



Universitatea *Transilvania* din Brașov

TEZĂ DE ABILITARE

Titlu: Procese de conversie a radiației luminoase pentru obținerea de combustibil nepoluant și pentru eliminarea poluanților organici din apele uzate

Domeniul: Ingineria Mediului

Autor: Conf. Dr. Ene ca Ioan-Alexandru
Universitatea: Transilvania din Brașov

2017

CUPRINS

| | |
|---|-----------|
| (A) Rezumat | 3 |
| (A) Summary | 6 |
| (B) Realiz ri științifice și profesionale și planuri de evoluție și dezvoltare a carierei | 9 |
| (B-i) Realiz ri tiințifice i profesionale | 9 |
| Introducere..... | 9 |
| Capitol 1 Realiz ri profesionale | 12 |
| Capitol 2 Realiz ri științifice | 18 |
| <i>2.1 Hidrogenul – combustibil sustenabil obținut prin metode nepoluante (celula fotoelectrochimic)</i> | 18 |
| 2.1.1 Necesitatea unui combustibil nepoluant i durabil – contextul mondial i european... | 22 |
| 2.1.2 Fotoelectrozi stabili chimic obținuți prin pulverizare pirolitic | 25 |
| 2.1.3 Fotoelectrozi optimizați prin procese de dopare..... | 27 |
| 2.1.4 Celula fotoelectrochimic pentru obținerea hidrogenului..... | 32 |
| <i>2.2 Eliminarea poluațiilor din apele uzate prin metode avansate de tratare</i> | 35 |
| 2.2.1 Tratarea apelor uzate prin fotocataliz cu structuri simple de oxizi metalici (WO ₃ , TiO ₂ , SnO ₂)..... | 39 |
| 2.2.1.1 Straturi fotocatalitice pe baz de WO ₃ | 39 |
| 2.2.1.2 Straturi fotocatalitice pe baz de TiO ₂ | 42 |
| 2.2.1.3 Straturi fotocatalitice pe baz de SnO ₂ obținute prin tehnica de pulverizare pirolitic i metode electrochimice..... | 44 |
| 2.2.1.4 Straturi fotocatalitice pe baz de SnO ₂ dopat..... | 52 |
| 2.2.2 Tratarea apelor uzate prin fotocataliz cu structuri tandem i heterostructuri optice active în UV-Viz..... | 55 |
| 2.2.2.1 Structuri tandem formate din WO ₃ i TiO ₂ | 56 |
| 2.2.2.2 Structuri tandem formate din SnO ₂ i TiO ₂ | 58 |
| 2.2.2.3 Structuri tandem compuse din SnO ₂ /TiO ₂ , SnO ₂ /WO ₃ i heterostructuri formate din SnO ₂ /WO ₃ /TiO ₂ | 63 |
| 2.2.2.4 Structuri tandem compuse din ZnO/SnO ₂ i heterostructuri formate din Cu ₂ S/ZnO/SnO ₂ i ZnO/Cu ₂ S/SnO ₂ | 66 |
| 2.2.2.5 Structuri tandem compuse din Cu _x S/SnO ₂ i heterostructuri formate din TiO ₂ /Cu _x S-CuO/SnO ₂ i ZnO/Cu ₂ S-CuO/SnO ₂ | 72 |
| 2.2.2.6 Structuri tandem compuse din CuInS ₂ /SnO ₂ i heterostructuri formate din | |

| | |
|---|-----|
| TiO ₂ /SnO ₂ /CuInS ₂ | 76 |
| 2.2.3 Optimizarea procesului de fotocataliz utilizat în tratarea apelor uzate..... | 81 |
| 2.2.4 Epurarea aerului prin fotocataliz cu heterostructuri optic active în UV i Viz..... | 92 |
| 2.3 <i>Energie regenerabil – protecția mediului prin utilizarea unor surse nepoluante de energie electric</i> | 98 |
| 2.3.1 Materiale pentru celule fotovoltaice de a treia generație..... | 102 |
| 2.3.2 Semiconductori de tip n i p pentru celule fotovoltaice..... | 110 |
| 2.3.2.1 Semiconductori de tip n (SnO ₂ , TiO ₂)..... | 110 |
| 2.3.2.2 Semiconductori de tip p (ZnO)..... | 113 |
| (B-ii) Planuri de evoluție și dezvoltare a carierei | 117 |
| Capitol 3 Management didactic i de cercetare | 117 |
| 3.1 <i>Dezvoltarea activității didactice</i> | 117 |
| 3.2 <i>Managementul Didactic</i> | 118 |
| 3.3 <i>Dezvoltarea activității de cercetare</i> | 119 |
| 3.3.1 Domenii de cercetare ale candidatului..... | 119 |
| 3.3.2 Diseminarea rezultatelor cercetării..... | 121 |
| 3.3.3 Experiența în managementul de proiecte..... | 123 |
| 3.4 <i>Managementul cercetării</i> | 124 |
| 3.4.1 Integrarea în strategia de cercetare a Uniunii Europene..... | 124 |
| 3.4.2 Direcții de dezvoltare a activității de cercetare în viitor..... | 124 |
| 3.4.3 Atragererea de fonduri i îmbun t țirea infrastructurii..... | 126 |
| 3.4.4 Resursa Uman | 127 |
| 3.4.5 Diseminarea rezultatelor cercetării..... | 127 |
| 3.4.6 Corelarea activității didactice cu cea de cercetare..... | 128 |
| 3.4.7 Concluzii..... | 129 |
| (B-iii) Bibliografie | 130 |

(A) Rezumat

Teza de abilitare cu titlul “Procese avansate de eliminare a compușilor organici din apele uzate” este structurată pe 3 capitole, 7 subcapitole și cuprinde 82 de figuri, 17 de tabele și 239 de referințe bibliografice.

