



ACADEMIA ROMÂNĂ

Școala de Studii Avansate a Academiei Române

Institutul de Chimie Fizică „Ilie Murgulescu”

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

**SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR MATERIALE
FOTOACTIVE PE BAZĂ DE TiO_2 CU APLICAȚII ÎN
DEPOLUARE ȘI ENERGIE**

CONDUCĂTOR DE DOCTORAT:

Acad. Dr. Maria-Magdalena ZAHARESCU

DOCTORAND:

Elena-Alexandra

SĂNDULESCU (căs. ILIE)

2025

CUPRINS

1. INTRODUCERE	10
2. DATE DE LITERATURĂ CU PRIVIRE LA NANOMATERIALELE OXIDICE	12
2.1. Metode de sinteză a nanomaterialelor oxidice	12
2.1.1. Metoda sol-gel	12
2.1.2. Impregnarea post-sinteză	14
2.2. Metode de caracterizare a nanomaterialelor oxidice	15
2.2.1. Spectroscopie în infraroșu cuplată cu transformată Fourier (FT-IR)	15
2.2.2. Analiză termică (DTA/DTG/TG)	16
2.2.3. Microscopie electronică de baleiaj cuplată cu spectroscopie de raze X prin dispersie de energie (SEM-EDX)	17
2.2.4. Microscopie electronică de transmisie (TEM)	18
2.2.5. Difracție de raze X (XRD)	18
2.2.6. Spectrometrie de fluorescență cu raze X (XRF)	19
2.2.7. Determinarea suprafeței specifice (BET)	19
2.2.8. Spectroscopia UV-Vis	20
2.2.9. Cromatografie de gaze (FID & TCD)	20
2.3. Date de literatură privind activitatea fotocatalitică a nanomaterialelor oxidice	21
3. CONTRIBUȚII ORIGINALE	23
3.1. OBIECTIVELE TEZEI	23
3.2. SISTEMUL TiO₂	24
3.2.1. Date de literatură privind sistemul TiO ₂	24
3.2.2. Metode de preparare	25
3.2.2.1. Sinteza <i>in-situ</i> a pulberilor de TiO ₂	27
3.2.2.2. Sinteza prin impregnare post-sinteză a pulberilor de TiO ₂	28
3.2.3. Caracterizarea gelurilor obținute pe bază de TiO ₂ obținute prin metoda sol-gel	29
3.2.3.1. Evaluarea comportamentului termic al gelurilor obținute	29
3.2.3.2. Analiza gelurilor obținute prin spectroscopie în infraroșu	30
3.2.3.3. Caracterizarea structurală prin difracție de raze X a gelurilor obținute	33
3.2.4. Caracterizarea nanopulberilor pe bază de TiO ₂ și TiO ₂ modificat cu metale nobile tratate termic	34
3.2.4.1. Analiza nanopulberilor tratate termic prin spectroscopie în infraroșu	34
3.2.4.2. Analiza morfologică prin microscopie electronică de transmisie	37
3.2.4.3. Caracterizarea structurală prin difracție de raze X	40
3.2.4.4. Analiza compoziției elementale prin spectrometrie de fluorescență cu raze X	43
3.2.4.5. Evaluarea proprietăților texturale prin determinarea suprafeței	

specifice	44
3.2.4.6. Evaluarea proprietăților optice prin spectroscopie UV-Vis	47
3.2.5. Aplicații fotocatalitice ale pulberilor pe bază de TiO_2	49
3.2.5.1. Aplicații ale pulberilor de TiO_2 obținute prin metoda sol-gel	49
3.2.5.2. Aplicații ale pulberilor de TiO_2 obținute prin piroliză laser	55
3.2.5.2.1. Foto-oxidarea fenolului pe pulberi de TiO_2 modificat cu Ag, Au și Pt	55
3.2.5.2.2. Fotodegradarea metanolului pe pulberi de TiO_2 modificat cu Pt și Pd	56
3.2.5.2.3. Fotodegradarea etanolului pe pulberi de TiO_2	57
3.2.6. Concluzii sistemul TiO_2	59
3.3. SISTEMUL $\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$	61
3.3.1. Date de literatură privind sistemul $\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$	61
3.3.2. Metode de preparare	62
3.3.3. Caracterizarea gelurilor obținute	64
3.3.3.1. Evaluarea comportamentului termic al gelurilor obținute	64
3.3.3.2. Analiza gelurilor obținute prin spectroscopie în infraroșu	65
3.3.3.3. Caracterizarea structurală prin difracție de raze X a gelurilor obținute	67
3.3.4. Caracterizarea nanopulberilor obținute în urma tratamentului termic	68
3.3.4.1. Analiza nanopulberilor tratate termic prin spectroscopie în infraroșu	69
3.3.4.2. Analiza morfologică prin microscopie electronică de baleiaj cuplată cu spectroscopie de raze X prin dispersie de energie	70
3.3.4.3. Analiza morfologică prin microscopie electronică de transmisie	72
3.3.4.4. Caracterizarea structurală prin difracție de raze X	74
3.3.4.5. Analiza compoziției elementale prin spectrometrie de fluorescență cu raze X	76
3.3.4.6. Evaluarea proprietăților texturale prin determinarea suprafeței specifice	76
3.3.4.7. Evaluarea proprietăților optice prin spectroscopie UV-Vis	78
3.3.5. Aplicații fotocatalitice	79
3.3.6. Concluzii sistemul $\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$	87
4. CONCLUZII FINALE	89
5. BIBLIOGRAFIE	94
ANEXE	

*Notă: Numerotarea cuprinsului este cea care se regăsește în teza de doctorat.

Cuvinte cheie: nanomateriale oxidice, metoda sol-gel, metale nobile, fotodegradare oxidativă, etanol în fază gazoasă

«Mecanismele vieții sunt structurate sub forma
unor dispuneri atomice, în relație cu toate
mișcările universului.»

(Louis Pasteur)

OBIECTIVELE TEZEI

În cadrul prezentei teze de doctorat sunt prezentate principalele aspecte teoretice și contribuțiile personale referitoare la prepararea de materiale oxidice prin metoda sol-gel, cu aplicații în tehnologii de depoluare.

Partea teoretică abordează metodele de preparare și caracterizare ale nanomaterialelor oxidice, cu accent pe influența compoziției și a metodei de sinteză asupra proprietăților fotocatalitice.

