

Universitatea Babeș-Bolyai
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

**FOTOCATALIZATORI PE BAZĂ DE AEROGELURI DE
TiO₂ DOPAT ȘI NEDOPAT.
CARACTERIZARE ȘI APLICAȚII.**

**Conducător științific,
Prof. Dr. Ionel Cătălin Popescu**

**Doctorand,
Popa Mihaela**

2010

CUPRINS

INTRODUCERE

Cap.1. FOTOCATALIZATORI PE BAZĂ DE AEROGELURI DE TiO₂ DOPAT

- 1.1. Aerogeluri. Generalități.
 - 1.1.1. Aplicații ale aerogelurilor
 - 1.1.2. Obținerea aerogelurilor de TiO₂
- 1.2. Fotocatalizatori de TiO₂ dopat
 - 1.2.1. Proprietăți morfo-structurale și optice ale TiO₂
 - 1.2.2. Doparea TiO₂ cu metale
 - 1.2.3. Doparea TiO₂ cu nemetale

Cap. 2. UTILIZAREA FOTOCATALIZATORILOR DE TiO₂ DOPAT ÎN FOTOCATALIZĂ

- 2.1. Fotocataliza eterogenă
 - 2.1.1. Principiul fotocatalizei eterogene
 - 2.1.2. Parametrii importanți ai fotocatalizei
- 2.2. Fotocataliza compușilor organici folosind fotocatalizatori de TiO₂ dopat
 - 2.2.1. Fotooxidarea poluanților alifatici
 - 2.2.2. Fotooxidarea poluanților aromatici și haloaromatici.
 - 2.2.3. Fotooxidarea coloranților
- 2.3. Producerea de H₂ prin fotocataliză

Cap.3. MATERIALE ȘI TEHNICI UTILIZATE

- 3.1. Reactivi utilizați
- 3.2. Tehnici utilizate și condiții de lucru
 - 3.2.1. Echipamentul folosit la obținerea aerogelului
 - 3.2.2. Metode și echipamente folosite la caracterizarea morfo-structurală a probelor de aerogel
 - 3.2.3. Metode și echipamente folosite la determinarea activității fotocatalitice a probelor

Cap.4. FOTOCATALIZATORI PE BAZĂ DE AEROGELURI DE TiO₂ DOPAT CU METALE TRANZITIONALE

- 4.1. Introducere
- 4.2. Obținerea aerogelului de TiO₂ dopat cu metale tranziționale
 - 4.2.1. Sinteza aerogelului de TiO₂ nedopat (proba martor)
 - 4.2.2. Sinteza aerogelului de TiO₂ dopat cu ioni ai metalelor tranziționale (Fe, Ce, Cu)
- 4.3. Caracterizarea morfo-structurală a aerogelurilor de TiO₂ dopat și nedopat
 - 4.3.1. Influența ionilor metalici de Fe, Ce, Cu asupra proprietăților morfo-structurale ale TiO₂
 - 4.3.2. Influența concentrației ionilor de Fe asupra proprietăților morfo-structurale ale TiO₂
- 4.4. Determinarea activității fotocatalitice a aerogelurilor de TiO₂ dopat cu metale tranziționale
 - 4.4.1. Adsorbția acidului salicilic pe suprafața catalizatorului
 - 4.4.2. Fotodegradarea acidului salicilic
 - 4.4.3. Influența ariei suprafeței specifice asupra activității fotocatalitice
- 4.5. Concluzii

Cap.5. FOTOCATALIZATORI PE BAZĂ DE AEROGELURI DE TiO₂ DOPAT CU NEMETALE (TiO₂-xN_x)

- 5.1. Introducere

- 5.2. Obținerea aerogelurilor de TiO_2 dopat cu azot
 - 5.2.1. Doparea TiO_2 cu azot
 - 5.2.2. Tratamentul termic
- 5.3. Caracterizarea elementală și morfo-structurală a aerogelurilor de TiO_2 dopat cu azot
- 5.4. Determinarea activității fotocatalitice a aerogelurilor de TiO_2 dopat cu azot
 - 5.4.1. Adsorbția acidului salicilic pe suprafața fotocatalizatorului
 - 5.4.2. Fotodegradarea acidului salicilic
- 5.5. Concluzii

Cap. 6. APLICAȚIA AEROGELULUI DE Fe^{3+} - TiO_2 și $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ LA FOTODEGRADAREA A DIFERIȚI COMPUȘI ORGANICI POLUANȚI

- 6.1. Introducere
- 6.2. Fotodegradarea compușilor organici
 - 6.2.1. Fotocatalizatorii folosiți
 - 6.2.2. Condițiile de lucru
 - 6.2.3. Monitorizarea compușilor organici prin analiză GC-MS
- 6.3. Concluzii

Cap.7. PRODUCEREA DE H_2 PRIN FOTOCATALIZĂ ÎN PREZENȚA COMPOZITELOR Pt/N- TiO_2 AEROGEL

- 7.1. Introducere
- 7.2. Obținerea compozitelor de Pt/ TiO_2 nedopat și dopat cu azot
 - 7.2.1. Obținerea aerogelurilor de TiO_2 nedopat și dopat cu azot
 - 7.2.2. Obținerea compozitelor Pt/N- TiO_2 aerogel
- 7.3. Caracterizarea morfo-structurală a compozitelor Pt/ TiO_2 nedopat și dopat cu azot
- 7.4. Testarea activității fotocatalitice a aerogelurilor de TiO_2 dopat cu azot
- 7.5. Producerea de hidrogen folosind compozitele de Pt/ TiO_2 nedopat și dopat cu azot
- 7.6. Concluzii

CONCLUZII FINALE

BIBLIOGRAFIE

MULTUMIRI

Anexe

Cuvinte cheie: TiO_2 , dopare, metale tranziționale, nemetale, aerogel, fotocataliză, compuși organici poluanți, producere de hidrogen prin fotocataliză

ABREVIERI

Fe – fier

Cu – cupru

Ce – ceriu

N - azot

TIP- tetraizopropoxid de titan

ETOH – etanol

H₂O – apă

HNO₃ – acid azotic

Me-TiO₂ – TiO₂ dopat cu metale tranziționale

N-TiO₂ – TiO₂ dopat cu azot

CO₂ – dioxid de carbon

ICP-MS – spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv

DRS – spectroscopie prin reflexie difuză

XRD- difracție de raze X

TEM/SAED – microscopie electronică de transmise / difracție de electroni pe arie selectată

SEM – microscopie electronică de baleiaj

[OH_{surf}] – concentrația grupărilor OH de suprafață

UV – radiație ultraviolet /domeniul ultraviolet

VIS – radiație vizibilă / domeniul vizibil

XPS - spectroscopie fotoelectronică de raze X

S_{BET} – aria suprafeței specifice

Conc.- concenconcentrație

Sol. - soluție

GC-MS – spectrometrie de masă cuplată cu cromatografie de gaz

SA – acid salicilic

FTIR – spectroscopie de infraroșu cu transformată Fourier

C₂H₂O₄ – acid oxalic

Pt - Platină

INTRODUCERE

Protecția mediului înconjurător este una dintre cele mai arzătoare probleme ale umanității, în momentul de față. În acest sens, preocuparea pentru dezvoltarea unor noi tehnologii alternative a crescut în ultimul timp, acestea fiind mai puțin poluante iar costul de întreținere este mult mai scăzut. Fotocataliza este o metodă promițătoare, putând fi folosită la fotodegradarea a diferiți compuși organici poluanți existenți atât în apă cât și în aer. Principiul fotocatalizei constă în mineralizarea compușilor organici până la CO_2 și H_2O , folosind iradiere UV(VIS) în prezența unui fotocatalizator sensibil la radiații din acest domeniu.

TiO_2 este considerat un fotocatalizator cu perspective promițătoare, datorită faptului că este netoxic, stabil chimic, cu putere oxidativă mare și preț scăzut de procurare. Totuși, banda interzisă de 3-3.2 eV a TiO_2 îi permite absorbție doar în domeniul UV (5% din spectrul luminii solare). De asemenea, recombinația foarte rapidă a perechii electron-gol fotogenerate limitează drastic randamentul cuantic al TiO_2 .

Doparea TiO_2 cu metale tranziționale este considerată o metodă eficientă de extindere a absorbției TiO_2 spre domeniul vizibil al luminii solare. De asemenea, doparea cu metale crează stări energetice localizate în banda interzisă a TiO_2 , ce acționează ca niște capcane pentru electroni/goluri. Totuși, efectul benefic al dopării cu metale asupra randamentului fotocatalitic este încă nesigur, fiind câteodată respins sau acceptat.

TiO_2 dopat cu Cu a fost deseori folosit în procesul de reducere fotocatalitică a CO_2 , dar foarte puține studii au fost dedicate proceselor de fotooxidare. Xerogeluri de Cu- TiO_2 au prezentat o activitate fotocatalitică mai ridicată decât cea a TiO_2 nedopat în cazul fotodegradării albastrului de metilen⁴⁹. TiO_2 dopat cu Ce și Fe au fost mult mai investigate, totuși efectul lor asupra activității fotocatalitice asupra TiO_2 rămâne încă un subiect controversat. TiO_2 dopat cu Fe a prezentat o activitate fotocatalitică mai ridicată decât TiO_2 nedopat, în cazul fotodegradării fenolului, metilului-orange, metanolului și ciclohexanului^{65, 122, 123, 126, 127, 129}. TiO_2 dopat cu Ce a prezentat o activitate fotocatalitică mai ridicată la fotodegradarea formaldehidei¹⁰¹ și 4-clorofenolului³⁸. Concentrația optimă de metal dopant în TiO_2 a fost 0.5-1% at. Cu toate acestea, s-au raportat și cazuri contrare: (i) Fe- TiO_2 a prezentat activitate fotocatalitică mai scăzută decât TiO_2 nedopat în cazul fotodegradării acidului benzoic și albastrului de metilen¹²⁰⁻¹²²; (ii) Ce- TiO_2 a prezentat o activitate mai scăzută la fotodegradarea Rodaminei B¹³⁷.

Efectul benefic al dopării cu azot asupra proprietăților fotocatalitice a TiO_2 a fost prima dată relatat de Asahi și col.⁷⁴. S-a raportat că N- TiO_2 absoarbe radiație în domeniul VIS și de asemenea îmbunătățește activitatea fotocatalitică a TiO_2 , prin iradiere cu lumină vizibilă. Multe din cercetările ulterioare au avut ca scop înțelegerea naturii centrilor de N în TiO_2 și efectul lor asupra activității TiO_2 . Toate rezultatele au dus la concluzia că efectul azotului asupra TiO_2 depinde de procedura de sinteză (sol-gel, implantare ionică, "magnetron sputtering", oxidarea nitrurii de titan etc), locația speciilor de azot (NO_x , N substitutional sau NH_x) în rețeaua TiO_2 , interacția dintre speciile de azot și vacanțele de oxigen etc^{76, 78, 83, 85, 88, 90, 162, 163}.

