



Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din
Iasi



Universitatea din Antwerp

Heterostructuri noi ale nanoparticulelor plasmonice si hidroxizilor dublu lamelari cu aplicatii specifice in cataliza si nanomedicina

- Rezumat -

Coordonatori:

Prof. dr. ing. Gabriela Carja

Prof. dr. Pegie Cool

Chim. Diana Gîlea

Iasi 2023

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de 18 Septembrie 2023 la ora 11 în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului "Cristofor Simionescu", va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

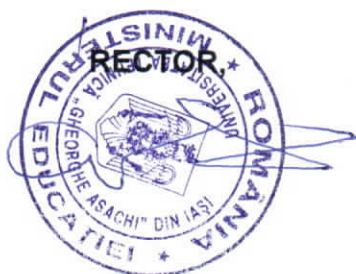
**" HETEROSTRUCTURI NOI ALE NANOPARTICULELOR PLASMONICE SI
HIDROXIZILOR DUBLU LAMELARI CU APLICATII SPECIFICE IN CATALIZA SI
NANOMEDICINA,,**

elaborate de doamna **GÎLEA DIANA** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|--|------------------------|
| 1. Nicolae Hurduc, Profesor, Universitatea Tehnică "Gh. Asach" din Iasi | președinte |
| 2. Gabriela Carja, Profesor, Universitatea Tehnică "Gh. Asach" din Iasi | conducător de doctorat |
| 3. Pegie Cool, Profesor, Universitatea din Antwerp, Belgia | conducător de doctorat |
| 4. Vera Meynen, Profesor, Universitatea din Antwerp, Belgia | referent oficial |
| 5. Elena Seftel, CS II, Institutul Flamand de Cercetări Tehnologice „Vito” | referent oficial |
| 6. Horia Iovu, Profesor, Universitatea Politehnică din București | referent oficial |

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



Secretar universitate,

Mulțumiri

„Nimeni care atinge succesul nu o face fără să recunoască ajutorul altora. Cei înțelepți și încrezători recunosc acest ajutor cu recunoștință.”

-Alfred North Whitehead-

În primul rând, sunt extrem de recunoscătoare ambilor mei conducători de doctorat, prof. dr. ing. Gabriela Carja de la Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași și prof. dr. Pegie Cool de la Universitatea din Antwerpen, Belgia, pentru sprijinul lor continuu pe parcursul doctoratului meu. Cercetarea mea ar fi fost imposibilă fără supravegherea doamnei prof. dr. ing. Gabriela Carja, care mi-a permis să îmi construiesc o înțelegere a subiectului încă de la începutul cercetării mele. Sunt recunoscătoare pentru posibilitățile extraordinare pe care le-a oferit de a progresa profesional și pentru experiențele extraordinare pe care le-a creat pentru mine. De asemenea, o apreciez foarte mult pe doamna prof. dr. Pegie Cool pentru că m-a acceptat să lucrez în grupul de cercetare LADCA, pentru feedback-ul excelent, încurajarea excelentă și îndrumarea pe parcursul cercetării mele în Belgia.

Recunoștința mea se extinde către Departamentul de Chimie de la Universitatea din Antwerpen pentru finanțare, astfel încât să-mi pot termina doctoratul. Îi sunt recunoscătoare doamnei Dr. Elena Seftel pentru comentariile și sugestiile sale perspicace.

Mulțumiri speciale oamenilor pe care nu i-am întâlnit niciodată, dar care m-au ajutat cu caracterizarea materialelor pe care nu le-am putut realiza. De asemenea, aș dori să le mulțumesc Karen și Saskia pentru sprijinul tehnic pe care l-au acordat în timpul cercetării mele la LADCA. Îi sunt profund recunoscătoare Fabiane care m-a susținut și m-a ajutat necondiționat în timpul șederii mele în Belgia. Mulțumiri speciale colegilor mei de la Laboratorul de Adsorbție și Cataliză (Jeroen, Tim, Radu, Ravi, Valeria, Sander, Wouter, Lore, Jan, Mitra, Hilde, Iza, Rui, Jinxin, Kaimin, Jian, Apostolos, Chandana și Wencong)) care au creat un mediu plăcut de lucru. În timpul șederii mele în Belgia am întâlnit oameni care mi-au devenit prieteni (Busra, Sara, Leon, Yacine, Ivan) sper că această prietenie va dura mulți ani. Aprecierea mea se îndreaptă către prietenele mele Anca, Cristina, Doina, Liliana, Aliona, Mihaela, Elena, Dana și Simona pentru încurajări, sfaturi și pentru că au fost mereu alături de mine.

Nu în ultimul rând, aş dori să le mulţumesc părinţilor mei şi fratelui meu pentru toate sacrificiile, dragostea necondiţionată şi sprijinul de-a lungul acestor ani. Fără ajutorul lor, nu aş putea fi persoana care sunt astăzi.

Cuprins

pag. rez.

Introducere	5
Capitolul 1: Studiul de literatura	7
1.1. Hidroxizi dublu lamelari ca materiale avansate.....	-/8
1.1.1. Structura hidroxizilor dublu lamelari.....	-/8
1.1.2. Metode de sinteza.....	-/11
1.1.3. Modificari post-sinteza.....	-/18
1.1.4. Proprietati fizico-chimice.....	-/18
1.1.5. Aplicații catalitice și biologice.....	-/26
1.2. Nanoparticule metalice plasmonice	-/29
1.2.1. Fundamentele excitației plasmonice în nanoparticulele metalice	-/31
1.2.2. Nanoparticule plasmonice de metale nobile.....	-/33
1.2.3. Nanoparticule plasmonice de metale nenobile.....	-/40
1.2.4. Heterostructuri de nanoparticule plasmonice/hidroxizi dublu lamelari	-/45
1.2.4.1. Nanoparticule plasmonice nobile/hidroxizi dublu lamelari.....	-/45
1.2.4.2. Nanoparticule plasmonice nenobile/hidroxizi dublu lamelari.....	-/47
1.2.5. Nanoparticule plasmonice/hidroxizi dublu lamelari cu aplicații în cataliză	-/49
1.2.6. Nanoparticule plasmonice/hidroxizi dublu lamelari cu aplicații în nanomedicină. -/54	
1.3. Scopul tezei.....	-/60
Bibliografie selectiva	-/62
Capitolul 2: Nanoparticule plasmonice nobile heterostructurate/hidroxizi dublu lamelari pentru aplicații catalitice	8/86
2.1. Introducere	8/87
2.2. Ag/LDH	9/88
2.2.1. Procedura de sinteza.....	9/88
2.2.2. Caracterizare fizico-chimica	-/89
2.2.3. Ag/LDH si oxizii micsti derivati: exemplu in fotodegradarea fenolului si p-nitrofenolului	9/98
2.3. Au/LDH	-/105
2.3.1. Synthesis procedure.....	-/105
2.3.1.1. Tailoring the synthesis of Au/LDH as a function of the LDH composition (ZnAILDH, MgAILDH and ZnCuLDH)	-/106
2.3.1.2. Tailoring the synthesis of Au/ZnCuLDH as a function of the Zn/Cu molar ratio -/107	
2.3.2. Caracterizare fizico-chimica	-/107

2.3.3. Au/LDH si oxizii lor miscti derivati: exemplu in fotodegradarea amestecului de compusi toxici	-/119
2.4. Ag-Au/LDH ca si heterostructuri multiplasmonice	-/130
2.4.1. Procedura de sinteza.....	-/130
2.4.2. Caracterizari fizico-chimice	-/130
2.4.3. Ag-Au/ZnAlLDH and Ag-Au/ZnCuLDH: exemplu in degradarea p-nitrofenolului	-/135
2.5. Concluzii	11/137
2.6. Bibliografie selectiva	12/138
Capitolul 3: Ce-Ti/LDHs pentru degradarea fotocatalitica a fenolului.....	14/147
3.1. Introducere	14/148
3.2. Procedura de sinteza	15/149
3.3. Caracterizare fizico-chimica	-/150
3.4. Măsurători electrochimice și fotocatalitice.....	-/159
3.5. Activitatea fotoelectrochimica a heterostructurilor Ce-Ti/LDH.....	-/160
3.6. Ti-Ce/LDH heterostructuri si oxizii lor micsti: exemplu in fotodegradarea fenolului	15/166
3.7. Concluzii	17/172
3.8. Bibliografie selectiva	17/173
Capitolul 4: Nanoparticule plasmonice nenobile heterostructurate/hidroxizi dublu lamelari pentru aplicații catalitice	20/178
4.1. Introducere.....	20/179
4.2. Me(Cu, Ni, Ce)/ZnNiLDH.....	21/179
4.2.1. Procedura de sinteza.....	21/179
4.2.2. Caracterizare fizico-chimice	-/180
4.2.3. Configurație experimentală pentru studierea reducerii CO ₂ prin H ₂	-/187
4.2.4. ZnNiAlLDH and Me/ZnNiAlLDH: exemplu in reducerea CO ₂ de catre H ₂	21/189
4.3. Ni/LDH and Cu/LDH	-/193
4.3.1. Procedura de sinteza.....	-/193
4.3.2. Caracterizare structurala a heterostructurilor Ni/ZnNiLDH si Cu/ZnCuLDH.....	-/194
4.3.3. Ni/ZnNiLDH si Cu/ZnCuLDH si oxizii lor derivati: exemplu in fotodegradarea p-nitrofenolului.....	-/200
4.4. Hidroxizi dublu lamelari cuprinzând Zn și Al parțial substituiți cu Cu și Ce și oxizii lor micsti derivați.....	-/202
4.4.1. Sinteza ZnAl/Ce/CuLDH si oxizii lor micsti derivati.....	-/202
4.4.2. Analiza XRD a proprietăților structurale ale heterostructurilor sintetizate.....	-/202

4.5. Adaptarea nanoarhitectonicilor fotocatalizatorilor pentru degradarea coloranților industriali.....	-/205
4.5.1. Sinteza ZnAILDH și oxizii mici derivati.....	-/206
4.5.2. Caracterizarea structurală a ZnAILDH și a oxizilor mici.....	-/206
4.5.3. Activitatea fotocatalitică a ZnAILDH și oxizii mici derivati.....	-/209
4.6. Concluzii.....	24/210
4.7. Bibliografie selectiva.....	24/211
Capitolul 5: Bi₂O₃ nanoparticles/ZnMeLDH (Me=Al or Cr) for photocatalytic oxygen evolution from water under solar-light activation.....	26/216
5.1. Introducere.....	26/217
5.2. Procedura de sinteza.....	27/218
5.3. Caracterizare fizico-chimica.....	-/219
5.4. Configurație experimentală pentru evoluția O ₂ sub iradiere cu lumină solară.....	-/228
5.5. Bi/LDH și oxizii lor derivați: exemplu în evoluția fotocatalitică a O ₂ sub iradiere solară.....	27/229
5.6. Concluzii.....	28/234
5.7. Bibliografie selectiva.....	29/235
Capitolul 6: In/LDH, Au/LDH and Zn/LDH ca catalizatori cu trei căi în reducerea NO de către CO.....	31/238
6.1. Introducere.....	31/239
6.2. Procedura de sinteza.....	-/240
6.3. Instalarea reactorului și experimentul catalitic.....	-/241
6.4. Caracterizarea fizico-chimica.....	-/242
6.5. In/LDH, Au/LDH and Zn/LDH și oxizii lor mici derivati: exemplu în reducerea NO de către CO.....	32/251
6.6. Concluzii.....	34/257
6.7. Bibliografie selectiva.....	34/258
Capitolul 7: Aur heterostructurat/hidroxizi dublu lamelari cu activitate mimetica-multienzimatica pentru aplicatii in nanomedicine.....	37/264
7.1. Introducere.....	37/265
7.2. Procedura de sinteza.....	37/266
7.3. Caracterizarea electrochimica a catalizatorilor.....	-/266
7.4. Caracterizarea fizico-chimica.....	-/267
7.5. Heterostructurile Au/LDH imita activitati enzimatice.....	38/282
7.5.1. Activitate mimetică asemănătoare nitroreductazei.....	38/282
7.5.2. Activitate mimetică asemănătoare superoxid dismutazei.....	39/285

7.5.3. Activitate mimetică asemănătoare catalazei	-/287
7.5.4. Activitatea de eliminare a •OH	-/289
7.6. Concluzii	41/291
7.7. Bibliografie selectiva	41/292
Concluzii generale	42/299
Algemene samenvatting	-/302
Appendix: Metode de caracterizare	-/305
Activitatea de cercetare	45/321

În rezumatul acestei teze de doctorat este prezentat succint studiul de literatură și o parte din rezultatele originale obținute, urmate de concluzii generale și bibliografia selectivă. Numerotarea tabelor, figurilor, schemelor de reacție, relațiilor de calcul și a bibliografiei este păstrată aceeași ca în manuscrisul tezei.

Introducere

În zilele noastre, nanotehnologia și nanomaterialele sunt considerate una dintre cele mai importante inovații ale secolului XXI. Nanotehnologia are capacitatea de a transforma teoria nanoștiinței în aplicații utile pe scara nanometrică de observare, măsurare, manipulare, asamblare, gestionare și fabricare a materiei.

În ultimii ani s-au obținut diferite nanomateriale sintetice, cum ar fi nanomateriale structurate 0D (fulerene și clustere atomice), 1D (nanotuburi, nanoroduri, nanofirire, nanofibre), 2D și 3D (dendrimeri). Hidroxizii dublu lamelari fac parte din categoria nanomaterialelor 2D. Sunt cunoscute și sub denumirea de argile anionice sau hidrotalciti. Aceste materiale câștigă atenție datorită proprietăților lor speciale și a aplicațiilor largi în domenii precum farmacie, cosmetică, nanotehnologie, medicină și protecția mediului. Una dintre cele mai interesante proprietăți ale LDH-urilor este efectul lor de memorie structurală. Acest lucru permite hidroxizilor dublu lamelari să-și refacă structura după un tratament termic și să formeze noi auto-ansambluri nanostructurate. Având în vedere proprietățile compozitelor LDH, scopul principal al acestui studiu de cercetare a fost acela de a proiecta precursori de LDH cu diverse compoziții chimice pentru a fi utilizați la fabricarea compozitelor auto-asamblate, cum ar fi nanoparticulele NP/LDH. Oxizii derivați micști au fost obținuți și prin tratament termic. În plus, materialele obținute au fost testate în fotodegradarea fenolului, p-nitrofenolului, conversia CO₂, procesul de scindare a apei pentru generarea de O₂, reducerea NO cu ajutorul CO și imitații asemănătoare nanoenzimelor.

Manuscrisul tezei este împărțit în două părți: Stadiul de literatură și Cercetarea originală.

Secțiunea *Studiu de literatură* oferă o privire de ansamblu asupra stării actuale a cercetării în domeniu și conține un capitol. Primul capitol se concentrează asupra hidroxizilor dubli stratificați (LDH) ca materiale avansate care au atras atenția pentru proprietățile sale unice și potențialele aplicații. Capitolul oferă o definiție a LDH-urilor și descrie sinteza acestora și aplicațiile specifice în cataliză și nanomedicină. Acest capitol prezintă, de asemenea, obiectivele cercetării.

Cercetarea originală conține 6 capitole urmate de principalele constatări ale cercetării și oferă o evaluare critică a rezultatelor. Acest lucru poate evidenția, de asemenea, importanța cercetării și potențialele sale implicații pentru domeniu.

În cel **de-al doilea capitol** al tezei, accentul este pus pe metalele plasmonice nobile/hidroxizii dublu lamelari cu aplicații în fotocataliză. În mod specific, capitolul descrie două articole publicate care evidențiază activitatea fotocatalitică a heterostructurilor Ag/LDH și a oxizilor micști derivați ai acestora în degradarea fenolului și p-nitrofenolului. În plus, capitolul prezintă un studiu al AuNP/LDH-urilor (MgAlLDH, ZnAlLDH și ZnCuLDH la diferite rapoarte molare Me^{2+}/Me^{3+}). Oxizii micști derivați ai catalizatorilor sintetizați au fost obținuți prin calcinare la $750^{\circ}C$. Proprietățile fotocatalitice ale acestor noi nanostructuri plasmonice au fost apoi testate în fotodegradarea poluanților organici, în special p-nitrofenol și un amestec complex cu fenol sau p-diclorbenzen, din soluții apoase sub iradiere solară.