Teza de abilitare este structurată pe următoarele aspecte principale:

1. Realizări profesionale

La acest capitol am prezentat evoluția carierei mele universitare plecând de la obținerea titlului de licențiat în Fizică și Chimie la Universitatea de Vest din Timișoara, obținerea titlului de doctor în Știința și Ingineria Materialelor la Universitatea Transilvania din Brașov precum și parcursul pe care l-am avut până în prezent din punct de vedere didactic și al activității de cercetare.

Astfel, în anul 2007 am fost angajat prin concurs pe postul de șef lucrări (lector) și am fost titular pentru mai multe discipline de specialitate (ex. Tehnologia Hidrogenului) sau discipline fundamentale (ex. Chimie). În anul 2013 am avansat prin concurs la funcția de conferențiar pe care o mențin și în prezent. Odată cu obținerea abilitării am intenționa de a candida la concursul pentru funcția de profesor universitar în cadrul Facultății Design de Produs și Mediu din Universitatea Transilvania din Brașov.

Am urmat stagii de pregătire în activitatea de cercetare în Franța, Olanda, Elveția și Japonia. Experiența acumulată mi-a permis să mă adaptez modului de lucru din echipe de cercetare internaționale de prestigiu și să înțeleg rigoarea impusă de normele științifice. Am deplasat patru proiecte de cercetare în competiții naționale din care trei au fost finanțate. Experiența de director de proiecte mi-a conferit abilitățile necesare pentru a conduce o echipă de cercetare și pentru a asigura un management eficient.

Din punct de vedere al indicatorilor de performanță am publicat peste 50 de articole în jurnale cotate ISI, indicele Hirsh conform ISI Thomson Web of Science este egal cu 13, am publicat 7 cărți și capitole de cărți (din care 4 în edituri internaționale), am acumulat peste 370 citiri (fără autocitiri), 3 brevete de invenție și sunt recenzor permanent la peste 25 de jurnale cu factor de impact.

2. Realizări științifice

În acest capitol am enumerat principalele realizări din activitatea de cercetare. Capitolul 1 este structurat pe trei subcapitole reprezentând principalele tematici de cercetare abordate:

(a) Hidrogenul – combustibil sustenabil obținut prin metode nepoluante – unde am indicat principalele rezultate obținute în dezvoltarea unei celule fotoelectrochimice autonome. În acest sens au fost prezentate rezultatele privind depunerea, caracterizarea și optimizarea unor fotoelectrozi capabili să inițieze descompunerea apei în hidrogen și oxigen în prezența radiației luminoase. De asemenea a fost prezentat un brevet privind un nou tip de celula fotoelectrochimică multi-parametru.

(b) Eliminarea poluanților din apele uzate prin metode avansate de tratare – în acest subcapitol am prezentat o mare parte din activitatea mea privind utilizarea procesului de fotocataliz heterogen pentru eliminarea unor poluați organici rezistenți la metodele tradiționale de tratare a apelor uzate. Astfel o parte din subcapitol este axată pe obținerea unor fotocatalizatori durabili cu eficiență mare și activi atât în domeniul ultraviolet cât și în cel vizibil al spectrului luminos. Au fost prezentate etapele parcurse de la fotocatalizatori monocomponent (de tip SnO_2 , TiO_2 , etc.) la structuri tandem (de tip ZnO/TiO_2 , WO_3/TiO_2 , etc.) și heterostructuri optic active (de tip $\text{CIS/TiO}_2/\text{SnO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{S-CuO/SnO}_2$, etc.). A doua parte din acest subcapitol a fost dedicată activităților legate de optimizarea procesului de fotocataliz prin modificarea radiației (intensitate, lungime de undă) sau utilizarea unor electroliți. În final prin cumularea rezultatelor provenite de la optimizarea materialului și a procesului au fost obținute eficiențe de mineralizare de până la 97%. O altă temă abordată a fost reprezentată de investigațiile privind epurarea aerului din interiorul clădirilor tot prin procesul de fotocataliz heterogen unde rezultatele inițiale au indicat eficiențe maxime de 50%. Rezultatele descrise în acest subcapitol au fost publicate în jurnale de prestigiu precum *Applied Catalysis B: Environmental* (FI = 9.4) și *Journal of Catalysis* (FI = 6.8).

(c) Energia regenerabilă – protecția mediului prin utilizarea celulelor fotovoltaice – am ales să prezint acest subcapitol separat de cel care abordează obținerea hidrogenului durabil (considerat de asemenea o sursă regenerabilă) deoarece atât aplicația cât și demersul experimental au reprezentat tematici distincte. În cadrul acestui subcapitol am abordat două subiecte distincte: optimizarea substratului și obținerea, caracterizarea și optimizarea de semiconductori de tip n și p utilizați în celulele solare din a 3 – a generație. În acest sens am indicat modalități de control a morfologiei substratului prin introducerea unor aditivi în precursorul de depunere. De asemenea au fost obținuți semiconductori fotosenzitivi pe bază de TiO_2 , WO_3 , sau ZnO ce pot fi integrați în celulele fotovoltaice.

3. Planuri de evoluție și dezvoltare a carierei

Ultimul capitol al tezei de abilitare l-am structurat în două componente pe care le consider fundamentale pentru o carieră academică și anume cea didactică și cea de cercetare. Pentru prima parte am prezentat un plan succint privind managementul didactic și care implică dezvoltarea unor aspecte legate de cursuri de specialitate, noi specializări, activitate de tutoriat, promovarea învățământului universitar, etc.

În a doua parte am prezentat planul de management de cercetare precum și principalele direcții de dezvoltare ulterioară. Printre aceste direcții am enumerat: (1) Epurarea aerului de interior prin fotocataliză - reprezintă o prioritate deoarece sunt raportate tot mai des prezența unor substanțe cu potențial cancerigen, (2) Procese avansate de tratare a apelor uzate - se va axa pe poluanți proveniți din industria farmaceutică, (3) Obținerea hidrogenului prin fotoelectroliză vizând maturizarea procesului și creșterea eficienței și (4) Procese de eliminare a nanomaterialelor din mediu este o direcție nouă pentru mine dar intens abordată la nivel internațional odată cu implementarea unor noi tehnologii.