Contribuțiile personale includ sinteza controlată a nanopulberilor de TiO_2 , dar și perovskiți pe bază de lantan și titan, modificate cu metale nobile, obținute atât *in-situ*, cât și prin impregnare post-sinteză, urmate de caracterizarea complexă a acestora din punct de vedere structural, morfologic și optic.

Aplicabilitatea materialelor sintetizate a fost demonstrată prin analize specifice: spectroscopie în infraroșu cuplată cu transformată Fourier (FT-IR), analiză termică (DTA/DTG/TG), microscopie electronică de baleiaj cuplată cu spectroscopie de raze X prin dispersie de energie (SEM-EDX), microscopie electronică de transmisie (TEM), difracție de raze X (XRD), spectrometrie de fluorescență cu raze X (XRF), determinarea suprafeței specifice BET, spectroscopie UV-Vis și cromatografie de gaze (GC-FID/TCD).

Nanopulberile sintetizate au fost utilizate în aplicații de depoluare prin degradarea etanolului în fază de gaz și sub iradiere de lumină solară simulată. Rezultatele obținute au evidențiat influența metalului nobil, a metodei de modificare a suportului oxidic, dar și a tratamentelor post-sinteză asupra eficienței fotocatalitice, punând în evidență rutele dominante de reacție și rolul esențial al structurii și texturii materialelor în performanța acestora.

STRUCTURA TEZEI

Lucrarea de față contribuie la studiul materialelor fotocatalitice pe bază de dioxid de titan (TiO_2) și perovskiți pe bază de lantan și titan ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), modificate cu metale nobile, cu aplicații în depoluarea aerului prin fotodegradarea etanolului în fază gazoasă sub iradiere cu lumină solară simulată (LSS).

Principalele direcții de cercetare au vizat sinteza acestor materiale prin metoda sol-gel, atât *in-situ*, cât și prin impregnare post-sinteză, cu și fără reducere chimică, urmată de o caracterizare detaliată a proprietăților acestora.

Activitatea fotocatalitică a fost evaluată prin monitorizarea produșilor de reacție generați în timpul proceselor de oxidare sub influența luminii. S-a urmărit impactul compoziției și al metodei de preparare asupra eficienței fotocatalitice, precum și mecanismele de reacție implicate.

Rezultatele obținute oferă perspective noi asupra optimizării nanomaterialelor oxidice pentru aplicații de mediu, demonstrând eficiența metodei sol-gel combinate cu tratamente chimice în obținerea unor materiale active și stabile fotocatalitic.

Prezenta teză este structurată în patru capitole și abordează sinteza, caracterizarea și aplicabilitatea fotocatalitică a nanomaterialelor sintetizate:

Capitolul 1 oferă o introducere generală privind importanța nanomaterialelor oxidice în contextul aplicațiilor de mediu și energetice.

Capitolul 2 tratează aspectele teoretice fundamentale referitoare la metodele de sinteză (în special sol-gel și impregnare post-sinteză) și tehnicile de caracterizare utilizate pentru evaluarea proprietăților fizico-chimice, structurale, morfologice și optice ale materialelor obținute.

Capitolul 3 - reprezintă partea experimentală, în care sunt prezentate contribuțiile originale.

Subcapitolul 3.1 descrie obiectivele prezentei de doctorat.

Subcapitolul 3.2 se concentrează asupra sistemului TiO_2 modificat cu Au și Pt, analizând efectul metodei de preparare (*in-situ* și impregnare post-sinteză, cu sau fără reducere) asupra proprietăților materialelor.

Subcapitolul 3.3 abordează sistemul oxidic mixt $\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, cu evidențierea comportamentului fotocatalitic și influenței platinei asupra stabilității și eficienței materialelor.

Ultima secțiune a tezei - *Capitolul 4* - prezintă concluziile generale, evidențiind contribuțiile originale privind optimizarea sintezei și corelarea dintre structura materialelor și performanțele fotocatalitice. De asemenea, sunt punctate perspectivele de cercetare viitoare.

Bibliografia este precedată de lista lucrărilor proprii și o serie de Anexe ce conțin date tabelate.

„În natură,
nimic nu se pierde,
nimic nu se câștigă,



totul
se transformă.”

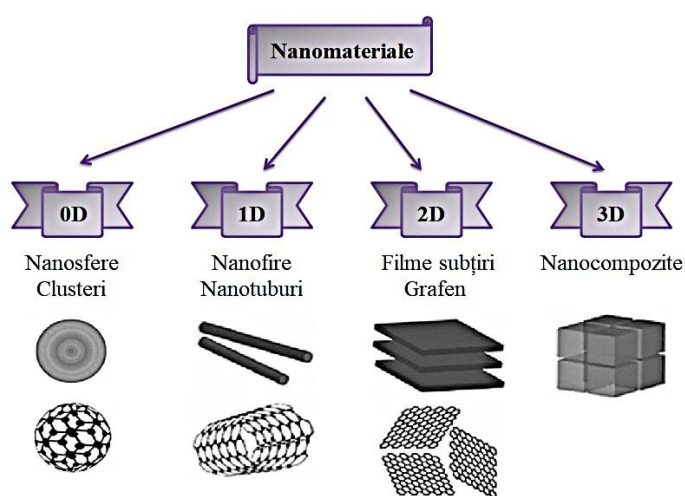
~ Antoine Lavoisier~

INTRODUCERE

Materialele la scară nanometrică au devenit un domeniu de cercetare interdisciplinar de mare interes datorită proprietăților lor unice la scară nanometrică (1-100 nm), precum reactivitatea chimică, conductivitatea electrică, rezistența mecanică și comportamentul optic [1-3].

Aplicațiile nanomaterialelor sunt extrem de diverse și în continuă expansiune, incluzând domenii precum medicina, energia, electronica și protecția mediului. Cu toate acestea, ele ridică și provocări legate de sinteză, caracterizare și evaluarea impactului asupra sănătății și a mediului [4-6].

Aceste materiale pot avea forme variate și sunt clasificate în funcție de dimensiune (0D-3D). Oxizii metalici sunt intens studiați pentru proprietățile lor remarcabile și aplicațiile diverse, precum stocarea și conversia energiei, senzori de gaze, fotocataliză pentru purificarea mediului și chiar sisteme antimicrobiene în biomedicină [7-9].



SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA NANOMATERIALELOR

Sinteza nanomaterialelor oxidice reprezintă un domeniu cheie în știința materialelor, datorită influenței directe asupra proprietăților finale ale materialelor. Metodele principale includ: metode fizice (evaporare-condensare, piroliză laser) [10-11], chimice (sol-gel, hidrotermală, precipitare) [12-16] și biologice (folosind microorganisme sau extracte vegetale) [17]. În cadrul acestei lucrări, s-au utilizat două metode: sol-gel și impregnare post-sinteză.