Al treilea capitol se bazează pe o lucrare publicată care raportează aplicarea în fotoenergie și fotocataliză a heterostructurilor Ce-Ti/LDH și a oxizilor micști derivați ai acestora.

Capitolul al patrulea este axat pe sinteza, caracterizarea prin metode și aplicații specifice a heterostructurilor de nanoparticule metalice plasmonice nenobile/oxizi metalici cu hidroxizi dublu lamelari și oxizi micști ai acestora. Ca metale nenobile au fost utilizate nanoparticule de Ni, Ce și Cu. Se discută conversia fotocatalitică a dioxidului de carbon în combustibili prin heterostructuri Me/ZnNiAlLDH (Me= Ni, Cu, Ce) și oxizii micști derivați ai acestora. Heterostructurile Ni/LDH, Cu/LDH și oxizii micști derivați ai acestora au fost utilizați în degradarea p-nitrofenolului din soluție apoasă sub iradiere cu lumina solară. De asemenea, a fost studiată degradarea coloranților industriali de către ZnAlLDH și oxizi derivați. Un studiu asupra proprietăților structurale ale hidroxizilor dublu lamelari care cuprind Zn și Al substituiți parțial cu Cu și Ce și oxizii lor micști derivați este de asemenea descris aici.

Capitolul al cincilea oferă o descriere detaliată a metodelor experimentale utilizate în sinteza fotocatalizatorilor $Bi_2O_3/ZnMeLDH$, precum și a proprietăților fizice și chimice ale materialelor cu aplicare în generarea fotocatalitică a oxigenului din apă sub activare solară.

O investigație a Me/ZnCuLDH (Me= In, Au și Zn) ca noi catalizatori pentru conversia gazelor de eșapament ale automobilelor (procesul $NO+CO$) este discutată în **capitolul șase**.

Al șaptelea capitol oferă cercetări cu privire la potențialele aplicații ale materialelor Au/LDH și ale oxizilor lor derivați ca mimici multienzimici, evidențiind contribuțiile semnificative ale cercetării în acest domeniu.

Anexa tezei prezintă descrierea detaliată a instrumentelor și metodelor utilizate pentru analiza proprietăților fizice și chimice.

Capitolul 1

Studiul de literatură

Prima parte a acestui capitol cuprinde notiuni teoretice privind structura, metode de sinteza si aplicatii ale hidroxizilor dublu lamelari.

Deasemenea au fost discutate notiuni teoretice privind rezonanta plasmonica, nanoparticule plasmonice nobile si nenobile, metode de sinteza si aplicatii ale acestora in cataliza si nanomedicina.

În ultima secțiune a acestui capitol au fost abordate aspecte generale referitoare la metodele de sinteză și aplicațiile în cataliza de mediu și nanomedicină ale heterostructurilor de nanoparticule metalice/hidroxizi dublu lamelari (MeNP/LDH).

Capitolul 2

Nanoparticule plasmonice nobile heterostructurate/hidroxizi dublu lamelari pentru aplicații catalitice

În acest capitol sunt prezentate rezultatele din următoarele lucrări publicate:

1. **Diana Gîlea**, Teodora Radu, Mihaela Muresanu, Gabriela Carja, Plasmonic photocatalysts based on silver nanoparticles – layered double hydroxides for efficient removal of toxic compounds using solar light, *Applied Surface Science* 444 (2018) 407-413.
2. **Diana Gîlea**, Doina Lutic, Gabriela Carja, Heterostructures of silver and zinc based layered double hydroxides for pollutant removal under simulated solar light, *Environmental Engineering and Management Journal* 18 (2019) 1765-1772.

2.1. Introducere

În ultimii ani, industrializarea a determinat creșterea volumului apelor uzate. Majoritatea apelor uzate conțin o mulțime de substanțe chimice, cum ar fi coloranți, compusi organocloroși și compuși aromatici [1]. Cele mai frecvente sunt p-nitrofenolul și fenolul care sunt utilizate pe scară largă ca intermediari în sinteza produselor farmaceutice, pesticide, coloranți și produse explozive [2]. Cataliza plasmonică a atras atenția în ultimii ani. Nanoparticulele nobile precum Au, Ag, Pt și Pd sunt utilizate pe scară largă în fotocataliză datorită suprafeței lor mari și efectului de rezonanță plasmonică de suprafață [5], [6]. De asemenea, nanoparticulele metalice plasmonice non-nobile, cum ar fi CuNP-urile, au primit atenție în ultimele decenii din cauza costului lor scăzut. O mare îngrijorare este sinteza Cu(0)NP-urilor din cauza instabilității lor la expunerea la aer. De obicei, Cu formează doi oxizi stabili CuO și Cu₂O. O modalitate de a dezvolta nanocatalizatori performanți pe baza de Cu este de a alia CuNP/CuO_x cu alte nanoparticule de metal stabile sau de a le ancora pe un suport precum polimeri, materiale pe baza de carbon și oxizi de fier [7]–[9].

Nanoparticulele plasmonice și heterostructurile de hidroxizi dublu lamelari sunt privite ca provocări în dezvoltarea fotocatalizatorilor multicomponenti de înaltă calitate, cu un răspuns

puternic la lumina solară. Aici, propunem noi formulări fotocatalitice plasmonice, cunoscute și sub denumirea de AgNP/LDH, AuNP/LDH și Au-AgNP/LDH care au fost realizate pe LDH-uri mezoporoase. Schimbarea naturii cationilor metalici din straturile de LDH anionice a permis crearea de LDH cu o gamă largă de varietate structurală. Ca ioni metalici ai straturilor de argilă Zn^{2+}/Al^{3+} , $Zn^{2+}Cu^{2+}/Al^{3+}$ și respectiv Mg^{2+}/Al^{3+} , selectăm ZnAILDH, ZnCuAILDH și MgAILDH. Octaedrele MeO_6 care alcătuiesc matricea LDH-urilor conțin cationi într-o manieră organizată [19]. Activitatea fotocatalitică a noilor catalizatori plasmonici a fost testată în fotodegradarea poluanților organici precum p-nitrofenolul și amestecul acestuia cu fenol și respectiv p-diclorbenzen din soluție apoasă.

2.2. Ag/LDH

2.2.1. Procedura de sinteză

MgAILDH și ZnAILDH părinte au fost sintetizate printr-o metodă de co-precipitare la suprasaturație scăzută, la o valoare constantă a pH-ului și la raport molar diferit [20]. Probele obținute au fost notate ca MgAILDH 2/1, ZnAILDH 2/1 și ZnAILDH 3/1.

Mai mult, pentru a sintetiza auto-ansamblurile AgNP/LDH a fost explorat efectul de memorie structurală al hidroxizilor dublu lamelari [21], [22]. Probele obținute au fost notate ca AgNP/MgAILDH 2/1, AgNP/ZnAILDH 2/1 și AgNP/ZnAILDH 3/1.

Pentru comparație, AgNP/LDH au fost sintetizate prin metoda de impregnare. Probele obținute au fost notate ca AgNP/MgAILDHimp și AgNP/ZnAILDHimp.

În plus, amestecurile de oxizi miscti obținuti prin calcinare la 550°C și 750°C AgNP/MeAILDHs (Me=Zn;Mg) au fost notati AgNP/LDHs550 și, respectiv, AgNP/LDHs750.

2.2.3. Ag/LDH și oxizii derivați: exemplu de fotodegradare a poluanților fenol și p-nitrofenol

În această secțiune sunt prezentate performanța fotocatalitică a MeAILDH-urilor, AgNP/MeLDH-urilor (Me=Mg și Zn) și a oxizilor lor amestecați derivați în degradarea a doi compuși organici toxici sub iradierea luminii solare.

Degradarea fenolului sub iradierea luminii solare

Familia de catalizatori AgNP/LDH și AgNP/MMO derivate au fost testate în procesul de fotodegradare a fenolului din soluție apoasă. Acest poluant este cunoscut ca cancerigen uman și este toxic chiar și la concentrație scăzută [39]. Studiile au demonstrat că, dacă o cantitate mare de fenol este eliberată la un moment dat, acesta poate rămâne în aer, sol și apă pentru

perioade lungi de timp [40]. Pentru testul fotocatalitic s-au folosit 0,5 g/l catalizator și 150 ml soluție de fenol 50 mg/l.

Răspunsul fotocatalitic pentru AgNP/LDH care a fost monitorizat prin măsurarea absorbției UV-Vis în timp real a fenolului la o lungime de undă de 270 nm. De asemenea, un test martor fără nici un catalizator a evidențiat doar 1% din degradarea fenolului. ZnAILDH-ul părinte sintetizat prezintă o degradare de 9%, în timp ce MgAILDH prezintă o degradare de 2%. După reconstrucție cu Ag₂SO₄, picul caracteristic pentru fenol cu un maxim la 270 nm a scăzut. După 270 de minute de iradiere cu lumină solară AgNP/ZnAILDH se degradează aproape 65%, 100% pentru AgNP/ZnAILDH550, 21% pentru AgNP/MgAILDH și 25% pentru AgNP/MgAILDH550gAl de degradare a avut loc, respectiv. Cea mai bună performanță a arătat AgNP/ZnAILDH750 cu 100% degradare a fenolului după 80 de minute de iradiere solară. Probele impregnate au prezentat o performanță fotocatalitică mult mai scăzută. Mecanismul propus a fost prezentat în figura 2.14.

În acest caz, fotodegradarea fenolului ar putea urma două căi diferite urmând fie un proces de deschidere oxidativă directă a inelului aromatic, în care se formează acid muconic din o-benzochinonă, fie un proces indirect de scindare a inelului la intermediari fenolici hidroxilați, de ex. p-benzochinonă/hidrochinonă ca specie intermediară primară [41]. Se poate observa că AgNPs/LDH și MMO-urile lor derivate pentru fotodegradarea fenolului urmează o cale diferită.

Astfel, pentru catalizatorii AgNP/LDHs acidul muconic se formează datorită deschiderii inelului aromatic, urmată de degradarea lui în acizi oxalic și formic și în continuare la CO₂ și H₂O ca produse de mineralizare finale. Prezența efectului hipocromic extinzându-se și modificând profilul de absorbție de la 270 nm la 265 nm, sugerează formarea directă a acidului muconic [40], [41]. În cazul AgNP/MMO, inelul indirect se deschide prin p-benzochinonă pe baza unui vârf maxim de 248 nm și a oxidării catecolului la o-benzochinonă și a deschiderii directe a aromaticului. au apărut și inelul de o-benzochinonă la acid muconic [41].

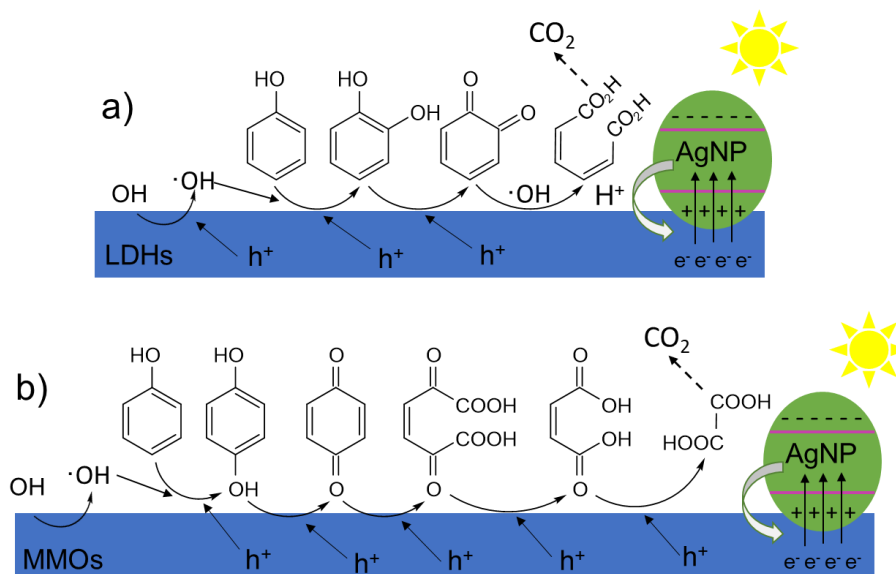


Figura 2.14. Mecanismul propus în fotodegradare a fenolului prin: (a) deschiderea directă a inelului aromatic; (b) deschiderea indirectă a inelului prin p-benzochinonă [24].

2.5. Concluzii

La temperatura camerei, heterostructurile AgNP/LDH, Au/LDH și Au-Ag/LDH au fost obținute prin sinteza „in situ” a AgNP pe MgAlLDH și ZnAlLDH; AuNP pe MgAlLDH-uri, ZnAlLDH-uri și ZnCuLDH-uri, de asemenea, Au-AgNP bimetalice pe ZnAlLDH-uri și ZnCuLDH-uri. S-a efectuat o investigație amănunțită a stării chimice AgNP, AuNP și Au-AgNP, proprietățile plasmonice, proprietățile nanomorfologice și activitatea fotocatalitică pentru fenol, p-nitrofenol și amestecul de p-nitrofenol cu fenol sau p-diclorbenzenă fotodegradarea în soluție apoasă.

Deși compoziția LDH-urilor este deosebit de importantă pentru determinarea foto-eficienței AgNP/LDH-urilor, s-a descoperit că prezența AgNP poate fi atribuită activității fotocatalitice solare. Tratamentul termic al AgNP/LDH-urilor are ca rezultat formarea de ansambluri AgNP cu MMO (de exemplu, Mg₂Al₂O₄; ZnO/ZnAl₂O₄), iar dimensiunea AgNP crește de la 8 nm la 23 nm ca rezultat al procesului de calcinare. Intervalele de benzi ale fotocatalizatorilor Ag/ZnAl-LDH au fost aproape de 3,1 eV, ceea ce indică faptul că heterostructurile Ag/LDHs pot capta lumina solară. Rezultatele pentru fotodegradarea fenolului sub lumina solară simulată au arătat că LDH-urile părinte au dezvăluit 9% din fotodegradarea fenolului, în timp ce auto-ansamblurile AgNP/ZnAlLDH au degradat aproape 65% din fenol. Cele mai bune rezultate fotocatalitice au fost obținute pe probele calcinate la 750°C. Astfel, AgNP/ZnAlLDH750 a degradat 100% fenol în 80 de minute de iradiere solară.

Studiile fotocatalitice au arătat că ZnAlLDH și MgAlLDH nedopate sunt inactive în fotodegradarea 4-nitrofenolului. După 6 ore de iradiere solară, Ag/ZnAl-LDH (3:1) a fost cel mai activ catalizator, cu o rată de degradare a 4-nitrofenolului de 87%. Datele experimentale au fost descrise folosind un model de cinetică de ordinul I.

2.6. Bibliografie selectiva

- [1] Z. Chehadi *et al.*, “Plasmonic enhanced photocatalytic activity of semiconductors for the degradation of organic pollutants under visible light,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 42, pp. 81–84, 2016, doi: 10.1016/j.mssp.2015.08.044.
- [2] W. Zhang, F. Tan, W. Wang, X. Qiu, X. Qiao, and J. Chen, “Facile, template-free synthesis of silver nanodendrites with high catalytic activity for the reduction of p-nitrophenol,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 217–218, no. March, pp. 36–42, 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.01.056.
- [5] R. Ren, S. Li, J. Li, J. Ma, H. Liu, and J. Ma, “Enhanced catalytic activity of Au nanoparticles self-assembled on thiophenol functionalized graphene,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 4, pp. 2149–2156, 2015, doi: 10.1039/c4cy01620c.
- [6] Z. Zheng, B. Huang, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, and M. H. Whangbo, “Facile in situ synthesis of visible-light plasmonic photocatalysts M@TiO₂ (M = Au, Pt, Ag) and evaluation of their photocatalytic oxidation of benzene to phenol,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 25, pp. 9079–9087, 2011, doi: 10.1039/c1jm10983a.
- [7] R. Coneo Rodríguez *et al.*, “Copper nanoparticles synthesis in hybrid mesoporous thin films: Controlling oxidation state and catalytic performance through pore chemistry,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 471, no. November 2018, pp. 862–868, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.12.068.
- [8] M. B. Gawande *et al.*, “Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis,” *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 6, pp. 3722–3811, 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00482.
- [9] L. L. Hung, C. K. Tsung, W. Huang, and P. Yang, “Room-temperature formation of hollow Cu₂O nanoparticles,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 17, pp. 1910–1914, 2010, doi: 10.1002/adma.200903947.
- [19] S. Kawamura, M. C. Puscasu, Y. Yoshida, Y. Izumi, and G. Carja, “Tailoring assemblies of plasmonic silver/gold and zinc-gallium layered double hydroxides for photocatalytic conversion of carbon dioxide using UV-visible light,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 504, pp. 238–247, 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2014.12.042.

