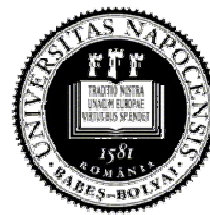


Teză de doctorat
-Rezumat-



Sinteza, caracterizarea morfo-structurală și aplicații de mediu a fotocatalizatorilor pe bază de TiO_2 obținuți prin cristalizare rapidă

Pap Zsolt

Conducători de doctorat:

Prof. Dr. András Dombi

Universitatea din Szeged

Szeged, Ungaria

Prof. Dr. Ionel-Cătălin Popescu

Babeș-Bolyai University

Cluj-Napoca, Romania

Universitatea din Szeged, Universitatea Babeș-Bolyai

2011

Cuprins

Introducere	3
Obiectivele tezei de doctorat	5
Cuvinte cheie.....	5
Sinteza fotocatalizatorilor pe bază de TiO₂.....	6
Sinteza fotocatalizatorilor de TiO₂ dopat cu azot.....	6
Materiale și metode.	8
Rezultatele tezei de doctorat.	10
Concluzii	16
Bibliografie	17
Activitatea științifică a doctorandului	18

Introducere

În ultimii zece ani numărul publicațiilor în fotocataliză a crescut exponențial. Cele mai multe nanomateriale testate ca și fotocatalizatori au fost cele bazate pe dioxid de titan (TiO_2) [1], oxid de zinc (ZnO) [2] sau trioxid de wolfram (WO_3) [3].

Datorită activității sale ridicate, a stabilității și a netoxicității, cel mai studiat semiconductor în fotocataliză a fost TiO_2 . Prima publicație semnificativă, a apărut în 1972 autorii fiind *Fujishima* și *Honda* [1]. Acest articol a determinat dezvoltarea cercetărilor de obținere de nanomateriale pe bază de TiO_2 . Printre numeroasele metode de sinteză, intens cercetate, se numără metodele sol-gel și de hidroliză în flacără. Pentru producerea la scară industrială, metoda cea mai promițătoare este însă metoda sol-gel, datorită flexibilității ei și a randamentului ridicat.

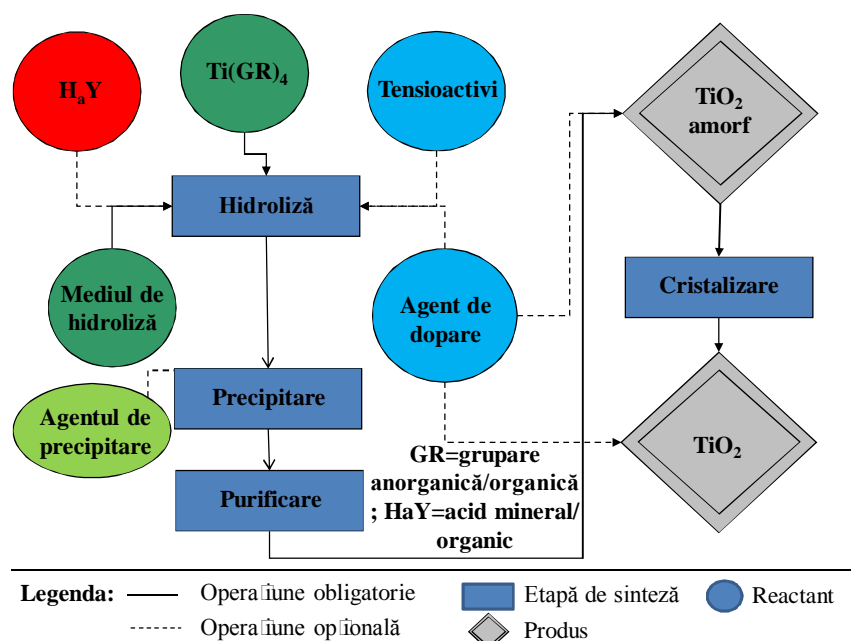


Figura 1 – Schema de obținere a fotocatalizatorilor pe bază de TiO_2

Metoda sol-gel este compusă din mai multe etape de sinteză (ilustrate în *Figura 1*). Ultimul pas în obținerea nanocristalitelor de TiO_2 este cristalizarea, care poate fi efectuată prin mai multe metode. Dintre modalitățile de cristalizare cea mai utilizată este tratarea termică (calcinarea). Parametrii de lucru utilizați la tratarea termică care influențează proprietățile finale (structură, morfologie și activitate fotocatalitică) ale catalizatorului sunt:

- i.) Temperatura de calcinare
- ii.) Durata tratamentului termic
- iii.) Atmosfera de calcinare

iv.) Viteza de încălzire

Din păcate, dintre parametrii prezentați mai sus unul sau chiar doi nu sunt precizați în publicațiile referitoare la sinteza fotocatalizatorilor de TiO_2 , chiar dacă se știe faptul că în alte domenii de cercetare (cataliză eterogenă), calcinarea este una dintre etapele determinante ale proprietăților finale ale materialului dorit. În consecință, foarte multe comunicări științifice și articole au apărut legate exclusiv de manipularea prin calcinare ale proprietăților structurale ale catalizatorilor. Numărul publicațiilor din domeniul fotocatalizei care se ocupă de influența tratamentului termic este foarte mic.

