114] M. Hadnadjev-Kostic, T. Vulic, R. Marinkovic-Neducin, "Solar light induced rhodamine B degradation assisted by TiO<sub>2</sub>-Zn-Al LDH based photocatalysts," *Adv. Powder Technol.*, 25, 5, 1624–1633, 2014.
- [116] G. Flores, J. Carrillo, J.A. Luna, R. Martínez, A. Sierra-Fernandez, O. Milosevic, M.E. Rabanal, "Synthesis, characterization and photocatalytic properties of nanostructured ZnO particles obtained by low temperature air-assisted-USP," *Adv. Powder Technol.*, 25, 5, 1435–1441, 2014.
- [117] G. Carja, M. Birsanu, K. Okada, H. Garcia, "Composite plasmonic gold/layered double hydroxides and derived mixed oxides as novel photocatalysts for hydrogen generation under solar irradiation," *J. Mater. Chem. A*, 1, 32, 9092–9098, 2013.
- [120] J. S. Valente, F. Tzompantzi, and J. Prince, "Highly efficient photocatalytic elimination of phenol and chlorinated phenols by CeO<sub>2</sub>/MgAl layered double hydroxides," *Appl. Catal. B Environ.*, 102, 1–2, 276–285, 2011.
- [121] F. Li, Xu. Duan, "Applications of Layered Double Hydroxides," *Struct. Bond.*, 119, 193–223, 2006.
- [122] Z. P. Xu, J. Zhang, M. O. Adebajo, H. Zhang, C. Zhou, "Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives," *Appl. Clay Sci.*, 53, 2, 139–150, 2011.
- [123] P. Dinka, K. Prandová, M. Hronec, "Reaction of methanol and n-propanol over hydrotalcite-like catalysts containing vanadium oxide," *Appl. Clay Sci.*, 13, 5–6, 467–477, 1998.
- [124] A. Corma, A. E. Palomares, F. Rey, "Optimization of SO<sub>x</sub> additives of FCC catalysts based on MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxides produced from hydrotalcites," *Appl. Catal. B, Environ.*, 4, 1, 29–43, 1994.
- [129] B. M. Choudary, M. Lakshmi Kantam, N. Mahender Reddy, N. M. Gupta, "Layered-double-hydroxide-supported Pd(TPPTS)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: A new heterogeneous catalyst for Heck arylation of olefins," *Catal. Letters*, 82, 1–2, 79–83, 2002.

- 
- [131] Z. Zhang, Z. Mou, P. Yu, Y. Zhang, X. Ni, "Diesel soot combustion on potassium promoted hydrotalcite-based mixed oxide catalysts," *Catal. Commun.*, 8, 11, 1621–1624, 2007.
- [132] S. Liu, X. Wu, Y. Lin, M. Li, D. Weng, "Active oxygen-assisted NO-NO<sub>2</sub> recycling and decomposition of surface oxygenated species on diesel soot with Pt/Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub> catalyst," *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, 35, 3, 407–415, 2014.
- [133] Y. You, G. F. Vance, H. Zhao, "Selenium adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides," *Appl. Clay Sci.*, 20, 1–2, 13–25, 2001.
- [138] Z. An, W. Zhang, H. Shi, J. He, "An effective heterogeneous l-proline catalyst for the asymmetric aldol reaction using anionic clays as intercalated support," *J. Catal.*, 241, 2, 319–327, 2006.
- [139] A. U. Kura, M. Z. Hussein, S. Fakurazi, P. Arulselvan, "Layered double hydroxide nanocomposite for drug delivery systems; bio-distribution, toxicity and drug activity enhancement," *Chem. Cent. J.*, 8, 1, 1–8, 2014.
- [143] M. Qi, L. Fan, L. Fan, Y. Shen, H. Zou, X. Tian, D. Liu, S. Li, "Improved Visible-Light-Induced Photocatalytic Performance of ZnAl Layered Double Hydroxide by Incorporation of Ni<sup>2+</sup>," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 18, 1, 753–760, 2017.
- [144] K. Morimoto, K. Tamura, N. Iyi, J. Ye, H. Yamada, "Adsorption and photodegradation properties of anionic dyes by layered double hydroxides," *J. Phys. Chem. Solids*, 72, 9, 1037–1045, 2011.
- [147] T. Ishikawa, K. Matsumoto, K. Kandori, T. Nakayama, "Synthesis of layered zinc hydroxide chlorides in the presence of Al(III)," *J. Solid State Chem.*, 179, 4, 1110–1118, 2006.
- [148] A. A. A. Ahmed, Z. A. Talib, M. Z. Bin Hussein, A. Zakaria, "Zn-Al layered double hydroxide prepared at different molar ratios: preparation, characterization, optical and dielectric properties," *J. Solid State Chem.*, 191, 3, 271–278, 2012.
- [149] N. N. Das, J. Konar, M. K. Mohanta, S. C. Srivastava, "Adsorption of Cr(VI) and Se(IV) from their aqueous solutions onto Zr<sup>4+</sup>-substituted ZnAl/MgAl-layered double hydroxides: Effect of Zr<sup>4+</sup> substitution in the layer," *J. Colloid Interface Sci.*, 270, 1, 1–8, 2004.
- [150] R. Ma, Z. Liu, K. Takada, N. Iyi, Y. Bando, T. Sasaki, "Synthesis and exfoliation of Co<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup> layered double hydroxides: An innovative topochemical approach," *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 16, 5257–5263, 2007.