Ca o concluzie generală, se poate spune că eficiența fonică a TiO_2 dopat este dependentă de condițiile de preparare, implicit de proprietățile morfostructurale (structura cristalină, aria suprafeței specifice, concentrația grupărilor OH de suprafață etc.) dar și de compusul organic supus fotooxidării.

S-a observat că prin creșterea ariei suprafeței specifice ($\sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$) și concentrația grupărilor OH de suprafață, adsorbția compușilor organici și implicit eficiența fotodegradării crește⁶⁹. Aerogelurile de titan combină proprietățile structurii de aerogel (porozitate și arie specifică ridicată).

Ținând cont de aceste lucruri, s-a considerat interesant de corelat condițiile de sinteză (în special tipul și concentrația dopantului, metoda de dopare, efectul temperaturii și timpului de tratare termică) asupra proprietăților morfostructurale și fotocatalitice în domeniul UV-VIS a aerogelurilor de TiO_2 dopat cu ioni de Fe, Ce și N.

Teza este alcătuită din șapte capitole, din care două sunt dedicate aspectelor teoretice, legate de tema aleasă, unul prezintă materialele și tehnicile utilizate în caracterizarea acestor materiale iar ultimele patru capitole prezintă contribuțiile originale în acest domeniu.

CONTRIBUȚII ORIGINALE

Cap.4. FOTOCATALIZATORI PE BAZĂ DE AEROGELURI DE TiO₂ DOPAT CU METALE TRANZIȚIONALE

În acest capitol este prezentat modul de obținere a aerogelurilor de TiO₂ dopat cu Fe, Ce, Cu și testarea lor la fotodegradarea acidului salicilic. Se prezintă atât influența celor trei ioni metalici cât și influența concentrației de metal asupra proprietăților morfo-structurale și fotocatalitice a TiO₂.

4.1. Condițiile de sinteza

Pentru a obține aerogeluri de Me (~1%) -TiO₂ s-a folosit metoda sol-gel în cataliză acidă, urmată de uscarea în condiții supraceutice cu CO₂. Agenții de dopare au fost: Fe(NO₃)₃·9H₂O, Ce(NO₃)₂·6H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O. Aceștia au fost adăugați în timpul sintezei sol-gel. Rapoartele molare ale reactanților și a agentului de dopare sunt prezentate în tabelul 4.2.

Tabelul 4.2. Rapoartele molare și condițiile de sinteză

Soluția	Componenții soluției	Raport molar
Me (Fe / Ce / Cu) –TiO ₂	[Me(NO ₃) _x] : [TIP]	0.015
	[ETOH]:[TIP]	21
	[H ₂ O]: [TIP]	3.675
	[HNO ₃]: [TIP]	0.08 (pH = 4.0)
	Timpul de gelificare (min) :	5-7
Condițiile experimentale		
Timpul de reacție (min) / Temperatura de reacție (°C)		7 / 20

De asemenea, s-au obținut geluri de Fe (0.4-1.8%at) –TiO₂ respectând aceleași condiții menționate în tabelul 4.2, cu excepția faptului că concentrația de Fe(NO₃)₃·9H₂O a fost variată (tabelul 4.3)

Tabelul 4.3. Rapoartele molare și conținutul de fier

Notația probei	Compoziția probei	Raport molar Fe(NO ₃) ₃ / TIP	Raport molar ETOH/TIP	Conținut Fe teoretic (% at)	Conținut Fe determinat ^a (% at)
(A)	Fe-TiO ₂	0.03	21	2	1.8
(B)		0.015	17.45	1	0.9
(C)		0.0075	21	0.5	0.45
(D)		0.03	17.45	2	1.8
(E)		0.0075	17.45	0.5	0.45

^a determinări ICP-MS

Gelurile obținute au fost uscate în condiții supraceutice cu CO₂, menținându-le timp de o oră în condiții supraceutice (100 atm, 40 °C), folosind un uscător SAMDRI-PVT 3D, Tousimis.

Aerogelurile obținute au fost apoi tratate termic la 500°C timp de 2 ore.

4.2. Caracterizare optică și morfostructurală

4.2.1. Influența ionilor metalici de Fe, Ce, Cu asupra proprietăților morfo-structurale ale TiO₂

4.2.1.1. Caracteristici optice

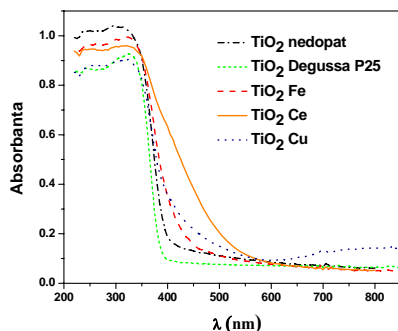


Fig. 4.1. Spectrele UV-VIS de reflexie ale aerogelurilor de TiO₂ dopat, nedopat și ale probelor de TiO₂ Degussa P25

Proba de Ce-TiO₂ aerogel prezintă o absorbție în domeniul vizibil la ~ 525 nm (2.37 eV). Proba de Fe-TiO₂ absoarbe în domeniul vizibil la ~ 451 nm dar îngustarea benzii interzise nu este atât de notabilă (2.76 eV) ca în cazul probei Ce-TiO₂. Proba de Cu-TiO₂ absoarbe la ~ 408 nm (foarte aproape de domeniul UV), dar mai prezintă absorbție și peste 600 nm (Fig.4.1.). Conform datelor de literatura, absorbția de radiație în domeniul 400-500 nm a probei de Cu-TiO₂ ar putea fi datorată clusterilor de Cu⁺ existenți în matricea de CuO, generați de reducerea parțială a Cu²⁺. Absorbția din domeniul 600-800 nm ar putea fi atribuită unor tranziții 2E_g → 2T_{2g} a ionilor de Cu²⁺ localizați în rețeaua octaedrică perfectă sau distorsionată a TiO₂.

4.2.2. Caracterizare morfostructurală

Faza cristalină de anatas este majoritară în probele Me-TiO₂ (Fig.4.2.). Pe lângă anatas s-au detectat și faze cristaline de rutil și bruchit. Probele de Fe-TiO₂ și Ce-TiO₂ aerogel prezintă cele mai ridicate procente de anatas (>95%). Faza cristalină de bruchit se găsește într-un procent de ~7.7 și 10.1 ori mai scăzut în probele de Ce-TiO₂ și Fe-TiO₂ și de doar 1.8 ori mai scăzut în proba de Cu-TiO₂, comparativ cu proba de aerogel de TiO₂ nedopat.

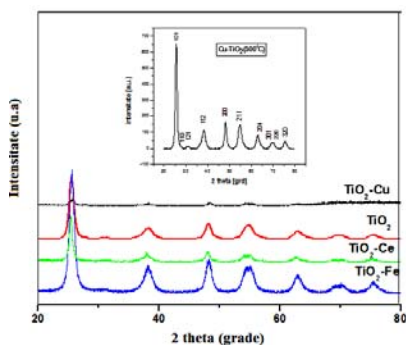


Fig.4.2. Spectrele XRD ale Me-TiO₂ aerogel obținute

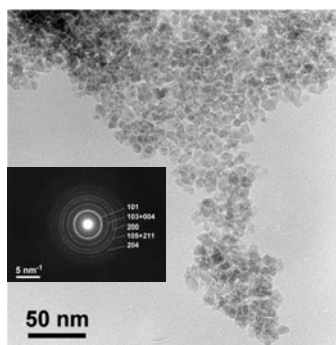


Fig.4.7. Imagini TEM/SAED ale aerogelului Fe (0.7at %)-TiO₂

Imaginile TEM au indicat prezența unor particule nanometrice, cu mărimea medie între 10-14 nm (Fig. 4.7 și 4.8).

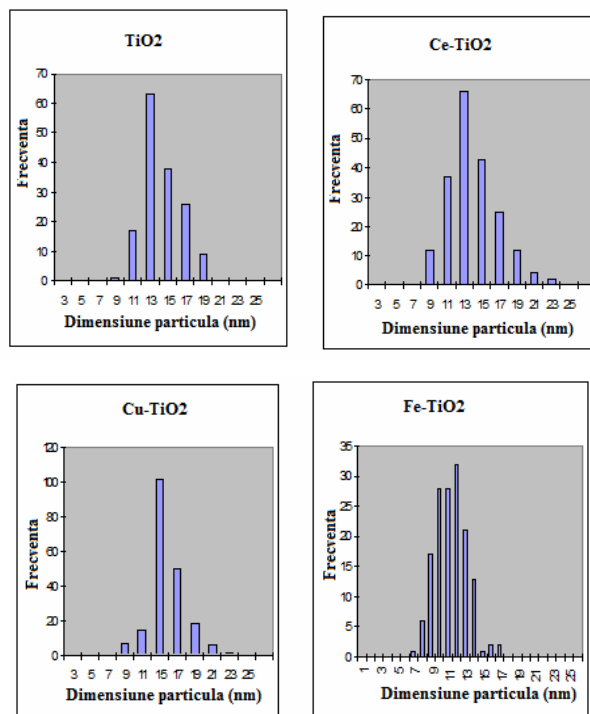


Fig.4.8. Distribuția mărimii particulelor în probele de TiO_2 (13.3 ± 2.2 nm), $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ (12.8 ± 2.8 nm), $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ (14.1 ± 2.9 nm), $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ (10.8 ± 1.8 nm)

Izotermele de adsorbție-desorbție ale aerogelurilor de TiO_2 dopat și nedopat corespund tipului IV cu o histereză de tip H2 și indică o structură poroasă complexă ce tinde să fie formată din rețele interconectate de pori de diferite forme și mărimi.

