

**ACADEMIA ROMÂNĂ
INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ "ILIE MURGULESCU"**

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

**Nanostructuri oxidice
ale unor metale tranziționale**

Conducător științific:
Acad. Dr. Maria ZAHARESCU

Doctorand:
Silviu PREDA

București, 2017

CUPRINS

1 Introducere	1
2 Recenzie de literatură	4
2.1 Descrierea temei abordate	4
2.2 Tehnici de sinteză a nanotuburilor pe bază de titanat	8
2.2.1 Metoda asistată de agent preformator sau metoda replicării	10
2.2.2 Metoda anodizării electrochimice	12
2.2.3 Metoda hidrotermală	13
2.2.4 Modificări chimice ale metodei hidrotermale	20
2.2.5 Modificări fizice ale metodei hidrotermale	21
2.3 Mecanisme de formare a nanotuburilor pe bază de titanați, obținute prin metoda hidrotermală	22
2.3.1 Mecanismul de formare în timpul spălării acide (<i>Acid Washing</i>)	22
2.3.2 Mecanismul de formare prin exfoliere-rulare (<i>Peeling-Scrolling</i>)	23
2.3.3 Mecanismul de creștere cristalină, direcționată cu germeni de cristalizare (<i>Seed-Formation-Oriented Crystal Growth</i>)	24
2.4 Efectul parametrilor de sinteză asupra obținerii nanotuburilor pe bază de titanat, prin metoda hidrotermală	24
2.4.1 Precursorii și soluțiile alcaline	25
2.4.2 Durata și temperatura tratamentului hidrotermal	27
2.4.3 Spălarea acidă	28
2.4.4 Tratamentul termic	29
3 Obiective	31
3.1 Obiectiv general	31
3.2 Obiective specifice	31
4 Influența precursorilor de TiO₂ asupra stabilității structurale și termice a nanotuburilor pe bază de titanat	33
4.1 Prepararea nanotuburilor pe bază de titanat	33
4.2 Metode de caracterizare	34
4.3 Caracterizarea precursorilor de TiO ₂	34
4.4 Caracterizarea nanotuburilor pe bază de titanat	38
4.4.1 Morfologia și structura nanotuburilor	38
4.4.2 Stabilitatea termică a nanotuburilor	43
4.5 Detalii asupra structurii pereților nanotuburilor pe bază de titanat prin microscopie electronică de transmisie de înaltă rezoluție, HRTEM	50
4.6 Concluzii	53
5 Studiul proprietăților termice ale nanotuburilor pe bază de titanat, obținute prin metoda hidrotermală asistată de microunde	56
5.1 Procedura experimentală	57
5.1.1 Sinteza nanotuburilor prin metoda hidrotermală asistată de microunde	57
5.1.2 Metode de caracterizare	57
5.2 Microstructura nanotuburilor pe bază de titanat de sodiu	58
5.3 Morfologia nanotuburilor pe bază de titanat	60
5.3.1 Evoluția morfologiei nanotuburilor în funcție de timpul de reacție	60
5.3.2 Caracteristici morfologice și microstructurale ale nanotuburilor pe bază de titanat	62
5.4 Evoluția suprafeței specifice	65
5.5 Influența calcinării asupra morfologiei și structurii nanotuburilor pe bază de titanat	66
5.5.1 Comportamentul termic al nanotuburilor pe bază de titanat	66
5.5.2 Evoluția structurală și morfologică, determinată prin XRD <i>in-situ</i> și SEM	68
5.6 Concluzii	71
6 Aspecte legate de separarea sarcinilor și generarea speciilor reactive de oxigen prin expunerea la lumină solară simulată a nanotuburilor pe bază de titanat	72
6.1 Metode de caracterizare	73
6.2 Viteza de reacție normalizată la suprafața specifică vs. viteza de reacție la masa catalizatorului	74
6.3 Rezultate și discuții	75
6.3.1 Evoluția cantitativă a grupărilor hidroxil de suprafață, determinată prin XPS	75
6.3.2 Relația cantitativă între radicalii -OH generați și densitatea la suprafață a grupărilor OH, investigată prin FTIR	76
6.3.3 Analiza comparativă a proprietăților optice ale nanotuburilor pe bază de titanat și anatas	79
6.3.4 Generarea de specii reactive ale oxigenului (ROS) sub iradiere cu lumină solară simulată,	80

prin fotoluminescență	88
6.4 Concluzii	88
7 Alte nanostructuri oxidice ale titanului	89
7.1 Nanoparticule oxidice pe bază de titan	90
7.2 Nanobare pe bază de titanat	92
7.2.1 Procedul pentru prepararea nanobarelor prin metoda hidrotermală	92
7.2.2 Procedul de schimb ionic (spălare acidă)	93
7.2.3 Caracterizarea nanobarelor pe bază de titanat, sintetizate prin metoda hidrotermală	94
7.2.4 Procedul pentru prepararea nanobarelor prin metoda hidrotermală asistată de microunde ...	98
7.2.5 Caracterizarea nanobarelor pe bază de titanat, sintetizate prin metoda hidrotermală asistată de microunde	98
8 Aplicații	101
8.1 Testarea senzorică a microsenzorilor pe bază de nanotuburi de titanat	101
8.1.1 Metoda experimentală pentru depunerea filmelor sensibile	101
8.1.2 Metoda experimentală pentru testarea senzorilor	101
8.1.3 Caracteristicile de răspuns/recuperare ale senzorilor	102
8.2 Efectul nanotuburilor pe bază de titanat asupra unor bacterii halofile moderate	104
8.2.1 Materiale și metode	106
8.2.2 Investigații prin microscopie electronică ale tulpinilor bacteriene	107
8.2.3 Efectul nanotuburilor asupra celulelor bacteriene	109
8.2.4 Concluzii	110
8.3 Funcționalizarea nanotuburilor pe bază de titanat cu protease halotolerante	110
8.3.1 Materiale și metode	111
8.3.2 Funcționalizarea nanotuburilor pe bază de titanat cu protease	111
8.3.3 Caracterizarea post-reacție a nanomaterialelor testate	113
8.3.4 Concluzii	113
9 Concluzii. Rezultate științifice noi	114
9.1 Lucrări publicate în jurnale indexate ISI	117
9.2 Carte publicată	117
9.3 Lucrări publicate în volumul unor conferințe (<i>proceedings</i>)	118
9.4 Comunicări naționale	118
9.5 Comunicări internaționale	119
Bibliografie	122

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

CAPITOLUL 1. INTRODUCERE

Sinteza, caracterizarea și aplicațiile dioxidului de titan și ale titanaților au evoluat semnificativ și au fost dominante de la sfârșitul secolului trecut. Cu toate acestea, apariția nanotehnologiei a introdus o nouă paradigmă în modul de investigare a acestor materiale. În ultimii ani, oxizi de titan, nanostructurați, cu dimensiune mai mică de 100 nm și morfologii diferite au fost obiectivul mai multor grupuri de cercetare din lume, care au dezvoltat diferite tehnici de sinteză și au investigat proprietăți și noi posibilități de aplicare ale acestor materiale.

Sinteza nanotuburilor de carbon și, la scurt timp după aceea, a nanotuburilor anorganice ale dicalcogenidelor metalice a trezit, ulterior, interesul comunității științifice, deoarece aceste descoperiri au deschis posibilitatea de a produce alți compuși ale căror structuri nanotubulare, nanocristaline, nanoporoase și cu diametre uniforme pot conferi proprietăți excepționale acestor materiale. De atunci, au fost sintetizați și studiați mai mulți oxizi metalici cu nanostructuri unidimensionale. În cazul dioxidului de titan, nanofirele și nanotuburile sunt relative recent investigate și se urmărește îmbunătățirea proprietăților semiconductoare, oxidante și catalitice ale acestor materiale pentru sporirea eficienței în aplicațiile menționate mai sus. De asemenea, se urmărește îmbunătățirea proprietăților și descoperirea de noi proprietăți ale acestor nanostructuri, care să extindă gama deja largă de aplicații comerciale ale dioxidului de titan și a altor titanați.