Tematicile abordate sunt echilibrate și permit o abordare integrată material – proces – mediu. Ele vor reprezenta punctele de plecare pentru noi teme de doctorat precum și pentru continuarea activității de cercetare.

(A) Summary

The habilitation thesis entitled "Advanced processes for the removal of organic pollutants from wastewater" is structured in 3 chapters, 7 subchapters and includes 82 figures, 17 tables and 239 bibliographic references.

The thesis is structured on the following main issues:

1. Professional Achievements

In this chapter I presented the evolution of my university career starting with obtaining the bachelor degree in Physics and Chemistry at the West University of Timisoara, obtaining the PhD title in Materials Science and Engineering at Transilvania University of Brasov as well as the course I have had so far in terms of teaching and research activities.

Thus, in 2007, I was hired as a Lecturer and I was responsible of several specialized disciplines (e.g. Hydrogen Technology) or fundamental disciplines (e.g. Chemistry). In 2013 I advanced to the position of associated professor (current position). After the habilitation degree I intend to apply for the following position of university professor at the Faculty Product Design and Environment from Transilvania University of Brasov.

I have been trained in research in France (CNRS), the Netherlands (Delft Technical Univ.), Switzerland (Basel Univ.) and Japan (Tokyo Univ. of Science). Based on the previous experience I was able to work in prestigious international research teams and to understand the rigor imposed by scientific rules. We have submitted four research projects in national competitions, of which three have been funded. The experience of project manager has given me the skills to lead a research team and to ensure efficient management.

Considering the performance indicators, I have published over 50 articles in ISI journals, the Hirsh index according to ISI Thomson Web of Science is 13, 7 books and chapter chapters (of which 4 in international publishing houses), over 370 citations (without autocitations), 3 patents and permanent reviewer on over 25 ISI journals.

2. Scientific Achievements

In this chapter I listed the main achievements of the research activity. The chapter is structured on three subchapters representing the main research themes:

(a) Hydrogen - sustainable fuel obtained by clean methods - where I have shown the main results obtained in the development of an autonomous photoelectrochemical cell. The results are focused on the deposition, characterization and optimization of photoelectrodes able of initiating the water splitting in hydrogen and oxygen in the presence of light radiation. A patent for a new type of multi-parameter photoelectrochemical cell has also been presented.

(b) Wastewater Pollutants Removal by Advanced Treatment Methods - In this subchapter, I have presented a large part of my work regarding the heterogeneous photocatalytic process for the removal of organic pollutants resistant to traditional wastewater treatment methods. Thus, part of the subchapter is focused on obtaining high-efficiency, durable photocatalysts, active in UV and Vis light spectrum. Several stages were presented starting with the monocomponent photocatalysts (e.g. SnO₂, TiO₂) to tandem structures (e.g. ZnO/TiO₂, WO₃/TiO₂) and optically active heterostructures (e.g. CIS/TiO₂/SnO₂, TiO₂/Cu₂S-CuO/SnO₂). The second part of this subchapter was dedicated to the research activities related to the optimization of the photocatalysis process by varying the light radiation (intensity, wavelength) and the electrolytes composition. Finally, by aggregating the results from material and process optimization, the mineralization efficiencies was up to 97%. Another issue was the investigations on the indoor air pollutant removal by heterogeneous photocatalysis process where much more work is still required and the maximum efficiency did not exceed 50%. The results presented in this subchapter have been published in prestigious journals such as Applied Catalysis B: Environmental (FI = 9.4) and Journal of Catalysis (FI = 6.8).

(c) Renewable Energy - Protecting the Environment by Using Photovoltaic Cells - I chose to present this subchapter separately from the one dealing with sustainable hydrogen (also considered a renewable source) because both the application and the experimental approach were distinct themes. Within this subchapter I have addressed two distinct topics: substrate optimization and the characterization and optimization of n and p-type semiconductors used in third generation of solar cells. In this regard, I have indicated different ways to obtain a morphology control of the substrate by using different additives into the deposition precursor. Also, photosensitive TiO₂, WO₃, or ZnO have been obtained and integrated into photovoltaic cells.

3. Career development plans

The last chapter of the habilitation thesis has been structured into two components that I consider fundamental for an academic career: teaching and research activities. For the first part I presented a short plan regarding the teaching management including some aspects related to

specialized courses, new specializations, tutorial activity, increasing the vizibility of the university education, etc. In the second part I presented the research management plan as well as the main directions for further development. Among these directions I have listed: (1) Indoor air purification by photocatalysis is a priority considering the increasingly reports on the presence of potentially carcinogenic substances, (2) Advanced wastewater treatment processes focus of pharmceutic pollutants, (3) Obtaining hydrogen by photoelectrolysis, aiming to increase the process efficiency, and (4) Processes for nano-materials removal from the environment is a new direction for me, but intensely approached at international level due to the implementation of new technologies.

The topics addressed are balanced and allows an integrated approach based on materials - processes and environment. They will represent the starting points for new doctoral subjects as well as for further research.

(B) Realizări științifice și profesionale și planuri de evoluție și dezvoltare a carierei**(B-i) Realizări științifice și profesionale****Introducere**

Motivația elaborării acestei teze de abilitare este legată în primul rând de dorința de a atrage cât mai mulți tineri pasionați de cercetare către doctorat și către o carieră academică. De partea financiară este un punct critic pentru care mulți tineri talentați nu aleg un program de doctorat din cauza resurselor, proiectelor și instrumentelor de finanțare care alături de dedicație și pregătire pot reprezenta avantaje de luat în considerare. Acesta este și motivul pentru care am încurajat chiar și studenții aflați în anul I din ciclul de licență să se implice în activitățile de cercetare și să participe la evenimente științifice. Am lucrat cu numeroși doctoranzi din România și străinătate pe care i-am ajutat să-și ducă la îndeplinire obiectivele proiectului de doctorat iar unii dintre aceștia lucrează în prezent la institute de cercetare de prestigiu din Uniunea Europeană.