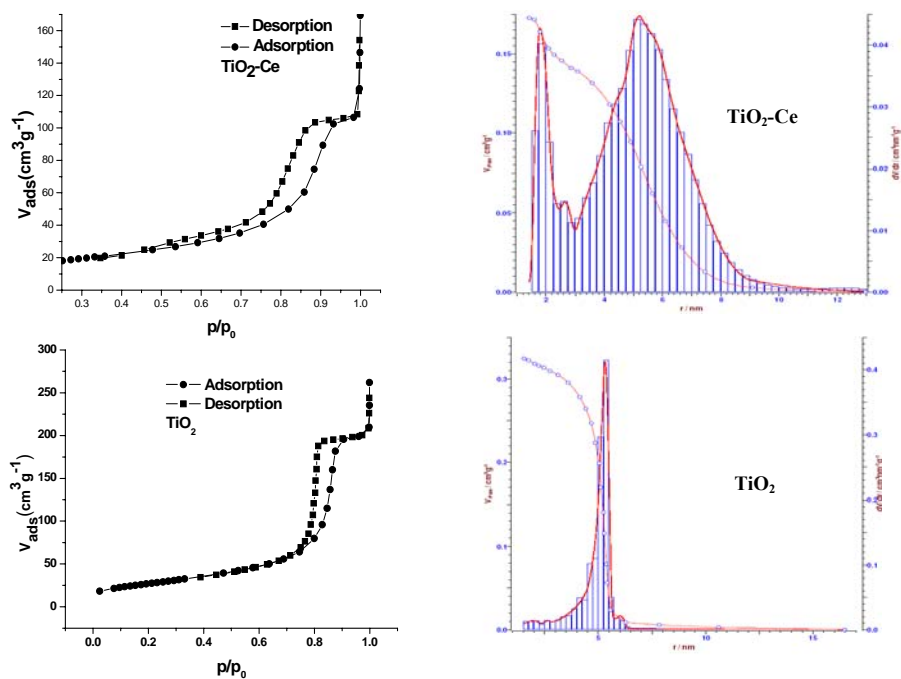


Fig.4.9. Izotermele de adsorbție-desorbție și distribuțiile mărimii porilor în cazul aerogelurilor de TiO_2 nedopat și dopat cu Ce

În cazul probelor de TiO_2 nedopat și dopat cu Fe și Cu se observă o distribuție monomodala a mezoporilor, cu maxime la ~ 5.1 nm, 3.1 nm și respectiv 4.69 nm (Fig.4.10). Proba Ce- TiO_2 prezintă o distribuție bimodala, cu un

pic larg a cărui maxim corespunde unor mezopori de ~ 5 nm și un pic mai îngust cu maximul situat la o dimensiune de ~ 2 nm. S-a remarcat o descreștere a razei și a volumului mezoporilor în probele dopate, comparativ cu TiO₂ nedopat, excepție făcând proba Ce-TiO₂.

4.2.2. Influența concentrației ionilor de Fe asupra proprietăților morfo-structuraleale TiO₂

Spectrele XPS (Fig.4.11) evidențiază prezența ionilor Fe³⁺ în rețeaua TiO₂ (indicată de picurile de la 710 eV și 723.6 eV), fie legat ca Fe-O-Ti și/sau Fe₂O₃. Prezența în urme a ionilor de Fe²⁺ este indicată de picul satelit situat la ~ 714 eV.

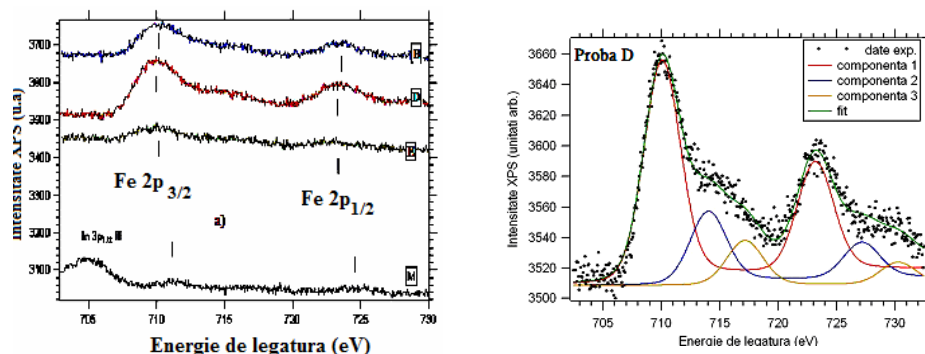


Fig.4.11. Spectrele XPS (a) ale aerogelurilor de TiO₂: M (0 %at Fe), D (1.8%at Fe), B (0.9%at Fe) și E (0.45%at Fe), tratate termic la 500^oC și deconvoluțiile spectrelor XPS pentru Fe 2p

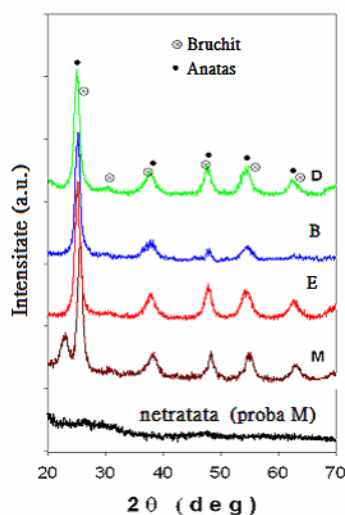


Fig. 4.14. Diffractogramele XRD ale aerogelurilor (B) Fe (0.9 at%) -TiO₂, (D) Fe (1.8 at %) TiO₂, (E) Fe (0.4 at%)-TiO₂

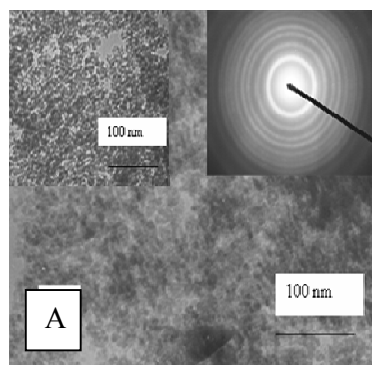


Fig.4.16. Imaginile TEM/SAED ale probei A (1.8 % at)

Diffractogramele XRD (Fig.4.14) relevă prezența majoritară a fazei cristaline anatas și a unui procent mic de bruchit. Faza cristalină bruchit prezintă o creștere de la 13% la 28% odată cu creșterea concentrației de fier în probe.

Mărimea medie a particulelor de anatas în aerogelurile de Fe (0.4-1.8 at %) este de 9-13 nm.

S-au observat doar mezopori având mărimi între 10-30 nm iar mărimea minimă a porilor detectați a fost similară cu cea a mărimii medii a nanocristalitelor de anatas. Porozitatea pare să se modifice în funcție de doparea

cu fier. Astfel, în proba C (0.45 % at), s-a constatat o porozitate mare cu pori interconectați iar proba B (0.9 % at), care este foarte compactă, conține o fracție majoritară de pori individuali, fără intercomunicare între ei. În proba A (Fig.4.16) microporozitatea crește comparativ cu probele B și C, având o porozitate interconectată în jurul particulelor de anatas.

4.3. Estimarea activității fotocatalitice a aerogelurilor de Me-TiO₂

Fotocatalizatorii au fost iradiați UV-VIS timp de 120 min, folosind o soluție de acid salicilic (5 · 10⁻⁴M) ca poluant standard. Evaluarea activității fotocatalitice a fost făcută prin constanta aparentă de viteză (k_{ap}), care reprezintă panta regresiei liniare a graficului $\ln(C_0/C)$ în funcție de timp. Evaluarea activității fotocatalitice, ținând cont de intensitatea radiației luminoase, a fost făcută prin calcularea eficienței fonice (ξ).

S-a studiat adsorbția SA pe suprafața fotocatalizatorilor și s-a observat că aceasta crește odată cu creșterea S_{BET} și $[OH_{supraf}]$.

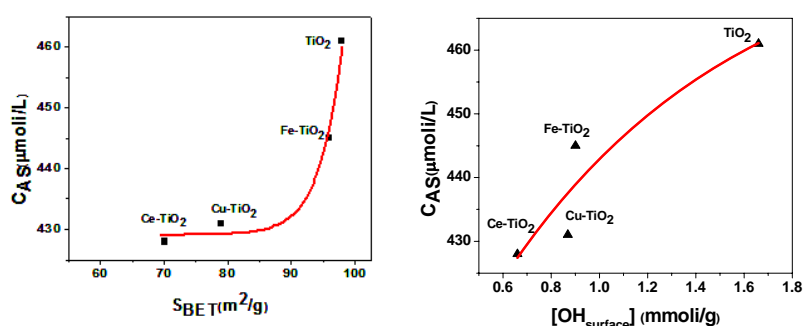


Fig.4.20. Adsorbția acidului salicilic în funcție de aria suprafeței specifice (stânga) și concentrația grupărilor OH de suprafață (dreapta)

Table.4.7. Porozitatea, concentrația grupărilor OH de suprafață, aria suprafeței specifice, constanta aparentă de viteză și eficiența fonică a aerogelurilor Me-TiO₂, tratate termic 500⁰C/120 min

Proba	Raza medie mezopori (nm)	Volum mezopori (cm ³ /g)	[OH _{supraf}] (mmol/m ²)	S _{BET} (m ² /g)	k _{ap} · 10 ³		k _{ap} /S _{BET} (g/m ² min)	ξ (10 ⁴)
					(min ⁻¹)	R		
TiO ₂	5.18	0.32	0.017	98	10.5	0.992	0.071	1.20
Fe-TiO ₂	3.12	0.22	0.009	96	9.8	0.993	0.102	1.30
Ce-TiO ₂	5.09	0.17	0.011	70	9.7	0.996	0.138	1.29
CuTiO ₂	4.69	0.23	0.011	79	6.9	0.990	0.087	1.07
TiO ₂ Degussa	6.9	-	0.011	42	3.5	0.983	0.083	0.50

Dintre aerogelurile Me-TiO₂, cea mai mare k_{ap} a fost obținută în cazul Fe-TiO₂ (table 4.7). Pentru a estima activitatea fotocatalitică a probelor, eliminând diferențele date de suprafața specifică, s-a folosit raportul k_{app}/S_{BET} . S-a observat că aerogelul de Ce-TiO₂ prezintă cel mai mare raport k_{app}/S_{BET} . În ciuda unei arii a suprafeței specifice și a unui volum al mezoporilor mici, Ce-TiO₂ prezintă o cantitate ridicată de anatas (94.9 %), o concentrație ridicată de grupări OH de suprafață (luând în considerare seria TiO₂ dopat), o rază mare a mezoporilor și absoarbe radiație VIS, datorită îngustării benzii interzise până la ~2.37 eV.

Crescând concentrația de fier de la 0.4 la 1.8% at, s-a observat un maxim al activității fotocatalitice, în cazul fotodegradării SA (table 4.8).

Tabelul. 4.8. Aria suprafeței specifice, constanta aparentă de viteză și eficiența fonică a aerogelurilor de Fe (0.4-1.8 at %) – TiO₂

Proba	S _{BET} (m ² /g)	k _{ap} 10 ³		k _{ap} /S _{BET} (g/m ² min)	ξ (10 ⁴)
		(min ⁻¹)	R		
A	163	14.9	0.994	0.091	1.59
B	141	13.1	0.995	0.092	1.50
C	125	9.3	0.992	0.074	1.35
D	143	14.7	0.990	0.102	1.55
E	139	9.6	0.998	0.069	1.32
TiO ₂ undoped	130	12.5	0.994	0.071	1.47
Degussa P25	42	3.5	0.983	0.083	0.50

Cap.5. FOTOCATALIZATORI PE BAZĂ DE AEROGELURI DE TiO₂ DOPAT CU NEMETALE (TiO₂-xNx)

Acest capitol este dedicat obținerii de TiO₂ dopat cu azot, caracterizării morfo-structurale și testării activității fotocatalitice a acestora pentru fotodegradarea acidului salicilic. În mod special s-a urmărit efectul diferitelor surse de azot și a tratamentului termic aplicat asupra proprietăților morfo-structurale a probelor obținute, acestea fiind apoi corelate cu activitatea fotocatalitică a probelor.