Prima sinteză a nanotuburilor de oxid de titan a fost raportată de către Hoyer și colab.¹, care le-a obținut prin tehnica de replicare (*template*), folosind alumina nanoporoasă și o matrice polimerică. Această tehnică și alte tehnici conexe care se bazează pe matrici chimice, dezvoltate ulterior, au dezavantajul de a utiliza matrici polimerice și agenți de direcționare, implicând distrugerea acestora la finalul procesului pentru a produce nanotuburile de dioxid de titan, generând, astfel, un procedeu costisitor și cu atractivitate scăzută pentru aplicațiile industriale.

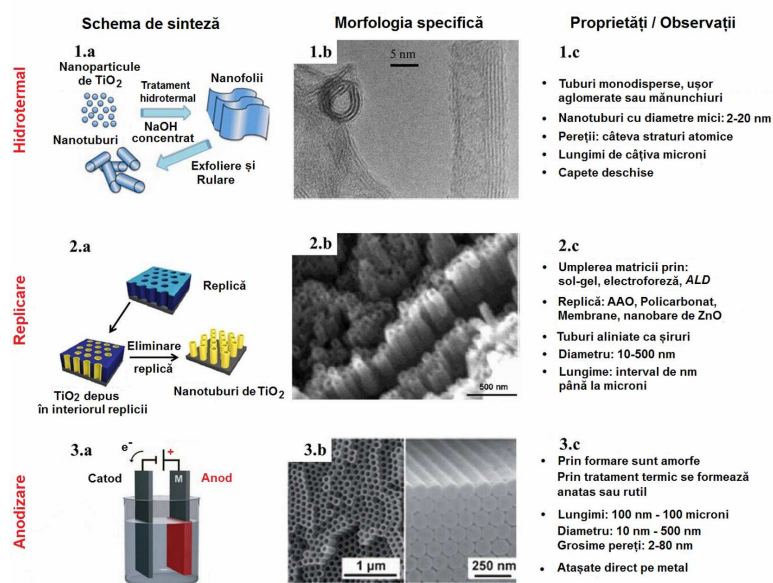
O alternativă promițătoare a apărut odată cu prima sinteză directă a nanotuburilor de dioxid de titan, fără utilizarea de matrici sau agenți de direcționare, raportată de Kasuga și colab.². De o simplitate remarcabilă, această metodă constă în tratamentul hidrotermal al dioxidului de titan comercial în mediu apos alcalin, urmat de spălarea cu apă sau soluție apoasă acidă. Mai mult, oxizii de titan cu morfologie tubulară astfel obținuți au diametre cu

valori de ordinul a 10 nm sau mai puțin, caracteristică mai greu de obținut prin alte metode de sinteză.

Desigur, această metodă a început să primească o atenție sporită din partea cercetătorilor, inclusiv autorul acestei teze a adoptat această tehnică de sinteză pentru a obține și, ulterior, pentru a caracteriza materialele nanostructurate. Cu toate că este un procedeu simplu, într-o singură etapă de reacție, mecanismul de formare al nanotuburilor încă nu este pe deplin elucidat. Mai mult, există controverse asupra materialelor nanostructurate astfel sintetizate privind stabilitatea termodinamică și activitatea fotocatalitică. Disparitățile pe această temă sunt evidente în literatura de specialitate, descrisă pe larg în Capitolul 2 al acestei lucrări. Aparenta ușurință de implementare la scală industrială a acestei tehnici și varietatea de potențiale aplicații al acestor materiale nanostructurate ne-au suscitât interesul pentru a dezvolta această activitate, cu scopul de a aduce noi contribuții științifice pe această temă și, de asemenea, de a contribui la popularizarea, atât a tehnologiei, cât și a materialelor nanostructurate cu morfologie tubulară.

CAPITOLUL 2. RECENZIE DE LITERATURĂ

În ultimii 20 de ani au fost elaborate numeroase strategii de sinteză ale nanotuburilor pe bază de dioxid de titan sau titanat și a matricilor formate din aceste nanotuburi. În figura de mai jos este prezentată o vedere generală a morfologiilor tipice și a caracteristicilor distinctive ale nanotuburilor obținute prin diferite tehnici.³



Vedere generală a diferitelor rute de sinteză a nanotuburilor pe bază de dioxid de titan și/sau titanat: (a) schema rutei de sinteză; (b) morfologii tipice și (c) trăsături caracteristice ale nanotuburilor formate prin diferite rute

Rutele principale pot fi divizate în trei categorii: agent preformator (*template*), hidrotermal și auto-organizare anodică.

Din datele de literatură, s-a putut observa că, în condiții hidrotermale similare, cu diferiți precursori și condiții post-hidrotermale, se obțin nanotuburi pe bază de titanat cu morfologie similară, însă cu structuri raportate diferite⁴. Stabilirea unei structuri unice și corecte pentru nanotuburile pe bază de titanat rămâne o provocare deschisă.

CAPITOLUL 3. OBIECTIVE

În Capitolul 3 al lucrării, de asemenea, și în continuarea rezumatului, sunt descrise obiectivele generale și obiectivele specific ale lucrării.

Obiectivul general al acestui studiu a fost investigarea parametrilor de sinteză a titanaților nanostructurați prin metoda hidrotermală convențională și prin metoda hidrotermală asistată de microunde, precum și cunoașterea aprofundată a caracteristicilor nanomaterialelor obținute, având ca scop îmbunătățirea stadiului actual al celor două tehnici și investigarea unor aspecte care nu sunt suficient clarificate în literatură.

Acest studiu a fost conceput să examineze riguros influența precursorilor și a timpului de reacție asupra formării în mediu alcalin a nanostructurilor oxidice pe bază de titan. Pentru a realiza acest obiectiv, au fost utilizați doi precursori comerciali și doi precursori preparați prin metoda sol-gel, care conțin TiO_2 amorf sau cristalin, în fază pură de anatas sau amestec de faze polimorfe (anatas și rutil).