- [20] G. Carja, R. Nakamura, T. Aida, and H. Niiyama, “Textural properties of layered double hydroxides: Effect of magnesium substitution by copper or iron,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 47, no. 2–3, pp. 275–284, 2001, doi: 10.1016/S1387-1811(01)00387-0.
- [21] G. Carja, E. F. Grosu, C. Petrarean, and N. Nichita, “Self-assemblies of plasmonic gold/layered double hydroxides with highly efficient antiviral effect against the hepatitis B virus,” *Nano Res.*, vol. 8, no. 11, pp. 3512–3523, 2015, doi: 10.1007/s12274-015-0851-6.
- [22] G. Carja, M. Birsanu, K. Okada, and 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*, vol. 1, no. 32, pp. 9092–9098, 2013, doi: 10.1039/c3ta11569k.
- [39] V. M. Brown, D. H. M. Jordan, and B. A. Tiller, “THE EFFECT OF TEMPERATURE ON THE ACUTE TOXICITY OF PHENOL TO RAINBOW TROUT IN HARD WATER,” *Water Res.*, vol. 1, pp. 587–594, 1967.
- [40] E. M. Seftel, M. C. Puscasu, M. Mertens, P. Cool, and G. Carja, “Assemblies of nanoparticles of CeO₂-ZnTi-LDHs and their derived mixed oxides as novel photocatalytic systems for phenol degradation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 150–151, pp. 157–166, 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.12.019.
- [41] G. Mikami, F. Grosu, S. Kawamura, Y. Yoshida, G. Carja, and Y. Izumi, “Harnessing self-supported Au nanoparticles on layered double hydroxides comprising Zn and Al for enhanced phenol decomposition under solar light,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 199, pp. 260–271, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.06.031.
- [42] L. V Bora and R. K. Mewada, “Visible / solar light active photocatalysts for organic effluent treatment : Fundamentals , mechanisms and parametric review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 76, no. January, pp. 1393–1421, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.01.130.
- [43] F. Quites *et al.*, “Ag nanoparticles-based zinc hydroxide-layered hybrids as novel and efficient catalysts for reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 28, no. 1, pp. 106–115, 2017, doi: 10.5935/0103-5053.20160152.
- [44] G. Zhang, L. Hu, R. Zhao, R. Su, Q. Wang, and P. Wang, “Microwave-assisted synthesis of ZnNiAl-layered double hydroxides with calcination treatment for enhanced PNP photo-degradation under visible-light irradiation,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 356, pp. 633–641, 2018, doi: 10.1016/j.jphotochem.2018.02.010.

Capitolul 3

Ce-Ti/LDHs pentru degradarea fotocatalitică a fenolului

Bazat pe: Valentina Chivu, **Diana Gilea**, Nicoleta Cioatera, Gabriela Carja, Mihaela Muresanu, *Heterostructures of Ce-Ti/layered double hydroxides and the derived MMOs for photoenergy applications*, Applied Surface Science 513 (2020) 145853.

3.1. Introducere

O metodă ecologică și eficientă din punct de vedere energetic pentru utilizarea eficientă a energiei solare este fotocataliza bazată pe semiconductori, care este utilizată în îndepărtarea fotocatalitică a poluanților organici, producția de hidrogen, pilele de combustie fotoelectrochimice etc. [1]. Cele mai semnificative beneficii ale semiconductoarelor care îi fac fotocatalizatori aleși sunt prețul lor scăzut, stabilitatea excelentă, natura non-toxică și poziția adecvată a benzii [2]. TiO_2 și ZnO sunt semiconductoarele care au primit cea mai mare atenție ca fotocatalizatori. Recombinarea ridicată a purtătorilor fotogenerați pe suprafața semiconductorului este unul dintre numeroasele dezavantaje care limitează activitatea fotocatalitică a semiconductorului [3]. Mai mult, după ce au fost calcinate, LDH-urile pot deveni amestecuri de oxizi mixti (MMO) cu caracteristici fundamentale în mediile apoase, stabilitate structurală și termică, o suprafață mare și dispersie hetero-metalică favorabilă [18]. Datorită interacțiunii benefice dintre nanoparticulele de ZnO și TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{MgZnAlLDH}$ [20] și oxizii lor mixti corespunzători au fost descriși ca fotocatalizatori eficienți pentru degradarea fenolului. Nanocompozite hetero-joncții formate din anatază TiO_2 depuse pe matrice LDH cu diferite conținuturi de cationi în foile asemănătoare brucitului, cum ar fi Zn^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} sau Fe^{3+} , au fost dezvoltate și testate pentru fotodegradarea fenolului într-un mediu de bază sub UV și vizibil lumina [21]. În contact cu CeO_2 , MgAl-LDH funcționează ca un strat de barieră pentru a preveni recombinația sarcinii și, de asemenea, ajută particulele de CeO_2 să rămână mai stabile în structura stratificată a LDH.

Pentru a crea o serie nouă de heterostructuri Ce-Ti/LDH și MMO-uri ca fotocatalizatori cu performanță fotocatalitică generală crescută, scopul acestui studiu a fost de a stabili un proces de sinteză ușor și accesibil. Prin reconstrucția matricei MgAlLDH și ZnAlLDH dintr-o soluție

care conține precursorul CeO_2 și nanoparticule de TiO_2 , s-au obținut nanocatalizatori cu caracteristicile funcționale dorite necesare proceselor fotocatalitice. Aceste heterostructuri unice Ce-Ti/LDH și eficacitatea fotocatalitică a MMO rezultate au fost testate în procesele de descompunere a fenolului sub iradiere UV și simulare a luminii solare și au fost legate de caracteristicile matricei LDH, precum și de caracteristicile lor texturale, structurale și electronice.

3.2. Procedura de sinteză

LDH-urile au fost sintetizate folosind procesul de co-precipitare simplu descris anterior și desemnat ca MgAILDH și, respectiv, ZnAILDH, cu rapoarte atomice Mg/Al de 2,0 și 3,0. Prin investigarea reconstrucției structurale a LDH-urilor în soluția apoasă de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ cu nanopulbere de TiO_2 , a fost realizată heterostructurarea LDH-urilor cu TiO_2 - CeO_2 . Astfel, 2,0 g de LDH care tocmai au suferit o calcinare de cinci ore la 550°C a fost adăugat în timp ce au fost agitate puternic în 250 mL de soluție apoasă care conține 0,4 g TiO_2 și 0,1 g $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. O soluție de NaOH (0,1 N) a fost utilizată pentru a aduce nivelul pH-ului mediului reconstruit la 8,5. Probele colectate au fost spalate în apă, separate prin centrifugare și uscate într-un cuptor la 80°C . Ti-Ce/MgAILDH și Ti-Ce/ZnAILDH au fost denumirile date probelor pe măsură ce au fost colectate. Ti-Ce/MgAILDH_650 și Ti-Ce/ZnAILDH_650 sunt MMO-urile corespunzătoare produse prin calcinare la 650°C timp de 8 ore.

3.6. Heterostructurile Ti-Ce/LDH și oxizii lor micști: exemplu în fotodegradarea fenolului

Sub iradiere UV și cu lumină solară artificială, Ti-Ce/MgAILDH, Ti-Ce/ZnAILDH și heterostructurile lor de oxid mixt derivat au fost investigate pentru degradarea fotocatalitică a fenolului în soluție apoasă. Un test martor fără nici un catalizator a fost efectuat cu o reducere a fenolului mai mică de 5% din motive de comparație. Doar proba de ZnAILDH a arătat o degradare a fenolului de 20% după 4 ore de iradiere UV și 2% sub iluminare solară atunci când activitatea de degradare a fenolului pentru MgAILDH, ZnAILDH și MMO-uri comparabile a fost evaluată în aceleași circumstanțe experimentale. Proba similară de ZnAIMMO a demonstrat 25% degradare a fenolului sub UV și 5% sub 4 ore de expunere la lumina solară. Aceste materiale și cele construite pe MgAILDH nu au mai fost luate în considerare pentru comparație. În comparație cu probele care conțin MgAILDH, probele care conțin ZnAILDH au produs cele mai bune rezultate. Adăugarea de fază ZnO extra fotocatalitic activă crește activitatea fotocatalitică a fotocatalizatorilor heterostructurați prin formarea unei conexiuni electronice între LDH și ZnO, precum și un efect sinergetic cu ceilalți doi semiconductori TiO_2

și CeO₂. Un impact sinergic a fost observat atunci când ceriu și titan au fost răspândite pe silice mezoporoasă MCM-48 [27]. Prezența ceriului crește capacitatea heterostructurilor Ti-Ce/LDH de a reține oxigenul [29]. Se poate spori capacitatea fotocatalizatorului de a reduce prin captarea electronilor și convertirea lor în radicali de oxigen. Generarea de radicali superoxid este posibilă prin existența cuplului redox Ce⁴⁺/Ce³⁺, care permite transferul unui electron din orbitalul 4f al Ce³⁺ la oxigenul adsorbit. În plus, capacitatea mare a Ce⁴⁺ de a capta electroni (o acțiune de tip acid Lewis) face posibilă inhibarea recombinației electronilor și găurilor fotogenerate [34].

Astfel, după 4 ore de iradiere, Ti-Ce/ZnAILDH₆₅₀ a prezentat o valoare de conversie a fenolului de 95% în timp ce Ti-Ce/ZnAILDH a arătat o valoare de 93%. Cea mai bună activitate a fost demonstrată de Ti-Ce/ZnAILDH sub lumină solară simulată (48% degradare a fenolului comparativ cu 41% pentru MMO corespunzător). Raportul molar Ti/Ce (7,41) în MMO este mai mare decât în LDH, ceea ce explică diferențele de comportament sub iradierea luminii solare (4,95). Cantitatea de ceriu, care este mai activă în Vis decât titanul, care poate fi utilizată pentru reacția fotocatalitică este astfel redusă. În mod surprinzător, Ti-Ce/MgAILDH₆₅₀ este cel mai slab fotocatalizator pentru degradarea fenolului sub iradierea luminii solare simulate, în ciuda faptului că are cea mai scăzută energie de bandă interzisă și cele mai bune caracteristici foto-electrochimice. Acest comportament poate fi explicat prin poziția benzii de valență la valori mai scăzute ale potențialului electrochimic pozitiv, care sunt insuficiente pentru a activa cuplurile redox OH⁻/OH[·] și H₂O/OH[·], care sunt responsabile de producerea speciilor de radicali implicate în degradarea fenolului.

Alături de acidul fumaric, hidrochinonă și resorcinol, acidul maleic este unul dintre intermediarii primari găsiți prin investigația HPLC care susține oxidarea fenolului printr-un proces complex care implică specii radicale de oxigen [23]. Un mecanism potențial pentru fotodegradarea fenolului de către Ti-Ce/LDH-uri și MMO-urile aferente este prezentat pe baza constatărilor menționate mai sus (figura 3.15).

În concluzie, sub iradierea luminii solare simulate, procentul $\cdot\text{O}_2^-$, procentul HO \cdot și h⁺ pot scădea și oxida în mod eficient poluantul organic la produsele finale minerale, cum ar fi CO₂ și H₂O.

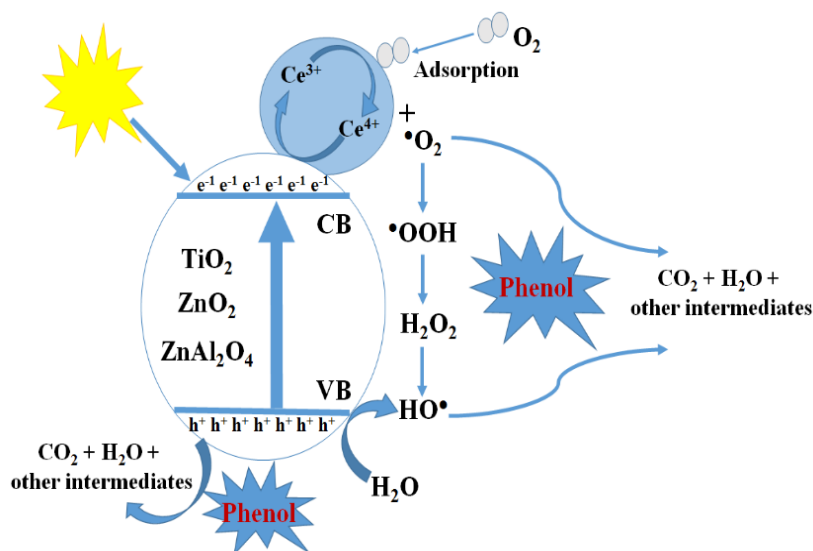


Figura 3.15. Diagrama schematică a degradării fotocatalitice a fenolului peste Ti-Ce/ZnAlLDH_650 sub iradierea luminii solare simulate [24].

3.7. Concluzii

Materialele hibride inovatoare de Ce-Ti/LDH au fost obținute eficient prin metoda de reconstrucție. În etapa de reconstrucție, structura multistrat a fost reconstruită doar parțial. În matricea LDH, nanoparticulele de TiO_2 și CeO_2 au fost de asemenea detectate ca faze distincte care au fost distribuite în mod substanțial. Prin calcinarea nanocompozitelor de tip LDH la 650°C , au fost generate MMO-urile derivate. Catalizatorii sintetizați și oxizii lor amestecați derivați au prezentat o degradare semnificativă a fenolului din soluția apoasă. Cele mai bune rezultate au fost obținute pe Ti-Ce/ZnAlLDH_650 cu degradare a fenolului de 95%. Descoperirile arată că performanța catalitică crescută este cauzată de un transfer eficient de electroni interfacial între TiO_2 , CeO_2 , ZnO și LDH, precum și de o îmbunătățire a absorbției luminii în domeniul vizibil. Investigația fotoelectrochimică a arătat, de asemenea, modul în care s-a comportat semiconductorul de tip n pentru toți fotocatalizatorii examinați și adecvarea lor pentru reacțiile de oxidare și reducere a apei. Combinația $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ și speciile de recoltare a luminii foarte dispersate pe suprafața suportului LDH au fost, de asemenea, creditate cu creșterea activității și stabilității. Valorile corecte ale potențialului acestor materiale de a evolua H_2 și O_2 pot deschide calea pentru utilizarea lor ca electrocatalizatori inovatori pentru procese complexe de reacție de oxidare și scindare a apei.