5.1. Condițiile de sinteză

Pentru a obține aerogeluri de N-TiO₂, s-a folosit metoda sol-gel în cataliză acidă, folosind reacții menționate în tabelul 4.2. S-au folosit următoarele surse de azot: uree, soluție de NH₃ (25%) și clorhidrat de guanidină. S-au folosit patru metode de dopare: (A)-uree adăugată în sinteză, (B) gel TiO₂ nedopat imersat în sol. NH₃, (C) aerogel TiO₂ imersat în sol. NH₃ și (D) uree adăugată în sinteză și imersarea aerogelului obținut în sol. NH₃.

Probele obținute au fost tratate termic la temperaturi de 450 - 550⁰C iar timpul de tratare termică a fost de 10, 60 (tabelul 5.2) și 120 min.

Tabelul. 5.2. Metoda de dopare, temperatura și timpul de tratare termică aplicat aerogelurilor N-TiO₂

Proba	Metoda de dopare	Temperatura de tratatare termică [°C]	Timp de tratatare termică [min]
A	Aerogel TiO ₂ nedopat	530	10
B	A	530	10
A530-10	C	530	10
A550-10		550	10
A450-10		450	10
A450-60		450	60
B530-10	D	530	10
G530-10	B	530	10

5.2. Caracteristici morfostructurale

5.2.1. Caracteristici optice

Adăugarea ureei în sinteză (raport molar uree/TIP = 0.025- 0.102) nu determină absorbție în domeniul vizibil (Fig. 5.2.b). Folosirea metodelor de dopare B, C, D determină absorbție în domeniul VIS, cu un maxim la ~ 430 nm.

5.2.2. Caracteristici structurale

1) Spectrele XRD (Fig.5.5) indică prezența majoritară a fazei cristaline anatas în toate probele N-TiO₂ obținute.

Mărimea medie a particulelor de anatas este relativ mare (15-22 nm) în cazul probelor tratate termic timp de 10 min. Creșterea timpului de tratare termică la 60 min induce o creștere a particulelor de anatas cu 55% (proba (A450-60), particulele având o dimensiune de 10 nm.

2) Analizele XPS indică prezența N în poziție substituțională (398 eV), interstițială (401 eV) în rețeaua TiO₂ dar și posibila prezență a unor specii adsorbite (NO, NH₃) pe suprafața (400 eV) (Fig.5.8).

3) Analiza FTIR indică descreșterea concentrației grupărilor OH de suprafață (3408, 3182 cm⁻¹) odată cu imersarea aerogelurilor în sol. NH₃ însă nu indică prezența clară a speciilor de azot. Conform literaturii picul situat la 1398 cm⁻¹ ar putea fi atribuit prezenței hiponitritului (N₂O₂)²⁻. Totuși, prezența acestui pic și în proba martor trimite la concluzia că acest pic nu se datorează imersării în sol. NH₃. Prezența lui ar putea fi explicată prin folosirea HNO₃ ca și catalizator în procesul sol-gel.

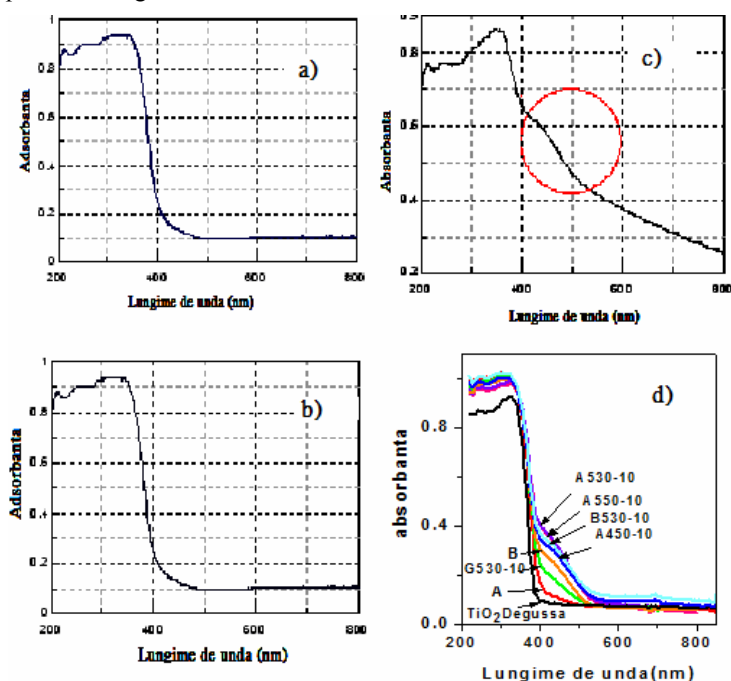


Fig. 5.2. Spectrele de reflexie ale a) TiO₂ martor, b) N-TiO₂ (metoda A, 500⁰C/120 min), c) N-TiO₂ (metoda C, 500⁰C/120 min), d) N-TiO₂ (metode, timp și temperaturi de tratare termică diferite (table 5.2))

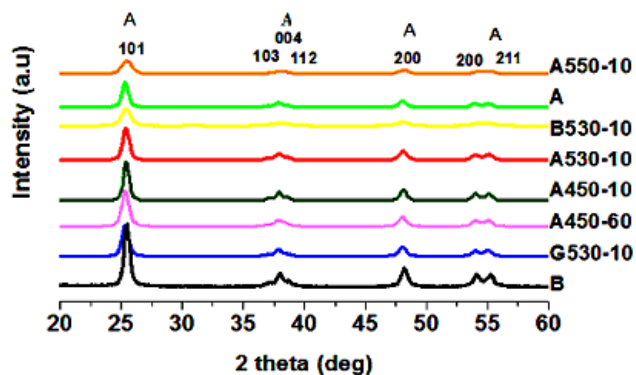


Fig.5.5. Difractogramele XRD ale probelor menționate în tabelul 5.2

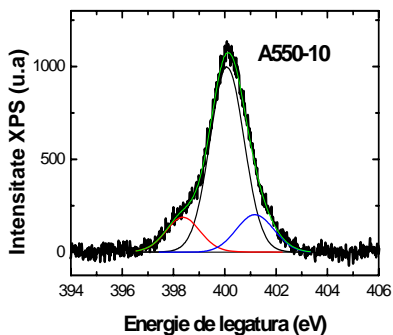


Fig. 5.8. Spectrul XPS al probei A530-10

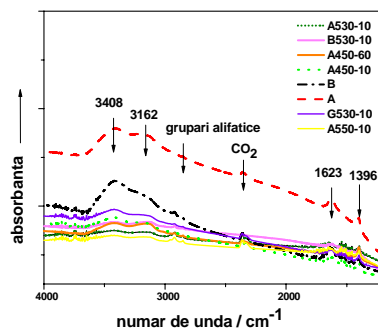


Fig.5.12. Spectrele FTIR ale probelor prezentate in tabelul 5.2.

5.2.3. Porozitatea și aria suprafeței specifice

În Fig.5.10 este prezentată izoterma de adsorbție-desorbție și distribuția mezoporilor probei B530-10, reprezentativă pentru seria probelor imersate în sol. NH₃. S-a constatat o scădere a porozității cu 80% și cu 48% a S_{BET} în aerogelurile imersate în sol. NH₃. Soluția de NH₃ are un efect de colapsare a structurii de aerogel. Gelul imersat (G530-10) diminuează efectul sol. NH₃ asupra structurii de aerogel.

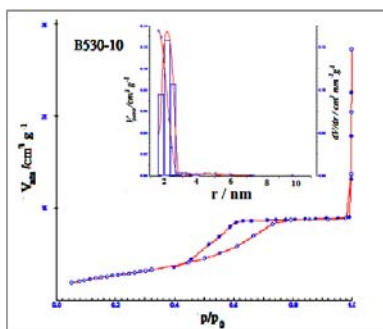


Fig.5.10. Izoterma de adsorbție-desorbție și distribuția mărimii porilor în cazul probei B530-10

5.3. Estimarea activității fotocatalitice a aerogelurilor N-TiO₂

Pentru estimarea activității fotocatalitice s-a determinat eficiența fonică (ξ) (Table 5.7). Eficiența fonică a probelor A530-10, B530-10, A450-60, G530-10, A550-10 este mai mare decât în proba martor TiO₂ (proba A).

Table. 5.7. Energia benzii interzise, caracteristicile porozității, [OH_{surf}], S_{BET} și eficiența fonică

Proba	Banda interzisă (eV)	Raza medie mezopori (nm)	Volum pori (cm ³ /g)	[OH _{surface}] (mmol/g)	S _{BET} (m ² /g)	ξ (10 ⁴)
A	3.04	4.5	0.5	0.70	131	1.01
B	2.97	4.9	0.4	0.69	103	1.06
A530-10	2.80	2.1	0.1	0.57	67	1.26
A550-10	2.84	2.1	0.1	0.55	71	1.08
A450-10	2.80	1.9	0.2	0.64	91	0.99
A450-60	2.82	2.1	0.1	0.65	99	1.22
B530-10	2.86	2.0	0.1	0.38	78	1.32
G530-10	3.02	4.6	0.3	0.71	105	1.26
TiO ₂ Degussa (P25)	3.23	6.9	-	0.11	42	0.50

Probele *A530-10*, *G530-10* și *B530-10* prezintă cea mai ridicată activitate fotocatalitică dintre probele indicate în **Tabelul 5.7**. Deși proba *A530-10* prezintă o concentrație mai mică de grupări OH pe suprafață (0.57 mmol/g) și mărimea particulelor de anatas de 1.5 ori mai mare decât proba *G530-10*, activitatea fotocatalitică a probelor este aceeași ($\xi = 1.26 \cdot 10^{-4}$).

În ciuda multor factori favorabili (mărime mică a particulelor (11 nm), o cantitate mare de azot încorporat în poziții substituționale și interstițiale a rețelei TiO_2 ($\text{N/Ti} = 0.2$), o concentrație mare a grupărilor OH de suprafață (0.71 mmol/g), porozitate ridicată (0.3 cm^3/g), și S_{BET} mare (105 m^2/g), proba *G530-10* nu prezintă cea mai bună fotoactivitate. O cantitate mare de azot încorporat în poziții substituționale (mai mare cu 0.8% decât în proba *G530-10*) și interstițiale în rețeaua TiO_2 ($\text{N/Ti} = 0.2$) pare a fi singurul motiv pentru care proba *B530-10* prezintă cea mai bună activitate fotocatalitică ($\xi = 1.32 \cdot 10^{-4}$) dintre toate probele analizate în această serie.