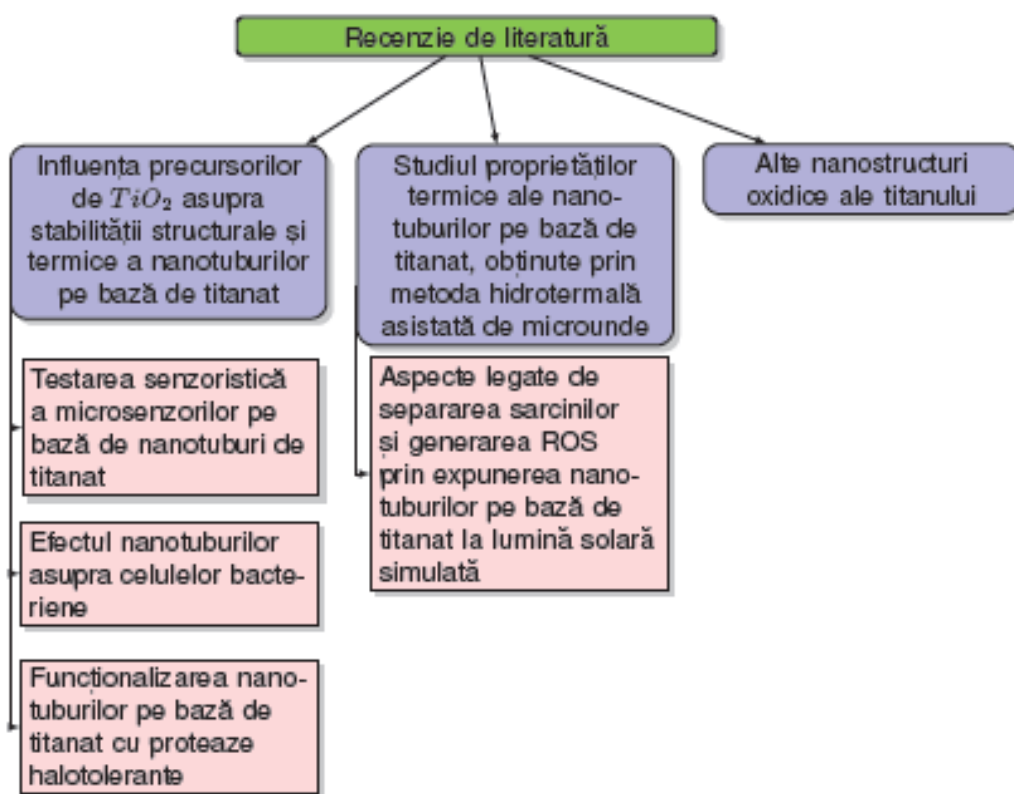
Aceste pulberi au fost tratate în mediu alcalin în diferite condiții experimentale (modificări ale metodei și diferiți timpi de reacție). În acest studiu, pentru investigarea structurii și morfologiei au fost utilizate tehnici ca difracția de raze X (XRD), microscopia electronică de transmisie (TEM) și microscopia electronică de baleiaj (SEM). Pentru investigarea comportamentului termic, au fost utilizate analiza termodiferențială și termogravimetrică (ATD/TG), calorimetria diferențială de baleiaj (DSC) și difracția de raze X *in-situ* (*in-situ XRD*).

Obiectivele specifice ale cercetării prezentate în această lucrare sunt:

1. Analiza efectului precursorilor și a timpului de reacție hidrotermală asupra formării nanotuburilor pe bază de titanat;
2. Analiza efectului tratamentului termic post-hidrotermal asupra stabilității structurale și a morfologiei nanotuburilor pe bază de titanat;

3. Analiza influenței modificării fizice a metodei hidrotermale (prin expunerea la iradiere în câmp de microunde) și a timpului de expunere la iradierea cu microunde asupra morfologiei, structurii și comportamentului termic al nanotuburilor pe bază de titanat;
5. Analiza modificării parametrilor de reacție hidrotermală convențională și asistată de microunde (temperatura și timpul de reacție) asupra evoluției morfologice a nanostructurilor oxidice pe bază de titan;
4. Analiza separării sarcinilor și a generării de specii reactive de oxigen (ROS) prin expunerea la lumină solară simulată a nanotuburilor pe bază de titanat;
6. Analiza proprietăților senzoristice ale nanotuburilor pe bază de titanat;
7. Analiza proprietăților bactericide ale nanotuburilor pe bază de titanat și a abilităților de funcționalizare cu compuși biologici.

Diagrama de mai jos indică structura lucrării, ilustrând relațiile dintre obiective și rezultate.



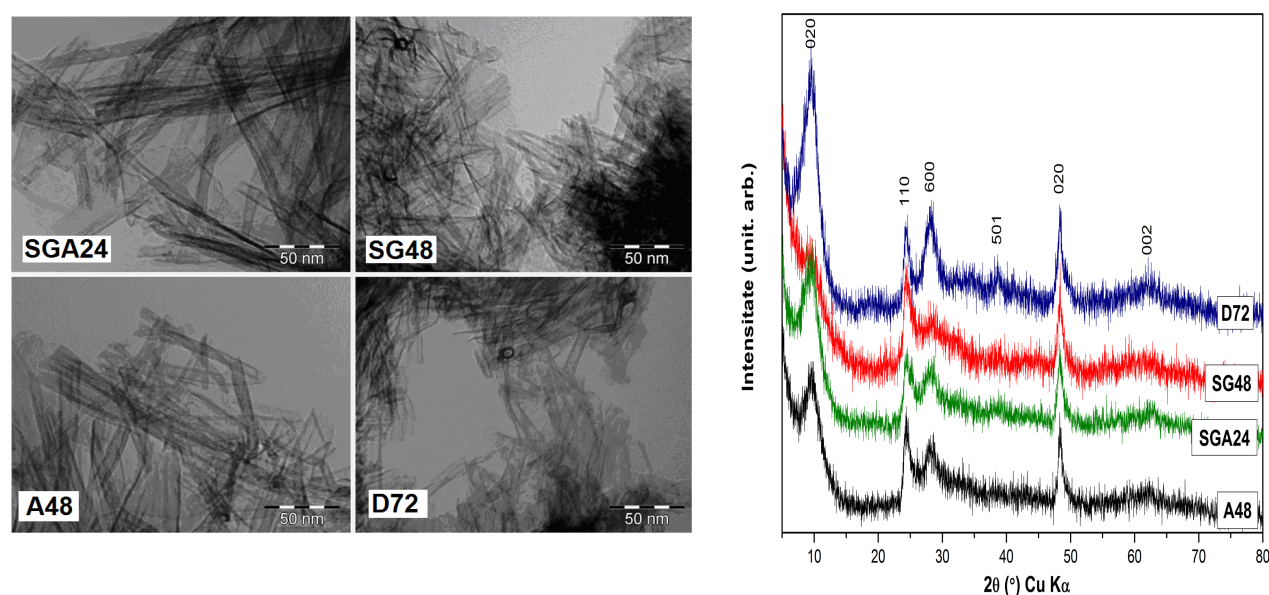
CAPITOLUL 4. INFLUENȚA PRECURSORILOR DE TiO_2 ASUPRA STABILITĂȚII STRUCTURALE ȘI TERMICE A NANOTUBURILOR PE BAZĂ DE TITANAT

În Capitolul 4 a fost studiată influența diferiților precursori de TiO_2 (pulberi sol-gel preparate în laborator, uscate sau tratate termic la 400 °C și pulberi comerciale, cum ar fi anatas, de la

Aldrich și P25 Aeroxide, de la Evonik, asupra structurii și morfologiei nanotuburilor pe bază de titanat obținute prin metoda hidrotermală, prin măsurători de difracție de raze X (XRD) și microscopie electronică de transmisie (TEM). În toate cazurile au fost obținute nanotuburi pe bază de titanat cu structură și morfologie similare.

A fost studiat, de asemenea, și efectul tratamentului termic asupra stabilității structurale, prin măsurători de analiză termodiferențială și termogravimetrică (DTA/TG) și calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC) până la 600 °C pentru a determina transformările nanotuburilor pe bază de titanat în alte faze⁵.

Complementar, fazele care se dezvoltă după tratamentul termic al nanotuburilor în intervalul de temperatură 110–400 °C au fost identificate prin investigații XRD.