Unul dintre cele mai semnificative articole, legat de subiectul tratării termice este cel publicat de *Joung et al.* [4-5]. Această lucrare studiază detaliat influența duratei de calcinare asupra proprietăților morfo-structurale și a activității fotocatalitice a nanomaterialelor de TiO_2 dopat cu azot. S-a evidențiat faptul că:

i.) durata tratamentului termic este un factor critic în calitatea suprafeței catalizatorilor;

ii.) mecanismele de transformare a materialului amorf în material cristalin sunt importante determinând compoziția chimică a suprafeței și formarea defectelor cristaline,

Concluziile din această publicație au deschis noi direcții de cercetare legate de importanța tratării termice în obținerea fotocatalizatorilor de TiO_2 :

Obiectivele tezei de doctorat

Literatura de specialitate din domeniul fotocatalizei, consideră tratamentul termic ca o etapă simplă, fără consecințe majore în privința activității fotocatalitice. În puținele articole care au tratat acest subiect s-a arătat că etapa de calcinare este o etapă mult mai importantă, decât s-a considerat până la momentul actual. Pe baza acestor considerente, teza de doctorat se axează în principal pe influența parametrilor de calcinare (accentuându-se mai mult importanța duratei tratamentului termic) asupra proprietăților morfologice, structurale și fotocatalitice.

Obiectivele principale ale tezei sunt:

O1.) Influența duratei de calcinare, la diferite temperaturi, asupra calității și compoziției chimice a suprafeței precum și a structurii cristaline

- a.) Efectul duratei de tratare termică asupra proprietăților finale ale fotocatalizatorilor
- b.) Relația dintre activitatea fotocatalitică observată și durata de calcinare

O2.) Impactul tratării termice rapide asupra activității fotocatalitice în lumină vizibilă a fotocatalizatorilor de TiO_2 dopat cu azot (N- TiO_2)

- a.) Structura fotocatalizatorilor obținuți prin tratament termic rapid
- b.) Modul de încorporare/ancorare a azotului în rețeaua cristalină /pe suprafața dioxidului de titandin fotocatalizatorii obținuți prin calcinare rapidă

Cuvinte cheie

fotocataliză, anatază, rutil, brookit, dopare cu azot, activitate fotocatalitică, calcinare rapidă, fenol, monuron

Sinteza fotocatalizatorilor pe bază de TiO₂

Fotocatalizatorii pe bază de TiO₂ au fost obținuți prin metoda sol-gel. 20.0 mL de TiCl₄ s-au adăugat treptat în 40 mL acid clorhidric (37%). Amestecul s-a răcit într-o baie de gheață la 5°C. Solul astfel obținut a fost adăugat la 600 mL apă ultrapură (Milli-Q). Pentru a precipita dioxidul de titan amorf, amestecul de reacție (pH<1) a fost tratat cu o soluție apoasă de amoniac până când valoarea pH-ului a ajuns la 8. Suspensia a fost lăsată la maturare, timp de două zile, la temperatura camerei. Apoi s-a uscat la 80°C, timp de 24 ore. Produsul final, o pulbere albă, a fost mojarată pentru a fi supus tratării termice.

30 g de pulbere s-au tratat termic în nacele de cuarț așezate într-un cuptor tubular, în aer static. Tratamentul termic a fost format din trei etape, cu trei viteze diferite de încălzire (60, 20 și 10 °C/min). Temperaturile studiate au fost de 400, 500, 550, 600 și 700 °C, pentru fiecare valoare de temperatură s-au studiat următorii timpi de calcinare 5, 7,5, 10, 12, 15, 20, 30, 60, 90, 120 și 180 minute. Producții de calcinare au fost îndepărtați în ultimul minut al calcinării cu un curent intens de aer. După terminarea tratamentului termic, probele au fost scoase din cuptor și lăsate să se răcească la temperatura camerei.

Fotocatalizatorii obținuți au fost spălați de trei ori prin centrifugare într-un amestec 1:1 apă ultrapură (Milli-Q):etanol pentru a îndepărta impuritățile solubile de pe suprafața catalizatorilor. Spălarea a fost urmată de o etapă de purificare fotocatalitică sub acțiunea luminii UV (365 nm), pentru a descompune materialele organice rămase pe suprafața catalizatorului.

Sinteza fotocatalizatorilor de TiO₂ dopat cu azot

Fotocatalizatorii de TiO₂ dopat cu azot au fost obținuți prin metoda sol-gel, pornind de la 5 mL de TiCl₄, care s-au adăugat treptat la un amestec de acid acetic glacial și acid azotic (70%). Amestecul de reacție a fost răcit pe o baie de gheață pentru a menține temperatura sub 5 °C. În timpul reacției s-a observat degajarea de NO₂ concomitent cu schimbarea culorii solului în maro-portocaliu. Solul astfel obținut a fost adăugat în 100 mL de apă bidistilată și lăsat o oră, sub agitare, la temperatura camerei. Produsul de reacție a fost tratat cu o soluție apoasă de NH₃ (25%), până la pH = 8-9, pentru a precipita dioxidul de titan amorf. Suspensia obținută a fost lăsată la maturare timp de o zi, și apoi s-a uscat în etuvă la 80 °C, 24 ore, obținându-se o pulbere galbenă.