Susținerea tezei de abilitare vine ca o consecință firească a unei evoluții graduale care mi-a permis să acumulez experiența necesară pentru a îndruma viitorii doctoranzi. O serie de etape din etapele urmate până în prezent:

- (1) Stagii de pregătire în instituții de prestigiu din străinătate: Centru Național de Cercetare Științifică (CNRS – Grenoble, Franța) unde am lucrat în Laboratorul de Cristalografie pentru obținerea de superconductori, Universitatea Tehnică din Delft (TU – Delft, Olanda) unde am lucrat pentru obținerea și caracterizarea de fotoelectrozi pentru obținerea hidrogenului, Universitatea din Basel (BU – Basel, Elveția) unde am lucrat în sinteza unor polimeri tribloc cu aplicații în tratarea apelor uzate și Universitatea de Științe din Tokyo (Tokyo, Japonia) unde am lucrat în echipa cunoscutului cercetător Akyra Fujishima în dezvoltarea și testarea de materiale pentru epurarea aerului. Aceste activități sunt importante pentru a înțelege modul de lucru din echipe de cercetare internaționale, standardele acestora și modul de atingere a obiectivelor științifice.
- (2) Participarea la conferințe internaționale: este un punct important al activității de diseminare. Deși această activitate nu este considerată un indice de performanță este totuși esențială în cariera unui cercetător. Prezentarea rezultatelor cercetării în conferințe de prestigiu oferă oportunitatea unor interacțiuni directe cu potențiali colaboratori și deschide calea spre viitoare proiecte.
- (3) Publicarea de articole în jurnale cu factor mare de impact: în acest sens am publicat articole în jurnale cu $FI > 9$ ca urmare a unei activități susținute, performante și continue

pentru asigurarea unor rezultate competitive la nivel internațional. Până în prezent am publicat peste 50 de articole în jurnale ISI ceea ce indică capacitatea de diseminare a rezultatelor.

- (4) Participarea la competiții de proiecte: este o etapă esențială în cariera unui cercetător și indică capacitatea acestuia de a atrage fonduri, de a manageria un proiect și calitățile de lider. Am fost director în cadrul a trei proiecte de cercetare câștigate prin competiție națională. Toate aceste proiecte au fost finalizate cu succes ceea ce indică faptul că am capacitatea de a atrage fonduri și de a coordona o echipă pentru îndeplinirea obiectivelor propuse.
- (5) Implicarea în activități de tutoriat: deși nu este o componentă directă a activității de cercetare totuși aceasta indică abilitatea de a implica tinerii în proiecte de cercetare. Resursa umană și mai ales disponibilitatea tinerilor de a se implica în cercetare este o problemă stringentă care necesită o rezolvare urgentă. În ceea ce mă privește am implicat studenții în activitatea de cercetare și i-am atras spre o carieră academică. Din punct de vedere doar această acțiune nu este suficientă și sunt necesare instrumente suplimentare pentru motivarea acestora.
- (6) Brevetarea – este un aspect important având în vedere latura inginerescă a domeniului. Capacitatea de a realiza produse brevetabile și cu impact în domeniu este o componentă inseparabilă a cercetării. Până în prezent am trei brevete de invenție, din care pentru două există un prototip utilizat în activitatea de cercetare.

Pentru atingerea unor standarde superioare pașii menționați mai sus trebuie însoțiți de o actualizare permanentă a informațiilor din aria de cercetare vizată pentru a ține pasul cu tendințele actuale. Cu toate acestea trebuie evitat mimetismul în cercetare care reprezintă un fenomen global. Singura şansă pentru a atrage atenția asupra rezultatelor obținute este ca acestea să aibă potențialul de a influența gândirea în domeniu.

Domeniile mele de cercetare sunt reprezentate de:

- (a) Producția de hidrogen sustenabil - Este important de remarcat faptul că înainte de a fi considerat o sursă de energie, hidrogenul este de fapt un purtător de energie, un mediu de stocare și de distribuție a energiei obținute din diferite surse. Obținerea hidrogenului utilizând o metodă nepoluantă și sustenabilă poate reprezenta o rezolvare a problemei legate de criza combustibililor. Astfel am optat pentru realizarea de studii privind obținerea hidrogenului prin fotoelectroliză. În acest sens am lucrat atât la dezvoltarea de fotoelectrozi cât și la optimizarea procesului prin construcția unei noi celule fotoelectrochimice multi-parametru.

(b) Metode avansate de tratare a apelor uzate - În țara noastră situația este îngrijorătoare având în vedere că în ultimii 7 ani prețul apei potabile a crescut cu peste 100% iar cel al apei uzate deversate în canalizare a crescut cu 280%. Activitatea mea a fost concentrată pe utilizarea procesului de fotocataliz heterogen pentru tratarea apelor uzate. Fotocataliza este o metodă avansată de eliminare a compușilor organici din apele uzate. Acesta metodă permite utilizarea ca sursă de energie a radiației solare iar materialele au proprietăți fotosenzitive. Și în acest caz am lucrat atât la dezvoltarea de noi fotocatalizatori cât și la optimizarea procesului.

(c) Metode avansate de epurare a aerului - Pentru realizarea acestui demers experimental am lucrat în colaborare cu Centrul de Cercetare în Fotocataliză al Universității de Științe Tehnice din Tokyo condus de profesorul Akira Fujishima. Acest stagiul de lucru a fost parte a unui proiect de cercetare pe care l-am câștigat în competiție națională (CNCSIS – Capacități) și a condus la deschiderea de noi oportunități de colaborare într-un domeniu de actualitate. În acest sens activitățile mele sunt axate pe eliminarea unor poluanți cu potențial cancerigen ce se găsesc în aerul din interiorul clădirilor.