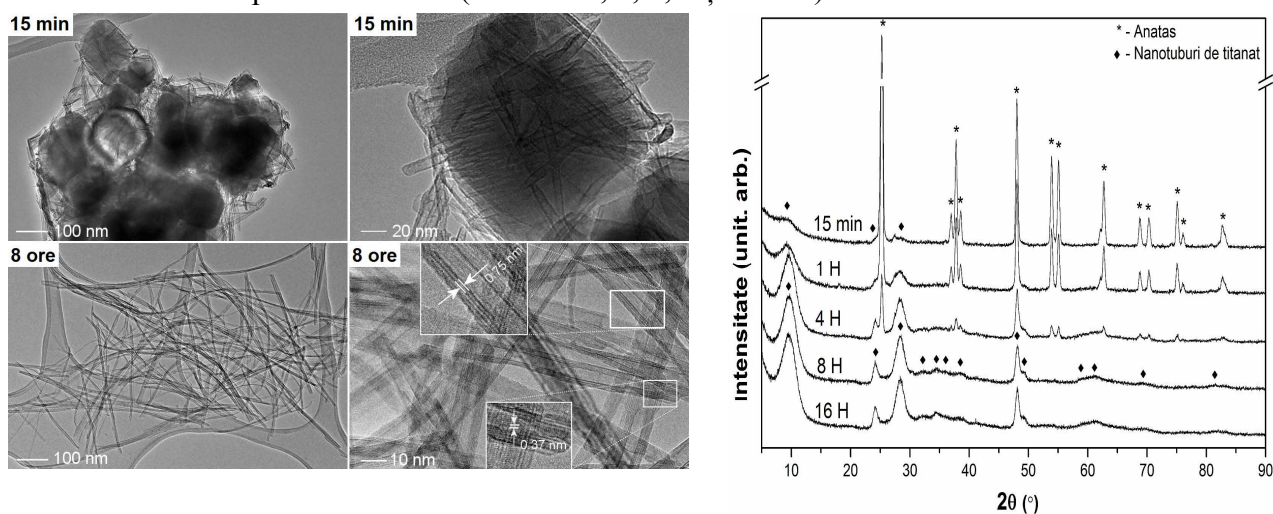
Micrografiile TEM (stânga) și difractogramele de raze X (dreapta) ale nanotuburilor pe bază de titanat, obținute prin metoda hidrotermală convențională

Micrografiile TEM au confirmat deteriorarea morfologică și transformarea în particule a nanotuburilor pe bază de titanat. Stabilitatea termică a nanotuburilor investigate a condus la concluzia că această proprietate depinde nu numai de conținutul de sodiu, dar, totodată, și de tipul de precursor utilizat. Cea mai bună stabilitate termică a fost observată pentru nanotuburile pe bază de titanat sintetizate pornind de la pulberea comercială de anatas Aldrich. După cum se poate observa în figura de mai sus, în toate cazurile au fost obținute materiale cu morfologie tubulară și structură similare. Investigarea nanotuburilor prin analiză termică și calorimetrie au arătat, de asemenea, un comportament similar al probelor analizate. Nu au putut fi identificate efecte termice specifice transformărilor de fază, dar, în intervalul de temperatură 200-500 °C au loc transformări structurale importante. Comportamentul

structural diferit al probelor investigate, tratate termic în intervalul de temperatură 100-400 °C a fost determinat prin difracție de raze X. Toate probele se supun unei transformări de fază, atât structural, cât și morfologic, dar acest efect are loc la temperaturi diferite. Transformările de fază și termice depind nu numai de conținutul de sodiu din compoziția nanotuburilor pe bază de titanat dar și de structura precursorului de TiO_2 utilizat în sinteze. Astfel, nanotuburile pe bază de titanat obținute pornind de la precursorul comercial Aldrich prezintă cea mai bună stabilitate termică.

CAPITOLUL 5. STUDIUL PROPRIETĂȚILOR TERMICE ALE NANOTUBURILOR PE BAZĂ DE TITANAT, OBTINUTE PRIN METODA HIDROTERMALĂ ASISTATĂ DE MICROUND

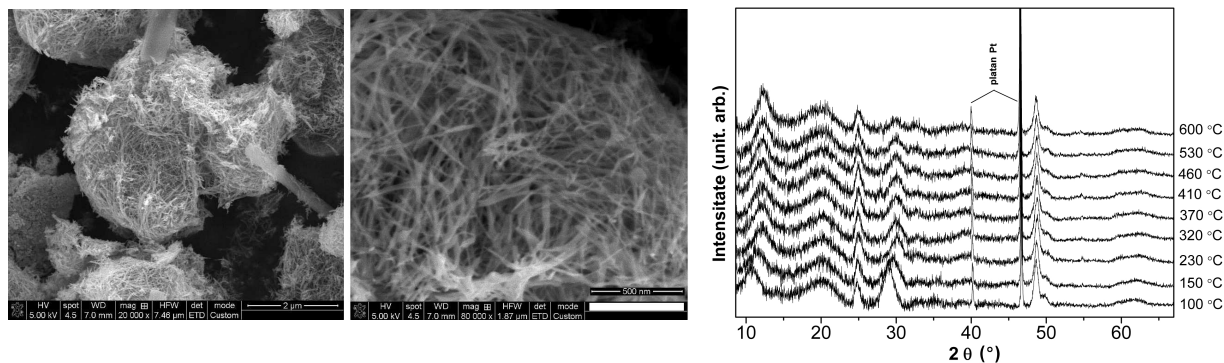
În Capitolul 5 este prezentat studiul proprietăților termice ale nanotuburilor pe bază de titanat, obținute prin metoda hidrotermală asistată de microunde. Nanotuburile pe bază de titanat au fost sintetizate prin metoda hidrotermală asistată de microunde a precursorului comercial de TiO_2 , anatas de la Aldrich, la o temperatură constantă (135 °C) și durate diferite ale timpului de iradiere în câmp de microunde (15 minute, 1, 4, 8 și 16 ore)⁶.



Micrografiile TEM (stânga și mijloc, mărituri diferite) și difractogramele de raze X (dreapta) ale nanotuburilor pe bază de titanat, obținute prin metoda hidrotermală asistată de microunde

Probele obținute au fost caracterizate prin măsurători de difracție de raze X, microscopie electronică de baleiaj și de transmisie, calorimetrie diferențială de baleiaj și suprafață specifică. Timpul de iradiere în câmp de microunde s-a dovedit a fi parametrul cheie pentru controlul morfologic al acestui tip de nanostructură. Au fost observate morfologii nanotubulare deja după 15 minute de iradiere în câmp de microunde. Analizele probelor iradiate timp de 8 și 16 ore au arătat conversia completă a precursorului de TiO_2 în nanotuburi pe bază de titanat.

Nanotuburile au capetele deschise și libere, cu structura pereților multistratificată, cu un diametru exterior mediu de 8 nm și o suprafață specific de până la 210 m²/g. Morfologia, suprafața specifică și structura cristalină a nanotuburilor pe bază de titanat obținute prin metoda hidrotermală asistată de microunde sunt similare cu cele obținute prin metoda hidrotermală clasică.



Micrografiile SEM (stânga) și difractogramele de raze X in-situ (dreapta) ale nanotuburilor pe bază de titanat, obținute prin metoda hidrotermală asistată de microunde

Combinăția între condițiile hidrotermale și iradiația în câmp de microunde a redus în mod semnificativ timpul de reacție necesar conversiei complete a precursorului utilizat anatas în nanotuburi pe bază de titanat. În comparație cu tratamentul hidrotermal clasic, timpul de reacție s-a redus de 3 ori. Din măsurătorile TEM asupra diametrului exterior al nanotuburilor, s-a observat că diametrul acestora este de 8 nm și este cu 2-3 nm mai mic decât al nanotuburilor obținute prin metoda hidrotermală convențională. În plus datorită scurtării timpului de reacție, metoda hidrotermală asistată de microunde poate fi considerată ca o metodă prietenoasă cu mediul deoarece timpul mai scurt de reacție scade și consumul total de energie.