Pulberea amorfă a fost tratată termic într-un cuptor *Carbolite ELF 11/6 (201)*, pentru a obține dioxidul de titan cristalin. Viteza de încălzire aplicată a fost de 60 °C/min, iar

temperaturile de calcinare alese au fost de 400, 500, respectiv 600 °C. Durata tratamentului termic a fost în fiecare caz 10 minute. După terminarea calcinării, probele au fost scoase din cuptor și lăsate în aer să se răcească.

Pentru a descompune materialele organice rămase pe suprafața catalizatorului, probele astfel obținute au fost introduse în apă bidistilată și iradiate cu lumina UV (365 nm), timp de 3 ore. Apoi suspensia s-a uscat la 80 °C timp de 24 ore.

Materiale și metode.

S-au înregistrat difractograme de raze X (XRD) cu difractometrele *Rigaku* și *Shimadzu 6000*, în următoarele condiții: $\lambda_{Cu K\alpha} = 0.15406$ nm, 40 kV, și 30 mA, în regiunea $20 - 40^\circ$ (2Θ). Dimensiunile nanocristalitelor s-a calculat cu ajutorul ecuației Scherrer [6]. Estimarea compoziția de faze cristaline s-a realizat folosind metoda elaborata de *Zhang* și *Banfield* [7], care utilizează aria peak-urilor de anatază (25.3° (2Θ) (101)), rutil (27.5° (2Θ) (110)) și brookit (30.8° (2Θ) (121)).

Pentru a determina spectrul de acțiune a fotocatalizatorului s-a utilizat spectroscopia prin reflexie difuză (DRS), cu ajutorul unui spectrofotometru *Jasco-V650*, echipat cu un modul de sferă integratoare (*ILV-724*). Spectrele s-au înregistrat în domeniul 220-800 nm, cu o rezoluție de 0,5 nm și o viteză de baleiaj 100 nm/min.

Suprafața specifică a catalizatorilor s-a măsurat prin adsorbție de azot la 77 K cu o instalație *Micromeritics (Gemini Type 2375)*. Toate probele au fost pretratate la 100-120 °C (vid de 10^{-2} Torr), timp de 4 ore, pentru a elimina urmele de apă prezente în probe. Calculul suprafeței specifice s-a efectuat conform metodei BET.

Măsurătorile de termogravimetrie (TG-DTA) s-au efectuat cu un instrument *Mettler-Toledo*. Masa probei studiate a fost de 5 mg, iar viteza de încălzire $60^\circ\text{C}/\text{min}$. S-a hotărât aplicarea unei valori mari a vitezei de încălzire pentru a obține informații în condiții similare tratamentului termic.

Morfologia și dimensiunea cristalitelor s-a studiat cu ajutorul unui microscop electronic cu baleiaj (SEM), marca *Hitachi S-4700* Tip II, echipat cu un modul EDS, *Röntec QX2*. Prin microscopia de transmisie electronică (TEM), utilizand un microscop *Philips CM 10*, operat la 100 kV, s-a verificat distribuția dimensiunii cristalitelor.

Spectrele de fotoelectroni cu raze X (XPS) s-au înregistrat cu un instrument *SPECS, PHOIBOS 150 MCD 9*. Sursa de excitare a fost radiația K_{α} ($h\nu = 1253.6$ eV) a unui anod de magneziu, ce a fost generată prin iradiere cu raze X la 180 W (12 kV, 15 mA). Pentru obținerea spectrului unei probe s-au efectuat cinci scanări.

Contaminarea cu carbon a fotocatalizatorilor a fost determinată prin măsurători de carbon organic total (TOC) cu un instrument *Euroglas 1200* TOC. Cantitatea de probă folosită a fost de 10 mg, iar calibrarea instrumentului s-a făcut cu soluții de diferite concentrații de glucoză.

Spectrele în infraroșu (IR) și Raman s-au înregistrat cu ajutorul unui spectrometru *Bio-Rad Digilab Division FTS-65A/896 FT-IR* și respectiv *Bruker Equinox 55* (echipat cu un

modul Raman *FRA 106*, cu laser de Nd-YAG) . Rezoluția spectrelor a fost de 4 respectiv 1 cm^{-1} . Spectrele în infraroșu au fost măsurate pe pastile cu KBr.

Concentrația poluanților (fenol și monuron) s-a urmărit prin cromatografie de lichide de înaltă performanță (HPLC). S-a utilizat un cromatograf *Agilent 1100* , echipat cu termostat, degazor, pompă binară și detector UV/VIS . Injecția probei s-a făcut printr-un injector de 20 μL , *Rheodyne 7725*. Coloana cromatografică a fost de tipul *Licrospher RP-18*, prin care s-a circulat fază mobilă de 5:9 metanol/apă (pentru detectarea fenolului) sau 1:1 acetonitril/apă, fluxul fiind în toate cazurile de 0,8 mL/min.