- 
- [151] Y. M. Zheng, N. Li, and W. De Zhang, "Preparation of nanostructured microspheres of Zn-Mg-Al layered double hydroxides with high adsorption property," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 415, 195–201, 2012.
- [152] A. A. A. Ahmed, Z. A. Talib, M. Z. bin Hussein, "Thermal, optical and dielectric properties of Zn-Al layered double hydroxide," *Appl. Clay Sci.*, 56, 3, 68–76, 2012.
- [154] X. Wang, P. Wua, Y. Lu, Z. Huang, N. Zhu, C. Lin, Z. Dang, "NiZnAl layered double hydroxides as photocatalyst under solar radiation for photocatalytic degradation of orange G," *Sep. Purif. Technol.*, 132, 195–205, 2014.
- [155] F. B. D. Saiah, B. L. Su, N. Bettahar, "Nickel-iron layered double hydroxide (LDH): Textural properties upon hydrothermal treatments and application on dye sorption," *J. Hazard. Mater.*, 165, 1–3, 206–217, 2009.
- [157] J. Prince, F. Tzompantzi, G. Mendoza-Damián, F. Hernández-Beltrán, J. S. Valente, "Photocatalytic degradation of phenol by semiconducting mixed oxides derived from Zn(Ga)Al layered double hydroxides," *Appl. Catal. B Environ.*, 163, 352–360, 2015.
- [161] X. Yuan, W. Li, "Graphitic-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> modified ZnAl-layered double hydroxides for enhanced photocatalytic removal of organic dye," *Appl. Clay Sci.*, 138, 107–113, 2017.
- [162] S. Babakhani, Z. A. Talib, M. Z. Hussein, A. A. A. Ahmed, "Optical and thermal properties of Zn/Al-layered double hydroxide nanocomposite intercalated with sodium dodecyl sulfate," *J. Spectrosc.*, 1–10, 2014.
- [163] A. C. Heredia, M. I. Oliva, U. Agú, C. I. Zandalazini, S. G. Marchetti, E. R. Herrero, M. E. Crivello, "Synthesis, characterization and magnetic behavior of Mg-Fe-Al mixed oxides based on layered double hydroxide," *J. Magn. Mater.*, 342, 38–46, 2013.
- [169] E. M. Seftel, M. C. Puscasu, M. Mertens, P. Cool, G. Carja, "Fabrication of CeO<sub>2</sub>/LDHs self-assemblies with enhanced photocatalytic performance: A case study on ZnSn-LDH matrix," *Appl. Catal. B Environ.*, 164, 251–260, 2015.
- [179] M. Mureseanu, T. Radu, R. D. Andrei, M. Darie, G. Carja, "Green synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuONP/LDH composites and derived g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MMO and their photocatalytic performance for phenol reduction from aqueous solutions," *Appl. Clay Sci.*, 141, 1–12, 2017.
- [180] A. V. F. Cavani, F. Trifiro, "Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications," *Catal. Today*, 11, 173–301, 1991.

- 
- [181] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, "A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light," *Nat. Mater.*, 8, 1, 76–80, 2009.
- [182] M. Mureseanu, V. Parvulescu, T. Radu, M. Filip, G. Carja, "Mesoporous CeTiSiMCM-48 as novel photocatalyst for degradation of organic compounds," *J. Alloys Compd.*, 648, 864–873, 2015.
- [185] G. G. C. Arizaga, J. E. F. da C. Gardolinski, W. H. Schreiner, F. Wypych, "Intercalation of an oxalatoxonobate complex into layered double hydroxide and layered zinc hydroxide nitrate," *J. Colloid Interface Sci.*, 330, 2, 352–358, 2009.
- [191] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. St. C. Smart "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni," *Appl. Surf. Sci.*, 257, 7, 2717–2730, 2011.
- [192] F. Li, L. Zhang, D. G. Evans, X. Duan, "Structure and surface chemistry of manganese-doped copper-based mixed metal oxides derived from layered double hydroxides," *Colloids Surf. A Physicochem. Eng.*, 244, 169–177, 2004.
- [193] T. Jia, J. Chen, Z. Deng, F. Fu, J. Zhao, X. Wang, F. Long, "Facile synthesis of Zn-doped SnO<sub>2</sub> dendrite-built hierarchical cube-like architectures and their application in lithium storage," *Mater. Sci. Eng. B*, 189, 32–37, 2014.
- [201] V. Vágvölgyi, S. J. Palmer, J. Kristóf, R. L. Frost, E. Horváth, "Mechanism for hydrotalcite decomposition: A controlled rate thermal analysis study," *J. Colloid Interface Sci.*, 318, 2, 302–308, 2008.
- [203] W. Zhai, F. Suna, W. Chen, Z. Pan, L. Zhang, S. Li, S. Feng, Y. Liao, W. Li, "Photodegradation of p-nitrophenol using octahedral Cu<sub>2</sub>O particles immobilized on a solid support under a tungsten halogen lamp," *Appl. Catal. A Gen.*, 454, 59–65, 2013.
- [206] C. Adán, J. M. Coronado, R. Bellod, J. Soria, H. Yamaoka, "Photochemical and photocatalytic degradation of salicylic acid with hydrogen peroxide over TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> fibres," *Appl. Catal. A Gen.*, 303, 2, 199–206, 2006.
- [210] A. Nageswara Rao, B. Sivasankar, V. Sadasivam, "Kinetic study on the photocatalytic degradation of salicylic acid using ZnO catalyst," *J. Hazard. Mater.*, 166, 2–3, 1357–1361, 2009.

---

[213] S. O. Sanni, O. G. Idemudia, "Polymeric graphitic carbon nitride doped with CuO dispersed on dealuminated Clinoptilolite (CuO/HCP): Synthesis and characterisation," *J. Nanomater.*, 16, 1, 34, 2015.