CAPITOLUL 6. ASPECTE LEGATE DE SEPARAREA SARCINILOR ȘI GENERAREA SPECIILOR REACTIVE DE OXIGEN PRIN EXPUNEREA LA LUMINĂ SOLARĂ SIMULATĂ A NANOTUBURILOR PE BAZĂ DE TITANAT

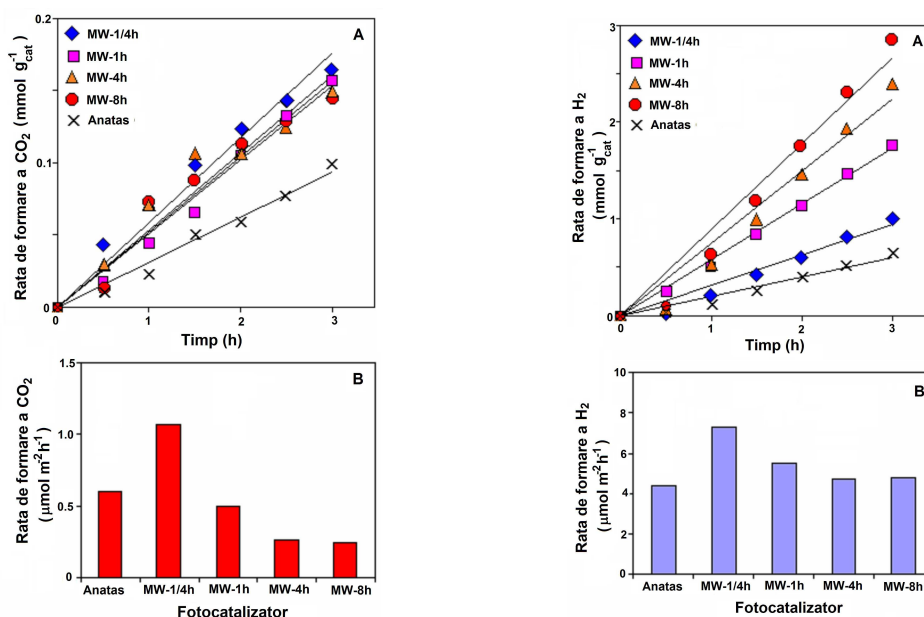
În Capitolul 6, cercetarea s-a axat pe câteva puncte cheie privind procesele induse de lumină în TiO₂, anatas și în nanotuburile pe bază de titanat cum ar fi relația dintre morfologie și capacitatea de a produce H₂ și CO₂, densitatea la suprafață a grupărilor hidroxil, producerea speciilor reactive ale oxigenului (ROS) ($\cdot\text{OH}$ și $\cdot\text{O}_2^-$) și activitatea fotocatalitică, dar și separarea sarcinilor la interfața domeniilor semiconductoare și îmbunătățirea activității, practic, au fost investigate aspecte legate de separarea sarcinilor și generarea speciilor

reactive de oxigen prin expunerea la lumină solară simulată a nanotuburilor pe bază de titanat. S-a evidențiat că unul dintre principalele avantaje ale morfologiei tubulare a titanatului este dat de valori ale suprafeței specifice mai mari decât a anatasului parental.

Compoziția și densitatea relativă a grupărilor –OH pe suprafața nanotuburilor pe bază de titanat

Fotocatalizator	C at. %	O at. %	Ti at. %	Na at. %	[OH] _{suprafață} ^a	Suprafața specifică m ² /g
1/4h	16.2	52.9	17.5	13.4	18.2	49.4
1h	12.3	55.2	18.7	13.8	11.2	109.9
4h	8.9	56.4	20.5	14.2	7.2	179.9
8h	7.3	58.3	19.7	14.7	6.5	210.5

^a Densitatea relativă a grupărilor –OH pe suprafață a fost determinată din spectrul de fotoemisie O1s, deconvolutat



Rezultate teste fotocatalitice: eliberarea în timp a CO₂ (stânga) și H₂ (dreapta), normalizată la cantitatea de fotocatalizator (A) și viteza de reacție corespunzătoare, calculată pe unitatea de suprafață (B).

Analizele FTIR și XPS au evidențiat că densitatea la suprafață a grupărilor hidroxil scade odată cu transformarea morfologică și structurală a anatasului în nanotuburi pe bază de titanat. Experimentele de identificare și captare a radicalilor au arătat că variația densității la suprafață a grupărilor hidroxil este în concordanță, în linii mari, cu generarea radicalilor •OH și •O₂⁻, dar și de producerea fotocatalitică a H₂ și CO₂ din amestecul de apă/metanol. S-a observat că ROS formate prin acțiunea electronilor și golurilor fotogenerate asupra grupărilor hidroxil și O₂, joacă un rol important în activitatea fotocatalitică a materialelor pe bază de titanat. Alt aspect major investigat în acest capitol este că separarea sarcinilor la interfața între fazele cristaline de anatas și titanat are un efect remarcabil asupra activității, îmbunătățind viteza de formare a H₂ și CO₂.

Reformarea fotocatalitică a metanolului a fost utilizată pentru a evidenția punctele cheie ale proceselor induse de lumină care au loc în anatas TiO_2 și în nanotuburile pe bază de titanat. Au fost analizate aspecte esențiale ale proceselor fotocatalitice cum ar fi relațiile între:

- (i) morfologie și activitate evaluată prin prisma producerii de H_2 și CO_2 ,
- (ii) densitatea grupărilor hidroxil de suprafață și generarea de radicali $\cdot\text{OH}$,
- (iii) producerea de radicali $\cdot\text{OH}$ și $\cdot\text{O}_2^-$ și activitatea fotocatalitică, și
- (iv) separarea sarcinilor la interfața domeniilor semiconductoare și îmbunătățirea activității.

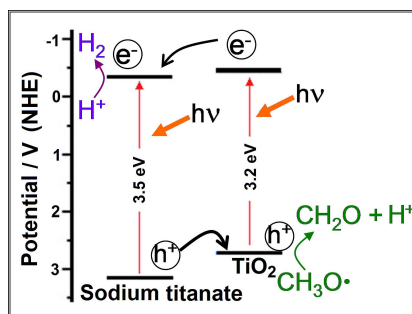


Diagrama nivelelor de energie la interfața nanotuburi pe bază de titanat- TiO_2 , anatas

Cele mai importante elemente de originalitate care derivă din prelucrarea acestor date se referă la:

- i) suprafața specifică semnificativ mai mare prezentată de titanatul analizat în comparație cu anatasul parental reprezintă unul dintre principalele avantaje ale morfologiei tubulare a titanatului.
- ii) densitatea grupărilor hidroxil de suprafață scade odată cu dezvoltarea morfologiei nanotubulare. Această tendință este urmată, în linii mari, și de activitățile de generare a $\cdot\text{OH}$ și $\cdot\text{O}_2^-$, la fel și de producerea fotocatalitică de H_2 and CO_2 . De aici, rezultă că ROS-urile, formate prin acțiunea electronilor și a golurilor fotogenerate asupra grupărilor hidroxil și a O_2 oxigenului adsorbit joacă un rol important în activitatea fotocatalitică a materialelor cu morfologie nanostructurată pe bază de dioxid de titan.
- iii) un alt aspect major evidențiat prin coroborarea acestor date este efectul remarcabil pe care îl are separarea sarcinilor realizată la interfața fazelor de anatas/titanat asupra activității fotocatalitice, prin creșterea vitezei de formare a H_2 și CO_2 .