Toate experimentele fotocatalitice s-au efectuat cu instalația *Heraeus*, echipata cu o lampă *OSRAM Power Star HCl - TC 70 W/WDL* (în cazul experimentelor în lumină vizibilă) sau cu o lampă de vapori de mercur de presiune înaltă *TQ-150* (pentru experimentele în UV). În experimentele de fotodegradare în vizibil s-au utilizat 400 mL de suspensie de fotocatalizator ($c_{\text{TiO}_2} = 1.0 \text{ g/L}$) conținând 0.1 mM, fenol. În cazul experimentelor în UV s-a utilizat aceeași suspensie de fotocatalizator conținând fenol sau monuron în concentrație de 0.5 mM. Reactorul a fost termostatat la 25 °C cu apă ultrapură (în cazul experimentelor în UV) sau cu soluție de NaNO_2 1M (în cazul experimentelor în vizibil), iar suspensia a fost purjată în continuu cu aer sintetic, pentru a se asigura o concentrație constantă de oxigen dizolvat. Viteza inițială de fotodegradare (r_0) a fost estimată din curbele $c = f(t)$, aplicând o fitare cu o funcție empirică la primele cinci puncte. Din panta curbei de degradare s-a determinat r_0 .

Tratamentul termic a probelor amorfe s-a efectuat în cuptorul tubular *Thermolyne 21100* (lungime - 38 cm, lungime tub de cuarț - 64 cm, diametru exterior tub de cuarț - 5.5 cm, diametru interior tub de cuarț 4 cm) și cuptorul *Carbolite ELF 11/6 (201)*.

Rezultatele tezei de doctorat.

Rezultatele cercetărilor sunt prezentate în ordinea obiectivelor tezei evidențiindu-se originalitatea lor.

O1. Fotocatalizatori de TiO₂, cu activitate deosebită în UV, obținuți prin tratare termică rapidă

Concluzia originală - CO1. Durata tratamentului termic nu are influență asupra parametrilor structurali (compoziția de fază cristalină, dimensiunea cristalitelor)

În prima etapă s-a propus evaluarea influenței temperaturii de tratament termic asupra proprietăților morfo-structurale și fotocatalitice ale nanomaterialelor. În urma experimentelor efectuate s-au constatat fenomene deja descrise în literatură (creșterea dimensiunii cristalitelor și a ponderii rutilului în probe cu creșterea temperaturii). Din *Tabelul 1* se poate observa că pentru seria de probe tratate la aceeași temperatură, compoziția de fază cristalină și dimensiunea cristalitelor rămân aceleași indiferent de durata de calcinare.

Tabelul 1 – Compoziția de faze cristaline, dimensiunea cristalitelor și suprafața specifică ale catalizatorilor tratați la 400, 550 și 600 °C

Denumirea probei	Anataz (m/m %)	Rutil (m/m %)	Brookit (m/m %)	D _A (nm)	D _R (nm)	S _{BET} (m ² /g)
RHSE-400-05	100	-	urme	10.6	-	
RHSE-400-10	100	-		12.6	-	63.6
RHSE-400-15	100	-		12.4	-	
RHME-400-60	100	-		12.9	-	
RHLE-400-120	100	-		14.5	-	
RHSE-550-05	88.2	11.8	urme	26.6	~85	
RHSE-550-10	86.5	13.5		22.4	~86	36.0
RHSE-550-15	84.2	15.8		30.2	~89	
RHME-550-60	85.3	14.7		29.8	~90	
RHLE-550-120	85.4	14.6		33.5	~86	
RHSE-600-05	77.8	22.2	-	38.8	~95	
RHSE-600-10	82.4	17.6		41.4	~95	16.1
RHSE-600-15	81.5	18.5		41.8	~95	
RHME-600-60	79.6	20.4		41.2	~99	
RHME-600-120	80.0	20.0		40.4	~100	
P25 B	89.0	11.0	-	26.0	~85	50.0
wSHLE-450-180	100	-	-	16.7	-	60.0

Concluzia originala - CO2. Activitatea fotocatalizatorilor obținuți prin tratament termic rapid variază în mod diferit pentru fiecare serie de probe tratate la aceeași temperatură. Astfel, tratamentul termic la 400 °C, 120 minute, 550 °C, 5 minute sau la 600°C, 10 și 60 minute este suficient pentru a obține un fotocatalizator foarte eficient.

Această observație este de interes deosebit în producerea la scară industrială a fotocatalizatorilor. Efectuând calcinarea numai timp de 5-10 minute se poate obține un material cristalin cu aceleași proprietăți structurale (compoziția de fază cristalină, dimensiunea cristalitelor) ca și cel rezultat prin tratarea termică timp de 120-180 minute. Aplicând tratări termice de scurtă durată se va economisi o cantitate semnificativă de energie.