(d) Energii regenerabile – în acest domeniu am lucrat la dezvoltarea unor materiale componente pentru celule fotovoltaice de a 3-a generație. Mai concret mă refer la substraturi optimizate, semiconductori de tip n și p dar și suprafețe vitrate cu transmitanță ridicată și proprietăți de autocurățare.

Pentru viitor activitatea mea de cercetare va continua în linii mari pe aceleși coordonate enunțate anterior dar cu accent pe partea de epurare a aerului și pe un nou domeniu reprezentat de metode de eliminare a nano-materialelor dăunătoare pentru mediu.

Capitol 1 Realizări profesionale

În anul 2003 am fost licențiat în Fizica-Chimie la Universitatea de Vest din Timișoara, Facultatea de Fizică. În perioada 2002-2003 am urmat ultimul an de facultate (ciclul licenț) la Universitatea Joseph Fourier din Grenoble, Franța. În această perioadă am urmat cursuri de specialitate din cadrul Facultății de Bio-Chimie (Chimie supramoleculară, Epurarea Apelor, Poluanți Bio-chimici și Impact asupra Mediului) și a Facultății de Fizică (Mecanică, Fizică cuantică) pe care le-am absolvit cu succes și care mi-au permis să-mi formeze o viziune mai largă asupra impactului diferiților factori asupra mediului. Activitățile didactice au fost completate de un stagiu de 6 luni la Centru Național de Cercetare Științifică (CNRS) din Grenoble, Franța. În cadrul acestui stagiu am lucrat sub directă coordonare a profesorului Dr. Philippe Odier având ca scop dezvoltarea unor materiale pe bază de oxizi metalici (din clasa lantanidelor) capabile să detecteze modificări de concentrații a diferiților poluanți (în stare de agregare gazoasă) din mediu. În perioada 2003-2005 am urmat ciclul de masterat, la specializarea Ingineria Proiectării și Managementul Sistemelor Bazate pe Energii Regenerabile (în limba engleză) la Universitatea Transilvania din Brașov, Facultatea de Mecanică.

În anul 2007 am obținut titlul de doctor în Știința și Ingineria Materialelor, având ca subiect de cercetare „Materiale Nanostructurate pentru Tehnologia Hidrogenului”. Doctoratul a fost realizat în cotutela prin parteneriatul dintre Universitatea Transilvania din Brașov și Universitatea Tehnică din Delft, Olanda (Prof.dr. Joop Schoonman). Subiectul temei de doctorat a fost legat de dezvoltarea unor materiale nanostructurate capabile să funcționeze ca fotoelectrozi într-o celulă fotoelectrochimică. Activitatea experimentală a avut loc la început doar în cadrul Universității Tehnice din Delft deoarece acolo exista infrastructura și expertiza pentru dezvoltarea acestui subiect. Pe parcursul perioadei de doctorat au fost achiziționate echipamente care au permis ca parte a activității experimentale să se desfășoare și la Universitatea Transilvania din Brașov. Ca urmare a acestor studii în anul 2006 am publicat lucrarea “High crystalline tungsten trioxide thin layer obtained by SPD technique” în jurnalul *Journal of the European Ceramic Society* (FI = 3.441), [1]. Încă din acea perioadă activitățile mele experimentale vizau metode de obținere a unui combustibil ecologic (hidrogenul) capabil să protejeze mediul dar în același timp să nu diminueze confortul legat de consumatorii mobili (transport). Aceste cercetări alături de cele realizate în CNRS Grenoble au cele care mi-au deschis calea spre o carieră academică dedicată aspectelor legate de protecția mediului.

Și experiența managerială am început să o dobândesc tot din perioada doctoratului când am câștigat, prin competiție națională, primul meu contract de cercetare de tip TD (CNCSIS). Titlul acestui proiect a fost “Dezvoltarea și testarea de noi materiale oxidice nanostructurate

pentru obținerea și producerea hidrogenului prin fotoliza apei” iar suma acordată (30000Ron) deși a fost mică ca valoare a reprezentat un prim pas care mi-a permis o deplasare la o conferință internațională dar și achiziția unui echipament. Această experiență a fost deosebit de utilă deoarece am înțeles încă de atunci modalitatea de distribuire a banilor în cadrul unui proiect precum și responsabilitatea îndeplinirii obiectivelor propuse. Pe parcursul desfășurării acestui proiect am publicat trei articole în jurnale internaționale: “Study of photoactivity of tungsten trioxide (WO_3) for water splitting” în *Thin Solid Films* (FI = 1.879) [2], “The influence of the annealing process on the properties of WO_3 photoelectrode used in a photoelectrochemical cell (PECC)” în *Journal of Physics* [3], respectiv „The influence of defects on the conduction in photoelectrodes used for water splitting” în *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* (FI = 0.449) [4].