Metoda sol-gel este apreciată pentru controlul compozițional fin, posibilitatea de dopare cu metale nobile și obținerea de materiale poroase cu suprafață specifică mare - caracteristici esențiale în fotocataliză. Aceasta implică transformări chimice în soluție, urmate de uscarea și tratamentul termic al gelului [18-20].

Impregnarea post-sinteză constă în adăugarea de specii active (precum Au sau Pt) pe un suport oxidic deja format, prin tratarea acestuia cu un precursor metalic, urmată de uscare și reducere. Metoda permite funcționalizarea suprafeței fără a altera structura suportului și oferă un control precis asupra localizării metalelor, fiind eficientă în îmbunătățirea activității fotocatalitice prin promovarea separării sarcinilor foto-generate [21-22].

Caracterizarea nanomaterialelor s-a realizat printr-o serie de tehnici complementare. FT-IR a identificat grupările funcționale, analiza termică (TG/DTA/DTG) a oferit informații despre stabilitatea termică, SEM-EDX și TEM au evaluat morfologia, dimensiunea și compoziția particulelor, iar XRD a determinat structura cristalină. Tehnicile XRF și BET au oferit date despre compoziția elementală și suprafața specifică, în timp ce UV-Vis a permis estimarea lățimii benzii interzise (E_g), relevantă pentru activitatea fotocatalitică. Eficiența catalizatorilor a fost evaluată prin cromatografie de gaze (GC-FID/TCD), utilizată pentru analiza compușilor de degradare ai etanolului [23-31].

Activitatea fotocatalitică a nanomaterialelor oxidice se bazează pe generarea perechilor electron-gol sub iradiere, urmată de formarea speciilor reactive ($\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$) implicate în procesele redox. Proprietăți precum dimensiunea particulelor, structura, modificarea cu metale nobile și porozitatea au un impact major asupra eficienței procesului. Materiale precum TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 sau WO_3 sunt larg utilizate pentru stabilitatea lor și potențialul ridicat în aplicații de purificare și conversie [32-36].

SISTEMUL TiO₂

Dioxidul de titan (TiO₂) este unul dintre cei mai studiați oxizi metalici în domeniul fotocatalizei, datorită proprietăților sale semiconductoare stabile, disponibilității ridicate, rezistenței chimice și termice, precum și a capacității sale de a genera specii reactive de oxigen (ROS) sub iradiere UV. TiO₂ cristalizează în trei forme principale: anatas, rutil și brookit, dintre care anatasul este cea mai activă fotocatalitic. În această lucrare, s-a urmărit sinteza, modificarea și caracterizarea detaliată a TiO₂ sub formă de nanopulberi, în vederea utilizării acestora în procese de degradare fotocatalitică a etanolului în fază gazoasă [37-42].

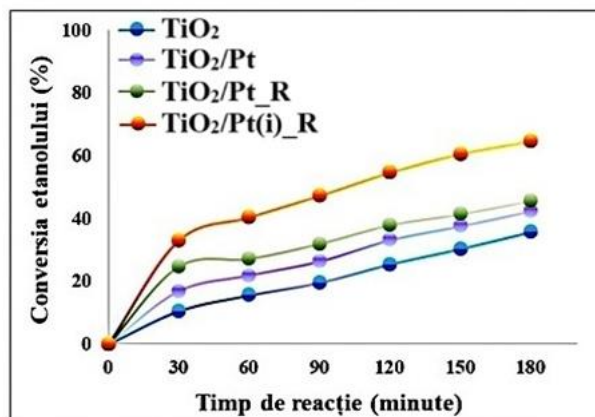
Nanomaterialele pe bază de TiO₂ au fost obținute prin metoda sol-gel, o tehnică chimică versatilă care permite controlul precis al compoziției și omogenității la scară nanometrică. Modificarea cu metale nobile (aur și platină) s-a realizat pe trei căi: (i) modificare *in-situ*, (ii) modificare *in-situ* urmată de reducere cu borohidru de sodiu (NaBH₄), și (iii) impregnare post-sinteză, urmată de reducere. Aceste metode au urmărit dispersia eficientă a nanoparticulelor metalice pe suprafața TiO₂, cu scopul îmbunătățirii separării sarcinilor fotogenerate și a extinderii absorbției în domeniul vizibil.

Materialele obținute au fost caracterizate printr-o serie de tehnici complementare:

- *FT-IR* a evidențiat prezența grupărilor hidroxil, carbonat și Ti-O specifice rețelei oxidice, precum și interacțiunile dintre metalul nobil și TiO₂;
- *TEM* a confirmat structura nanocristalină a TiO₂ și dispersia uniformă a nanoparticulelor de Au și Pt, cu dimensiuni între 3-40 nm, în funcție de metoda de modificare;
- *XRD* a arătat că toate probele tratate termic păstrează faza cristalină de anatas stabilă, cu mici variații ale parametrilor de rețea și dimensiunilor cristalitelor (11-14 nm);
- *XRF* a confirmat încorporarea metalelor nobile în cantități de 0.5-1.1% în matricea suportului oxidic, fără contaminări semnificative;
- *BET* a demonstrat că metoda de modificare a TiO₂ influențează porozitatea și suprafața specifică, probele obținute prin impregnare având porozitate mai dezvoltată (*S_{BET}* până la 49 m²/g);
- *UV-Vis* a evidențiat efectul modificării cu metal nobil asupra comportamentului optic, în special prin apariția absorbției plasmonice pentru nanoparticulele de aur și

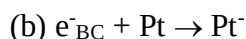
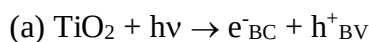
reducerea ușoară a valorii bandgap-ului la 3.32-3.36 eV, indicând potențial crescut pentru absorbția radiației în zona vizibilă.

Pulberile sintetizate au fost testate fotocatalitic pentru degradarea etanolului în fază gazoasă sub iradiere cu lumină simulată solar (LSS). Rezultatele au arătat o creștere clară a activității în urma modificării cu Pt, conversia etanolului crescând de la 35.84% (TiO₂ pur) la 64.82% pentru proba TiO₂/Pt(i)_R, obținută prin impregnare post-sinteză și urmată de un proces de reducere. Acest material a demonstrat, de asemenea, cele mai bune performanțe în formarea CO₂, indicând o mineralizare superioară și o eficiență catalitică remarcabilă.