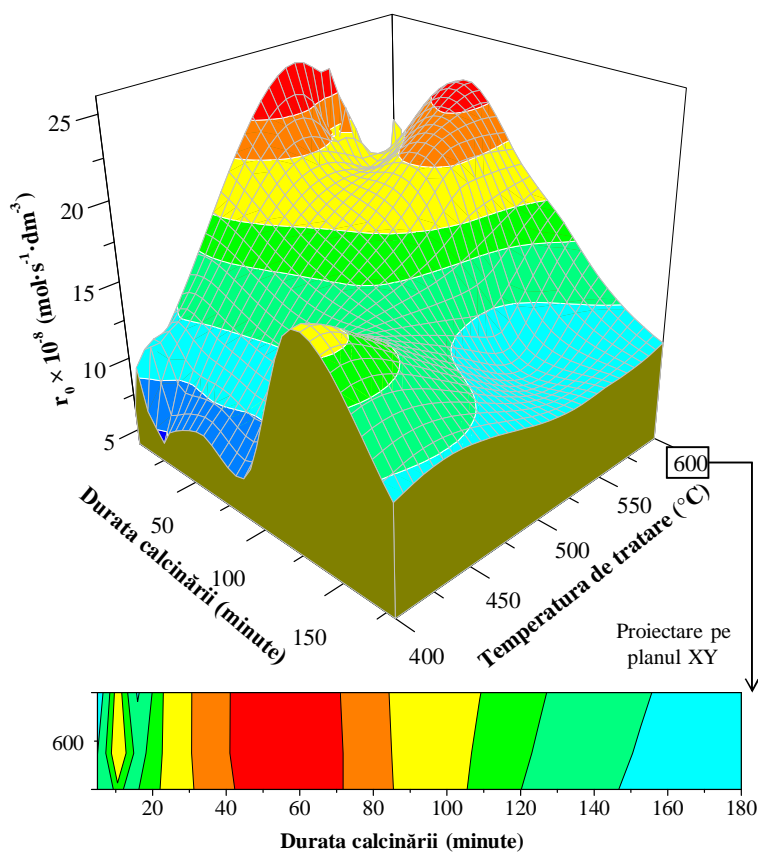


Figura 2 – Viteza inițială de fotodegradare în funcție de temperatură și durata calcinării. La 600 °C s-a observat un maximum de activitate la 10 minute, care se vede numai în graficul proiectat pe planul XY.

Interesant este că pentru toate temperaturile de tratament termic s-a observat un maximum (sau chiar două în cazul seriei tratate la 600°C) de activitate fotocatalitică la diferiți

timi de calcinare. Acest rezultat surprinzător a dat naștere unor întrebări legate de mecanismul de funcționare a acestor materiale.

Una dintre întrebări este legata de obținerea catalizatorilor fotoactivi la timp de calcinare relativ scurt (5, 10 minute). După cele descrise în literatura de specialitate, catalizatorii tratați termic îndelungat au o suprafață mult mai pură, deci și o activitate mai ridicată. Însă, după cum se vede din *Figura 2*, această afirmație axiomatică nu este valabilă observându-se maxime de activitate la 5-10 minute de tratament, ceea ce înseamnă că activitatea fotocatalitică ridicată se datorează și altor factori structurali.

Concluzia originala - CO3. Aplicând tratamentul termic rapid, se obțin catalizatori hidrofili, ceea ce înseamnă că grupele OH de suprafață sunt protejate pe durata calcinării.

În toate probele cu activitate fotocatalitică ridicată s-a detectat, prin spectroscopie de infraroșu, o bandă intensă în jurul numerelor de unde $1635-1640\text{ cm}^{-1}$. Și în spectrul de infraroșu al catalizatorului comercial Evonik Aeroxide P25 s-a detectat aceeași bandă intensă de OH. În probele calcinate în mod tradițional (wSHLE-450-180) (timp de tratare lungă, viteză de încălzire lentă) banda de OH nu a fost observată, iar viteză de fotodegradare a fost lentă.

Concluzia originala - CO4. Sensitivizarea suprafeței dioxidului de titan de către compuși organici, are un rol important în atingerea unei activități ridicate

Prin spectroscopie în infraroșu, în afara grupelor OH de suprafață, au fost detectați compuși organici cu conținut ridicat de carbon (benzi la $2854, 2924, \text{cm}^{-1}$ și în câteva cazuri la 2962 and 2978 cm^{-1}) aproape în toate probele studiate. Aceste benzi sunt foarte intense în cazul probei RHSE-600-10, care a avut o activitate fotocatalitică bună în UV (a atins 90% din activitatea Evonik Aeroxide P25). În spectrul de reflexie al acestui material s-a evidențiat clar o deplasare a benzii interzise către zona radiației în vizibil; iar în zona de 450 nm s-a observat chiar o bandă de absorbție separată. Acest tip de sensibilizare a fost observat și de *Lettman et al.* [8]. Cu creșterea duratei de calcinare aceste substanțe organice se descompun, determinând diminuarea activității fotocatalitice.

Concluzia originala - CO5 Metoda de calcinare influențează direct structura suprafeței nanocristalitelor (mediul chimic a oxigenului)

În afara grupărilor ancorate pe suprafață, calitatea suprafeței cristalitelor este un alt parametru crucial în explicarea activităților fotocatalitice ridicate. Prin spectroscopie de fotoelectroni cu raze X s-au detectat mai multe tipuri de oxigen cunoscute (oxigen de rețea, din grupările OH de suprafață și din apa adsorbită) și un tip de oxigen neidentificat având energie de legătură joasă. Acest tip de oxigen a fost detectabil numai în cazul probelor cu activitate fotocatalitică ridicată, fapt ce sugerează că tratamentul termic rapid cauzează apariția defectelor cristaline observabile prin intermediul apariției vacanțelor de oxigen și centri de Ti^{3+} .

Concluzia originala - CO6 - Prezența oxigenului cu energie de legătură joasă este legată de prezența Ti^{3+}

În proba RHSE-550-05 au fost identificați prin XPS centri de Ti^{3+} . Interesant este că acest material a avut cea mai mare concentrație de oxigen de energie joasă și a fost cel mai activ fotocatalizator studiat. Semnalele de Ti^{3+} și a tipului de oxigen neidentificat dispar împreună, fapt ce sugerează că cele două specii sunt legate direct și reprezintă de fapt centrii activi ai catalizatorilor.