3.8. Bibliografie selectiva

-
- [1] J. H. Montoya, L. C. Seitz, P. Chakthranont, A. Vojvodic, T. F. Jaramillo, and J. K. Nørskov, “Materials for solar fuels and chemicals,” *Nat. Publ. Gr.*, vol. 16, no. 1, pp. 70–81, 2017, doi: 10.1038/nmat4778.
- [2] C. Prasad, H. Tang, Q. Qin, S. Zul, S. Shah, and I. Bahadur, “An overview of semiconductors / layered double hydroxides composites: Properties , synthesis , photocatalytic and photoelectrochemical applications,” vol. 289, 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111114.
- [3] X. Cui, L. Tian, X. Xian, H. Tang, and X. Yang, “Solar photocatalytic water oxidation over Ag₃PO₄/g-C₃N₄ composite materials mediated by metallic Ag and graphene,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 430, pp. 108–115, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.07.290.
- [18] G. Carja, E. F. Grosu, M. Mureseanu, and D. Lutic, “A family of solar light responsive photocatalysts obtained using Zn²⁺ Me³⁺ (Me = Al/Ga) LDHs doped with Ga₂O₃ and In₂O₃ and their derived mixed oxides: A case study of phenol/4-nitrophenol decomposition,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, no. 22, pp. 5402–5412, 2017, doi: 10.1039/c7cy01404j.
- [19] P. D. Tran, L. H. Wong, and J. S. C. Loo, “Recent advances in hybrid photocatalysts for solar fuel production,” *Energy Environ. Sci.*, pp. 5902–5918, 2012, doi: 10.1039/c2ee02849b.
- [20] M. F. De Almeida, C. R. Bellato, A. H. Mounteer, S. O. Ferreira, J. L. Milagres, and L. D. L. Miranda, “Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ -impregnated with MgZnAl mixed oxides obtained from layered double hydroxides for phenol degradation,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 357, pp. 1765–1775, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.10.009.
- [21] E. M. Seftel, M. Niarchos, C. Mitropoulos, M. Mertens, E. F. Vansant, and P. Cool, “Photocatalytic removal of phenol and methylene-blue in aqueous media using TiO₂@LDH clay nanocomposites,” *Catal. Today*, vol. 252, pp. 120–127, 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2014.10.030.
- [22] R. Ma *et al.*, “A critical review on visible-light-response CeO₂-based photocatalysts with enhanced photooxidation of organic pollutants,” *Catal. Today*, vol. 335, no. September 2018, pp. 20–30, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.11.016.
- [23] J. S. Valente, F. Tzompantzi, and J. Prince, “Highly efficient photocatalytic elimination of phenol and chlorinated phenols by CeO₂/MgAl layered double hydroxides,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 102, no. 1–2, pp. 276–285, 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.12.009.
- [24] V. Chivu, D. Gilea, N. Cioatera, G. Carja, and M. Mureseanu, “Heterostructures of Ce-

Ti/layered double hydroxides and the derived MMOs for photoenergy applications,”
Appl. Surf. Sci., vol. 513, no. October 2019, p. 145853, 2020, doi:
10.1016/j.apsusc.2020.145853.

Capitolul 4

Nanoparticule plasmonice nenobile heterostructurate/hidroxizi dubli stratificati pentru aplicații catalitice

In this chapter results from the following published papers are shown:

1. **Diana Gîlea**, Gabriela Carja, XRD analysis of the structural properties of layered double hydroxides comprising Zn and Al partially substituted with Cu and Ce and their derived mixed oxides, Bulletin of the Polytechnic Institute of Iasi 63 (2), Section Chemistry and Chemical Engineering, 2017.
2. **Diana Gîlea**, Sofronia Dranca, Gabriela Carja, Tailoring photocatalysts nanoarchitectonics for degrading industrial dyes, Bulletin of the Polytechnic Institute of Iasi 65 (2), Section Chemistry and Chemical Engineering, 2019.

4.1. Introducere

Metalele precum cuprul, nichelul, fierul și zincul sunt exemple de metale nenobile. Nanoparticulele de metal nenobil au caracteristici speciale care le fac interesante într-o gamă largă de procese, cum ar fi cataliză, stocarea energiei și cele biologice. De exemplu, nanoparticulele de fier au fost investigate pentru posibila lor aplicare în tratarea apei și remedierea mediului, în timp ce nanoparticulele de cupru au fost folosite ca și catalizatori în reacțiile de sinteză organică, catalizatorii pe bază de nichel sunt utilizați în conversia CO₂ [1]. Nanoparticulele de metale nenobile au avantajul de a costa de obicei mai puțin decât nanoparticulele de metale nobile, făcându-le mai viabile din punct de vedere comercial pentru o gamă largă de aplicații. Cu toate acestea, în comparație cu omologii lor de metal nobil, nanoparticulele de metal nenobil ar putea fi mai puțin stabile și reactive, ceea ce ar putea limita utilizarea lor în situații particulare.

Au fost raportate puține studii bazate pe metale nenobile/hidroxizi dublu lamelari și aplicarea acestora. CuNP-urile sunt abia acum studiate amănunțit pentru cataliză plasmonică.

Conversia CO₂ în produse cu valoare adăugată a dat rezultate încurajatoare atunci când se utilizează hidroxizi dublu lamelari de Ni (Ni-LDH). Conversia electrochimică a CO₂ într-o varietate de compuși, inclusiv formiat, metan, etilenă și etanol, a fost studiată în special cu Ni-LDH ca un potențial catalizator [2], [3].

Studiile recente s-au concentrat, de asemenea, pe modificarea structurii și compoziției chimice a Ni-LDH-urilor și a Cu-LDH-urilor pentru a îmbunătăți activitatea lor catalitică și selectivitatea pentru anumite reacții fotocatalitice. S-a demonstrat că adăugarea de co-catalizatori sau doparea Ni-LDH-urilor cu alte metale ar putea crește activitatea lor catalitică. Acest capitol studiază sinteza metalelor nenobile sau oxizilor metalici/hidroxizilor dubli stratificati și aplicarea lor în conversia CO₂ și fotodegradarea coloranților industriali.

4.2. Me(Cu, Ni, Ce)/ZnNiLDH.

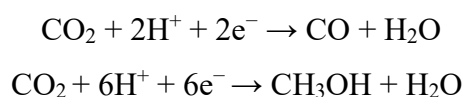
4.2.1. Procedura de sinteză

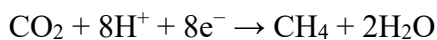
Argila părinte de hidroxid dublu lamelar ZnNiAlLDH a fost sintetizată prin metoda cea mai comună numită coprecipitare. Această probă a fost denumită ZnNiLDH. Nanocompozitele bazate pe ZnNiLDH au fost sintetizate prin explorarea uneia dintre cele mai interesante proprietăți ale hidroxizilor dublu lamelari, numită „efectul memoriei” și denumite Au/ZnNiLDH, Ni/ZnNiLDH, Cu/ZnNiLDH și Ce/ZnNiLDH. Ca săruri metalice au fost utilizate Ni(CH₃COO)₂·4H₂O (99,995% pe bază de urme de metale, Sigma-Aldrich), Cu(CH₃COO)₂·H₂O (reactiv ACS, ≥98%, Sigma-Aldrich) și Ce(SO₄)₂·4H₂O (pentru analiză, Merck).

Mai mult, oxizii lor micsti derivati au fost obținuți prin calcinare la 750°C. Probele obținute au fost notate ZnNi-750, Ni/ZnNi-750, Au/ZnNi-750, Cu/ZnNi-750 și Ce/ZnNi-750.

4.2.4. ZnNiAlLDH și Me/ZnNiAlLDH: exemplu de reducere a CO₂ cu H₂

Reducerea fotocatalitică a CO₂ se bazează pe reacția redox care implică oxidarea reductanților și reducerea CO₂. Acest proces chimic într-o primă etapă începe cu ruperea legăturii O=C=O și producerea de noi legături C cu diferite specii printr-o serie de reacții [18]. Se pot forma diferiți produși de reducere, cum ar fi produse C1 (CO, CH₄, CH₃OH, HCOOH, HCHO) și produse C2 (C₂H₄, C₂H₆, CH₃CH₂OH). Cele mai frecvente produse de reducere raportate în literatură sunt CO, CH₄ și CH₃OH. Următoarele sunt reacțiile primare care generează CO, CH₃OH și CH₄ [19], [20]:





Pentru acest studiu au fost testate ZnNiAlLDH și heterostructuri cu Au, Ni, Cu și Ce în reducerea CO₂ folosind H₂ sub lumină UV. În figura 4.10 sunt prezentate cantitatea de CO formată după reducerea CO₂. Dintre probele reconstruite, cele mai bune rezultate au fost obținute pe Ni/ZnNi în jur de 6,8 μmol·g⁻¹·h⁻¹ în 100 de minute. Eficiența fotocatalizatorilor poate fi descrisă prin următoarea secvență: Ni/ZnNi (6,8 μmol·g⁻¹·h⁻¹) > ZnNi (5.6 μmol·g⁻¹·h⁻¹) > Cu/ZnNi (4.6 μmol·g⁻¹·h⁻¹) > Ce/ZnNi (4,47 μmol·g⁻¹·h⁻¹) > Au/ZnNi (3.8 μmol·g⁻¹·h⁻¹).

Pe lângă CO, s-a format și CH₃OH, cu excepția Cu/ZnNi unde s-a observat formarea CH₄. Din cauza unor probleme tehnice cu echipamentul GC, curba de calibrare pentru metanol nu a putut fi efectuată pentru a calcula randamentul pentru metanol. Formarea metanolului a început după 25 de minute de iradiere. Cele mai mari valori pentru aria vârfului au fost obținute pentru Ni/ZnNi și Ce/ZnNi.

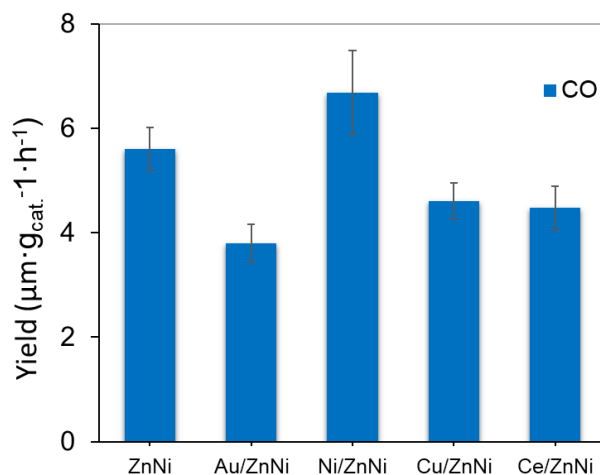


Figura 4.10. Randamentul de CO obținut utilizând catalizatorii reconstruiți.

Depunerea de nanoparticule de NiO a crescut eficiența fotocatalitică, în timp ce depunerea de Au, CuO și Ce₂O₃ a scăzut eficiența fotocatalitică. Studiile au raportat că o cantitate mare de nanoparticule depuse pe suprafața suportului scade performanța fotocatalitică. De exemplu, producția de particule mari și dispersia slabă a CuO în cadrele LDH, încărcarea în exces de CuO poate diminua sinergismul dintre LDH și CuO. În plus, un număr semnificativ de particule de CuO pot ascunde suprafața LDH, scăzând fotoexcitația LDH și suprimând eficacitatea fotocatalitică [21]. Deoarece probele reconstruite au intercalat diferite tipuri de anioni, presupunem că acest lucru ar putea pune un semn asupra eficienței fotocatalizatorului.

În cazul hidroxizilor dublu lamelari, calea reducerii fotocatalitice a CO_2 este complicată. Unele studii au raportat că, pentru un strat pur de hidroxid dublu, perechile electron-gaură sunt generate prin iradiere cu lumină UV și doi electroni fotogenerați transformă CO_2 în CO.

O reducere a recombinării electron-gaură este necesară în acest mecanism chimic pentru a îmbunătăți conversia fotocatalitică a CO_2 [24].

În cazul probelor calcinate, eficiența fotocatalitică a urmat aceeași secvență pentru evoluția CO: Ni/ZnNi-750 ($4,07 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) > ZnNi-750 ($4,07 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) > Cu/ZnNi-750 ($3,34 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) > Ce/ZnNi-750 ($2,31 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) > Au/ZnNi-750 ($0,43 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). Formarea de metanol a fost observată și pentru probele calcinate, cu excepția Au/ZnNi-750. Comparând aria picului pentru metanol, cele mai mari valori au fost obținute pentru Ce/ZnNi750. Valorile obținute sunt mai mici comparativ cu valorile pentru metanol obținute înainte de calcinare. După calcinare, probele noi formate au prezentat o activitate fotocatalitică mai mică în comparație cu rezultatele obținute înainte de calcinare (figura 4.13). Astfel, ZnNi-750 și Ni/ZnNi750 prezintă aceeași evoluție a CO. În ciuda faptului că Ni/ZnNi-750 conține cu 20% mai mult Ni în comparație cu ZnNi original, eficiența fotocatalitică nu a fost îmbunătățită. Eficiența fotocatalitică pentru Au/ZnNi după tratamentul termic a scăzut dramatic de la 3,8 la $0,43 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

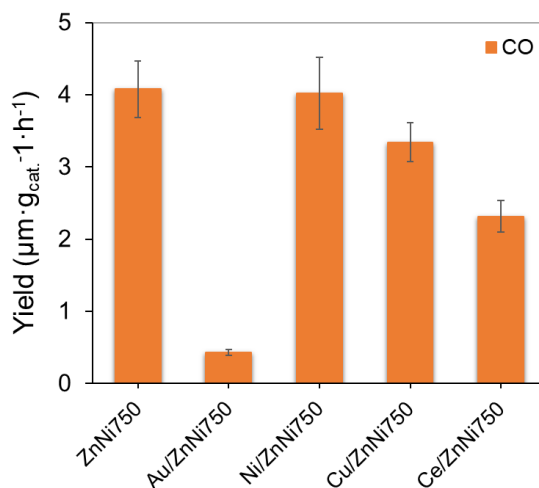


Figura 4.13. Randament de CO peste catalizatorii calcinați la 750°C .

Motivul ar putea fi că nanoparticulele de aur în timpul procesului de calcinare s-au aglomerat din cauza distrugerii structurii LDH ducând la nanoparticule mari care scad eficiența catalizatorului rezultat. S-a dovedit că dimensiunea nanoparticulelor are influență în interacțiunea cu suportul, are un puternic efect LSPR, creșterea bang gap-ului. Toate cele descrise mai sus conduc la limitarea recombinării rapide și la scăderea performanței

fotocatalitice [25]. Deoarece reducerea CO₂ are loc pe suprafața fotocatalizatorului, scăderea suprafeței după calcinare poate fi, de asemenea, unul dintre motivele eficienței scăzute.

Mecanismul reducerii CO₂ pe hidroxizi dublu lamelari și oxizi micști este foarte complex. O mai bună perspectivă asupra mecanismului va necesita un studiu suplimentar mai aprofundat.

4.6. Concluzii

Nanostructurile ZnNiLDH, ZnCuLDH, ZnAlLDH au fost obținute prin metoda coprecipitării. Exploatarea proprietăților efectului de memorie ale hidroxizilor dublu lamelari Me/ZnNiLDH au fost obținute cu succes. Tratarea termică la 750°C a materialelor obținute a demonstrat formarea de oxizi micști. Catalizatorii așa cum sunt pregătiți au fost caracterizați structural și morfologic prin tehnici specifice care confirmă formarea unei structuri stratificate și, de asemenea, nanoparticulele depuse pe suprafața LDH.

Conversia CO₂ a fost determinată utilizând un reactor discontinuu cu pat fix în fază gazoasă cuplat la un analizor GC. Rezultatele au arătat o activitate fotocatalitică mai bună pentru Me/ZnNiLDH în comparație cu amestecul lor de oxizi amestecați. Un maxim de 6,8 umol.g⁻¹.h⁻¹ CO în 100 de minute a fost obținut în prezența Ni/ZnNiLDH. Formarea CH₄ și CH₃OH a fost de asemenea realizată.