CAPITOLUL 7. ALTE NANOSTRUCTURI OXIDICE ALE TITANULUI

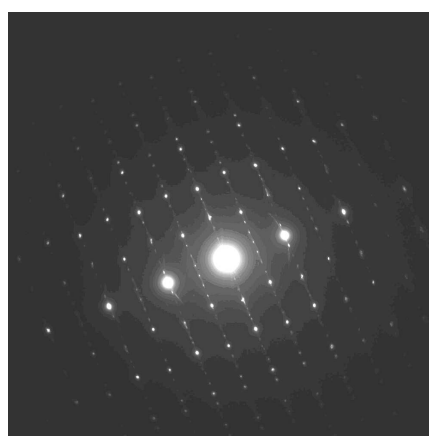
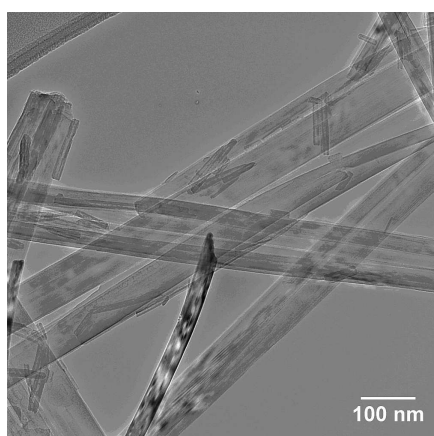
În Capitolul 7 sunt prezentate rezultate experimentale ale preparării altor nanostructuri oxidice ale titanului, în particular, nanobare. Nanotuburile pe bază de titanat sau nanotuburile oxidice pe bază de titan sunt în general, materiale promițătoare, cu proprietăți unice, dar,

totodată, prezintă și dezavantaje: sunt greu de fasonat în formă de corpuri ceramice, dar și mai greu de depus sub formă de straturi, acoperiri sau filme subțiri. De asemenea, un alt dezavantaj este dificultatea de a dopa nanotuburile prin metode *in-situ*, ci doar prin metode de schimb ionic. În multe procese de sinteză formarea nanobarelor și, bineînțeles a nanoparticulelor, pare să concureze cu formarea nanotuburilor pentru aplicațiile care solicită forme greu de obținut pentru nanotuburi. Totodată, chiar dacă o reacție îndeplinește toate condițiile pentru sinteza nanotuburilor, produsul final poate avea morfologie de nanoparticule sau nanobare. Nanobarele sunt, fără îndoială, o gazdă mai puțin versatilă decât nanotuburile din cauza lipsei unui volum interior accesibil, dar, pe de altă parte, au alte avantaje, cum ar fi o stabilitate termică mai bună. Așadar, dacă scopul sintetic de a produce nanostructuri anizotropice cavitare (de ex. nanotuburi) este sacrificat, atunci se deschide un interval larg de posibilități de rute de sinteză pentru obținerea de nanofire, nanobare, nanopanglici, nanofibre, și altele.

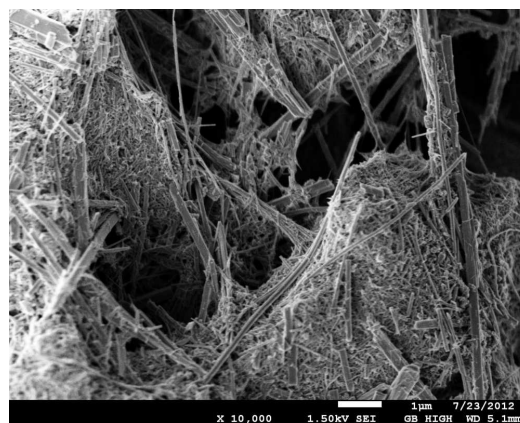
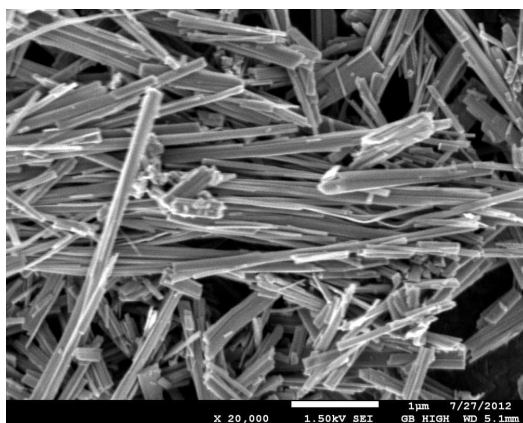
Pentru claritate, toate nanostructurile anizotropice necavitare au fost denumite nanobare, unde bară înlocuiește termeni ca fibră, fir, etc..

Nanobarele pe bază de titanat au fost preparate prin cele două metode descrise în Capitolul 4 și 5. Precursorul utilizat pentru sinteza nanobarelor pe bază de titanat a fost, ca și în cazul nanotuburilor preparate prin aceste metode, anatasul comercial de la Aldrich.

În ceea ce privește nanostructurile oxidice cu morfologie necavitară pe bază de titan, s-a demonstrat că metoda hidrotermală convențională este mult mai adecvată în comparație cu metoda hidrotermală asistată de microunde pentru obținerea unei faze unice de nanobare.



Micrografie TEM pentru proba cu conținut de nanobare (stânga) și imagine de difracție de electroni (SAED) (dreapta) a nanobarelor pe bază de titanat, obținute prin metoda hidrotermală convențională



Micrografii SEM a diferitelor morfologii de nanobare, obținute prin metoda hidrotermală convențională (stânga) și metoda hidrotermală asistată de microunde (dreapta)

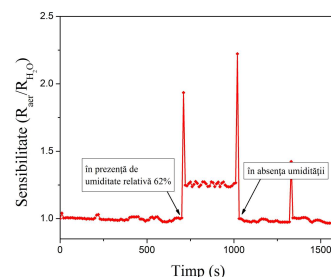
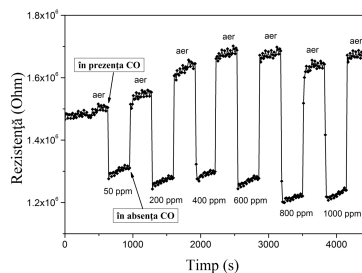
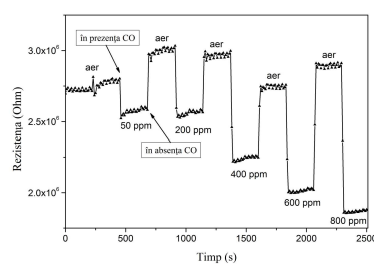
Chiar dacă prezintă dezavantajul unui timp de reacție lung, metoda hidrotermală convențională este adecvată preparării nanobarelor, pe când metoda hidrotermală asistată de microunde este adecvată preparării nanotuburilor, unde timpul de reacție se scurtează de 4-5 ori.

CAPITOLUL 8. APLICAȚII

Materialele sintetizate prin metodele descrise în capitolele anterioare au fost testate pentru aplicații senzoristice și biocatalitice.

8.1 Testarea senzoristică a microsenzorilor pe bază de nanotuburi de titanat

Filmele sensibile cu conținut de nanotuburi au fost depuse prin metoda turnării în picătură *drop-casting*, pe traductori având compoziții diferite ale suportului (Si și Al_2O_3). Numărul de straturi depuse a variat între 3 și 9. Măsurătorile electrice asupra probelor au fost realizate în condiții ambientale, în incinte cu atmosfere controlate, cu un debit de gaz dirijat de un debitmetru – MFC. Răspunsul electric al straturilor depuse a fost măsurat pentru diferite concentrații de CO, CO_2 , CH_4 , C_3H_8 , în domeniul 50-2000 ppm, precum umiditate relativă 62%.