O2. Fotocatalizatori de TiO₂, dopat cu azot, obținuți prin calcinare rapidă

Concluzia originala - CO7. Dimensiunea cristalitelor de brookit este unul dintre parametrii care sunt responsabili pentru fotoactivitatea ridicată sub acțiunea luminii vizibile.

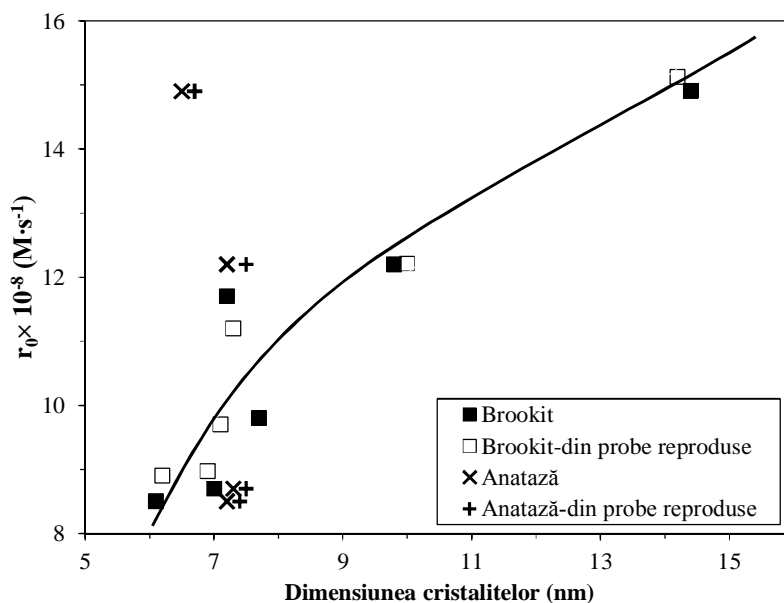


Figura 3 – Corelația dintre dimensiunea cristalitelor de brookit și viteza de degradare a fenolului sub acțiunea luminii vizibile

În cazul nanomaterialelor de TiO₂ dopat cu azot, obținute prin metoda sol-gel s-a observat o activitate fotocatalitică ridicată. În aceste probe s-a constatat că dimensiunea cristalitelor de anatază și conținutul de anatază/brookit sunt constante. Singurul parametru care se schimbă semnificativ este dimensiunea nanocristalitelor de brookit. Probele în care dimensiunea brookitului a fost mare, au prezentat o activitate fotocatalitică ridicată.

Concluzia originala - CO8. Punțile de Ti-O-NO-Ti sunt prezente în toate probele calcinate rapid. Viteza de fotodegradare crește concomitent cu concentrația acestor specii .

Conținutul de azot a fost constant în toate probele tratate la aceeași temperatură și nu s-a observat nici o diferență în modul de încorporare a azotului în rețeaua cristalină a TiO₂, acesta fiind interstițial în toate cazurile. Acest fapt sugerează că alături de azotul încorporat există și alte specii responsabile pentru activitatea fotocatalitică în vizibil. Punțile de tipul Ti-O-NO-Ti s-au detectat numai în probele tratate termic rapid. În materialele calcinate în mod tradițional sau la temperaturi înalte (500 °C și 600 °C) specia în cauză nu a fost detectată.

Concluzii

În literatura de specialitate, referitoare la sinteza sol-gel a fotocatalizatorilor de TiO_2 , tratamentul termic este considerat ca o etapă standard, fără a se lua în considerare influența complexă a acestuia asupra proprietăților nanomaterialelor. Este bine cunoscut efectul temperaturii asupra dimensiunii cristalitelor și a compoziției fazei cristaline, însă foarte puține date sunt publicate privind influența duratei tratamentului termic.

Cercetarile efectuate în cadrul tezei au permis obținerea mai multor concluzii originale și anume:

- Pe durata tratamentului termic, calitatea suprafeței fotocatalizatorilor este în continuă schimbare ca urmare a apariției/dispariției grupărilor NH_2 și a compușilor organici de pe suprafață; a fenomenului de dehidroxilare, a modului de încorporare a azotului și a modificării proprietăților optice, fenomene ce au fost detectate prin intermediul unor tehnici moderne de analiză.
- Calcinarea timp de 5 sau 10 minute este suficientă pentru a obține un fotocatalizator eficient. În unele cazuri și o durată medie de calcinare (60 min) poate să ducă la un nanomaterial eficient din punct de vedere fotocatalitic.
- Calcinarea la temperaturi joase ($\leq 400^\circ\text{C}$) impune creșterea duratei tratamentului termic pentru a se asigura îndepărtarea compușilor organici aflați pe suprafața fotocatalizatorului.
- Toate probele de TiO_2 tratate termic peste 500°C au fost mai active fotocatalitic decât proba de TiO_2 de referință preparată prin aplicarea unui tratament termic obișnuit.
- Probele de TiO_2 obținute prin tratarea termică rapidă la 550°C timp de 5 minute sau la 600°C timp de 60 min au fost mai active decât proba de TiO_2 comercial Evonik Aeroxide P25.
- În cazul sintezei sol-gel a fotocatalizatorilor de TiO_2 dopat cu azot, mediul de hidroliză s-a dovedit a fi de importanță crucială, prezența acizilor, cum ar fi acidul azotic conducând la faze cristaline mai rar întâlnite, cum este brookitul sau să determine formarea unor punți de tipul *Ti-O-NO-Ti* pe suprafața catalizatorilor.
- Prezența acizilor organici influențează dimensiunea nanocristalitelor (în cazul prezent a brookitului), parametru care are un impact deosebit asupra activității fotocatalitice.
- Tratarea termică rapidă permite păstrarea azotului încorporat în rețea alături de grupările de suprafață (*Ti-O-NO-Ti*) are importanța fapt ce determină ca probele de TiO_2 dopat să fie mai eficiente sub acțiunea luminii vizibile.
- Rezultatele cercetărilor din cadrul tezei s-au publicat în 3 articole (factor de impact/teză 12,325 din 20,457) și s-au comunicat la 11 conferințe (din totalul de 16)