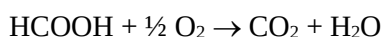
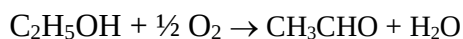


Studiul intermediarilor de reacție (CH₃CHO și HCOOH) a permis o evaluare detaliată a mecanismului de oxidare, confirmând că procesul se desfășoară în trepte succesive și că prezența platinei facilitează nu doar conversia etanolului, ci și degradarea intermediarilor.

Degradarea oxidativă a etanolului în fază gazoasă, sub iradiere cu lumină simulată solar implică utilizarea oxigenului molecular (O₂) din aer. Procesul conduce la formarea de acetaldehidă (ca produs majoritar), acid formic și dioxid de carbon ca produs final de oxidare [43-45].



Reacții generale



Degradarea fotocatalitică a etanolului este îmbunătățită prin modificarea TiO₂ cu platină, prin reducerea recombinării sarcinilor și prin acțiunea specifică a platinei ca și co-catalizator. Platina facilitează transferul electronilor către substratul organic și accelerează

viteza de reacție. Calea principală de oxidare a etanolului implică transformarea acestuia în acetaldehidă, urmată de formarea acidului formic și, în final, a dioxidului de carbon.

În concluzie, modificarea dioxidului de titan cu metale nobile, în special prin metoda de impregnare post-sinteză, îmbunătățește semnificativ performanța fotocatalitică. $\text{TiO}_2/\text{Pt(i)}_R$ s-a dovedit a fi cel mai eficient, atât din punct de vedere al conversiei, cât și al mineralizării, ceea ce îl recomandă ca material promițător pentru aplicații de purificare a aerului și degradare a compușilor organici volatili sub iradiere cu lumină solară.

Rezultatele obținute pe pulberea de TiO_2 sintetizată prin metoda sol-gel și pe pulberile modificate cu platină, atât *in-situ*, cât și prin impregnare post-sinteză, au fost valorificate prin publicarea unui articol într-o revistă cotate ISI [46] și prezentate la un număr de 4 conferințe internaționale (3 postere și o prezentare orală).

SISTEMUL $\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$

Sistemul oxidic $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ face parte din clasa perovskiților stratificați, cu structură tip *Ruddlesden–Popper* sau *Aurivillius-like*, fiind caracterizat prin arhitectura lamelară a octaedrelor $[\text{TiO}_6]$ și intercalarea acestora cu straturi de La^{3+} . Această structură generează o anisotropie marcată și influențează favorabil mobilitatea sarcinilor, separarea purtătorilor e^-/h^+ și stabilitatea structurală, aspecte critice pentru aplicațiile în fotocataliză. Proprietățile electronice și fotocatalitice ale $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pot fi îmbunătățite prin dopare cu metale tranziționale sau metale nobile, precum platina [47-49].

$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a fost sintetizat prin metoda sol-gel, utilizând azotat de lantan și izopropoxid de titan ca precursori metalici, în prezența acidului acetic și a alcoolului izopropilic. Gelul rezultat a fost tratat termic progresiv, stabilindu-se prin analiza termogravimetrică (TGA) și spectroscopia FT-IR că formarea rețelei oxidice are loc la temperaturi $>700^\circ\text{C}$. Pulberile cristalizate au fost obținute la 900°C , generând o pulbere de culoare albă (LTA), ulterior modificată cu platină (LTA-Pt) prin impregnare post-sinteză și reducere chimică cu NaBH_4 .

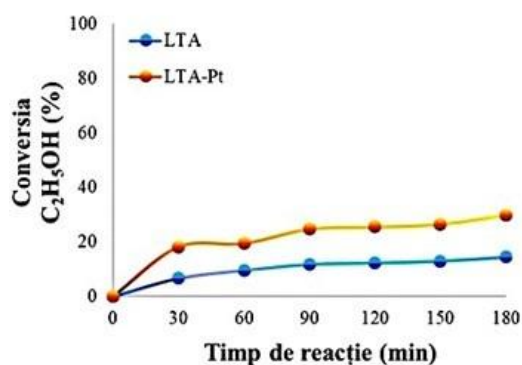
Materialele obținute au fost caracterizate printr-o serie de tehnici complementare:

- *FT-IR* a evidențiat apariția benzilor specifice vibrațiilor Ti-O-Ti, Ti-O și La-O, între $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, confirmând formarea unei rețele octaedrice bine cristalizate;
- Microscopia *SEM* a arătat particule neregulate, rugoase și ușor aglomerate pentru LTA, în timp ce LTA-Pt a prezentat o morfologie mai uniformă și compactă;
- *TEM*-ul a evidențiat o dimensiune medie a particulelor de $\sim 70\text{ nm}$ și o distribuție omogenă a nanoparticulelor de Pt pe suprafața oxidului, sugerând o acoperire eficientă a fazei active;
- Analizele *EDX* și *XRF* au confirmat compoziția elementală, indicând proporții de aproximativ 1-1.8% în masă în materialul modificat cu platină;
- *XRD* a arătat că ambele probe cristalizează în faza pură $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, fără apariția altor faze secundare, chiar și după impregnarea cu Pt, ceea ce atestă o dispersie substructurală sau amorfă a platinei;
- *BET* - dimensiunea medie a cristalitului a fost estimată la 14 nm pentru LTA și 15 nm pentru LTA-Pt. Suprafața specifică a fost modestă ($10.1\text{ m}^2/\text{g}$ pentru LTA și $8.8\text{ m}^2/\text{g}$ pentru LTA-Pt), specifică compușilor stratificați tratați la temperaturi înalte,

cu o textură mezoporoasă stabilă, caracterizată prin izoterme de tip IV și bucle de histerezis H3;

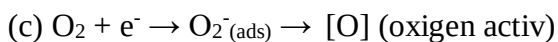
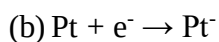
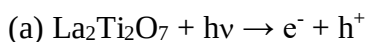
- Proprietățile optice, investigate prin spectroscopie *UV-Vis*, au indicat o absorbție predominantă în UV pentru LTA (bandgap 3.78 eV), cu o extindere spre vizibil în cazul LTA-Pt (bandgap 3.83 eV), datorită tranzițiilor d-d induse de platină și efectului de îmbunătățire a absorbției;
- De asemenea, LTA-Pt a demonstrat o fotogenerare mai eficientă a anionului superoxid ($O_2^{\bullet-}$), determinată prin metoda XTT, confirmând rolul co-catalitic al Pt în activarea speciilor reactive de oxigen.