Imediat după finalizarea doctoratului și obținerea titlului de doctor în Știința și Ingineria Materialelor am participat la concursul pentru ocuparea funcției de șef lucrări la Universitatea Transilvania din Brașov. Am ocupat această poziție între anii 2007-2013. În această perioadă am aprofundat aspectele legate de obținerea unui combustibil ecologic (hidrogenul) prin metode de asemenea ecologice și sustenabile. Așa cum voi indica în capitolele destinate realizărilor științifice, începând cu anul 2008 cercetările au vizat modificări mai profunde ale materiei prin procese specifice de dopare. Aceste studii mi-au permis publicarea a două articole: “Influence of tantalum ions (Ta^{5+}) dopants on the efficiency of the tungsten trioxide photoelectrode” în *Physica Status Solidi A* (FI = 1.45) [5] și “Tailoring WO_3 thin layer using spray pyrolysis deposition” în *Physica Status Solidi C* (FI = 0.83) [6]. Tot în anul 2008 am conceput un prototip de celulă fotoelectrochimică capabilă să promoveze descompunerea apei în hidrogen prin utilizarea de fotoelectrozi și radiație luminoasă. Această invenție este înregistrată la OSIM cu numărul 125540 (perioada de protecție 2008-2028) și poartă numele “Dispozitiv pentru producerea hidrogenului prin fotoelectroliză”, [7] acest dispozitiv este funcțional chiar și după 10 ani și poate fi utilizat atât în partea de cercetare cât și în cea didactică (la cursul de Tehnologia Hidrogenului). În paralel mi-am dezvoltat activitatea didactică prin preluarea de cursuri noi de specialitate (Sisteme fotovoltaice) dar și prin îndrumarea la licență a studenților de la specializările Ingineria și protecția mediului în industrie, Ingineria valorificării deeurilor și Ingineria sistemelor de energii regenerabile. Activitatea cu studenții din ciclul de licență a reprezentat o bună oportunitate de realizare a unei legături între partea de cercetare și cea didactică. Am încurajat și susținut studenții pentru implicarea în activități extra-curriculare precum promovarea unui mediu curat sau participarea la cercurile științifice studențești.

Începând cu anul 2009 mi-am extins domeniul de cercetare în vederea abordării unor noi procese cu impact imediat și transfer mai rapid spre aplicații la scară mare. Astfel m-am implicat

în cercetarea unor procese avansate pentru epurarea apelor uzate, menținând ideea de protecție a mediului. Tranziția a fost facilitată de faptul că la început am menținut materialul de bază folosit la fotoelectrozi (și anume straturi subțiri de WO_3) pe care l-am testat din punct de vedere fotocatalitic. Rezultatele au fost încurajatoare și au permis publicarea articolului "Tailoring Photocatalytic Properties of Tungsten Oxide Thin Films" în *Advanced Materials Research*, [8]. Având în vedere aceste rezultate preliminare am căutat să-mi extind și paleta de materiale având totuși ca punct de reper obținerea de straturi subțiri prin tehnica de pulverizare pirolitică. Noul material obținut prin această tehnică a fost dioxidul de titan. Este de menționat faptul că acest material era utilizat deja în aplicații fotocatalitice în colectivul nostru dar preponderent sub formă de pulberi și/sau straturi obținute din pulberi. În cazul meu stratul era obținut direct din precursor lichid și era mai subțire. Acest nou strat (singur sau în combinație cu WO_3) a îmbunătățit eficiența fotocatalitică și a reprezentat premiza de la care am conceput un nou proiect de cercetare. În aceeași perioadă m-am implicat alături de alți colegi la obținerea și testarea de materiale cu proprietăți absorbante sau fotocatalitice în urma cărora au rezultat trei articole: „Simultaneous Adsorption of Methyl Orange and Heavy Metals from Solution Using Fly Ash” în *Advanced Materials Research* [9], „Studies on titanium oxide catalyst doped with heavy metals (cadmium, copper and nickel)” în *Environmental Engineering and Management Journal* [10] și „Photocatalytic activity of cadmium doped TiO_2 films for photocatalytic degradation of dyes” în *Chemical Engineering Journal*, [11]. Din punct de vedere didactic în anul 2009 am preluat activitatea de tutoriat pentru specializarea Ingineria și Protecția Mediului în Industrie. Am avut oportunitatea ca tutor să implic un număr mai mare de studenți în activitatea de cercetare chiar începând din anul I. O parte din acești studenți au continuat să lucreze cu mine pe parcursul celor 4 ani de licență iar rezultatele obținute au fost utilizate în comunicări științifice precum și în lucrări de diplomă. Aceste exemple au servit și următoarelor generații care au dovedit faptul că doresc să se specializeze în acest domeniu și au continuat cu masteratul iar unii chiar și cu doctoratul.

Anul 2010 a fost unul de cotitură privind dezvoltarea mea profesională deoarece urma să confirm validitatea unor ipoteze formulate la sfârșitul lui 2009. Astfel contrar rezultatelor prezentate de diferite grupuri de cercetare privind ineficiența fotocatalitică a dioxidului de staniu am obținut acest material cu o morfologie și cristalinitate optimizată (asa cum voi arăta în capitolele destinate realizărilor științifice) și l-am testat în procesul de fotocataliză. Rezultatele au fost promițătoare și am participat cu acest material la competiția națională de proiecte IDEI (CNCS). Astfel proiectul (ID753) cu numele „Obținerea, caracterizarea, modelarea și optimizarea filmelor nano și mezo-structurate de fotocatalizatori pe bază de oxid de staniu (SnO_2) cu morfologie controlată” a fost unul din cele finanțate de CNCS. Spre deosebire de

proiectul anterior acesta avea o finanțare mai consistentă (1000000Ron) ceea ce mi-a oferit un grad sporit de independență în activitatea de cercetare. Acest proiect a avut o perioadă de trei ani timp în care am coordonat o echipă de 5 persoane pentru care a trebuit să asigur materialele necesare bunei desfășurări a activității experimentale precum și cele necesare diseminării (participări la conferințe, publicații). Aceasta experiența mi-a dovedit faptul că am capacitatea de a manageria echipa unui proiect astfel încât toate obiectivele să fie îndeplinite. Având tot timpul în minte necesitatea de a mă implica în lucruri noi am început un proiect post-doctorat cu titlul „Noi celule fotovoltaice adaptate condițiilor climatice de funcționare”.