4.7. Bibliografie selectivă

- [1] B. S. Kwak, K. Vignesh, N. K. Park, H. J. Ryu, J. I. Baek, and M. Kang, “Methane formation from photoreduction of CO₂ with water using TiO₂ including Ni ingredient,” *Fuel*, vol. 143, pp. 570–576, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2014.11.066.
- [2] D. Wierzbicki *et al.*, “Ni-Fe layered double hydroxide derived catalysts for non-plasma and DBD plasma-assisted CO₂ methanation,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 17, pp. 10423–10432, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.095.
- [3] Y. Wu *et al.*, “Constructing NiFe-LDH wrapped Cu₂O nanocube heterostructure photocatalysts for enhanced photocatalytic dye degradation and CO₂ reduction via Z-scheme mechanism,” *J. Alloys Compd.*, vol. 831, p. 154723, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154723.
- [18] N. Shehzad, M. Tahir, K. Johari, T. Murugesan, and M. Hussain, “A critical review on TiO₂ based photocatalytic CO₂ reduction system: Strategies to improve efficiency,” *J. CO₂ Util.*, vol. 26, no. November 2017, pp. 98–122, 2018, doi: 10.1016/j.jcou.2018.04.026.
- [19] S. Kawamura, M. C. Puscasu, Y. Yoshida, Y. Izumi, and G. Carja, “Tailoring assemblies

- of plasmonic silver/gold and zinc-gallium layered double hydroxides for photocatalytic conversion of carbon dioxide using UV-visible light,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 504, no. 2015, pp. 238–247, 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2014.12.042.
- [20] J. Zhao *et al.*, “Plasmonic control of solar-driven CO₂ conversion at the metal/ZnO interfaces,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 256, no. June, p. 117823, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.117823.
- [21] H. Jiang *et al.*, “Photocatalytic reduction of CO₂ on Cu₂O-loaded Zn-Cr layered double hydroxides,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 224, no. November 2017, pp. 783–790, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.11.011.
- [22] P. Kipkorir, L. Tan, J. Ren, Y. Zhao, and Y. F. Song, “Intercalation Effect in NiAl-layered Double Hydroxide Nanosheets for CO₂ Reduction Under Visible Light,” *Chem. Res. Chinese Univ.*, vol. 36, no. 1, pp. 127–133, 2020, doi: 10.1007/s40242-020-9096-3.
- [23] J. Z. Y. Tan, Y. Fernández, D. Liu, M. Maroto-valer, J. Bian, and X. Zhang, “Photoreduction of CO₂ using copper-decorated TiO₂ nanorod films with localized surface plasmon behavior,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 531, pp. 149–154, 2012, doi: 10.1016/j.cplett.2012.02.016.
- [24] K. I. Katsumata, K. Sakai, K. Ikeda, G. Carja, N. Matsushita, and K. Okada, “Preparation and photocatalytic reduction of CO₂ on noble metal (Pt, Pd, Au) loaded Zn-Cr layered double hydroxides,” *Mater. Lett.*, vol. 107, pp. 138–140, 2013, doi: 10.1016/j.matlet.2013.05.132.
- [25] L. Lin, Q. Zhong, Y. Zheng, Y. Cheng, R. Qi, and R. Huang, “Size effect of Au nanoparticles in Au-TiO_{2-x} photocatalyst,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 770, no. December 2020, 2021, doi: 10.1016/j.cplett.2021.138457.

Capitolul 5

Nanoparticule de $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnMeLDH}$ (Me=Al sau Cr) pentru evoluția fotocatalitică a oxigenului din apă sub activarea luminii solare

Bazat pe: Gabriela Carja, **Diana Gilea**, Pegie Cool and Elena M. Seftel, *In situ synthesis of Bi_2O_3 nanoparticles on ZincMe (Me=Al or Cr) layered double hydroxide frameworks for photocatalytic oxygen evolution from water under solar-light activation*, ChemCatChem 10 (2018) 1598-1606.

5.1. Introducere

Transferul de sarcină metal-metal (MMCT) în sisteme heterobimetalice cu matrice LDH a fost recent identificat ca una dintre cele mai promițătoare posibilități de înlocuire a fotocatalizatorilor semiconductori pe bază de TiO_2 [6]–[9]. Cationii sunt legați unul de celălalt prin atomi de oxigen formând oxo-punți de tip $\text{Me}^{2+}\text{-O-Me}^{3+}$ care pot suprima recombinarea electron-gaură printr-un mecanism MMCT [9]. Sa raportat că mecanismul MMCT în LDH-uri poate fi controlat cu ușurință prin ajustarea naturii Me^{2+} , Me^{3+} în straturile LDH [7], [10]. ZnCrLDH și ZnAlLDH , de exemplu, au propriile oxo-punți de tipurile $\text{Zn}^{2+}\text{-O-Cr}^{3+}$ și respectiv $\text{Zn}^{2+}\text{-O-Al}^{3+}$.

Bi_2O_3 este un candidat potrivit pentru o componentă a sistemului fotocatalitic semiconductor. S-a demonstrat că construirea heterojuncțiilor Bi_2O_3 este o strategie tipică pentru creșterea eficienței separării perechilor electroni-gaură. Capacitatea lui Bi_2O_3 de a forma specii radicale foarte reactive care pot acționa ca inițiatori ai proceselor de oxidare este atribuită minuscul său interval de bandă (2,8 eV), potențial adecvat de margine a benzii ($E_{cb}=0,33$ eV, $E_{vb}=3,13$ eV), fotoconductivitate vizibilă și fotoluminescență [11]. Cu toate acestea, una dintre limitările sale este incapacitatea benzii de conducție de a capta moleculele de oxigen de suprafață ($E_{cb} = 0,33$ eV vs. NHE), ducând la recombinarea rapidă a electronilor fotoexcitați și a găurilor. Materialele compozite Bi_2O_3 , cum ar fi $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ sau $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, sunt mult mai eficiente decât Bi_2O_3 singur atunci când sunt expuse la lumină [11], [12].

În acest capitol sunt descrise sinteza nanocompozitelor Bi₂O₃/LDH, metode de caracterizare prin diferite tehnici specifice și aplicarea în fotocataliză sub iradiere solară: procesul de scindare a apei pentru evoluția O₂.

5.2. Procedura de sinteză

ZnAILDH și ZnCrLDH cu raport molar M²⁺/M³⁺ de 3/1 au fost sintetizate prin metoda coprecipitării la pH constant [13]. Ca săruri precursoroare pentru ZnAILDH s-a fost folosit Zn(NO₃)₂·6H₂O (>99,9% Sigma Aldrich), Al(NO₃)₃·9H₂O (>99,9% Sigma Aldrich) iar pentru ZnCrLDH s-a fost folosit Zn(NO₃)₂·6H₂O (> 99,9% Sigma Aldrich), Cr(NO₃)₃·9H₂O (>99,9% Sigma Aldrich) la o concentrație de 1 M în total. Soluții de 0,1 M de Na₂CO₃/NaOH au fost utilizate ca agenți coprecipitanți.

Prin explorarea proprietăților efectului de memorie ale LDH, au fost sintetizate prin metoda reconstrucției Bi₂O₃NPs/LDHs. Probele au fost notate ca Bi₂O₃NPs/ZnAILDHs și Bi₂O₃NPs/ZnCrLDHs.

Pentru comparație, Bi₂O₃NP/LDH au fost sintetizate prin metoda de impregnare. Probele obținute sunt denumite Bi₂O₃NPs/LDHimp.

Oxizii micsti derivați au fost obținuți din probe sintetizate anterioare prin calcinare la 800°C, iar probele rezultate au fost notate ca Bi₂O₃/ZnO/ZnMe₂(Me=Cr/Al)O₄.

5.5. Bi/LDH și oxizii lor derivați: exemplu în evoluția fotocatalitică de O₂ sub iradiere solară

Activitatea fotocatalitică a ZnMeLDH (Me=Al,Cr), Bi₂O₃NPs/LDHs și a oxizilor micsti derivați ai acestora au fost testate în procesul de scindare a apei pentru degajarea de O₂ sub iradierea luminii solare folosind AgNO₃ ca reactiv de sacrificiu. Cel mai bun fotocatalizator pentru acest proces este Bi₂O₃NPs/ZnCrLDH. Activitatea fotocatalitică a probelor urmează secvența: Bi₂O₃NPs /ZnCrLDH (~1470 μmol/g/h) > Bi₂O₃/ZnO/ZnCr₂O₄ (~1025 μmol/g/h) > ZnCrLDH (790 μmol/g/h) > de Bi₂O₃NPs/ZnAILDH (~740 μmol/g/h) > ZnO/ZnCr₂O₄ (630 μmol/g/h) > ZnAILDH (> 20 μmol/g/h).

Am comparat în continuare comportamentul catalizatorilor pe bază de ZnAILDH. În condițiile experimentale actuale, ZnAILDH nu este activ. Cu toate acestea, activitatea fotocatalitică crește după impregnarea cu Bi(NO₃)₃ până la ~410 μmol/g/h în plus, rata de generare a O₂ ajunge la ~910 μmol/g/h după reconstrucție. Cea mai mare performanță fotocatalitică în generarea de O₂ sub lumina solară a fost obținută pe Bi₂O₃NPs/ZnCrLDH (~1470 μmol/g/h) care este de două ori mai mare decât unul din ZnCrLDH părinte (~790 μmol/g/h), demonstrând astfel importanța

de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{NP}$ în promovarea generării de O_2 . $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnO}/\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ și $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ prezintă o rată mai mică de generare de O_2 în comparație cu precursorii lor $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{LDHs}$. Prin urmare, este rațional să presupunem că dimensiunea $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{NP}$ -urilor (care a crescut după cum s-a evaluat prin măsurători TEM după calcinare), precum și scăderea suprafeței sunt factori importanți în eficiența catalitică generală. Acum se poate concluziona că obținerea de succes a unor nano-heterostructuri $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{LDH}$ -uri sensibile la soare este fezabilă și importantă prin optimizarea caracteristicilor de nano-dimensiune ale $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{NP}$ -urilor și compoziția structurilor LDH.

Activitatea mai mare a fotocatalizatorului $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{NPs}/\text{ZnCrLDH}$ se datorează separării efective a sarcinii, astfel crește durata de viață a purtătorilor de sarcină [27]. Acest lucru se poate datora prezenței în rețeaua LDH a cationilor Cr^{3+} care participă la oxo-punțile din $\text{Zn}^{2+}-\text{O}-\text{Cr}^{3+}$, permițând și accelerând transferul sarcinilor, deci și separarea sarcinilor. Pe baza rezultatelor descrise mai sus, mecanismul pentru explicarea eficienței fotocatalitice ale $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{NPs}/\text{ZnCrLDH}$ este propus ca efect de cooperare/sinergetic între $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{NP}$ și LDH, așa cum se arată schematic în figura 5.13.

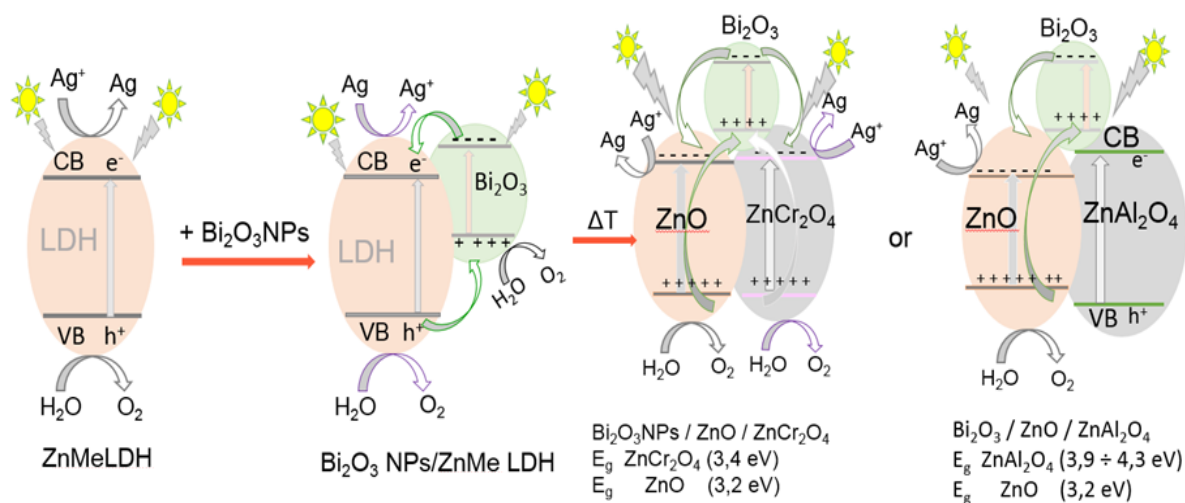


Figura 5.13. Mecanismul propus pentru generarea de O_2 din apă sub iradiere cu lumină solară pentru $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{NPs}/\text{LDH}$ -uri și $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnO}/\text{ZnMe}_2\text{O}_4$, $\text{Me}=\text{Al}/\text{Cr}$ [16].

5.6. Concluzii

ZnMeLDH -urile ($\text{Me}=\text{Al}, \text{Cr}$) au fost sintetizate prin metoda de co-precipitare la pH constant. Folosind capacitatea ZnMeLDH -urilor calcinate la 550°C de a manifesta efectul de memorie structurală în soluția apoasă de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, am stabilit o metodologie simplă pentru a obține un

„nanoconfinement” 2D pentru nanoparticulele Bi_2O_3 ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{NPs}$, dimensiune medie de 5 nm) sintetizate direct pe hidroxizi dublu lamelari pe bază de Zn (ZnMeLDH , $\text{Me}=\text{Al}$, Cr). Capacitatea de a regla hibridizarea dintre $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{NP}$ -urile obținute in situ și manifestarea unui mecanism de transfer de sarcină metal-metal (MMCT) în ZnMeLDH -urile sintetizate ($\text{Me}=\text{Al}$, Cr) definesc heterostructura $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{NPs}/\text{ZnCrLDH}$ ca o heterostructură eficientă inovatoare. După reconstrucție, auto-ansamblurile $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{NPs}/\text{LDH}$ -uri prezintă o activitate catalitică mai bună decât probele impregnate de referință și o activitate catalitică mai bună decât ZnCrLDH sau ZnAlLDH . Cel mai bun catalizator pentru acest proces a fost $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{NPs}/\text{ZnCrLDH}$ (1470 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$). Reutilizarea catalizatorului $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{NPs}/\text{ZnCrLDH}$ în cinci cicluri consecutive timp de 7 ore a arătat o scădere cu 23% a eficacității, dovedind o stabilitate suficientă în acest proces.

5.7. Bibliografie selectiva

- [6] H. Zhu, X. Ke, X. Yang, S. Sarina, and H. Liu, “Reduction of nitroaromatic compounds on supported gold nanoparticles by visible and ultraviolet light,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 49, no. 50, pp. 9657–9661, 2010, doi: 10.1002/anie.201003908.
- [7] Q. Xiao, Z. Liu, F. Wang, S. Sarina, and H. Zhu, “Tuning the reduction power of visible-light photocatalysts of gold nanoparticles for selective reduction of nitroaromatics to azoxy-compounds—Tailoring the catalyst support,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 209, pp. 69–79, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.03.002.
- [8] J. Liu, K. He, W. Wu, T. Bin Song, and M. G. Kanatzidis, “In Situ Synthesis of Highly Dispersed and Ultrafine Metal Nanoparticles from Chalcogels,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 8, pp. 2900–2903, 2017, doi: 10.1021/jacs.6b13279.
- [9] S. J. Kim, Y. Lee, D. K. Lee, J. W. Lee, and J. K. Kang, “Efficient Co-Fe layered double hydroxide photocatalysts for water oxidation under visible light,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 12, pp. 4136–4139, 2014, doi: 10.1039/c3ta14933a.
- [10] G. Carja, A. Nakajima, S. Dranca, C. Dranca, and K. Okada, “ $\text{TiO}_2/\text{ZnLDH}$ as a self-assembled nanocomposite with photoresponsive properties,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 35, pp. 14722–14728, 2010, doi: 10.1021/jp103210m.
- [11] A. Hameed, V. Gombac, T. Montini, L. Felisari, and P. Fornasiero, “Photocatalytic activity of zinc modified Bi_2O_3 ,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 483, no. 4–6, pp. 254–261, 2009, doi: 10.1016/j.cplett.2009.10.087.
- [12] E. J. Li, K. Xia, S. F. Yin, W. L. Dai, S. L. Luo, and C. T. Au, “Preparation, characterization and photocatalytic activity of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ composites,” *Mater. Chem.*

-
- Phys.*, vol. 125, no. 1–2, pp. 236–241, 2011, doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.09.013.
- [13] S. Kawamura, M. C. Puscasu, Y. Yoshida, Y. Izumi, and G. Carja, “Tailoring assemblies of plasmonic silver/gold and zinc-gallium layered double hydroxides for photocatalytic conversion of carbon dioxide using UV-visible light,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 504, no. 2015, pp. 238–247, 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2014.12.042.
- [14] G. Mikami, F. Grosu, S. Kawamura, Y. Yoshida, G. Carja, and Y. Izumi, “Harnessing self-supported Au nanoparticles on layered double hydroxides comprising Zn and Al for enhanced phenol decomposition under solar light,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 199, pp. 260–271, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.06.031.
- [16] G. Carja, D. Gilea, P. Cool, and E. M. Seftel, “In Situ Synthesis of Bi₂O₃ Nanoparticles on ZincMe (Me=Al or Cr) Layered Double Hydroxide Frameworks for Photocatalytic Oxygen Evolution from Water under Solar-Light Activation,” *ChemCatChem*, vol. 10, no. 7, pp. 1598–1606, 2018, doi: 10.1002/cctc.201701749.
- [27] S. Balachandran and M. Swaminathan, “Facile fabrication of heterostructured Bi₂O₃-ZnO photocatalyst and its enhanced photocatalytic activity,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 50, pp. 26306–26312, 2012, doi: 10.1021/jp306874z.