Bibliografie

- [1] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37-38.
- [2] Q. Zhang, W. Fan, L. Gao, *Appl. Catal., B* 76 (2007) 168-173.
- [3] M. Qamar, M. A. Gondal, Z. H. Yamani, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1980-1984.
- [4] S. Joung, T. Amemiya, M. Murabayashi, K. Itoh, *Appl. Catal., A* 312 (2006) 20-26.
- [5] S.-K. Joung, T. Amemiya, M. Murabayashi, K. Itoh, *Chemistry - A European Journal* 12 (2006) 5526-5534.
- [6] R. Jenkins, R. L. Snyder, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. John Wiley & Sons: New York, 1996.
- [7] H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3481-3487.
- [8] C. Lettmann, K. Hildenbrand, H. Kisch, W. Macyk, W. F. Maier, *Appl. Catal., B* 32 (2001) 215-227.

Activitatea științifică a doctorandului

Participări la conferințe

Participări la conferințe, legat de tematica tezei de doctorat

1.) Zsolt Pap, Virginia Danciu, András Dombi, Károly Mogyorósi

"Activity enhancement of titania based photocatalysts by special heat treatment and nonmetal doping"

Tudomány Hete a Dunaújvárosi Főiskolán, 9-14 November 2009, Dunaújváros, Hungary

2.) Zsolt Pap, Zsuzsanna Cegléd, Virginia Danciu, András Dombi, Károly Mogyorósi

"Nitrogénnel módosított titán-dioxid előállítása, gyors kalcinálással"

IX. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia, 7-9 October 2009, Sopron, Hungary

3.) Zsolt Pap, Virginia Danciu, Zsuzsanna Cegléd, András Dombi, Károly Mogyorósi

"Activity enhancement of titania-based photocatalysts by special heat treatment"

16th Symposium on Analytical and Environmental Problems, 28 September 2009, Szeged, Hungary

4.) Zsolt Pap, Zsuzsanna Cegléd, András Dombi, Pál Sipos, Károly Mogyorósi

"The effects of the fast heat treatment on the N-doped TiO₂ photocatalysts activity and morphology"

5th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications, 4-8 October 2008, Palermo, Italy

5.) Zsolt Pap, Zsuzsanna Cegléd, András Dombi, Sipos Pál, Károly Mogyorósi

"A gyors kalcinálás kedvező hatása a nitrogénnel dópolt titán-dioxid fotokatalizátorok aktivitására"

XIV Nemzetközi Vegyészkonferencia, 7-9 november, 2008, Cluj-Napoca, Romania

6.) Zsolt Pap, Ioana Ladiu, Károly Mogyorósi, András Dombi, Emil Indrea, Virginia Danciu

"Synthesis of nanosized N-doped TiO₂ in extreme pH conditions"

Nanotech Insight '09, 29 March - 2 April 2009, Barcelona, Spain

7.) Zsolt Pap, András Dombi, Károly Mogyorósi, Virginia Danciu, Lucian Baia
"The influence of the acetic acid and nitric acid concentration on the morpho-structural properties of N-doped titania"

SP3 - Third International Conference on Semiconductor Photochemistry, 12-16. April 2010, Glasgow, Scotland

8.) Zsolt Pap, Virginia Danciu, András Dombi, Károly Mogyorósi
"The influence of rapid heat treatment on the photocatalytic activity of titania photocatalysts"

COST Workshop - Recent Achievements In Photocatalysis: Fundamentals, Applications And Standardized Test Methods, 18-19. January 2010, Grenoble, France

9.) Zsolt Pap, Éva Karácsonyi, András Dombi, Károly Mogyorósi
"Gyors kalcinálású nitrogénnel dópolt titán-dioxid fotokatalizátorok előállítása és vizsgálata"

DUF Tudomány Hete, 6-12 november 2010, Dunaújváros, Hungary

10.) Zsolt Pap, Éva Karácsonyi, Cegléd Zsuzsanna, András Dombi, Danciu Virginia, Ionel-Cătălin Popescu, Baia Lucian, Oszkó Albert, Károly Mogyorósi,
"Dynamic changes on the surface during the calcination of rapid heat treated TiO₂ photocatalysts"