Testele fotocatalitice realizate în fază gazoasă, sub iradiere cu lumină simulată solar (AM 1.5), au demonstrat o eficiență superioară pentru proba LTA-Pt în degradarea oxidativă a etanolului, cu o conversie de 29.75% față de 14.29% pentru LTA. Principalii produși ai reacției au fost acetaldehida și acidul formic ca intermediari, iar CO_2 ca produs final de mineralizare. De asemenea, producția de H_2 a fost dublă în cazul LTA-Pt, reflectând eficiența îmbunătățită în procesele redox de suprafață. Constanta vitezei de reacție (k) a fost de 0.0016 min^{-1} pentru LTA-Pt și 0.0008 min^{-1} pentru LTA, susținând îmbunătățirea cineticii procesului.

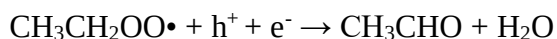
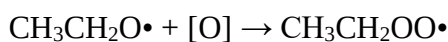
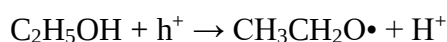


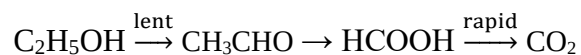
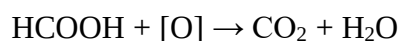
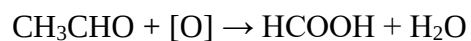
intermediari, iar CO_2 ca produs final de mineralizare. De asemenea, producția de H_2 a fost dublă în cazul LTA-Pt, reflectând eficiența îmbunătățită în procesele redox de suprafață. Constanta vitezei de reacție (k) a fost de 0.0016 min^{-1} pentru LTA-Pt și 0.0008 min^{-1} pentru LTA, susținând îmbunătățirea cineticii procesului.

Mecanismul propus implică generarea de perechi e^-/h^+ în urma absorbției fotonilor, urmată de transferul electronilor către Pt, reducerea oxigenului la $O_2^{\bullet-}$ și oxidarea etanolului prin intermediul golorilor (h^+), conform unei succesiuni de reacții ce conduc la formarea acetaldehidei, acidului formic și CO_2 . Impregnarea cu Pt joacă un rol cheie în reducerea recombinației purtătorilor de sarcină și în facilitarea reacțiilor redox [50-54].



Reacții generale





Acest mecanism evidențiază modul în care etanolul este degradat oxidativ în fază gazoasă, sub iradiere cu lumină simulată solar, în prezența fotocatalizatorilor de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

În concluzie, sistemul $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, sintetizat prin metoda sol-gel și modificat cu metal nobil, se dovedește a fi un fotocatalizator eficient pentru degradarea etanolului în fază gazoasă și are potențial valoros în aplicații de depoluare atmosferică sub iradiere cu lumină solară.

Rezultatele obținute sunt în curs de valorificare prin publicarea unui articol într-o revistă cotate ISI [55] și prezentate la o conferință internațională (poster).

CONCLUZII GENERALE

Prezenta teză de doctorat a avut ca obiectiv elaborarea și investigarea a două sisteme fotocatalitice pe bază de TiO_2 , pentru aplicații în depoluarea aerului prin degradarea compușilor organici volatili (VOC). Ambele sisteme (TiO_2 și $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), atât în formele lor pure, cât și modificate cu metale nobile, au fost sintetizate prin metoda sol-gel.

În cadrul primul sistem descris, au fost obținute pulberi nanostructurate de TiO_2 pur, dar și modificate cu aur sau platină, prin trei metode distincte: (a) sinteză *in-situ*, (b) sinteză *in-situ* urmată de reducere chimică și (c) impregnare post-sinteză. Rezultatele au demonstrat că metoda de modificare influențează semnificativ distribuția și dimensiunea nanoparticulelor metalice, afectând în mod direct proprietățile structurale, morfologice și fotocatalitice ale materialelor. Pulberile obținute au prezentat o fază cristalină de anatas, dimensiuni nanometrice cuprinse în intervalul 11-14 nm, o bună dispersie a metalelor și o absorbție extinsă în regiunea vizibilă, mai ales în cazul materialelor cu Au (efect plasmonic).

Testele fotocatalitice efectuate pe pulberile de TiO_2 au evidențiat o creștere semnificativă a conversiei etanolului în prezența metalelor nobile, în special în cazul probei $\text{TiO}_2/\text{Pt}(\text{i})_{\text{R}}$, unde s-a atins o conversie de 64.82%, comparativ cu 35.84% pentru TiO_2 pur. În toate cazurile, s-a observat formarea acetaldehidei ca intermediar principal și mineralizarea completă la CO_2 . Rezultatele demonstrează eficiența superioară a modificării cu Pt, în special atunci când aceasta este realizată prin impregnare post-sinteză urmată de reducere, datorită formării unor centri activi accesibili și a unei separări eficiente a sarcinilor fotoinduse.

În cadrul sistemului $\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, a fost investigată sinteza și comportamentul fotocatalitic al titanatului de lantan ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), un material cu structură de perovskit stratificat, modificat ulterior cu Pt. Caracterizarea structurală și morfologică a confirmat obținerea fazei pure $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, bine cristalizată, cu dimensiuni de cristalit în jur de 14-15 nm, și distribuția uniformă a nanoparticulelor de Pt pe suprafața suportului oxidic. Sistemul a prezentat stabilitate termică ridicată și o absorbție puternică în regiunea UV, cu o ușoară extindere spre domeniul vizibil în urma modificării cu Pt.

Din punct de vedere fotocatalitic, proba LTA-Pt ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ modificat cu Pt) a prezentat o activitate superioară față de proba pură (LTA), atât în ceea ce privește

conversia etanolului (29.75% față de 14.29%), cât și în formarea produsului final de mineralizare, și anume CO_2 . Mecanismul propus implică o secvență de oxidare progresivă a etanolului și formarea speciilor reactive de oxigen, cu rol determinant al anionului superoxid ($\text{O}_2^{\bullet-}$).

Comparativ, sistemul $\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ se remarcă printr-un comportament fotocatalitic echilibrat, ce favorizează atât mineralizarea poluanților, cât și producția de H_2 , în timp ce sistemul simplu TiO_2 prezintă o activitate oxidativă mai intensă și selectivitate crescută spre CO_2 . Ambele sisteme evidențiază avantajele strategiilor de modificare cu metale nobile și optimizare morfologică în direcția dezvoltării de fotocatalizatori eficienți în condiții ambientale.