Capitolul 6

In/LDH, Au/LDH and Zn/LDH ca si catalizatori cu trei căi în reducerea NO de către CO

Bazat pe: **Diana Gîlea**, Elena Mihaela Seftel, Tim Van Everbroeck, Gabriel Ababei, Pegie Cool and Gabriela Carja, *NO reduction with CO on metal nanoparticles/layered double hydroxides heterostructures obtained via the structural memory effect*, submis catre Catalysis Today.

6.1. Introducere

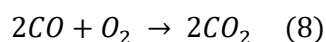
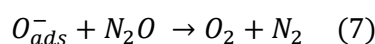
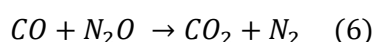
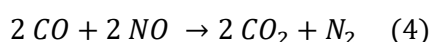
În lucrarea de față, am folosit strategia pentru a obține noi perspective asupra exploatării „efectului de memorie structurală” al LDH pentru obținerea de noi materiale heterostructurate pentru procesul NO – CO. Reducerea NO de către CO este o etapă cheie în controlul catalitic al eșapamentului auto. Acest proces este responsabil pentru eliminarea NOx din gazele de eșapament și contribuie și la eliminarea CO. Cei mai studiați catalizatori pentru acest proces sunt metalele nobile precum Pt, Pd și Rh [14]. Deoarece metalele nobile menționate sunt considerate CRM (materii prime critice), cercetările recente s-au concentrat pe dezvoltarea de noi catalizatori care prezintă stabilitate termică ridicată, rezistență ridicată la sulf și sunt ușor de obținut. Foarte recent, catalizatorii pe bază de Cu au intrat în atenția cercetătorilor. Astfel, în catalizatorul Cu/ γ -Al₂O₃, activitatea catalitică pentru reducerea NO depinde puternic de cantitatea de încărcare a Cu. Cantitatea de încărcare mai mică duce la specii de Cu foarte dispersate pe Al₂O₃, care este esențială pentru o activitate catalitică ridicată pentru reducerea NO [15].

Aici, am investigat performanțele catalitice ale heterostructurilor MeNP/ZnCu LDH ca sisteme catalitice noi pentru procesul de reducere a NO-CO. Concret, am obținut MeNP (Me: In, Zn sau Au) pe ZnCu LDH profitând de reconstrucția structurală prin efect de memorie, realizată prin hidratarea intermediarilor ZnCu LDH calcinati în soluțiile apoase de săruri Me - și am descris structurile și nano/micromorfologia MeNP/ZnCu LDH și oxizii derivați ai acestora. Astfel, am explorat performanțele în reducerea NO de către CO pentru MeNP/ZnCu LDH, dar

și pentru oxizi micști obținuți prin calcinare și catalizatori ZnCu LDH. În plus, am evaluat modul în care conversia NO a fost influențată de raportul molar O_2/CO .

6.5. In/LDH, Au/LDH și Zn/LDH și oxizii lor miscti derivati: exemplu de reducerea NO prin CO

Activitatea catalitică a fost testată pentru reducerea NO de către CO, în condițiile experimentale descrise în Secțiunea 6.3. Pentru acest proces catalitic, reacțiile care au loc în condițiile aplicate sunt următoarele:



Evident, cea mai dorită reacție este reacția echimolară dintre CO și NO cu formarea de CO_2 și N_2 , prezentată ca reacția (4). Cu toate acestea, numeroase publicații au raportat [53–57] că la temperaturi scăzute ($<250^\circ C$) formarea de N_2O poate avea loc prin reacția (5). Cu toate acestea, formarea N_2O este nedorită, deoarece N_2O este un gaz cu efect de seră [56]. Diverse studii mecaniciste [58,59] indică faptul că N_2O este un intermediar care poate reacționa cu CO adsorbit sau cu oxigenul atomic adsorbit dacă rămâne adsorbit (reacția (6) și (7)). Cu toate acestea, a oxida CO într-un mod ușor înseamnă a utiliza O_2 , care este arătat în reacția (8). Eficiența catalitică pentru conversiile NO și CO, precum și consumul cuantificat de O_2 în timpul tuturor proceselor catalitice sunt prezentate în figura 6.10 pentru catalizatorii LDH proaspeți și, respectiv, în figura 6.11 pentru utilizarea catalizatorilor corespunzători calcinați la $600^\circ C$.

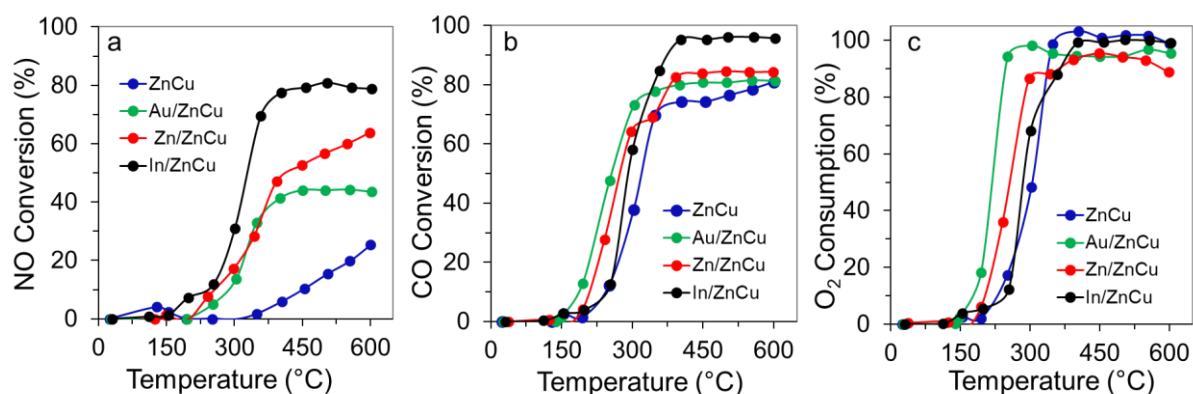


Figura 6.10. Prezentare generală a eficiențelor catalitice obținute folosind LDH-uri proaspete pentru (a) conversia NO și (b) CO, precum și (c) consumul de O₂ cuantificat în funcție de temperatură.

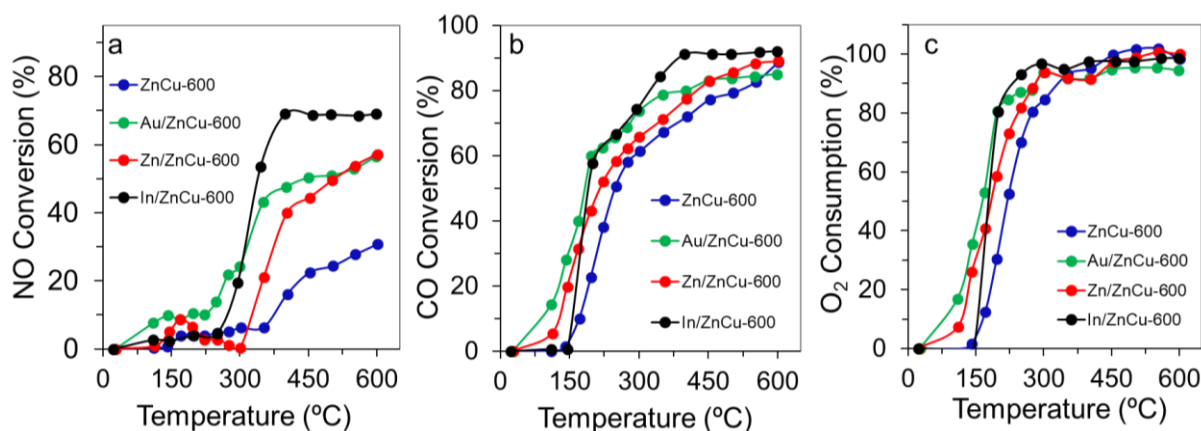


Figura 6.11. Prezentare generală a eficiențelor catalitice obținute folosind catalizatorii calcinați pentru (a) conversia NO și (b) CO precum și (c) consumul de O₂ cuantificat în funcție de temperatură.

Rezultatele obținute în studiul de față arată că toți catalizatorii pe bază de LDH având o rețea care conține ZnCu, precum și corespondenții lor calcinați, sunt capabili să transforme NO folosind CO (reacția (4)) și, de asemenea, CO folosind O₂ (reacția (8)), respectiv.

Aceste rezultate indică faptul că prezența Zn în rețeaua LDH pentru catalizatorii sintetizați joacă un rol important în promovarea conversiei NO. Rezultatele de ansamblu arată, de asemenea, că, catalizatorii ZnCu necalcați au prezentat o performanță catalitică mai bună în comparație cu ZnCu-600 calcinat. În plus, heterostructurarea AuNP, ZnNP și InNP pe suprafața LDH duce la o creștere majoră a performanței catalitice pentru conversia NO cu aproape 70%. În ambele cazuri, materialele proaspete și calcinate, In/ZnCu a prezentat cea mai bună performanță catalitică cu 95% de conversie CO și aproape 80% de conversie NO, urmată de Zn/ZnCu și Au/ZnCu. După cum s-a menționat mai sus, mai multe rapoarte din literatură indică faptul că la temperaturi scăzute (<250°C) formarea de N₂O poate avea loc prin reacția (5) [53–57]. În cazul nostru, posibila formare de N₂O poate fi observată doar pentru materialele calcinate. Pentru Au/ZnCu-600, N₂O ar putea fi produs la o temperatură mai mică de 150°C, în timp ce pentru Zn/ZnCu-600 la 170°C (figura 6.11a) [57] care poate fi, de asemenea, corelat cu scăderea conversiei CO (figura 6.11b) în aceste cazuri N₂O format este posibil ulterior transformat în CO₂ și N₂ prin reacția (6), deoarece conversia CO este măsurată, deși cu o eficiență scăzută. Activitatea catalitică puțin mai bună a Au/ZnCu-600 în comparație cu

Zn/ZnCu-600 se poate datora prezenței AuNP și a stării de oxidare a aurului care joacă un rol cheie în performanța catalitică. S-a raportat că starea oxidată a aurului are o interacțiune mai bună cu suportul care, datorită nivelului lor ridicat de nesaturare a suprafeței, poate coordona specii suplimentare de oxigen [60]. Pentru In/ZnCu care prezintă cea mai bună eficiență catalitică, conversia ridicată a NO poate fi asociată cu prezența InNP ca In_2O_3 foarte dispersat cu particule mici [61,62]. Prezența ZnNP sub formă de ZnO pe suprafața catalizatorului poate promova mai multe locuri active pentru reacția catalitică, așa cum a raportat anterior și Imyen [63]. Eficiența catalitică ușor mai scăzută observată pentru catalizatorii calcinați, în comparație cu cei necalcinați, ar putea fi o consecință a creșterii și posibil aglomerării AuNP, ZnNP și InNP pe suprafața $\text{ZnO}/\text{CuO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ (figura 6.1b) în timpul tratamentului de calcinare [64,65]. Modificările structurale ale LDH-urilor în timpul testului catalitic pot avea un efect asupra eficienței lor catalitice. Suprafața mare a LDH facilitează adsorbția moleculelor reactante, inclusiv NO și CO, pe suprafața catalizatorului. Această disponibilitate crescută a situsurilor active promovează reacția catalitică oferind mai multe oportunități pentru moleculele adsorbite de a interacționa și de a reacționa.

6.6. Concluzii

În rezumat, au fost obținute o serie de heterostructuri de nanoparticule metalice (In, Zn, Au)/LDH, proiectate printr-o strategie cu efect de memorie, și au fost confirmate performanțele lor ca catalizatori promițători cu trei căi. Hidroxizii dublu lamelari așa cum au fost reconstruiți au menținut structura bidimensională stratificată, în timp ce caracteristicile structurale ale catalizatorilor MeNP/ZnCu au încurcat caracteristicile fazelor ale MeNP și ale LDH. MeNP/ZnCu a arătat atât activitate ridicată, cât și durabilitate bună pentru reducerea NO cu CO, cu cele mai bune performanțe catalitice pentru In/ZnCu atingând 95% conversie CO și 80% conversie NO, la 600°C. Este important că catalizatorii MeNP/LDH prezintă performanțe mai bune în comparație cu oxizii amestecați derivați prin calcinare și ZnCu sintetizat. Concentrațiile de O_2 și CO joacă un rol cheie în cataliză. Studiul nostru stabilește strategia efectului de memorie ca o abordare rațională și eficientă în dezvoltarea heterostructurilor MeNP/LDH pentru cataliza NO-CO și în prezent explorăm implicații suplimentare ale acestor constatări asupra altor procese catalitice relevante.

6.7. Bibliografie selectiva

- [14] K. Tang, Y. Ren, W. Liu, J. Wei, J. Guo, S. Wang, Y. Yang, Insight Investigation of Active Palladium Surface Sites in Palladium-Ceria Catalysts for NO + CO Reaction, ACS Appl.

- Mater. Interfaces. 10 (2018) 13614–13624. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b02557>.
- [15] Z. Gholami, G. Luo, F. Gholami, F. Yang, Recent advances in selective catalytic reduction of NO_x by carbon monoxide for flue gas cleaning process: a review, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 63 (2021) 68–119. <https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1753972>.
- [16] T. Van Everbroeck, R.G. Ciocarlan, W. Van Hoey, M. Mertens, P. Cool, Copper-containing mixed metal oxides (Al, Fe, Mn) for application in three-way catalysis, *Catalysts*. 10 (2020) 1–20. <https://doi.org/10.3390/catal10111344>.
- [53] Y. Okamoto, H. Gotoh, Copper-zirconia catalysts for NO-CO reactions, *Catal. Today*. 36 (1997) 71–79. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00198-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00198-8).
- [54] Y. Okamoto, H. Gotoh, K. Hishida, H. Aritani, T. Tanaka, S. Yoshida, Surface copper-TiO₂ interaction species for NO-CO reactions, *Appl. Surf. Sci.* 121–122 (1997) 509–512. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00355-3](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00355-3).
- [55] V.C. Belessi, P.N. Trikalitis, A.K. Ladavos, T. V. Bakas, P.J. Pomonis, Structure and catalytic activity of La_{1-x}FeO₃ system (x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.35) for the NO+CO reaction, *Appl. Catal. A Gen.* 177 (1999) 53–68. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00256-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00256-7).
- [56] C.L. Oliveira Corrêa, Y.E. Licea, L. Amparo Palacio, F.M. Zanon Zotin, Effect of composition and thermal treatment in catalysts derived from Cu-Al hydrotalcites-like compounds in the NO reduction by CO, *Catal. Today*. 289 (2016) 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.08.023>.
- [57] L. Ilieva, G. Pantaleo, N. Velinov, T. Tabakova, P. Petrova, I. Ivanov, G. Avdeev, D. Paneva, A.M. Venezia, NO reduction by CO over gold catalysts supported on Fe-loaded ceria, *Appl. Catal. B Environ.* 174–175 (2015) 176–184. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.004>.
- [58] T. Boningari, S.M. Pavani, P.R. Ettireddy, S.S.C. Chuang, P.G. Smirniotis, Mechanistic investigations on NO reduction with CO over Mn/TiO₂ catalyst at low temperatures, *Mol. Catal.* 451 (2017) 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.10.017>.
- [59] S. Carlotto, M.M. Natile, A. Glisenti, A. Vittadini, Catalytic Mechanisms of NO Reduction in a CO-NO Atmosphere at Co- and Cu-Doped SrTiO₃(100) Surfaces, *J. Phys. Chem. C*. 122 (2018) 449–454. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09279>.
- [60] L. Ilieva, G. Pantaleo, R. Nedyalkova, J.W. Sobczak, W. Lisowski, M. Kantcheva, A.M. Venezia, D. Andreeva, NO reduction by CO over gold catalysts based on ceria supports, prepared by mechanochemical activation, modified by Me³⁺ (Me = Al or lanthanides): Effect of water in the feed gas, *Appl. Catal. B Environ.* 90 (2009) 286–294. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.03.021>.
- [61] J.A. Perdigon-Melon, A. Gervasini, A. Auroux, Study of the influence of the In₂O₃ loading on γ -alumina for the development of de-NO_x catalysts, *J. Catal.* 234 (2005) 421–430. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.07.001>.
- [62] P.W. Park, C.S. Ragle, C.L. Boyer, M. Lou Balmer, M. Engelhard, D. McCready, In₂O₃/Al₂O₃ catalysts for NO_x reduction in lean condition, *J. Catal.* 210 (2002) 97–105. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3667>.
- [63] T. Imyen, W. Limphirat, G. Rupprechter, P. Kongkachuichay, Roles of ZnO in Cu/Core-Shell Al-MCM-41 for NO Reduction by Selective Catalytic Reduction with NH₃: The

-
- Effects of Metal Loading and Cu/ZnO Ratio, ACS Omega. 4 (2019) 1077–1085. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02741>.
- [64] C. Yang, H. Li, A. Zhang, Z. Sun, X. Zhang, S. Zhang, L. Jin, Z. Song, Effect of Indium Addition on the Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x by NH₃ over MnCeO_x Catalysts: The Promotion Effect and Mechanism, ACS Omega. 7 (2022) 6381–6392. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c07000>.
- [65] X. Wang, N. Maeda, A. Baiker, Synergistic Effects of Au and FeO_x Nanocomposites in Catalytic NO Reduction with CO, ACS Catal. 6 (2016) 7898–7906. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02401>.