Imersarea probei *Bt* în sol. NH_3 (25%) (proba *B530-10*) crește activitatea acesteia cu 24 % față de proba (*At*). Creșterea temperaturii de la 450°C (10 min) la 530°C (10 min) a dus la un maxim al activității fotocatalitice în cazul probelor luate în discuție. Cea mai mică activitate fotocatalitică o prezintă proba *A450-10*, ea având cea mai mare mărime a particulelor de anatas (22 nm), comparând-o cu restul probelor obținute.

Iradieră cu lumina vizibilă (folosind patru lampi de fluorescență R7S (24W)) a fotocatalizatorului *A530-10* timp de 135 min, duce la scăderea concentrației de SA cu 31.7% (Fig.5.17).

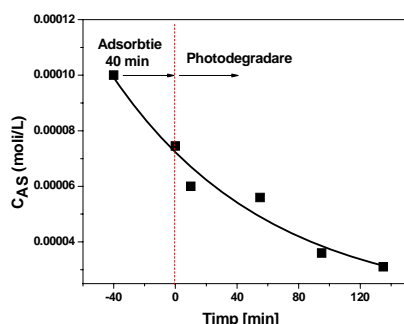


Fig.5.17. Scăderea concentrației de SA prin iradierea cu VIS

Cap. 6. APLICAȚIA AEROGELULUI DE $\text{Fe}^{3+}\text{-TiO}_2$ și $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ LA FOTODEGRADAREA A DIFERIȚI COMPUȘI ORGANICI POLUANȚI

În acest capitol sunt prezentate rezultatele testelor efectuate pe fotocatalizatori pe bază de aerogeluri de TiO_2 dopat cu Fe și azot, la fotodegradarea câtorva compuși organici existenți în apele poluate precum: 2, 6 – diclorfenol, 1,2,3-triclorbenzen, ametrin, triclosan.

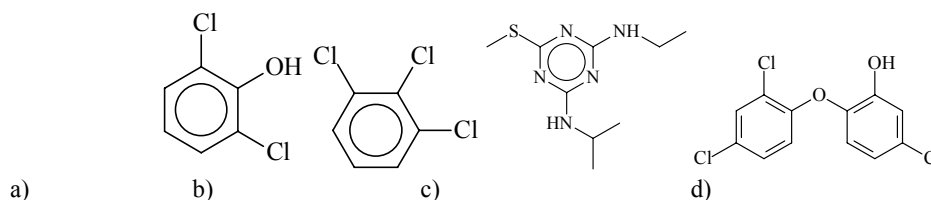


Fig.6.1. Compuși organici: a) 2,6 – diclorfenol ($M=162$), b) 1,2,3 –triclorbenzen ($M=180$), c) ametrin ($M=227$), d) triclosan ($M=288$)

Adsorbția compușilor pe suprafața fotocatalizatorului depinde atât de hidrofilicitatea fiecărui compus cât și de aria suprafeței specifice a fotocatalizatorului. În cazul compușilor mai hidrofilici (ametrinul) aceștia se adsorb în proporție de 40-45% iar cei hidrofobi (ex. 2.6 diclorfenol, triclorbenzen, triclosan) se adsorb cam 70%. Gradul de transformare al acestor compuși după 5 ore de iradiere este > 99%, luând în calcul adsorbția și fotodegradarea (tabelul 6.1).

Table.6.1. Concentrația finală și gradul de compus fotodegradat, după 5 ore de iradiere UV (concentrația inițială 200 μg/L)

Nr. Prb.	Fotocatalizator	Compus organic	Conc. finala [μg/L]	Grad transformare [%]
1.	M (TiO ₂)	2,6-dichlorfenol	1.05	99.5
		1,2,3-trichlorbenzene	0.78	99.6
		Ametrine	0.78	99.6
		Triclosan	0.20	99.9
2.	A (Fe(1.8at%)-TiO ₂)	2,6-dichlorfenol	1.17	99.4
		1,2,3-trichlorbenzene	1.74	99.1
		Ametrine	1.14	99.4
		Triclosan	0.31	99.8
3.	A2 (N (0.5%)-TiO ₂)	2,6-dichlorfenol	0.78	99.6
		1,2,3-trichlorbenzene	1.06	99.5
		Ametrine	0.72	99.6
		Triclosan	0.28	99.8
4.	DP25	2,6-dichlorfenol	1.85	99.1
		1,2,3-trichlorbenzene	0.72	99.6
		Ametrine	1.63	99.2
		Triclosan	0.63	99.7

Cap.7. PRODUCEREA DE H₂ PRIN FOTOCATALIZĂ ÎN PREZENȚA COMPOZITELOR Pt/N-TiO₂ AEROGEL

În scopul producerii de H₂ pe aerogeluri de TiO₂ nedopat și dopat cu azot și TiO₂ Degussa P25 a fost necesară fotodepunerea Pt.

7.1. Condițiile de sinteză

Aerogelurile de N dopat TiO₂ au fost obținute prin metoda sol-gel și uscare în condiții supracritice cu CO₂, doar că în acest caz s-a folosit refluxarea TIP cu sursa de azot (uree, clorhidrat de guanidină) (Table 7.1.).

Table 7.1. Rapoarte molare ale precursorului de titan (TIP) și sursa de azot

Proba	[UREE]/[TIP]	[GUAN]/[TIP]
I	0.24	-
II	0.37	
III	0.48	
IV	0.12	
V	-	0.08
VI		0.16
VII		0.23
VIII		0.28

Aerogelurile obținute au fost tratate termic la 530°C/10 min sau 500°C/120 min.

Fotodepunerea Pt (~1%) pe aerogelurile obținute, s-a făcut cu o soluție apoasă de C₂H₂O₄ (5·10⁻³M) și H₂PtCl₄ (3.56·10⁻⁵ M) și iradiere UV.

7.2. Caracterizare structurală

Structura cristalină a compozitelor Pt/N-TiO₂ (530°C/10 min) aerogel este în principal anatas. Mărimea medie a particulelor de anatas a fost de 11-24 nm, valoarea cea mai mare corespunzând probei Pt/VIII aerogel.

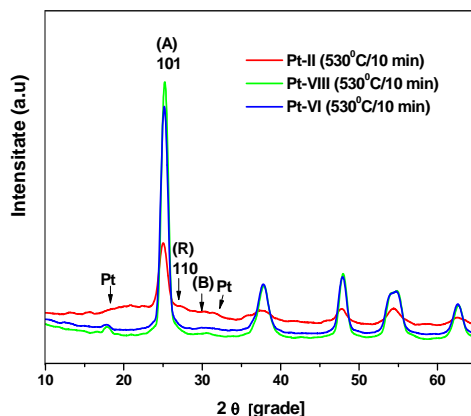


Fig.7.3. Spectrele XRD ale compozitelor Pt/N-TiO₂ aerogel

7.3. Porozitatea și aria suprafeței specifice

Procesul de depunere a Pt produce o micșorare a porozității și a ariei suprafeței specifice. În cazul probei Pt/VIII scăderea volumului porilor a fost de 67.5% iar a suprafeței specifice a fost de 35.44%, comparativ cu proba VIII (Fig.7.6).

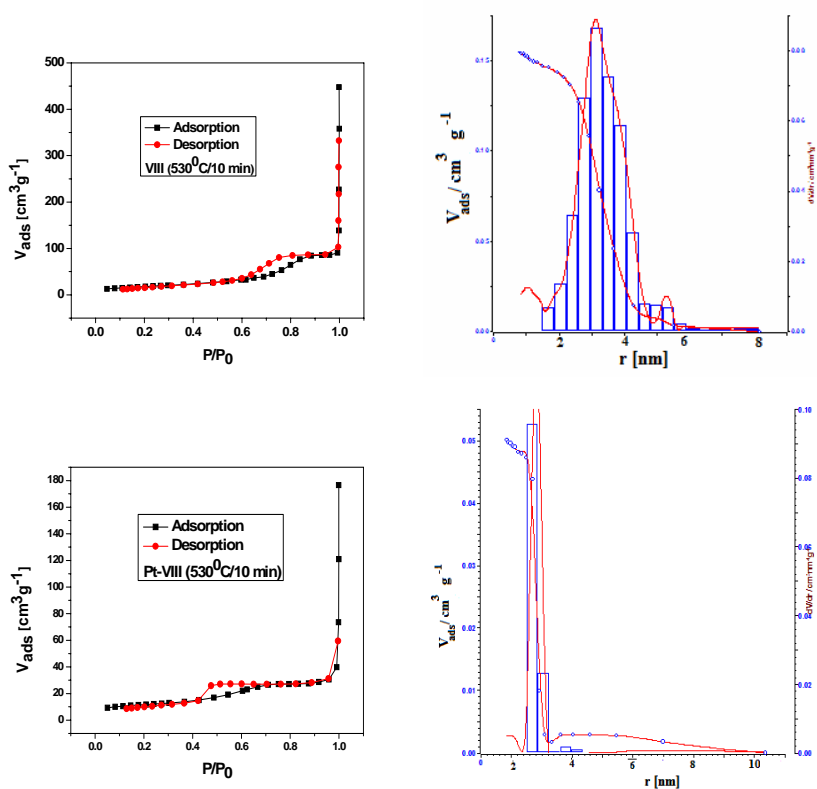


Fig. 7.6. Izotermele de adsorbție-desorbție și distribuția mărimii porilor în cazul probei VIII și Pt/VIII

7.4. Producere de H₂ folosind compositi de Pt/TiO₂ aerogel și Pt/N-TiO₂ aerogel

Așa cum se poate observa în Fig. 7.8, în absența unui agent de sacrificiu (acid oxalic) viteza de producere de hidrogen a fost de $\sim 0.23 \mu\text{mol}/\text{min}$. În prezența acidului oxalic ($5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$), producția de hidrogen a crescut cu 97%, folosind o temperatură de 25°C și compozitul Pt/ TiO₂ aerogel. Crescând temperatura de la 25°C la 75°C viteza de producere de hidrogen a crescut cu 26%.