În ansamblu, teza demonstrează că integrarea metalelor nobile în rețele oxidice de tip TiO_2 conduce la obținerea unor materiale fotoactive performante, adaptate pentru aplicații de mediu, în special în tehnologii de depoluare a aerului. Prin metodologia aplicată, s-au realizat corelații între sinteză, structură, proprietăți optice și performanță catalitică, contribuind astfel la dezvoltarea cunoașterii fundamentale și aplicate în domeniul nanomaterialelor oxidice pentru fotocataliză.

Perspectivile de viitor ale acestei cercetări includ extinderea studiilor experimentale asupra activității fotocatalitice a sistemului TiO_2 modificat cu Au, care a demonstrat potențial promițător, în special prin efectele plasmonice în regiunea vizibilă, dar care necesită investigații suplimentare pentru optimizarea compoziției și stabilității în condiții de reacție.

De asemenea, se propune dezvoltarea sistemului $\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ utilizând precursori de tip alcoxi, care pot oferi un control superior asupra omogenității și morfologiei materialelor rezultate, cu potențial impact asupra performanței fotocatalitice.

Nu în ultimul rând, activitatea catalitică a materialelor pe bază de TiO_2 ar putea fi testată și pentru alte tipuri de reacții cu aplicații în depoluare, cum ar fi foto-oxidarea fenolului sau fotodegradarea metanolului, pentru a evalua versatilitatea și stabilitatea acestor materiale în contexte catalitice variate.

ARTICOLE ISI PUBLISHATE

1. A. Sandulescu, C. Anastasescu, F. Papa, M. Raciulete, A. Vasile, T. Spataru, M. Scarisoreanu, C. Fleaca, C.N. Mihailescu, V.S. Teodorescu, N. Spataru, M. Zaharescu, I. Balint (2021) *Advancements on Basic Working Principles of Photo-Driven Oxidative Degradation of Organic Substrates over Pristine and Noble Metal-Modified TiO₂. Model Case of Phenol Photo Oxidation*, Catalysts 11 (4), 487. [10.3390/catal11040487](https://doi.org/10.3390/catal11040487)
2. E. Goncarenco, I.P. Morjan, E. Dutu, M. Scarisoreanu, C. Fleaca, L. Gavrilă-Florescu, F. Dumitrache, A.M. Banici, V.S. Teodorescu, C. Anastasescu, A. Sandulescu, I. Balint (2022) *The effect of noble metal addition on the properties of oxide semiconductors nanoparticles*, J. Solid State Chem. 307, 122817. [10.1016/j.jssc.2021.122817](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122817)
3. M. Raciulete, C. Anastasescu, F. Papa, I. Atkinson, C. Bradu, C. Negrila, D.I. Eftemie, D.C. Culita, A. Miyazaki, V. Bratan, J. Pandeale-Cusu, C. Munteanu, G. Dobrescu, A. Sandulescu, I. Balint (2022) *Band-Gap Engineering of Layered Perovskites by Cu Spacer Insertion as Photocatalysts for Depollution Reaction*, Catalysts 12 (12), 1529. [10.3390/catal12121529](https://doi.org/10.3390/catal12121529)
4. E. Goncarenco, I.P. Morjan, C.T. Fleaca, F. Dumitrache, E. Dutu, M. Scarisoreanu, V.S. Teodorescu, A. Sandulescu, C. Anastasescu, I. Balint (2023) *Titania nanoparticles for photocatalytic degradation of ethanol under simulated solar light*, Beilstein J. Nanotechnol. 14, 616-630. [10.3762/bjnano.14.51](https://doi.org/10.3762/bjnano.14.51)

ARTICOLE ISI ÎN CURS DE PUBLICARE

1. A. Ilie (Sandulescu), L. Predoana, C. Anastasescu, J. Pandeale-Cusu, S. Preda, A. Rusu, D.C. Culita, V. Bratan, V.A. Maraloiu, V.S. Teodorescu, I. Balint, M. Zaharescu (2025) *PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF ETHANOL DRIVEN BY PRISTINE AND METAL-MODIFIED TiO₂ OBTAINED BY SOL-GEL METHOD*, RRC_2025/66
2. A. Ilie, L. Predoana, C. Anastasescu, S. Preda, D.C. Culita, V. Bratan, I. Balint, M. Zaharescu (2025) *Layered perovskite La₂Ti₂O₇ obtained by sol-gel method with photocatalytic activity*, Applied Sciences MDPI. acceptată spre publicare-ID:appls-ci-3698820

CONFERINȚE NAȚIONALE

1. A. Sandulescu, C. Anastasescu, F. Papa, M. Raciulete, A. Vasile, N.D. Scarisoreanu, T. Spataru, M. Scarisoreanu, N. Spataru, M. Zaharescu, Ioan Balint **(27-28 Mai 2021)** *PHOTO OXIDATIVE DEGRADATION OF ORGANIC SUBSTRATES OVER NOBLE METAL-MODIFIED TiO₂*, NeXT-Chem III-2021 – Prezentare orală

CONFERINȚE INTERNAȚIONALE

1. A. Ilie, C. Anastasescu, L. Predoana, J. Pandele-Cusu, A. Rusu, S. Preda, D. Culita, I. Balint, M. Zaharescu **(14-15 Noiembrie 2024)** *PHOTO DEGRADATION OF ORGANIC COMPOUNDS DRIVEN PRISTINE AND Pt-MODIFIED TiO₂*, Physics of Materials (PM-8) – Poster
2. A. Ilie, C. Anastasescu, L. Predoana, J. Pandele-Cusu, A. Rusu, S. Preda, D. Culita, I. Balint, M. Zaharescu **(27-29 Noiembrie 2024)** *Ethanol photo degradation on noble metals-modified TiO₂ obtained by sol-gel method*, NanoBioMat 2024 – Prezentare orală
3. A. Ilie, C. Anastasescu, L. Predoana, J. Pandele-Cusu, A. Rusu, S. Preda, D.C. Culita, V. Bratan, V.A. Maraloiu, V.S. Teodorescu, I. Balint, M. Zaharescu **(23-25 Aprilie 2025)** *Noble metal-modified TiO₂ obtained by the sol-gel method: Ethanol photodegradation*, ECCS - The 3rd International Electronic Conference on Catalysis Sciences – Poster
4. A. Ilie, C. Anastasescu, L. Predoana, A. Rusu, S. Preda, D.C. Culita, V. Bratan, V.A. Maraloiu, V.S. Teodorescu, I. Balint, M. Zaharescu **(05-07 Mai 2025)** *PRISTINE AND Pt-MODIFIED TiO₂ DRIVEN ORGANIC COMPOUNDS PHOTODEGRADATION*, IECME - The 2nd International Electronic Conference on Metals – Poster
5. A. Ilie, L. Predoana, C. Anastasescu, S. Preda, V. Bratan, D.C. Culita, I. Balint, M. Zaharescu **(08-10 Septembrie 2025)** *La₂Ti₂O₇ doped with Pt, obtained by sol-gel method, with photocatalytic activity in the oxidative degradation of ethanol*, IOCTO - The 2nd International Online Conference on Toxics – Poster