Răspunsul/recuperarea față de CO pentru proba cu 5 (stânga) și 9 straturi (mijloc), la 260 °C și sensibilitatea nanotuburilor pe bază de titanat față de umiditate (dreapta), pe traductor de Al_2O_3

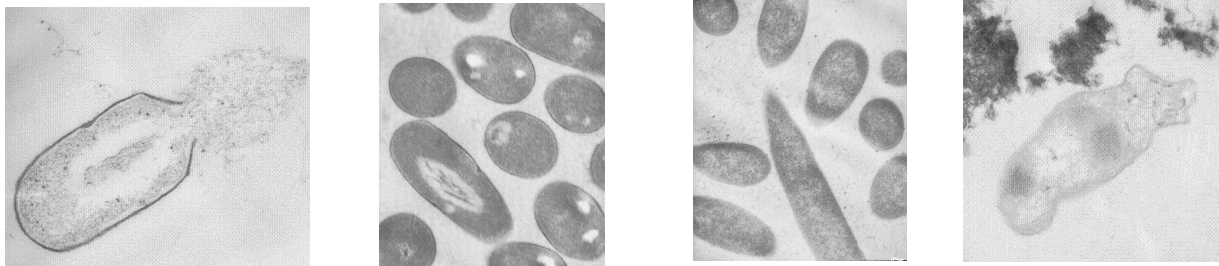
Răspunsul microsenzorilor pe bază de nanotuburi de titanat este influențat de numărul de straturi depuse. Cu cât acest număr este mai mare, cu atât răspunsul obținut la prezența CO este mai intens. Recuperarea acestora este totală, iar semnalul obținut este reproductibil, după cum se poate observa în figura de mai sus, mijloc. Alți factori de influență asupra răspunsului sensorului, în cazul folosirii traductorilor pe bază de alumina poroasă, pe lângă temperatura de lucru și numărul straturilor depuse, este sensibilitatea la anumiți stimuli (gaze, umiditate, etc.). Senzorii au fost testați, de asemenea, pentru vapori de apă (umiditate relativă 62%). Se poate observa în figura din dreapta că senzorii pe bază de nanotuburi de titanat au răspuns la umiditate și au avut o recuperare completă la temperatura camerei, însă sensibilitatea este destul de mică. Răspunsul microsenzorilor pe bază de nanotuburi de titanat este influențat de numărul de straturi depuse. Cu cât acest număr este mai mare, cu atât răspunsul obținut la prezența CO este mai intens.

8.2 Efectul nanotuburilor pe bază de titanat asupra unor bacterii halofile moderate

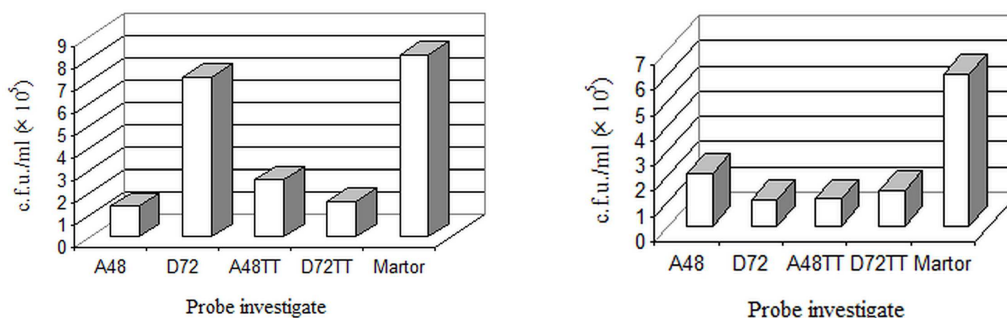
Această aplicație s-a bazat pe intercațiunea dintre nanotuburile pe bază de titanat cu bacterii halofile moderate, identificate ca aparținând genurilor *Virgibacillus* și *Bacillus*, pentru a indica proprietățile acestor materiale nanostructurate asupra unor componente biologice. În acest sens a fost investigată activitatea nanosistemelor obținute pe aceste culturi de microorganisme. Rezultatele au arătat o puternică dependență a performanțelor funcționale de compoziția și morfologia sistemelor.

S-a putut realiza o corelație între activitatea antimicrobiană și variațiile metodei de preparare. Până în prezent nu au fost identificate date în literatura de specialitate despre investigații ale efectului nanotuburilor pe bază de titanat asupra microorganismelor halotolerante, *Virgibacillus halodenitrificans* și *Bacillus subtilis*, izolate din zăcământ de sare format în perioada Neogenului.

Datele obținute și raportate⁷ au demonstrat că nanotuburile pe bază de titanat au proprietăți antibacteriene față de microorganisme halofile moderate, aparținând genurilor *Virgibacillus* și *Bacillus*. Proba de nanotuburi pe bază de titanat, obținută plecând de la precursorul comercial P25 Aeroxide, atât uscată la 110 °C, cât și tratată termic la 400 °C a prezentat o activitate antibacteriană crescută. Ținând cont de corelația activității antibacteriene a nanotuburilor pe bază de titanat cu structura peretelui celular bacterian, este posibil ca mecanismul de acțiune să fie similar cu cel al bacteriocinelor, și anume prezența unei posibile ținte la nivelul peretelui celular.



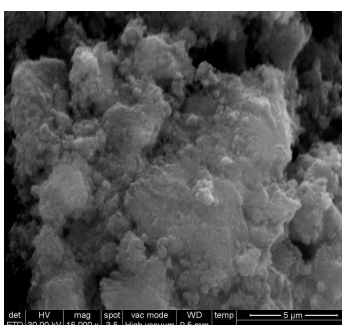
Diferite mecanisme de modificare a peretului celular al Virgibacillus halodenitrificans



Număr total de c.f.u. după 24 de ore de incubare a tulpinilor de Bacillus subtilis 1/9 (stânga) și V. halodenitrificans 1/13 (dreapta) în funcție de probele pe bază de titanat

8.3 Funcționalizarea nanotuburilor pe bază de titanat cu proteaze halotolerante

Mediile saline reprezintă habitatul natural al microorganismelor halofile, atât bacterii, cât și *arhee*, care sunt o sursă de enzime (extremozime) cu stabilitate în condiții extreme și ostile. Ținând cont că extremozimele sunt stabile și active în condiții mai puțin obișnuite de pH și tărie ionică, studiul lor ca biocatalizatori reprezintă un domeniu atractiv. Multe halofile secretă enzime proteolitice, care permit degradarea proteinelor și peptidelor în medii naturale hipersaline. Deoarece mediile saline din țară sunt exploatate în scop recreațional, este de mare interes investigarea impactului unor nanomateriale, între care și nanostructurile pe bază de titanat, asupra metaboliților microorganismelor halotolerante care populează aceste medii. Pentru funcționalizarea acestor nanotuburi au fost utilizate proteazele izolate de la tulpini de bacterii halotolerante, ce au ca mediu natural de creștere zăcământ de sare datat geologic din perioada Neogen⁸.



Micrografie SEM pe probele de nanotuburi pe bază de titanat, funcționalizate cu probe biologice

În cazul nanotuburilor pe bază de titanat, ca urmare a testelor de biocataliză, ele apar înglobate în matricea de material biologic. Datorită dimensiunilor reduse, aceste nanostructuri nu pot fi puse în evidență prin microscopie electronică de baleiaj, dar, ceea ce este important în aceste micrografii, este masa de material biologic, foarte clar grupată și dezvoltată pe aceste nanostructuri.

Capacitatea mare de imobilizare a nanotuburilor pe bază de titanat poate fi atribuită structurii, compoziției și morfologiei acestora. Suprafața specifică mare, volumul total al porilor, dar și interacțiunile chimice locale explică această capacitate de imobilizare.

CAPITOLUL 9. CONCLUZII. REZULTATE ȘTIINȚIFICE NOI

În Capitolul 9 sunt prezentate contribuții noi privind investigarea parametrilor de sinteză a titanaților nanostructurați prin metoda hidrotermală convențională și prin metoda hidrotermală asistată de microunde. Au fost aprofundate caracteristicile nanomaterialelor obținute, având ca scop îmbunătățirea stadiului actual al celor două tehnici și au fost investigate aspecte care nu sunt suficient clarificate în literatura de specialitate:

1. Optimizarea metodei de sinteză

1.1. Au fost optimizați diferiți parametri de sinteză a nanotuburilor pe bază de titanat, atât pentru metoda hidrotermală convențională, cât și pentru metoda hidrotermală asistată de microunde. Pentru sinteza optimă, pulberea de TiO_2 (amorf, cristalin, anatas sau amestec de anatas cu rutil), dispersată și omogenizată în 10 M NaOH, soluție apoasă, poate fi convertită în nanotuburi pe bază de titanat, cu un randament al conversiei morfologiei de 100% după 24 de ore de tratament hidrotermal convențional la 140 °C. Prin metoda hidrotermală asistată de microunde, pulberea de TiO_2 poate fi convertită în nanotuburi pe bază de titanat, cu un randament al conversiei morfologiei de 100%, după numai 8 ore, la 135 °C.