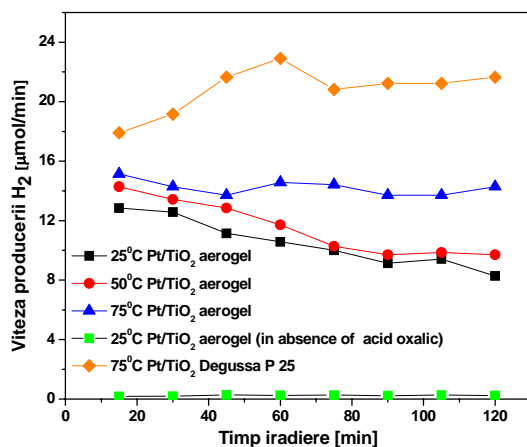


Fig.7.8. Producere de hidrogen la diferite temperaturi de reacție, utilizând compozitele Pt/aerogel TiO₂ nedopat și Pt/TiO₂ Degussa P25

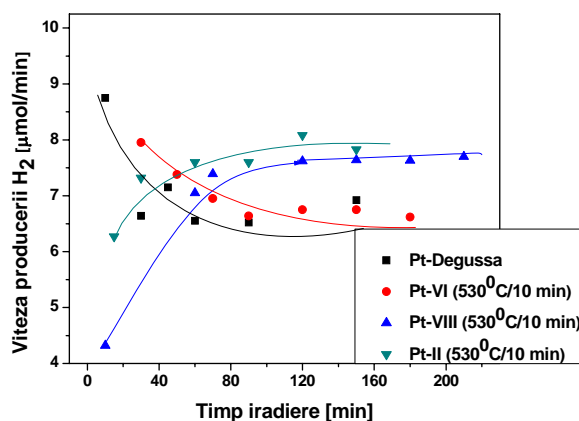


Fig.7.9. Producere de hidrogen la 25°C, utilizând compozitele Pt/N(II, VI, VIII)-TiO₂ și Pt/TiO₂ Degussa P25

Cu toate acestea, viteza de producere de hidrogen pe compozitul Pt/TiO₂ Degussa P25 rămâne de 1.5 ori mai mare decât pe Pt/undoped TiO₂ aerogel.

Folosirea compozitelor Pt/N (II)-TiO₂ a dus la o creștere a vitezei de producere de H₂ cu 12 % (Fig.7.9). Aceste rezultate promițătoare încurajează cercetările în această direcție.

CONCLUZII FINLE

- S-au obținut aerogeluri de TiO₂ dopat cu ioni de Fe (III), Ce (II), Cu (II) și N prin metoda sol-gel în cataliză acidă și uscare în condiții supracritice cu CO₂ lichid. Aceste materiale au fost caracterizate morfo-structural prin: trasarea izotermelor de adsorbție-desorbție; difracție de raze X; spectroscopie Raman; microscopie electronică de transmisie și de baleiaj; spectrometrie de masă cuplată inductiv; analiza nemetale; spectroscopie fotoelectronică de raze X; spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier; termogravimetrie și determinarea concentrației grupărilor OH de suprafață. Proprietățile optice și respectiv fotocatalitice s-au determinat prin spectrofotometrie UV-VIS în reflexie și prin fotooxidarea unor compuși organici a căror concentrație s-a monitorizat prin spectrofotometrie UV și gaz-cromatografie cuplată cu spectrometria de masă.
- S-a determinat influența tipului și concentrației precursorilor utilizați la doparea cu ioni metalici sau N, a metodei de dopare (în sinteză, imersie, refluxare) și respectiv a metodei de tratare termică asupra proprietăților morfo-structurale și fotocatalitice ale aerogelurilor de TiO₂.

- Prin dopare cu ioni de Fe (0.72 % at), Ce (1.6% at) și Cu (0.86 1% at) și tratare termică, s-au obținut aerogeluri de TiO₂ cu structură cristalină majoritară de anatas (75-97%), restul fiind rutil (1.8-10.5%) și bruchit (2.5-14.2%). Creșterea concentrației de fier de la 0.45% la 1.8% a determinat o scădere a ponderii de anatas de la 82% la 72 % și o creștere a concentrației de bruchit de la 17.2%-27.9%. Prin dopare cu N s-au obținut aerogeluri de TiO₂ cu structură majoritară de anatas (>87%), restul fiind rutil.
- În cazul aerogelurilor de TiO₂ dopat cu Fe (III) și a compozitelor Pt/N-TiO₂ tratate termic, dimensiunea medie a mărimii cristalitelor de anatas a fost de 8-12 nm. Doparea cu Ce și Cu a determinat creșterea mărimii medii a particulelor de anatas la 16-18 nm.
- Mărimea medie a particulelor de anatas în cazul aerogelurilor de TiO₂ dopat cu N a depins de metoda de dopare precum și de natura și concentrația precursorului de N. Adăugarea ureei în timpul sintezei gelului a dus la obținerea unor particule de anatas de ~ 13 nm, comparabile cu cele ale probei martor. Prin imersia gelului și respectiv a aerogelului de TiO₂ în soluția de NH₃ (25%) s-au obținut particule de anatas de 11 și respectiv 16-22 nm. Doparea TiO₂ prin refluxarea amestecului de sinteză în prezența precursorului de N (uree sau guanidina), dimensiunea medie a particulelor de anatas a fost de 11-24 nm.
- Prin analiza XPS a aerogelurilor de TiO₂ dopat cu Fe (III), Cu (II), Ce(II) s-a demonstrat că ionii metalici ocupă poziții substituționale în rețeaua TiO₂. În cazul aerogelurilor de TiO₂ dopat cu N, analiza XPS a evidențiat prezența N atât în poziții substituționale cât și interstițiale, concentrația acestuia fiind favorizată de creșterea temperaturii de tratare termică.
- Aerogelurile de TiO₂ dopat și tratate termic au avut o structură mezoporoasă, mărimea medie a razei porilor fiind de 2-6 nm. Aria suprafeței specifice a acestora a fost de 60-163 m²/g.
- Aerogelurile de TiO₂ dopat cu ioni de Fe, Ce și Cu și cu N absorb atât radiații UV cât și radiații din domeniul vizibil al spectrului luminii solare.
- Cea mai bună eficiență fonică a fost obținută pentru:
 - 1) aerogelul de TiO₂ dopat cu 1.8 % at Fe ($\xi = 1.59 \cdot 10^{-4}$), în seria TiO₂ dopat cu Fe, Ce și Cu;
 - 2) aerogelul de TiO₂ dopat N (~3%) ($\xi = 1.43 \cdot 10^{-4}$), în seria TiO₂ dopat cu N.
- Aria specifică mare a suprafeței aerogelului și concentrația grupărilor OH de suprafață favorizează adsorbția și fotodegradarea acidului salicilic în domeniul UV-VIS. Prezența azotului în poziții preponderent substituționale a determinat îngustarea benzii interzise a TiO₂ de la 3.04 eV la 2.80 eV, cu efect compensator în ce privește aria specifică și concentrația grupărilor OH de suprafață mai mici, fapt ce a dus la creșterea eficienței fonice cu 23,5%.
- Prin iradierea cu radiații din domeniul vizibil, timp de 135 min, a aerogelului de N-TiO₂ (obținut prin imersia aerogelului de TiO₂ în soluție NH₃) s-a obținut o conversie a acidului salicilic de 68,3%.
- Fotocatalizatorii pe baza de aerogeluri de Fe (1,8%)-TiO₂, N (0.51%)-TiO₂ și TiO₂ au fost testați la fotodegradarea ametrinului, triclosanului, 2,6-diclorfenolului și 1,2,3-triclorbenzenului în soluție apoasă (200 μg/L). După 5 ore de iradiere UV (312nm) randamentul fotodegradării și adsorbției a fost > 99%.
- Compozitele Pt(1%)/N(~2-4%)-TiO₂ au fost testate la fotodegradarea în atmosferă inertă a acidului oxalic în scopul depoluării și obținerii de hidrogen. Prin iradierea UV a fotocatalizatorului Pt(1%)/ N-TiO₂ s-a obținut o creștere cu ~ 12% a volumului de hidrogen față de cel obținut în cazul utilizării fotocatalizatorului de Pt/TiO₂ Degussa P25.

REFERENCES

1. A. Mills, C. E. H., R. H. Davies, D. Worsley, *J.Photochem. Photobiol. A: Chem* **1994**, 83, 257.
2. A. Mills, S. M., R. Davies, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1993**, 70, 183.