CERERI DE BREVETE

1. Cerere de brevet de invenție înregistrată la OSIM cu numărul A/00578/2020 - Dezvoltarea de celule solare cu pigment (DSSC) pe bază de TiO_2 mezoporos modificat cu oxid de cupru (CuOx) care devin mai eficiente cu timpul de utilizare. Autori: Anastasescu Crina, Săndulescu Elena-Alexandra, State Răzvan Nicolae, Pavel Monica, Scărișoreanu Gina-Monica, Scărișoreanu Nicu Doinel, Balint Ioan.
2. Cerere de brevet de invenție înregistrată la OSIM cu numărul A/00680/2020 - Sinteza nanoparticulelor de ZnSe stabilizate cu glutatation, modificate cu Au sau Ag, generatoare de specii reactive de oxigen bactericide sub iluminare în domeniul vizibil. Autori: Anastasescu Crina, Atkinson Irina, Brătan Veronica, Preda Silviu, Săndulescu Alexandra, Balint Ioan, Zaharescu Maria, Anastasescu Mihai.
3. Cerere de brevet de invenție înregistrată la OSIM cu numărul A/00518/2021 - Obținerea unui fotocatalizator pe bază de GeO_2 pentru mineralizarea etanolului în fază gazoasă sub iradiere cu lumină monocromată pe domeniul spectral larg (360-620 nm). Autori: Anastasescu Crina, Săndulescu (Ilie) Elena-Alexandra, Papa Florica, Vasile Anca, Scărișoreanu Gina-Monica, Scărișoreanu Nicu Doinel, Balint Ioan.
4. Cerere de brevet de invenție înregistrată la OSIM cu numărul A/00801/2024 - Procedeu de obținere a hidrogenului prin splitarea apei pe oxizi cu bandă interzisă largă cu defecte fotoactive. Autori: Anastasescu Crina, Ilie Elena-Alexandra, Anastasescu Mihai, Balint Ioan.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. Nasrollahzadeh, M. et al. (2019) *Chapter 1 - An Introduction to Nanotechnology*, Interface SciTech. 28:1-27.
2. Malik, S. et al. (2023) *Nanotechnology: A Revolution in Modern Industry*, Molecules 28 (2):661.
3. Rickerby, D. & Morrison, M. (2007) *Nanotechnology and the environment: A European perspective*, Sci. Technol. Adv. Mater. 8 (1-2):19.
4. Nasrollahzadeh, M. et al. (2019) *Chapter 4 - Applications of Nanotechnology in Daily Life*, Interface SciTech. 28:113-143.
5. Paras, M.K. (2024) *Nanotechnology and its applications: An overview*, Int. J. Phys. Appl. 6 (2):179-185.
6. Altammar, K.A. (2023) *A review on nanoparticles: characteristics, synthesis, applications, and challenges*, Front. Microbiol. 14:1155622.
7. Mekuye, B. & Abera, B. (2023) *Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications*, Nano Select 4 (8):486-501.
8. Joudeh, N. & Linke, D. (2022) *Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists*, J. Nanobiotechnol. 20 (262).
9. Saleh, T.A. (2020) *Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities*, Environ. Technol. Innov. 20:101067.
10. Khan, S. et al. (2020) *Gas-Phase Synthesis for Mass Production of TiO₂ Nanoparticles for Environmental Applications*, Springer, Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications, pp 1-21.
11. Lungu, I.I. et al. (2023) *Laser Pyrolysis of Iron Oxide Nanoparticles and the Influence of Laser Power*, Molecules 28 (21):7284.
12. Parashar, M. et al. (2020) *Metal oxides nanoparticles via sol–gel method: a review on synthesis, characterization and applications*, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 31:3729-3749.
13. Chang, C. et al. (2023) *Review of the sol–gel method in preparing nano TiO₂ for advanced oxidation process*, Nanotechnol. Rev. 12 (1):20230150.

14. Divya, G. et al. (2023) *Microwave assisted sol–gel approach for Zr doped TiO₂ as a benign photocatalyst for bismark brown red dye pollutant*, RSC Advances 13:8692-8705.
15. Tazim, T.Q. et al. (2025) *Hydrothermal synthesis of nano-metal oxides for structural modification: A review*, Next Nanotechnol. 7:100167.
16. Ba-Abbad, M.M. et al. (2022) *Synthesis of Fe₃O₄ Nanoparticles with Different Shapes Through a Co-Precipitation Method and Their Application*, JOM 74:3531-3539.
17. Shakeel, N. et al. (2025) *Green Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles: Physicochemical Characterization and Applications: A Review*, IJMS 26 (12):5454.
18. Tseng, T.K. et al. (2010) *A Review of Photocatalysts Prepared by Sol-Gel Method for VOCs Removal*, Int. J. Mol. Sci. 11 (6):2336-2361.
19. Sakka, S. (2013) *Sol-gel process and applications*, Handbook of Advanced Ceramics, Elsevier Inc. 883-910.
20. Kessler, V. & Seisenbaeva, G.A. (2023) *Molecular mechanisms of the metal oxide sol-gel process and their application in approaches to thermodynamically challenging complex oxide materials*, JSST 107 (1):1-11.
21. Sescu, A.M. et al. (2021) *TiO₂ Doped with Noble Metals as an Efficient Solution for the Photodegradation of Hazardous Organic Water Pollutants at Ambient Conditions*, Water 13 (1):19.
22. Barrino, F. (2024) *Hybrid Organic–Inorganic Materials Prepared by Sol–Gel and Sol–Gel-Coating Method for Biomedical Use: Study and Synthetic Review of Synthesis and Properties*, Coatings 14 (4):425.
23. Griffiths, P.R. & de Haseth, J.A. (2006) *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Wiley-Interscience, 2nd Edition, pp 1-95.
24. Pięłowska, M. et al. (2020) *Kinetics and Thermodynamics of Thermal Degradation of Different Starches and Estimation the OH Group and H₂O Content on the Surface by TG/DTG-DTA*, Polymers 12 (2):357.
25. Rades, S. et al. (2014) *High-resolution imaging with SEM/T-SEM, EDX and SAM as a combined methodical approach for morphological and elemental analyses of single engineered nanoparticles*, RSC Advances 4 (91):49577.
26. Li, N. et al. (2025) *In situ transmission electron microscopy characterization and manipulation of the morphology, composition and phase evolution of nanomaterials under microenvironmental conditions*, Chem. Sci. 16:9604-9637.