Anii 2011-2012 au fost dedicați proiectului de cercetare IDEI în care eram director precum și finalizării programului de post-doctorat. Cele două proiecte vizau subiecte diferite dar cu impact direct asupra mediului. Astfel, în proiectul IDEI a fost dezvoltat un fotocatalizator pe baza de SnO_2 cu proprietăți controlate capabil să atingă o eficiență de peste 90% în mineralizarea coloranților din apele uzate. Acest material a fost obținut atât electrochimic cât și prin pulverizare pirolitică sub formă de straturi subțiri dense sau poroase. În plus materialul prezintă inerție chimică mare putând fi utilizat pentru perioade lungi de timp în flux industrial. Meritul acestor rezultate se datorează întregii echipe a proiectului. În paralel, în cadrul proiectului post-doctoral, am dezvoltat semiconductori de tip n capabili să funcționeze în celule fotovoltaice adaptate condițiilor climatice de funcționare. Impactul asupra mediului prin adoptarea acestor noi tehnologii regenerabile este unul evident și poate contribui semnificativ la reducerea concentrației gazelor cu efect de seră. Proiectul post-doctoral a avut o influență pozitivă deoarece a trebuit să mă specializez pe noi tehnici de analiză precum cele de impedanță, Mott-Schottky, etc. Având în vedere implicarea în aceste activități am reușit publicarea unui număr de 9 articole în jurnale ISI precum Thin Solid Films, Catalysis Letters, Applied Surface Science, Journal of sol-gel science and technology sau Materials Letters.

La sfârșitul anului 2012 și începutul anului 2013 (pe o perioadă de trei luni) am fost invitat să mă alătur echipei de cercetare de la Universitatea din Basel (Elveția) condusă de profesorul Maier. Acestă perioadă a fost cea care mi-a permis specializarea pe un nou domeniu și anume cel al materialelor hibride utilizate în epurarea apelor uzate provenite din industria farmaceutică. Astfel am lucrat cu polimeri bi-, tri-bloc capabili să formeze vezicule ce rețin în interiorul lor particule nanometrice de TiO_2 precum și poluantul supus degradării. Rezultatele au indicat posibilitatea de utilizare a acestor materiale în special pentru compuși având caracter mutagen și proveniți din industria farmaceutică. În anul 2013 am ocupat prin concurs postul de conferențiar în urma unei susțineri publice în care am prezentat principalele direcții pe care le vizez în activitatea de cercetare și cea didactică. Odată cu ocuparea poziției de conferențiar am început să coordonez lucrări de disertații pentru studenții aflați la masterat. Tot în anul 2013

(imediat dup finalizarea proiectului IDEI) am depus un proiect TE având titlul „Nano-structuri de oxizi tandem cu control avansat la interfața pentru aplicații opto-electrice”. Din punct de vedere al rezultatelor am obținut un punctaj mare (85.5 pct – locul 12) acesta nu a fost suficient pentru finanțare.

Cu toate acestea în anul 2014 am depus un nou proiect în competiție națională la programul Capacități vizând parteneriate România-Japonia. Proiectul a avut titlul „Fotocatalizatori cu morfologie 1D și 2D pe baza de semiconductori de oxizi metalici pentru fotodegradarea poluanților organici” și a ocupat prima poziție după evaluare. Mai concret parteneriatul prevedea colaborarea între Universitatea Transilvania din Brașov și Universitatea de Științe din Tokyo în domeniul legat de protecția mediului. Astfel am urmat un stagiu în cadrul grupului condus de prestigiosul profesor Akira Fujisima (nominalizat la premiul Nobel) și am creat o legătură durabilă cu această instituție. Este de remarcat faptul că în urma acestei colaborări am publicat un articol comun în *Journal of Catalysis* (FI = 6.844), [12].

Perioada 2015-2016 poate fi încadrată ca una de maturizare a direcțiilor de cercetare conturate în trecut și de recunoaștere a acestora prin publicații în reviste de prestigiu cum ar fi *Applied Catalysis B* (FI = 9.446) [13, 14] și *Applied Surface Science* (FI = 3.387), [15]. Tot în această perioadă am înregistrat un nou patent cu numele „Dispozitiv pentru determinarea proprietăților opto-electrice ale materialelor” și am fost co-autor la un alt brevet cu numele „Colector solar termic modular pentru optimizarea eficienței conversiei prin testare și creșterea acceptanței arhitecturale”. În ceea ce privește primul patent la care sunt autor principal acesta beneficiază și de un prototip funcțional care este utilizat în mod curent pentru testarea proprietăților opto-electrice ale materialelor obținute în laboratoarele noastre. Din punct de vedere didactic în această perioadă am îndrumat 7 lucrări de licență și dizertație dar am și ajutat la coordonarea activității unora din doctoranzii grupului. Am fost titular pentru cursuri și laboratoare de specialitate (Mediu și societate, Tehnici de epurare avansată a apelor uzate) atât la ciclul de licență cât și pentru cel de masterat.

Anul 2017 este cel în care am luat deciziile necesare stabilirii unei independențe în luarea deciziilor privind activitatea de cercetare, independentă și necesară unui coordonator de doctorat care urmează să stabilească subiectele de cercetare pentru viitorii doctoranzi. Din fericire Universitatea Transilvania din Brașov precum și conducerea Facultății de Design de Produs și Mediu (respectiv Departamentul de Design de Produs, Mecatronică și Mediu) încurajează inițiativa venită din partea persoanelor care au dovedit capacitate de autonomie managerială și au planuri privind creșterea vizibilității pe plan internațional a instituției. Mi-am continuat activitatea și am reușit să publicat articole în reviste prestigioase (de exemplu *Catalysis Today*, [16]) care au confirmat calitatea rezultatelor obținute. Perioada 2017-2018 este importantă din

punct de vedere al evoluției carierei deoarece sunt cei în care îmi voi pregăti și susține abilitarea, respectiv concursul pentru poziția de profesor universitar.