Capitolul 7

Aur heterostructurat/hidroxizi dublu lamelari cu activitate mimetica-multienzimatica pentru aplicatii in nanomedicine

7.1. Introducere

Nanomaterialele pot fi proiectate pentru a imita structura și funcția enzimelor, rezultând materiale care pot cataliza reacții chimice cu eficiență și selectivitate ridicate. Aceste materiale sunt adesea denumite „nanozime”. S-a demonstrat că LDH-urile catalizează o varietate de reacții, inclusiv reacții de oxidare, reducere și hidroliză. De asemenea, pot fi funcționalizați cu diferiți anioni pentru a le spori activitatea catalitică și selectivitatea. În general, utilizarea LDH-urilor ca nanoenzime este foarte promițătoare pentru aplicații în cataliză, remediere a mediului și detectarea și imagistica biomedicală. Cu toate acestea, sunt necesare cercetări suplimentare pentru a înțelege pe deplin mecanismele lor catalitice și pentru a optimiza performanța lor pentru aplicații specifice. În această lucrare au fost studiate pentru prima dată heterostructurile AuNP/LDH cu activități de captare a ROS/RNS cu spectru larg și funcții ca analogi CAT, SOD și NR. Rezultatele arată că compoziția LDH, dimensiunea AuNP și încorporarea lor strânsă în matricea LDH sunt factori importanți în stabilirea caracteristicilor asemănătoare nanozimelor. De asemenea, sugerăm că capacitatea LDH de a regla pH-ul mediului înconjurător este, de asemenea, importantă în menținerea performanțelor catalizatorilor. Aceste rezultate, oferind perspective suplimentare asupra capacității nano-unităților ansamblu de a-și uni multifuncționalitatea pentru a da naștere unui răspuns în tandem, așa cum s-a demonstrat în imitațiile lor enzimatică, și pentru a permite utilizarea lor ca următoarea generație de nanomedicamente.

7.2. Procedura de sinteză

ZnAILDH și ZnCuLDH au fost sintetizate prin metoda tradițională de coprecipitare. Mai mult, heterostructurile cu AuNP bazate pe ZnAILDH și ZnCuLDH au fost obținute prin explorarea efectului lor de memorie. Astfel, LDH tratat termic la 550°C a fost adăugată la o soluție apoasă

de HAuCl_4 . Suspensia obținută a fost iradiată timp de 30 de minute cu o lampă de simulare solară. După aceea, a fost lăsat la maturare timp de 4 ore sau 8 ore, apoi separat prin centrifugare și uscat la 80°C . Materialele obținute au fost notate cu AuLDHZn și AuLDHCu . Oxizii lor micsti au fost obținuți prin calcinare la 550°C și 750°C și s-au notat $\text{LDHZn}(\text{Cu})\text{T}$ sau $\text{Au/LDHZn}(\text{Cu})\text{T}$ unde T este temperatura de calcinare.

7.5. Heterostructurile Au/LDH imita activitati enzimatice

7.5.1. Activitate mimetică asemănătoare nitroreductazei

În circumstanțe optime, grupările funcționale nitro ($-\text{NO}_2$) sunt reduse la grupări funcționale amino ($-\text{NH}_2$) de o clasă de enzime numite nitroreductaze. Ele sunt esențiale pentru mai multe procese biologice, cum ar fi metabolismul chimic nitroaromatic, detoxifierea medicamentelor nitro și activarea promedicamentului.

Enzimele asemănătoare nitroreductazei sunt capabile să catalizeze o gamă largă de procese redox, inclusiv reducerea nitroarenelor la hidroxilamine și aniline corespunzătoare. AuNP capabil să îndeplinească aceeași funcție catalitică ca nitroreductaza, sub iradiere cu lumină, a fost recent raportat [43]. Mai mult, grupul Ebitani a raportat fotocatalizatorul $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ care a condus la o conversie totală a NB în AN, la temperatura camerei, cu acid formic ca sursă de hidrogen dând naștere la Au-H ca specii catalitic active [42]. Astfel, aici catalizatorii au fost testați pentru reducerea NB în prezența acidului formic și a iradierii cu lumină solară. În Figura 7.16a se poate observa clar că AuLDHCu prezintă cea mai bună performanță de a imita nitroreductaza cu o conversie NB care depășește 97% și o selectivitate AN de $\sim 100\%$, după 120 de minute de reacție. Activitatea AuLDHZn este doar puțin mai mică decât cea a AuLDHCu , conversia NB se modifică la 92% și selectivitatea AN la 94%. În mod clar, pe baza rezultatelor EDX, conținutul de Au al AuLDHCu și AuLDHZn este suficient de similar, astfel încât diferența ușoară a performanțelor lor asociată compoziției LDH-ului reconstruit care rezultă un potențial de bandă plată mai mic și un transfer de sarcină mai mic în AuLDHCu decât în AuLDHZn sugerând transfer mai bun al electronilor fotogenerați și cinetică mai rapidă. O altă observație importantă este că LDHZn și LDHCu nu au reușit să catalizeze reducerea selectivă a NB la AN. Acest lucru este în acord cu rezultatele din literatură care dezvăluie că AuNP joacă un rol crucial în promovarea comportamentului asemănător nitroreductazei [42]. De asemenea, observăm că selectivitatea la AN a scăzut ușor pentru catalizatorii derivați după calcinare și, prin urmare, AuLDHCu_{550} și AuLDHZn_{550} arată o scădere la 89% și, respectiv, 77%. Creșterea suplimentară a temperaturii de calcinare arată o scădere mai mare a conversiei NB pentru AuLDHCu_{750} și AuLDHZn_{750} la 64% și, respectiv, 61%. În concordanță cu un

raport recent care a descoperit rolul activității dependente de dimensiune a AuNP în reducerea grupului nitro [44], acest lucru este interpretat ca rezultat al creșterii dimensiunilor AuNP în AuLDHs550 și AuLDHs750, care a fost demonstrat în mod clar de TEM și Rezultate XPS. În continuare, pentru a examina stabilitatea activității asemănătoare nitroreductazei, performanța AuLDHCu a fost examinată cu fotoreacții repetate timp de trei cicluri (vezi 7.16b) care demonstrează clar că catalizatorul își păstrează performanțele cu doar o scădere ușoară după trei cicluri consecutive și aproape fără modificări. în selectivitatea AN demonstrându-și performanțele stabile. Figura 7.16c arată calea mecanismului propus pentru reducerea NB la AN pe AuLDHCu.

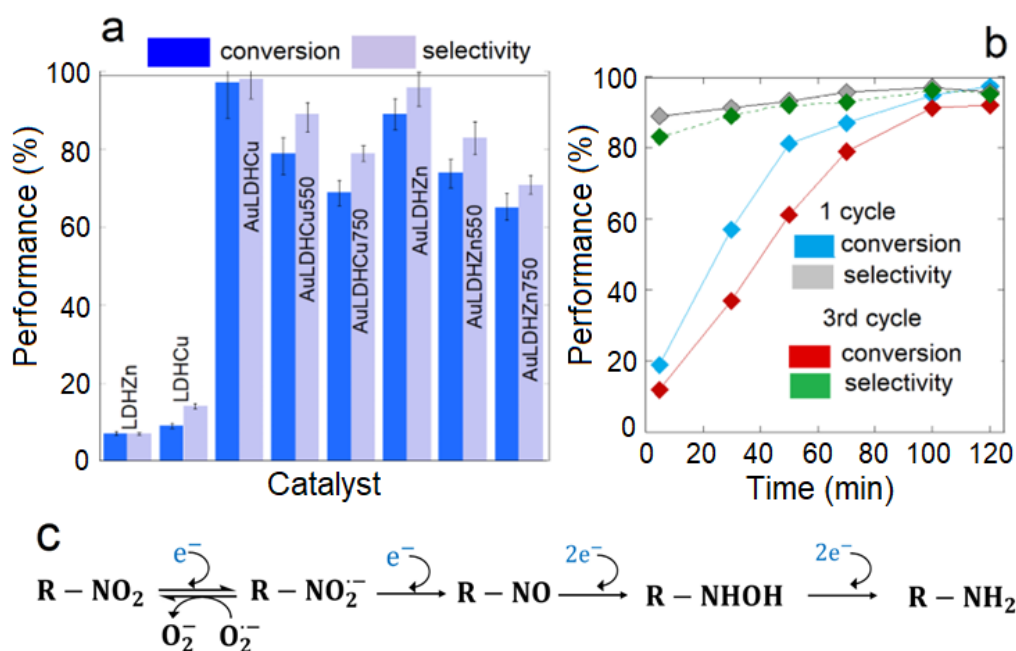


Figura 7.16. (a) Reducerea conversiei NB și a selectivității AN după 120 de minute de iradiere cu lumină solară; (b) conversia dependentă de timp a NB și selectivitatea AN după primul ciclu și al treilea test de reciclare pentru AuLDHCu; condițiile de reacție au fost: 25 mg catalizator, raport molar NB/FA 1/3, sub iradiere ușoară cu agitare continuă, la temperatura camerei; (c) calea mecanismului propus pentru reducerea NB la AN pe AuLDHCu.

7.5.2. Activitate mimetică asemănătoare superoxid dismutazei

Enzima superoxid dismutaza (SOD) este esențială pentru mecanismele celulare de apărare antioxidantă. Aproape toate organismele, în special plantele, animalele și microbii, îl conțin. Radicalul superoxid (O_2^-) este dismutat de SOD în oxigen (O_2) și peroxid de hidrogen (H_2O_2).

Radicalii superoxidici sunt extrem de reactivi și pot dăuna ADN-ului, proteinelor și lipidelor din celule printr-un proces cunoscut sub numele de stres oxidativ. SOD contribuie la menținerea homeostaziei celulare și la prevenirea deteriorării celulelor oxidative prin transformarea radicalilor superoxid în compuși mai puțin periculoși. Acționează ca o enzimă antioxidantă cheie în celule împotriva ROS și catalizează reacția $2\text{O}_2^{\cdot-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ [45].

Activitatea de tip SOD dependentă de concentrație a catalizatorilor testați este prezentată în figura 7.18. După cum s-a observat, rata de inhibare a formazanului crește pe măsură ce concentrația catalizatorilor crește, dezvăluind activitatea eficientă asemănătoare SOD. Este de remarcat faptul că AuLDHCu a prezentat cea mai bună activitate asemănătoare SOD dintre catalizatorii testați, în timp ce AuLDHZn a condus la un răspuns mai puțin robust. Cu o rată de inhibare foarte scăzută a formazanului, LDHZn și LDHCu nu au fost eficiente pentru a imita SOD. Acest lucru indică faptul că prezența AuNP în catalizator este critică pentru a manifesta caracteristicile chimice corespunzătoare mimeticului de tip SOD. Tendința observată în seria LDHCu, unde activitatea SOD-mimetică urmează ordinea AuLDHCu > AuLDHCu550 > AuLDHCu750, este în concordanță cu tendința care descrie creșterea dimensiunii AuNP datorită coalescenței lor în timpul calcinării. Acest lucru sugerează că dimensiunea AuNP este un factor care contribuie la stabilirea eficienței de imitare a SOD a catalizatorilor. Acest lucru este în concordanță cu studiile anterioare, cum ar fi cel la care se face referire [50], care au raportat că AuNP de dimensiuni mai mici prezintă o eficiență mai bună pentru imitarea SOD decât cele mai mari.

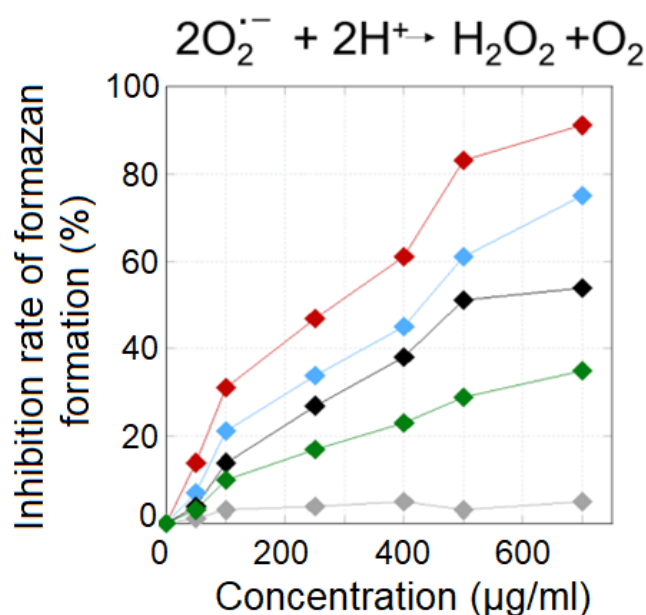


Figura 7.18. Activitate similară SOD a (■) AuLDHCu, (■) AuLDHCu550, (■) AuLDHZn, (■) AuLDHCu750 and (■) LDHCu.

7.6. Concluzii

Au/LDH-urile au fost obținute printr-o metodă de sinteză ușoară la temperatura camerei prin explorarea efectului de memorie al LDH-urilor. Prin calcinare, la 550°C și 750°C s-au obținut MMO-urile lor. Rezultatele TEM au arătat o creștere a dimensiunii AuNP de la 2-15 nm la 10-25 nm după calcinare la 550 ° C și în jur de 30 nm după calcinare la 750 ° C, de asemenea, distrugerea structurii lamelare. Conform rezultatelor XPS, AuNP-urile au fost depuse pe suprafața LDH în stare metalică. Tratamentul termic dă naștere unei stări mixte de Au³⁺, Au⁺ și Au⁰. Studiile electrochimice au arătat un comportament tipic al catalizatorului de tip n pentru toate probele sintetizate. Au/LDH-urile au fost studiate analogi CAT, SOD și NR. Rezultatele au arătat că, în comparație cu MMO-urile lor, Au/LDHCu a reușit să imite nitroreductaza cu o conversie a nitrobenzenului în aniline de aproape 97%. AuLDHCu a prezentat, de asemenea, cea mai bună activitate asemănătoare SOD dintre catalizatorii testați. Catalizatorii sintetizați au prezentat o bună capacitate de captare a HO•. Activitatea maximă de captare a ROS a fost demonstrată de AuLDHCu și AuLDHZn într-o manieră dependentă de concentrație. Cantitatea de •OH care a fost captată după ce a fost expus la 500 μg/mL de Au/LDH a fost de aproximativ 70%. Acest studiu a arătat că AuNP de dimensiuni mai mici prezintă o eficiență mai bună pentru imitarea NR, CAT și SOD în comparație cu cele mai mari.