27. Adams, F. (2005) *X-RAY ABSORPTION AND DIFFRACTION* | Overview, Encyclopedia of Analytical Science, Second Edition, pp 365-377.
28. Lemelle, L. et al. (2017) *Analytical requirements for quantitative X-ray fluorescence nano-imaging of metal traces in solid samples*, TrAC Trends Anal. Chem. 91:104-111.
29. Nayan, M.B. et al. (2019) *Comparative Study on the Effects of Surface Area, Conduction Band and Valence Band Positions on the Photocatalytic Activity of ZnO- M_xO_y Heterostructures*, JWARP 11 (3):357-370.
30. Sultana, M. et al. (2023) *Strategic development of metal doped TiO₂ photocatalysts for enhanced dye degradation activity under UV-Vis irradiation: A review*, CRGSC 7:100383.
31. Budiman, H. et al. (2015) *Comparison between GC-TCD and GC-FID for the determination of propane in gas mixtur*, Procedia Chem. 16:465-472.
32. Greco, E. et al. (2025) *Nanomaterials in Photocatalysis: An In-Depth Analysis of Their Role in Enhancing Indoor Air Quality*, Appl. Sci. 15 (3):1629.
33. Cheng, Q. et al. (2024) *Clarifying the Direct Generation of •OH Radicals in Photocatalytic O₂ Reduction: Theoretical Prediction Combined with Experimental Validation*, J. Phys. Chem. Lett. 15 (34):8650-8659.
34. Hassaan, M.A. et al. (2023) *Principles of Photocatalysts and Their Different Applications: A Review*, Top. Curr. Chem. 381 (6):31.
35. Mohamadpour, F. & Amani, A.M. (2024) *Photocatalytic systems: reactions, mechanism, and applications*, RSC Adv. 14:20609-20645.
36. Arumugam, M. et al. (2023) *Noble metals (Pd, Ag, Pt, and Au) doped bismuth oxybromide photocatalysts for improved visible light-driven catalytic activity for the degradation of phenol*, Chemosphere 324:138368.
37. Navidpour, A.H. et al. (2023) *Investigation of Advanced Oxidation Process in the Presence of TiO₂ Semiconductor as Photocatalyst: Property, Principle, Kinetic Analysis, and Photocatalytic Activity*, Catalysts 13 (2):232.
38. Pelaez, M. et al. (2012) *A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications*, Appl. Catal. B: Environ. 125:331-349.
39. Ghamarpour, R. et al. (2023) *Investigating the use of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles on the amount of protection against UV irradiation*, Sci. Rep. 13:9793.
40. Wang, Y. et al. (2014) *Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material*, J. Environ. Sci. 26 (11):2139-2177.

41. Luong, G. & Ku, Y. (2021) *Selective Oxidation of Benzyl Alcohol in the Aqueous Phase by TiO₂-Based Photocatalysts: A Review*, Chem. Eng. Technol. 44 (12):2178-2190.
42. Shariatnia, Z. & Karimzadeh, Z. (2025) *Recent advances on oxidation of alcohols over various types of materials as effective catalysts: An overview*, Coord. Chem. Rev. 526:216372.
43. Shayegan, Z. et al. (2017) *TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase – A review*, Chem. Eng. J. 334:2408-2439.
44. Katsiev, K. et al. (2017) *Mechanism of Ethanol Photooxidation on Single-Crystal Anatase TiO₂(101)*, J. Phys. Chem. C 121 (5):2940-2950.
45. Sanusi, I. & Almquist, C.B. (2023) *ZnO/TiO₂ Composite Thin-Film Photocatalysts for Gas-Phase Oxidation of Ethanol*, Catalysts 13 (8):1203.
46. Ilie, A. et al. (2025) *PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF ETHANOL DRIVEN BY PRISTINE AND METAL-MODIFIED TiO₂ OBTAINED BY SOL-GEL METHOD*, RRC. - în curs de publicare
47. Jha, S.K. & Priyadarshi, P.K. (2024) *Structural and Functional Insights into ABO₃ Perovskites: Tailoring Properties for Advanced Technological Applications*, IJESI 13 (10):40-44.
48. Pérez, G.M.H. et al. (2014) *Layered-structural monoclinic-orthorhombic perovskite La₂Ti₂O₇ to orthorhombic LaTiO₃ phase transition and their microstructure characterization*, Mater. Charact. 89:13-22.
49. Abe, Y. & Laine, R.M. (2020) *Photocatalytic plate-like La₂Ti₂O₇ nanoparticles synthesized via liquid-feed flame spray pyrolysis (LF-FSP) of metallo-organic precursors*, J. Am. Ceram. Soc. 103 (9):4832-4839.
50. Xiong, L. & Tang, J. (2021) *Strategies and Challenges on Selectivity of Photocatalytic Oxidation of Organic Substances*, Adv. Energy Mater. 11 (8):2003216.
51. Tan, Y. et al. (2017) *Charge-compensated (Nb, Fe)-codoped La₂Ti₂O₇ photocatalyst for photocatalytic H₂ production and optical absorption*, J. Alloys Compd. 709:277-284.
52. Al-Madanat, O. et al. (2021) *TiO₂ photocatalysis: Impact of the platinum loading method on reductive and oxidative half-reactions*, Catal. Today 380:3-15.
53. Mamaghani, A.H. et al. (2017) *Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art*, Appl. Catal. B: Environ. 203:247-269.

54. Vorontsov, A.V. & Dubovitskaya, V.P. (2004) *Selectivity of photocatalytic oxidation of gaseous ethanol over pure and modified TiO₂*, J. Catal. 221 (1):102-109.
55. Ilie, A. et al. (2025) *Layered perovskite La₂Ti₂O₇ obtained by sol-gel method with photocatalytic activity*, Applied Sciences. acceptată spre publicare-ID:applsci-3698820