3. C-Y. Hsiao, C.-L. L., D.F. Ollis, *J. Catal.* **1983**, 82, 418.
4. J. Chen, D. F. O., W.H. Rulkens, H. Bruning, *Wat. Res.* **1999**, 33, 661.
5. Kawaguchi, H., *Environ. Sci. Technol.* **1984**, 5, 471.
6. L. Muszkat, L. B., L. Feigelso, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1995**, 87, 85.
7. N. Daneshvar, D. S., A. R. Khataee, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2003**, 157, 111.
8. R.W. Matthews, S. R. M., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1992**, 64, 231.
9. O. Carp, C. L. H., A. Reller, *Progress in Solid State Chemistry* **2004**, 32, 33.
10. Diebold, U., *Surface Science of titanium dioxide*. Department of Physics, Tulane Univ.: New Orleans, **2002**.
11. <http://britneyspears.ac/physics/basics/basics.htm>
12. M. Schneider, A. B., Titania-based aerogels. *Catal. Today* **1997**, 35, 339.
13. A. Sadeghzadeh Attar, M. S. G., F. Hajiesmaeilbaigi, Sh. Mirdamadi, K. Katagiri, K. Koumoto, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, 41, 155318.
14. *Titanium Dioxide Photocatalyst*; Three Bond Technical News: Tokyo, Japan, **2004**.
15. A. Di Paola, M. A., M. Bellardita, E. Cazzanelli, L. Palmisano, *Thin Solid Films* **2007**, 515, 3527.
16. R. C. Bhave, B. I. L., *Mater. Sci. Engin. A* **2007**, 467, 146.
17. R.R. Basca, M. G., *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, 79, 2185.
18. W.W. So, S. B. P., K.J. Kim, C.H. Shin, S.J. Moon, *J. Mater. Sci.* **2001**, 36, 4299.
19. X. You, F. C., J. Zhang, *J.Sol-Gel Sci. Technol.* **2005**, 34, 181.
20. H. Z. Zhang, J. F. B., *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 2073.
21. P.S. Ha, H. J. Y., H.S. Jung, K.S. Hong, Y.H. Park, K.H. Ko, *J. Colloid Interf. Sci.* **2000**, (16), 223.
22. R. D. Shannon, J. A. P., *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 48, 391.
23. H. Zhang, J. F. B., *J. Phys. Chem B* **2000**, 104, 3481.
24. H. Izutsu, P. N. N., F. Mizukami, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 855.
25. C. Legrand-Buscema, C. M., S. Bach, *Thin Solid Films* **2002**, 418, 79.
26. A. Karthikeyan, R. M. A., *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, 274, 169.
27. J. Yang, J. M. F. F., *Mater. Res. Bull.* **1988**, 33, 389.
28. G. Colon, M. C. H., J.A. Navio, *Appl. Catal. A. General* **2002**, 231, 185.
29. T.L. Thompson, J. T. Y., *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4428.
30. Henderson, M. A., *Langmuir* **1996**, 12, 5093.
31. W.S. Epling, C. H. F. P., M.A. Henderson, U. Diebold *Surf. Sci.* **1998**, 412, 333.
32. F. Pedraza, A. V., *J. Phys. Chem. Solids* **1999**, 60, 445.
33. S.K. Poznyak, A. I. K., A.I. Kulak, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 442, 99.
34. A. Di Paola, E. G.-L., S. Ikeda, G. Marci, B. Ohtani, L. Palmisano, *Catal. Today* **2002**, 75, 87.
35. K.T. Ranjit, B. V., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, 108, 79.
36. Z. Ambrus, N. B., T. Alapi, G. Wittmann, P. Sipos, A. Dombi, K. Mogyorosi, *Appl. Catal. B: Environ.* **2008**, 81, 27.
37. H. Wei, Y. W., N. Lun, F. Zhao, *J. Mater. Sci.* **2004**, 39, 1305.
38. A. M. T. Silva, C. G. S., G. Drazic, J. L. Faria, *Catal. Today* **2009**, 144, 13.
39. M. Hirano, C. N., K. Ota, O. Tanaiki, M. Inagaki, *J. Solid State Chem.* **2003**, 170, 39.
40. S. Yin, Y. F., J. Wu, M. Aki, T. Sato, *J. Mater. Proc. Tech.* **2003**, 137, 45.
41. D. N. Furlong, C. D. P., *J. Colloid Interf. Sci.* **1978**, 65, 548.
42. T. Tong, J. Z., B. Tian, F. Chen, D. He, M. Anpo, *J. Colloids Interf. Sci.* **2007**, 315, 382.
43. P.N. Kapoor, S. U., S. Rodriguez, K. J. Klabunde, *J. Molecular Catal. A: Chem.* **2005**, 229, 145.
44. B. Xin, Z. R., P. Wang, J. Liu, L. Jing, H. Fu, *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 253, 4390.
45. P. Fabrizioli, T. B., M. Burgener, S. van Doorslaer, A. Baiker, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 619.
46. S. Zhu, T. S., W. Liu, S. Wei, Y. Xie, C. Fan, Y. Li, *Phys. B* **2007**, 396, 177.
47. T. Lopez, J. A. M., R. Gomez, X. Bokhimi, J. A. Wang, H. Yee-Madeira, G. Pecchi, P. Reyes, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 714.
48. X. Li, P. Y., C. Kotal, *New J. Chem.* **2003**, 27, 1264.
49. E. Celik, Z. G., N.F. Ak. Azem, M. Tanoglu, O. F. Emrullahoglu, *Mater. Sci. Eng. B* **2006**, 132, 258.
50. G. Colon, M. M., M. C. Hidalgo, J. A. Navio, *Appl. Catal. B: Environ.* **2006**, 67, 41.
51. J. Wang, S. U., K.J. Klabunde, *Appl. Catal. B: Environ.* **2004**, 48, 151.
52. C. Adan, A. B., M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias, *Appl. Catal. B: Environ.* **2007**, 72, 11.
53. J. Sa, C. A. A., S. Gross, J.A. Anderson, *Appl. Catal. B: Environ.* **2009**, 85, 192.
54. F. Patricia, T. B., B. Marco, S. van Doorslaer A. Baiker, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 619.
55. C. Wang, C. B., D. W. Bahnemann, J. K. Dohrmann, *J. Nanoparticles Res.* **2004**, 6, 119.
56. C. Wang, C. B., D. W. Bohnemann, J. K. Dohrmann, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2322.
57. N. Sijacovic-Vujicic, M. G., S. Music, M. Ivanda, S. Popovic *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2004**, 30, 5.
58. P.K. Robertson, D. W. B., J. M. C. Robertson, F. Wood, *Photocatalytic Detoxification of Water and Air in Environmental Photochemistry Part II*, Springer-Verlag: Berlin **2005**.
59. A. L. Linsebigler, G. L., J. T. Yates Jr., *Chem. Rev.* **1995**, 95, 735.
60. A. Inoue, E. I., *J. Phys.* **1979**, C12, 5157.

61. S. Karvinen, P. H., T.A. Pakkanen, *J. Mol. Struct.- Theochem.* **2003**, 626, 271.
62. J.A. Wang, R. L.-B., *J. Phys. Chem. B* **2001**, B 105, 9692.
63. W.J. Zhang, Y. L., S.L. Zhu, W.H. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 373, 333.
64. D. Beydoun, R. A., G. Low, S. McEvoy, *J. Nanoparticle Res.* **1999**, 1, 439.
65. W. Choi, A. T., M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 13669.
66. W. Li, A. I. F., J.C. Voicic, C. Ni, S. I. Shah, *Am. Phys. Soc., Phys. Rev.* **2005**, B 72, 155.
67. Z. Zhang, C. C. W., R. Zakaria, J.Y. Ying, *J. Phys. Chem.* **1998**, B 102, 10871.
68. Z. Liu, B. G., L. Hong, H. Jiang, *J. Phys. Chem. Solids* **2005**, 66, 161.
69. Pichat, P., *Photocatalytic Degradation of Pollutants in Water and Air: Basic Concepts and Applications.* Marcel Dekker, Inc: **2003**.
70. J. Araña, O. G. D., M. Miranda Saracho, J.M. Doña Rodriguez, J.A. Herrera Melián, J. Pérez Peña, *Appl. Catal. B: Environ.* **2001**, 32, 49.
71. J. A. Navio, G. C., M. Macias, C. Real, M. I. Litter, *Appl. Catal. A: General* **1999**, 177, 111.
72. J. Xiao, T. P., R. Li, Z. Peng, C. Yan, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 1161.
73. Q. Yan, X. S., Z.-Y. Huang, C.-C. Ge, *J. European Ceramic Soc.* **2006**, 26, 915.
74. R. Asahi, T. M., T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Sci.* **2001**, 293, 269.
75. J. S. Jang, H. G. K., S. M. Ji, S. W. Bae, J. H. Jung, B. H. Shon, J. S. Lee, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 1067.
76. L. Lin, R. Y. Z., J.L.Xie, Y.X. Zhu, Y.C.Xie, *Appl. Catal. B: Environ.* **2007**, 76, 196.
77. T. Horikawa, M. K., T. Tomida, *Chem. Phys.* **2008**, 110, 397.
78. C. Feng, Y. W., Z. Jin, J. Zhang, S. Zhang, Z. Wu, Z. Zhang, *New J. Chem.* **2008**, 32, 1038.
79. T. Morikawa, Y. I., T. Ohwaki, *Appl. Catal. A: General* **2006**, 314, 123.
80. S.A. Chambers, S. H. C., V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, M. K. Bowman, A.G. Joly, *Chem. Phys.* **2007**, 339, 27.
81. S. Sato, R. N., S. Abe, *Appl. Catal. A: General* **2005**, 284, 131.
82. Y.Q. Wang, X. J. Y., D. Z. Sun, *J. Hazardous Mater.* **2007**, 144, 328.
83. C. D. Valentin, E. F., G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M.C. Paganini, E. Giamello, *Chem. Phys.* **2007**, 339, 44.
84. S. Livraghi, M. R. C., E. Giamello, G. Magnacca, M.C. Paganini, G. Cappelletti, C. L. Bianchi, *J. Phy. Chem. C* **2008**, 112, 17244.
85. Y. Huang, Z. X., Y. Zhongyi, T. Feng, F. Beibei, H. Keshan, *Chin. J. Chem. Eng.* **2007**, 15, 802.
86. D. Li, N. O., S. Hishita, T. Kolodiazhnyi, H. Haneda, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 3293.
87. F. Peng, L. C., H. Yu, H. Wang, J. Yang, *J. Solid State Chem.* **2008**, 181, 130.
88. Y. Nosaka, M. M., J. Nishino, A. Y. Nosaka, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2005**, 6, 143.
89. V. Gombac, L. D. R., A. Gasparotto, G. Vicario, T. Montini, D. Barreca, G. Balducci, P. Fornasiero, E. Tondello, M. Grazini, *Chem. Phys.* **2007**, 339, 111.
90. Y. Xie, Q. Z., X. J. Zhao, Y. Li, *Catal. Lett.* **2007**, 118, 231.
91. Y. Nakano, T. M., T. Ohwaki, Y. Taga, *Chemical Physics* **2007**, 339, 20.
92. S. Sakthivel, M. J., H. Kisch, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 19384.
93. A. V. Emeline, V. N. K., V. K. Rybchuk, N. Serpone, *Int. J. Photoenergy* **2008**, doi:10.1155/2008/258394.
94. S. Sakthivel, H. K., *Chem. Phys. Chem.* **2003**, 4, 487.
95. J. Chen, L.-B. L., F. Q. Jing, *J. Phys. Chem* **2001**, 62, 1257.
96. V.N. Kuznetsov, N. S., *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 25203.
97. A. Brucato, F. G., *J. Adv. Oxid Technol.* **1999**, 4, 47.
98. Herrmann, J. M., *Catal. Today* **1999**, 53, 115.
99. M.A. Fox, M. T. D., *Chem. Rev.* **1993**, 93, 341.
100. J. Arana, J. M. D.-R., O. Gonzalez-Diaz, E. Tello Rendon, J.A. Herrera Melian, G. Colon, J.A. Navio, J. Perez Pena, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 215, 153.
101. Y. Xu, H. C., Z. X. Zeng, B. Lei, *Appl. Surf. Sci* **2006**, 252, 8565.
102. H. S. Park, D. H. K., S. J. Kim, K. S. Lee, *J. Alloys Comp.* **2006**, 415, 51.
103. X. Fua, J. L., X. Wanga, D. Y.C. Leungb, Z. Dinga, L. Wua, Z. Zhanga, Z. Lia, X. Fua, *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, 33, 6484.
104. F. Alonso, P. R., F. Rodríguez-Reinoso, J. Ruiz-Martínez, A. Sepúlveda-Escribano, M. Yus, *J. Catal.* **2008**, 260, 113.
105. M. Ikeda, Y. K., Y. Yakushijin, S. Somekawa, P. Ngweniform, B. Ahmmad, *Catal. Commun.* **2007**, 8, 1943.
106. I. Djerdj, A. M. T., *J. Alloys Comp.* **2006**, 413, 159.
107. N. Aldea, E. I., *Comput. Phys. Commun.* **1990**, 60, 155.
108. http://en.wikipedia.org/wiki/Raman_spectroscopy
109. J. Xua, L. L., Y. Yana, H. Wanga, X. Wangb, X. Fub, G. Li, *J. Colloid Interf. Sci.* **2008**, 318, 29.
110. <http://www.unl.edu/CMRACfem/temoptic.htm>
111. http://en.wikipedia.org/wiki/Inductively_coupled_plasma_mass_spectrometry
112. http://en.wikipedia.org/wiki/Gas_chromatography-mass_spectrometry