1.2. S-a stabilit că natura precursorului de TiO_2 nu are influență asupra formării nanotuburilor pe bază de titanat. Toți precursorii de TiO_2 utilizați, indiferent de stare (amorfă sau cristalină) și forma polimorfă (anatas sau rutil), au fost transformați în nanotuburi pe bază de titan, în urma tratamentului hidrotermal.

2. Caracterizarea nanotuburilor pe bază de titanat

2.1. Prin studii de microscopie electronică de transmisie, de înaltă rezoluție, s-a evidențiat variația distanței dintre straturile care formează peretele nanotubului, în funcție de numărul de straturi componente ale peretelui. Distanța dintre nanofoliile rulate este controlată de defectele din structura foliilor, în consecință, aceasta devine mai mare pe măsură ce nanofoliile prezintă mai multe defecte. Mai mult, forța motrice care induce rularea nanofoliilor este mai puternică în cazul rulării succesive a nanofoliilor, reducând distanța dintre straturile componente ale peretelui nanotuburilor și conducând la un diametru interior mai mic al acestuia.

2.2. A fost studiată stabilitatea termică a nanotuburilor pe bază de titanat, atât prin analiză termică și calorimetrie, cât și studii structurale efectuate prin măsurători de difracție de raze X *in-situ*. S-a constatat că nanotuburile pe bază de titanat protonic (fără sodiu) sunt stabile structural și morfologic până la 350-400 °C, pe când nanotuburile pe bază de titanat de sodiu sunt stabile până la 600 °C, fără a le fi afectată morfologia și structura.

3. Investigarea activității fotocatalitice a nanotuburilor pe bază de titanat

3.1. Au fost investigate aspecte fundamentale ale relațiilor dintre: (i) morfologie și activitatea fotocatalitică pentru producerea de H₂ și CO₂, (ii) densitatea grupărilor hidroxil la suprafață și generarea de radicali •OH, (iii) producerea de •OH și •O₂⁻ și activitatea fotocatalitică. S-a constatat că speciile reactive ale oxigenului (ROS), formate prin acțiunea electronilor și golurilor fotogenerate prin acțiunea grupărilor hidroxil și a O₂ adsorbit joacă un rol important în determinarea activității fotocatalitice a materialelor cu morfologie nanostructurată pe bază de dioxid de titan.

3.2. În comparație cu sistemele monofazice (anatas sau titanat), s-a constatat efectul remarcabil pe care îl are, în sistemul bifazic, separarea sarcinilor la interfața fazelor de anatas/nanotuburi pe bază de titanat asupra activității fotocatalitice, prin îmbunătățirea vitezei de formare H₂ și CO₂. În general, prin asocierea a doi semiconductori cu nivele de energie bine aliniate (aparent, cazul sistemului anatas/nanotuburi pe bază de titanat), se obține o mai bună separare a sarcinilor, iar acestea nu se mai combină radiativ. Așadar, dacă sarcinile nu se mai recombina, atunci participă la reacția catalitică, iar viteza de formare a produșilor de interes (H₂ și CO₂) este mai mare.

4. Aplicații ale nanotuburilor pe bază de titanat

4.1. A fost testat răspunsul microsenzorilor pe bază de nanotuburi de titanat față de o serie de gaze (CO , CH_4 , C_3H_8) și la umiditate. S-a constatat o relație direct proporțională între numărul de straturi de nanotuburi pe bază de titanat și răspunsul microsenzorului, dar și a capacității de recuperare. Pentru senzorii pe bază de nanotuburi de titanat testați la umiditate, s-a constatat capacitatea de răspuns la stimuli și recuperarea completă, la temperatura camerei.

4.2. Caracteristicile de răspuns/recuperare ale senzorilor pe bază de nanotuburi de titanat sunt influențate de tipul de suport al senzorului. S-a constatat că natura suportului (porozitate, compoziție chimică) afectează reproductibilitatea determinărilor și capacitatea de recuperare a senzorilor după efectuarea injecției cu gazul analizat.

4.3. S-a constatat că temperatura de lucru influențează răspunsul electric al senzorilor. Temperatura optimă în cazul senzorilor pe bază de nanotuburi de titanat este 250°C .

4.4. Nanotuburile pe bază de titanat au proprietăți antibacteriene față de microorganisme halofilice moderate, aparținând genurilor *Virgibacillus* și *Bacillus*. Impactul nanotuburilor pe bază de titanat față de microorganismele investigate poate fi asimilat mecanismului de tip bacteriocin.

4.5. Prin funcționalizarea nanotuburilor pe bază de titanat cu proteaze ale unor tulpini de bacterii halotolerante moderate s-a constatat că acestea au o capacitate mare de imobilizare și se înglobează în matricea de material biologic.

5. Originalitate

Primul grup de cercetare din țară care publică rezultate științifice în jurnale indexate ISI, având ca subiect obținerea și caracterizarea nanotuburilor pe bază de titanat prin metoda hidrotermală convențională sau asistată de microunde.

De asemenea, după cunoștința autorilor, a fost raportată pentru prima dată în mediul științific internațional investigarea funcționalizării nanostructurilor pe bază de titanat cu morfologie tubulară cu proteaze halotolerante ale tulpinilor bacteriene halofile moderate, izolate din zăcământ de sare format în perioada Neogenului.

Observațiile asupra separării sarcinilor la interfața fazelor de anatas/nanotuburi pe bază de titanat în sistemul bifazic au caracter original și de noutate, aceste date nefiind raportate în literatura de specialitate.

BIBLIOGRAFIE (selectie)

- ¹ P. Hoyer. "Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array". In: *Langmuir* 12.6 (1996), pp. 1411–1413
- ² T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. "Formation of Titanium Oxide Nanotube". In: *Langmuir* 14.12 (1998), pp. 3160–3163
- ³ K. Lee, A. Mazare, P. Schmuki. "One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes". In: *Chemical Reviews* 114.19 (2014), pp. 9385–9454
- ⁴ C. Anastasescu, S. Mihaiu, **S. Preda**, M. Zaharescu. In: *1D Oxide Nanostructures Obtained by Sol-Gel and Hydrothermal Methods*. Springer Briefs in Materials. Springer International Publishing, 2016
- ⁵ **S. Preda**, V.Ş. Teodorescu, A.M. Muşuc, C. Andronescu, M. Zaharescu. "Influence of the TiO₂ precursors on the thermal and structural stability of titanate-based nanotubes". In: *Journal of Materials Research* 28.3 (2013), pp. 294–303
- ⁶ **S. Preda**, M. Rutar, P. Umek, M. Zaharescu. "A study of thermal properties of sodium titanate nanotubes synthesized by microwave-assisted hydrothermal method". In: *Materials Research Bulletin* 71 (2015), pp. 98–105
- ⁷ S. Merciu, C. Văcăroiu, R. Filimon, G. Popescu, **S. Preda**, C. Anastasescu, M. Zaharescu, and M. Enache. "Nanotubes Biologically Active in Media with High Salt Concentration". In: *Biotechnology & Biotechnological Equipment* 23.sup1 (2009), pp. 827–831
- ⁸ S. Neagu, **S. Preda**, C. Anastasescu, M. Zaharescu, M. Enache, R. Cojoc. "The functionalization of silica and titanate nanostructures with halotolerant proteases". In: *Revue Roumaine de Chimie* 59.2 (2014), pp. 97–103