7.7. Bibliografie selectiva

- [42] K. Chaiseeda, S. Nishimura, and K. Ebitani, “Gold nanoparticles supported on alumina as a catalyst for surface plasmon-enhanced selective reductions of nitrobenzene,” *ACS Omega*, vol. 2, no. 10, pp. 7066–7070, 2017, doi: 10.1021/acsomega.7b01248.
- [43] D. Cheng *et al.*, “Photocatalytic Nitroaromatic Prodrug Activation by Functionalized Gold Nanoclusters,” *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 4, no. 12, pp. 13413–13424, 2021, doi: 10.1021/acsanm.1c02926.
- [45] I. Batinic-haberle *et al.*, “SOD therapeutics : Latest insights into their structure-activity relationships and impact upon the cellular By Key words : SOD mimics , structure-activity relationships , metalloporphyrins , Mn corroles , Corresponding author :,” *Antioxid. Redox Signal.*, vol. 20, no. 15, pp. 1–89, 2014.
- [54] C. J. Weydert and J. J. Cullen, “Measurement of superoxide dismutase , catalase and glutathione peroxidase in cultured cells and tissue,” *Nat. Protoc.*, vol. 5, no. 1, pp. 51–66, 2010, doi: 10.1038/nprot.2009.197.

Concluzii generale

Nanomaterialele au atras interes datorită aplicabilității lor prospective în fotocataliză datorită caracteristicilor lor fizice și chimice speciale. În special, materialele la scară nanometrică pot prezenta proprietăți optice și electrice neobișnuite datorită raportului lor mare suprafață-volum, care oferă o mulțime de spații active pentru reacțiile catalitice. Datorită caracteristicilor lor distincte și posibilelor utilizări, hidroxizii dublu lamelari (LDH) sunt un tip de nanomaterial care atrage din ce în ce mai mult interes. LDH-urile sunt materiale stratificate realizate din anioni interstrat încărcăți negativ și straturi de hidroxid metalic încărcate pozitiv, care pot fi modificate pentru a varia compoziția și caracteristicile materialului. LDH-urile pot fi generate cu o varietate de morfologii, cum ar fi nanofoile, nanorodurile și nanoparticulele și au o suprafață mare. LDH-urile sunt materiale interesante pentru o varietate de aplicații, inclusiv cataliză, stocarea energiei și livrarea medicamentelor, datorită numărului mare de locuri active pentru reacții catalitice furnizate de aceste structuri la scară nanometrică, care pot prezenta, de asemenea, proprietăți optice și electrice neobișnuite. LDH-urile au fost studiate în mod special ca catalizatori pentru o varietate de procese, inclusiv eliminarea poluanților organici, reducerea CO₂ și generarea de hidrogen și oxigen din apă. Suprafața lor mare și compoziția reglabilă permit îmbunătățirea activității lor catalitice și a selectivității pentru anumite procese.

Scopul acestui doctorat a fost de a proiecta noi heterostructuri plasmonice nobile și non-nobile pe bază de hidroxizi dublu lamelari cu aplicare în fotocataliză și nanomedicină. În același timp, este oferit un rezumat al numeroaselor metode utilizate pentru caracterizarea noilor fotocatalizatori, cum ar fi XRD, FTIR, SEM-EDX, TEM, TGA/DTG și spectroscopie UV-vis. Primul capitol al cercetării originale este axat pe sinteza de nanoparticule inovatoare de metale nobile/catalizatori cu hidroxizi dublu lamelari. În aceste studii, AgNP, AuNP și Au-AgNP au fost folosite ca metale nobile, în timp ce ZnAILDH, MgAILDH și ZnCuAILDH au fost folosite ca suport. Prin metoda reconstrucției s-au obținut aceste heterostructuri. Oxizii lor micști derivați au fost obținuți prin tratament termic la 750°C. Eficiența fotocatalitică a catalizatorilor noi obținuți a fost testată în degradarea poluanților organici precum p-nitrofenol, fenol și un amestec de p-nitrofenol cu fenol respectiv p-diclorbenzen. AgNP/LDH a degradat aproape 65% din fenol, în timp ce AgNP/ZnAILDH750 a degradat 100% din fenol în 80 de minute de iradiere solară. Rezultatele fotocatalitice AuNP/LDH au arătat cea mai bună performanță pentru materialele calcinate la 750°C cu o conversie de 98% p-nitrofenol, 71% pentru fenol și 75% pentru p-diclorbenzen sub iradiere cu lumină solară. Au/LDH a arătat o aplicabilitate foarte bună ca activitate mimetică a nanoenzimelor, cum ar fi nitroreductaza, catalaza și superoxid

dismutaza. Acest studiu a arătat că activitatea lor mimetică depinde de mărimea AuNP-urilor depuse la suprafață și, de asemenea, de compoziția LDH.

Un alt studiu s-a concentrat pe dezvoltarea catalizatorilor de nanoparticulelor de metale nenobile/hidroxizi dublu lamelari. MeNPs/ZnNiLDH (Me= Ni, Cu, Au, Ce) au fost testate în reducerea CO₂. Rezultatele au arătat o activitate fotocatalitică mai bună pentru Me/ZnNiLDH în comparație cu amestecul lor de oxizi derivați. Cele mai bune rezultate au fost obținute de Ni/ZnNiLDH cu 6,8 μmol·g⁻¹·h⁻¹ CO generat. CO și CH₃OH au fost principalii produși din conversia CO₂. A fost efectuat un studiu de comparație pentru degradarea p-nitrofenolului folosind Ni/ZnNiLDH și Cu/ZnCuLDH. Probele tratate termic au prezentat cea mai bună performanță catalitică. Astfel, Ni/ZnNi-750 a degradat 78,49% în timp ce Cu/ZnCu-750 a degradat 29,33% p-nitrofenol după 6 ore de iradiere solară. Rezultatele obținute au fost fitate pe o ecuație cinetică de ordinul 1.

Fabricarea unui fotocatalizator eficient care răspunde la lumina solară prin construirea de heterojuncțiuni Bi₂O₃ cu ZnMeLDHs (Me=Al, Cr) și testarea acestora în evoluția fotocatalitică a oxigenului din apă a fost un alt subiect de cercetare. Un maxim de 1470 μmolg⁻¹h⁻¹ O₂ a fost obținut folosind Bi₂O₃NPs/ZnCrLDH. Reutilizarea catalizatorului Bi₂O₃NPs/ZnCrLDH în cinci cicluri consecutive timp de 7 ore a arătat o scădere cu 23% a eficacității, dovedind o stabilitate suficientă în acest proces.

A fost studiată combinarea a doi dintre cei mai buni fotocatalizatori TiO₂ și CeO₂ cu hidroxizi dublu lamelari pentru a obține serii noi de heterostructuri Ti-Ce/LDH. MMO-urile au fost obținute prin calcinare la 650°C. Proprietățile lor fotocatalitice au fost testate în degradarea fenolului sub iradiere solară și UV. O degradare de 95% a fost realizată utilizând Ti-Ce/ZnALDH_650 sub iradiere cu lumină solară. Descoperirile arată că performanța catalitică crescută este cauzată de un transfer eficient de electroni interfacial între TiO₂, CeO₂, ZnO și LDH, precum și de o îmbunătățire a absorbției luminii în domeniul vizibil. Investigația fotoelectrochimică a arătat și modul în care semiconductorul de tip n s-a comportat pentru toți fotocatalizatorii examinați și adecvarea lor pentru reacțiile de oxidare și reducere a apei.

În final, a fost realizat un studiu asupra MeNP/ZnCuLDH (Me=Au, In, Zn) cu aplicare în reducerea NO prin CO. Scopul a fost proiectarea de catalizatori noi, eficienți și stabili care să poată fi considerați înlocuitori pentru catalizatorii din metale nobile raportați până în prezent. MeNP/ZnCu a arătat atât activitate ridicată, cât și durabilitate bună pentru reducerea NO cu CO, cu cele mai bune performanțe catalitice pentru In/ZnCu atingând 95% conversie CO și 80% conversie NO, la 600°C. Acești catalizatori au dovedit o stabilitate bună în acest proces după o reutilizare în 5 cicluri.

În general, cercetarea din cadrul acestui doctorat este un pas înainte pentru descoperirea de fotocatalizatori noi bazați pe hidroxizi dubli stratificati cu aplicare în fotocataliză, care este o metodologie utilă pentru curățarea mediului. Mai mult, trebuie efectuate studii suplimentare pentru a îmbunătăți fotocatalizatorii în modul de recoltare și activare de către lumina solară, precum și stabilitatea în timpul reutilizării.

Activitatea de cercetare

Articole publicate în reviste ISI

1. Gabriela Carja, **Diana Gîlea**, Pegie Cool, Elena M. Seftel, In-situ synthesis of Bi₂O₃ nanoparticles on ZnMe(Me:Al/Cr) LDHs frameworks for the photocatalytic O₂ evolution from water under solar-light activation, *ChemCatChem* 10 (2018) 1-10.
2. **Diana Gîlea**, Teodora Radu, Mihaela Muresanu, Gabriela Carja, Plasmonic photocatalysts based on silver nanoparticles – layered double hydroxides for efficient removal of toxic compounds using solar light, *Applied Surface Science* 444 (2018) 407-413.
3. **Diana Gîlea**, Doina Lutic, Gabriela Carja, Heterostructures of silver and zinc based layered double hydroxides for pollutant removal under simulated solar light, *Environmental Engineering and Management Journal* 18 (2019) 1765-1772.
4. Valentina Chivu, **Diana Gîlea**, Nicoleta Cioatera, Gabriela Carja, Mihaela Mureseanu, Heterostructures of Ce-Ti/layered double hydroxides and derived MMOs for photoenergy applications, *Applied Surface Science* 513 (2020) 145853.
5. **Diana Gîlea**, Radu G Ciocarlan, Elena M Seftel, Pegie Cool, Gabriela Carja, Engineering Heterostructures of Layered Double Hydroxides and Metal Nanoparticles for Plasmon-Enhanced Catalysis, *Catalysts* 12 (2022), 1210.
6. **Diana Gîlea**, Elena Mihaela Seftel, Tim Van Everbroeck, Gabriel Ababei, Pegie Cool and Gabriela Carja, NO reduction with CO on metal nanoparticles/layered double hydroxides heterostructures obtained via the structural memory effect, *Submitted to Catalysis Today*.

Articole publicate in jurnale BDI

1. **Diana Gîlea**, Gabriela Carja, XRD analysis of the structural properties of layered double hydroxides comprising Zn and Al partially substituted with Cu and Ce and their derived mixed oxides, Bulletin of the Polytechnic Institute of Iasi 63 (2), Section Chemistry and Chemical Engineering, 2017.
2. **Diana Gîlea**, Sofronia Dranca, Gabriela Carja, Tailoring photocatalysts nanoarchitectonics for degrading industrial dyes, Bulletin of the Polytechnic Institute of Iasi 65 (2), Section Chemistry and Chemical Engineering, 2019.

Comunicari orale si postere prezentate la conferinte internationale

1. Doina Lutic, Diana Petrovski, **Diana Gîlea**, Alina-Mihaela Nistor, Maria Ignat, Igor Crețescu, Mesoporous Silica-Titania and Cerium-Doped Titania for the Adsorption and Photocatalytic Removal of Persistent Dyes, Prezentare orală la *3rd International Conference on Chemical Engineering: Innovative Materials and Processes*, Iasi, Romania, 9-11 November 2016.
2. **Diana Gîlea**, Gabriela Carja, XRD analysis of the structural properties of layered double hydroxides comprising Zn and Al partially substituted with Cu and Ce and their derived mixed oxides, Prezentare orală la Conference of the TUIASI Doctoral School, May 2017, Iasi, Romania.
3. **Diana Gîlea**, Mihaela Vizitiu, Doina Lutic, Gabriela Carja, Nanoparticles of silver/layered double hydroxides as nanoarchitectonics with solar photocatalytic response in environmental catalysis, Prezentare orală la *9th International Conference on Environmental Engineering*

- and Management. Circular Economy and Environmental Sustainability*, Bologna, Italy, 6-9 September 2017.
4. **Diana Gîlea**, Elena Seftel, Gabriela Carja, Self-assemblies of nanoparticles of gold/layered double hydroxides as efficient photocatalysts for the selective photoreduction of CO₂, Poster at *9th International Conference on Environmental Engineering and Management. Circular Economy and Environmental Sustainability*, Bologna, Italy, 6-9 September 2017.
 5. **Diana Gîlea**, Elena Seftel, Gabriela Carja, Self-assemblies of nanoparticles of gold/layered double hydroxides as efficient photocatalysts for the selective photoreduction of CO₂, Prezentare orală la Conference of the TUIASI Doctoral School, Iasi, Romania, 23-24 May 2018.
 6. **Diana Gîlea**, Sofronia Dranca, Gabriela Carja, Tailoring photocatalysts nanoarchitectonics for degrading industrial dyes, Prezentare orală la Conference of the TUIASI Doctoral School, Iasi, Romania, 22-23 May 2019.
 7. Valentina Chivu, **Diana Gîlea**, Nicoleta Cioatera, Gabriela Carja, Mihaela Mureseanu, Heterostructures of Ce-Ti/layered double hydroxides and derived MMOs for photoenergy applications, Poster at *3rd International Conference on Applied Surface Science*, Pissa, Italy, 17-19 June 2019.
 8. Gabriela Carja, **Diana Gîlea**, Elena Seftel, Myriam Mertens, Pegie Cool, Mixed oxides obtained from Au/ZnCuLDH nanostructures with plasmonic photocatalytic response under simulated solar light, Poster at *International Conference on Clay Science and Technology*, Paris, France, 1-5 July 2019.
 9. Gabriela Carja, **Diana Gîlea**, Elena Seftel, In situ synthesis of plasmonic gold and silver nanoparticles of layered double hydroxides for driving CO₂ adsorption and its photocatalytic reduction by solar or visible light irradiation, Prezentare orală la *18th National Seminar on Nanoscience and Nanotechnology*, Iasi, Romania, 24-25 October 2019.
 10. **Diana Gîlea**, Sofronia Dranca, Gabriela Carja, Tailoring nanoarchitectonics of layered double hydroxides photocatalysts for degrading organic pollutants, Prezentare orală la *Conference of the TUIASI Doctoral School*, Iasi, Romania, 7-9 May 2020.
 11. **Diana Gîlea**, Pegie Cool, Gabriela Carja, Unique physicochemical properties of gold nanoparticles/layered double hydroxides heterostructures facilitating the controlled release of nanogold, Poster at *6th Edition of International Conference on Chemical Engineering*, held online in Iasi, Romania, 5-7 October 2022.
 12. **Diana Gîlea**, Elena Mihaela Seftel, Tim Van Everbroeck, Gabriel Ababei, Pegie Cool and Gabriela Carja, An investigation of Me/ZnCuLDH (Me=In, Au, Zn) heteronanostructures as catalysts for automobile exhaust gases (NO+CO process), Prezentare orală la *International Hybrid Conference on Nano Structured Materials and Polymers (ICNP)*, held offline and online in Kerala, India, 12-14 May 2023.

Programe de burse

- ✓ 01/02/2018 - 12/09/2018 **Bursa Erasmus+**, Nanoparticles with plasmonic response-layered double hydroxides as heterostructures with applications in catalysis and nanomedicine, Laboratorul de adsorptie si cataliza (LADCA), Universitatea din Antwerp, Belgia
- ✓ 15/05/2019 - 31/07/2019 **Bursa Erasmus+**, Plasmonic heterostructures based on

layered double hydroxides, Laboratorul de adsorptie si cataliza (LADCA), Universitatea din Antwerp, Belgia

- ✓ 11/02/2020 - 13/04/2020 **Bursa Erasmus+**, Nanoparticles with plasmonic response-layered double hydroxides as heterostructures with applications in catalysis and nanomedicine, Universitatea din Antwerp, Belgia
- ✓ 01/03/2020-14/05/2021 Bursa oferita de Universitatea din Antwerp, Belgia

Premii

- ✓ Cea mai bună prezentare de doctorat (locul doi) la 9th International Conference on Environmental Engineering and Management. Circular Economy and Environmental Sustainability, Bologna, Italia, 6-9 Septembrie 2017.
- ✓ Prima poziție - „Premiul Springer pentru cel mai bun SIL” la International Hybrid Conference on Nano-Structured Materials and Polymers (ICNP 2023), Kottayam, Kerala, India 12-14 Mai 2023.