113. http://en.wikipedia.org/wiki/Fourier_transform_infrared_spectroscopy
114. J. A. Rob van Veen, F. T. G. V., G. Jonkers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1656.
115. <http://en.wikipedia.org/wiki/Thermogravimetry>
116. N. Guettai, H. A. A., *Desalination* **2005**, 185, 439.
117. S. M. Ould-Mame, O. Z., M. Bouchy, *Int. J. Photoenergy* **2000**, 2, 59.
118. G. Niac, V. V., I. Baldea, M. Preda, *Formule, tabele și probleme de chimie fizica*. Dacia: Cluj-Napoca, **1984**.
119. M. Montalti, A. C., L. Prodi, M. T. Gandolf, *Handbook of Photochemistry*. CRC Press: New York, **2006**.
120. J. Zhou, Y. Z., X.S. Zhao, A.K. Ray, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 3503.
121. J.C. Colmenares, M. A. A. a., A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano, *Appl. Catal. A. General* **2006**, 306, 120.
122. M. Salmi, N. T., R.-J. Lamminmaki, S. Karvinen, V. Vehmanen. H. Lemmetyinen, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2005**, 175, 8.
123. C.Wang, R. P., J.K. Dohrmann, D.W. Bahnemann *C. R. Chim* **2006**, 9, 761.
124. A. Kumbhar, G. C., *J. Nanoparticle Res.* **2005**, 7, 489.
125. J. H. Jho, D. H. K., S.-J. Kimb, K. S. Lee, *J. Alloys Comp.* **2008**, 459, 386.
126. A. Di Paola, G. C., M. Addamo, M. Bellardita, R. Campostrini, M. Ischia, R. Ceccato, L. Palmisano, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2008**, 317, 366.
127. M. S. Nahar, K. H., S. Kagaya *Chemosphere* **2006**, 65, 1976.
128. Y. Wang, H. C., Y.Hao, J. Ma, W. Li, , *J. Mater. Sci* **1999**, 34, 3721.
129. J. A. Wang, R. L.-B., T. Lopez, A. Moreno, R. Gomez, O. Novaro, X. Bokhimi *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 9692.
130. Z. H. Wang, J. G. L., H. Kamiyama, M. Katada, N. Ohashi, Y. Moriyoshi, T. Ishigaki *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10982.
131. X. H. Wang, J. G. L., H. Kamiyama, M. Katada, N. Ohashi, Y. Moriyoshi, T. Ishigaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10982.
132. X. H. Wang, J. G. L., H. Kamiyama, Y. Moriyoshi, T. Ishigaki, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 6804.
133. D. Y. Wang, H. C. L., C.C Yen, *Thin Solid Films* **2006**, 515, 1047.
134. X. Zhang, M. Z., L. Lei, *Catal. Commun.* **2006**, 7, 427.
135. F. B. Li, X. Z. L., M. F. Hou, K. W.Cheah, W. C. H. Choy, *Appl. Catal. A: General* **2005**, 285, 181.
136. Y. Xie, C. Y., *Appl. Catal. B: Environ.* **2003**, 46, 251.
137. G. Li, C. L., Y. Liu, *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 253, 2481.
138. C. Liu, X. T., C. Mo, Z. Qiang, *J. Solid State Chem.* **2008**, 181, 913.
139. A. Barau , M. C., M. Gartner, V. Danciu, V. Cosoveanu, I. Marian, *Mater. Sci. Forum* **2005**, 311, 492-493.
140. V. Danciu, V. C., A. Peter, I. Marian, P.Marginean, E. Indrea, *Annals West Univ. Timisoara, Series Chem.* **2004**, 13, 75.
141. K. Chhor, J. F. B., C. Colbeau-Justin, *Mater. Chem. Phys.* **2004**, 86, 123.
142. J. Rouquerol, K. R., K. Sing, *Adsorbtion by powders and porous solids*. Academic Press **1999**.
143. F. Iacomi, D. M., M. N. Grecu, D. Macovei, I. V. Simiti, *Surf. Sci.* **2007**, 601, 2692.
144. J. Zhua, F. C., J. Zhang, H. Chenb, M. Anpob, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2006**, 180, 196.
145. T. K. Ghorai, S. K. B., P. Pramanik. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 254, 7498.
146. C. Hu, Y. Z. W., H.X. Tang, *Appl. Catal. Part B: Environ.* **2001**, 35, 95.
147. M. Descostes, F. M., N. Thromat, C. Beaucaire, M. Gautier-Soyer, *Appl. Surf. Sci.* **2000**, 165, 288.
148. G. Busca , G. R., J.M. G. Amores , V.S. Escribano , P. Piaggio *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, 90, 3181.
149. M. Gotic , M. I., A. Sekulic , S. Music , S. Popovic , A.Turkovic , K. Furic, *Mater. Lett.* **1996**, 28, 225.
150. Y.H. Zhang, C. K. C., J.F. Porter, W. Guo, J. Mater. Res., *J.Mater. Res.* **1998**, 13, 2602.
151. S. Kelly, F. H. P., M. Tomkiewicz, *J. Phys. Chem.* **1997**, 101, 2730.
152. H. C. Choi , Y. M. J., S. B. Kim *Vibrational Spectroscopy* **2005**, 37, 33.
153. L. Baia, A. P., V. Cosoveanu, E. Indrea, M. Baia, J. Popp, V. Danciu, *Thin Solid Films* **2006**, 511.
154. L. Baia , M. B., A. Peter , V. Cosoveanu , V. Danciu *J. Optoelectr. & Advanced Mater.* **2007**, 9, 668.
155. L.Shun-Xing, Z. F.-Y., C. Wen-Lian, H. Ai-Qin, X. Yu-Kun, *J. Hazardous Mater. B* **2006**, 135, 431.
156. S. Tunesi, M. A., *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 3399.
157. Y. Tanaka, M. S., *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2002**, 22, 83
158. J. Aguado-Serrano, M. L. R.-C., *Micropor. Mesopor. Mat.* **2006**, 88, 205.
159. J.M. Coronado, A. J. M., A. Martinez-Arias, J.C. Conesa, J. Soria, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, 150, 213.
160. H. K. Shon, S. V., J. Kim, H. Ngo, *Korean J. Chem. Eng.* **2007**, 24, 618
161. R.S. Sonawane, B. B. K., M.K. Dongare, *Mater. Chem. Phys.* **2004**, 85, 52.
162. K. Nishijima, B. O., X. Yan, T. Kamai, T. Chiyoya, T. Tsubota, N. Murakami, T. Ohno, *Chem. Phys.* **2007**, 339, 64.
163. P. G. Wu, C. H. M., J. K. Shang, *Appl. Phys. A* **2005**, 81, 1411.
164. X. Qiu, C. Burda, *Chem. Phys.* **2007**, 339, 1.

165. C.J. Doss, R. Z., *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 15626.
166. Nesheva, D., *J. Opto. & Adv. Mater* **2005**, 7, 185.
167. X. Chen, Y. L., A.C.S. Samia, C. Burda, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 41.
168. H. Chen, A. N., W. Wen, J. Graciani, Z. Zhong, J. C. Hanson, E. Fujita, J. A. Rodriguez, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 1366.
169. J. H. Xu, W. L. D., J.X. Li, Y. Cao, H.X. Li, H. He, K. Fan, *Catal. Commun.* **2008**, 9, 146.
170. R. Nakamura, T. T., Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 10617.
171. N.C. Saha, H. G. T., *J. Appl. Phys., J. Appl. Phys.* **1992**, 72, 3072.
172. S. Badrinarayanan, S. S., A.B. Mandale, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1989**, 49, 303.
173. H. X. Li, J. X. L., Y.I. Huo, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 1559.
174. Y.G. Sheng, Y. X., D. Jiang, L. Liang, D. Wu, Y. Sun, *Int. J. Photoenergy* doi:10.155/2008/563949.
175. E. Gyorgy, A. P. d. P., P. Serra, J.L. Morenza, *Surf. Coat. Technol.* **2003**, 173, 265.
176. Gopinath, C. S., *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 7079.
177. X. B. Chen, C. B., *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 15446.
178. F. Esaka, K. F., H. Shimada, M. Imamura, N. Matsubayashi, H. Sato, A. Nishijima, A. Kawana, H. Ichimura, T. Kikuchi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1997**, 15, 2521.
179. P. M. Kumar, S. B., M. Sastry, *Thin Solid Films* **2000**, 358, 122.
180. T. Sreethawong, S. L., S. Chavadej, *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, 33, 5947.
181. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corp.: Waltham, MA, **1992**.
182. J. Guillot, A. J., L. Imhoff, B. Domenichini, O. Heintz, S. Zerkout, A. Mosser, S. Bourgeois, *Surf. Interf. Anal.* **2002**, 34, 577.
183. C. Di Valentin, G. F. P., A. Selloni, S. Livraghi, E. Giamello, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 11414.
184. J. Yu, J. X., B. Cheng, S. Liu, *Appl. Catal. B: Environ.* **2005**, 60, 211.
185. R. P. Netterfield, P. J. M., C.G. Pacey, W.G. Sainty, D.R. McKenzie, G. Auchterlonie, *J. Appl. Phys.* **1989**, 66, 1805.
186. A. Pashutski, M. F., *Surf. Sci.* **1989**, 216, 395.
187. B. Erdem, R. A. H., G. W. Simmons, E. D. Sudol, V. L. Dimonie, M. S. El-Aasser, *Langmuir* **2001**, 17, 2664.
188. M. Andersson, L. O., S. Ljungstron, A. Palmqvist, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 10674.
189. M. Inagaki, Y. N., M. Hirano, Y. Kobayashi M. Toyoda, *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, 3, 809.
190. A.J. Sequeira, L. T. T., *J. Chromatographic Sci.* **1991**, 29, 351.
191. <http://www.chemicaland21.com/specialtychem/finechem/1> TRICHLOROBENZENE.htm
192. A. Claver, P. O., L. Rodriguez, J. L. Ovelleiro, *Chemosphere* **2006**, 64, 1437.
193. C. Tixier, H. P. S., S. Canonica, S.R. Muller, *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 3482.
194. H. Singer, S. M., C. Texier, L. Pillonel, *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 4998.
195. A. Patsoura, D. I. K., X. E. Verykios, *Appl. Catal. B: Environ.* **2006**, 64, 171.