Photocatalytic and Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air, Soil and Surfaces, 4-8 July 2011, Gdansk, Poland

11.) Zsolt Pap, Éva Karácsonyi, Ceglédi Zsuzsanna, András Dombi, Virginia Danciu, Károly Mogyorósi
"Gyors kalcinálású titán-dioxid fotokatalizátorok fenolbontó-képessége és felületének vizsgálata"

X. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia, 5-7 October 2011, Sümeg, Hungary

Participări la alte conferințe

1.) Virginia Danciu, Mihaela Popa, **Zsolt Pap**, Lucian Baia, Monica Baia, Veronica Coșoveanu, Florin Vasiliu, Lucian Diamandescu

“Iron doped and undoped TiO₂ catalysts for advanced water treatment”

Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes 7-9 September 2006, Chania, Greece

2.) Gábor Veréb, László Manczinger, Attila Gácsi, **Zsolt Pap**, Ákos Kmetykó, András Dombi, Károly Mogyorósi

“Water purification and disinfection on UV and visible light irradiated doped titanium dioxide photocatalysts immobilized on ceramic papers”

SP3 - Third International Conference on Semiconductor Photochemistry 12-16. April 2010, Glasgow, Scotland

3.) Károly Mogyorósi, Gábor Veréb, Zoltán Ambrus, **Zsolt Pap**, Ákos Kmetykó, András Dombi

“Comparative study on different synthesis pathways for obtaining UV and visible light active bare and doped titanium dioxide photocatalysts”

SP3 - Third International Conference on Semiconductor Photochemistry, 12-16. April 2010, Glasgow, Scotland

4.) Attila Gácsi, Veréb Gábor, **Zsolt Pap**, András Dombi, Károly Mogyorósi

“Titán-dioxid alapú fotokatalizátorokkal kezelt kerámiapapír alkalmazása gázfázisú acetaldehid ártalmatlanítására”

DUF Tudomány Hete, 6-12 november 2010, Dunaújváros, Hungary

5.) András Dombi, Ákos Kmetykó, Károly Mogyorósi, **Zsolt Pap**, Krisztina Vajda, Gábor Veréb

“Titán-dioxid nanorészecskék fotokatalitikus alkalmazása vízkezelési eljárásokban”

X. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia, 5-7 October 2011, Sümeg, Hungary

Publicații

Articole legate de tematica tezei de doctorat

1.) **Zsolt Pap**, Virginia Danciu, Zsuzsanna Cegléd, Ákos Kukovecz, Albert Oszkó, András Dombi, Károly Mogyorósi,

“The influence of rapid heat treatment in still air on the photocatalytic activity of titania photocatalysts for phenol and monuron degradation”, **Applied Catalysis B: Environmental** **101 (2011) 461-470**

I.F.: 4.749

Citat: 0

2.) **Zsolt Pap**, Lucian Baia, Károly Mogyorósi, András Dombi, Albert Oszkó, Virginia Danciu, *“Correlating the visible light photoactivity of N doped TiO₂ with brookite particle size and bridged - nitro surface species”*

Catalysis Communications **17 (2012) 1–7**

I.F.: 2.827

Citat: 0

3.) **Zsolt Pap**, Éva Karácsonyi, Zsuzsanna Cegléd, András Dombi, Virginia Danciu, Ionel-Cătălin Popescu, Lucian Baia, Albert Oszkó, Károly Mogyorósi,

“Dynamic changes on the surface during the calcination of rapid heat treated TiO₂ photocatalysts”

Applied Catalysis B: Environmental; doi:10.1016/j.apcatb.2011.11.012

I.F.: 4.749

Citat: 0

Alte articole

1.) Éva Bajnóczi, Nándor Balázs, Károly Mogyorósi, Dávid Srankó, **Zsolt Pap**, Zoltán Ambrus, Sophie Canton, Katarina Norén, Ernő Kuzmann, Attila Vértes, Zoltán Homonnay, Oszkó Albert, Pálinkó István, Pál Sipos,

“The influence of the local structure of Fe(III) on the photocatalytic activity of doped TiO₂ photocatalysts—An EXAFS, XPS and Mössbauer spectroscopic study”, **Applied Catalysis B: Environmental** **103 (2011) 232-239**

Environmental 103 (2011) 232-239

I.F.: 4.749

Citat: 2

Articole acceptate

1.) Gábor Veréb, Zoltán Ambrus, **Zsolt Pap**, Ákos Kmetykó, András Dombi, Virginia Danciu, Andrew Cheesman, Károly Mogyorósi

“Comparative study on UV and visible light sensitive bare and doped titanium dioxide photocatalysts for the decomposition of environmental pollutants in water”

Applied Catalysis A: General (Ms. No.: APCATA-D-11-00920,)

I.F.: 3.383

Articole în curs de preparare

Chinese Journal of Catalysis: 1 (I.F. 0.566)

Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis Letters: 1 (I.F.: 0.62)

Journal of Sol-Gel Science and Technology: 1 (I.F.: 1.393)

Journal of Materials Chemistry 1 (I.F. 5.1)

Factor de impact total: 20.457;

Capitole din cărți: None

Activitate de referent: 9 ; pentru:

Journal of Materials Chemistry (I.F. 5.1) – 9 solicitări