Mențiuni speciale:

- 51 de articole publicate în reviste cotate ISI (indice Hirsh (ISI Thomson) egal cu 13);
- publicarea de articole în jurnale cu factor de mare de impact (Applied Catalysis B Environmental FI = 9.446, Journal of Catalysis FI = 6.844);
- recenzor permanent pentru un număr de 25 jurnale ISI cu factor de impact (printre care Thin Solid Films, Chemical Engineering Journal, Applied Surface Science, Catalysis Today, Material Science and Engineering B, ChemCatChem, Comptes Rendus Chimie, Catalysis Science & Tehnology, Dalton Transactions, Journal of Hazardous Materials, Journal of Physics and Chemistry of Solids, New Journal of Chemistry, Optik - International Journal for Light and Electron Optics, RSC Advances, Solar Energy Advanced Materials, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Journal of Water Process Engineering, International Journal of Hydrogen Energy, Industrial & Engineering Chemistry Research, Materials Science in Semiconductor Processing, Optical Materials, American Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Nanoscale etc.)
- director a 3 proiecte de cercetare și membru în 13 proiecte de cercetare;
- 3 brevete de invenție;
- 7 cărți și capitole de cărți din care 4 în edituri internaționale;
- membru în biroul editorial al jurnalului American Journal of Applied Chemistry;
- expert evaluator pentru Departamentul de Proprietate Intelectual ;
- expert evaluator ANCS;
- expert evaluator CNCSIS;
- membru fondator al Societății Române a Energiei Hidrogenului și membru în Societatea Română de Chimie.

Capitolul 2 Realizări științifice

Acest capitol se axează numai pe principalele rezultate științifice publicate în jurnale ISI. Din punct de vedere științific activitatea mea a urmărit mai multe direcții de cercetare axate pe mediu și impact asupra mediului: (1) obținerea hidrogenului sustenabil prin realizarea unei celule fotoelectrochimice și a fotoelectrozilor ce o compun, (2) procese avansate de tratare a apelor uzate pentru eliminarea poluanților organici utilizând materiale cu proprietăți fotocatalitice și (3) conversia radiației solare în energie electrică utilizând semiconductori fotosenzitivi de tip n și p.

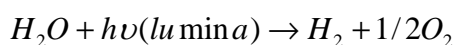
2.1 Hidrogenul – combustibil sustenabil obținut prin metode nepoluante (celula fotoelectrochimică)

Contextul Internațional

Hidrogenul poate fi utilizat drept combustibil ca atare, în stare gazoasă, pentru a înlocui direct combustibilii convenționali în motoarele cu combustie internă sau ca sursă de electricitate în pilele de combustibil, [17-19]. Metodele de implementare și adaptare a infrastructurii pentru acest combustibil sunt pași ce trebuie făcuți pentru un mediu mai curat. Viitorul hidrogenului sustenabil constă în producerea lui prin descompunerea apei utilizând numai surse regenerabile.

În prezent producția industrială de hidrogen este de aproximativ 55 de milioane de tone de hidrogen pe an, cu o creștere anuală de 5%, [20]. Aproape toată această producție este acoperită de rafinăriile și industria chimică. Hidrogenul este produs prin utilizarea combustibililor convenționali cum ar fi gazul natural, hidrocarburile sau carbunele. Jumătate din această producție este utilizată în industria amoniacului pentru fertilizatorii utilizați în agricultură. ***Utilizarea combustibililor fosili (în special al metanului) ridic probleme îngrijorătoare deoarece conduce la emisia de gaze cu efect de seră.*** O soluție de compromis a fost identificată în biomasă, un produs de fotosinteză, dar care are eficiență scăzută, [21].

Energia provenită de la soare poate fi utilizată în producția de hidrogen sub formă de cldură (termochimic), lumină (celula fotoelectrochimică PECC), fotosinteză (biomasă) sau electric (electroliză). Dintre cele enumerate mai sus cea mai eficientă este producția fotoelectrochimică prin descompunerea directă a moleculei de apă deoarece sunt eliminate problemele asociate cu transformările termice, sau cu conversia în electricitate pentru electroliză, [22-23]:



O astfel de reacție implică ca energia standard Gibbs (G^0) să fie mai mare decât 237 kJ/mol, reprezentând echivalentul a 2.46 eV pentru fiecare moleculă. Această valoare reprezintă echivalentul energiei fotonilor cuprinși între lungimile de undă corespunzătoare domeniului 1010 – 500 nm. Având în vedere că apa pură nu absoarbe radiație, procesul de descoperire se realizează cu ajutorul semiconductorilor fotosenzitivi adaptați să absoarbă energia solară. Pionierii din acest domeniu au fost Honda și Fujishima care în 1972 au demonstrat că se poate obține hidrogen într-o celulă fotoelectrochimică în care radiația luminoasă este absorbită de un semiconductor de tip n (TiO_2), [24]. Pornind de la această idee numeroși cercetători au căutat să dezvolte conceptul fie prin modificări de material sau prin modificări de proces. Probleme majore sunt legate de faptul că acești semiconductori absorb doar o mică parte din radiația luminoasă astfel încât eficiența procesului scade semnificativ. Până în prezent eficiența maximă atinsă a fost de 5.9% prin utilizarea unui semiconductor pe bază de $\text{Rh}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_3/(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{Zn}_x)$, [25]. Această valoare este încă departe de cea cerută pentru producția de masă (10%).

În continuare sunt prezentate principalele rezultate prezentate în literatura de specialitate din domeniul producției hidrogenului prin celule fotoelectrochimice.

Compuși prezenți în grupele III-V ale sistemului periodic, cum ar fi GaAs sau GaP, au banda interzisă mică (1.2 – 2.2 eV) dar prezintă instabilitate chimică în soluțiile apoase, ca urmare utilizarea lor în PECC este limitată.

O alternativă reprezintă oxizii metalelor tranziționale, ca de exemplu TiO_2 , ZnO , WO_3 care prezintă:

- banda interzisă mai mare (3 eV) comparativ cu GaAs sau GaP;
- stabilitate chimică în soluțiile apoase.

Îmbunătățirea proprietăților fotolitice ale oxizilor metalici (ex. prin dopare) reprezintă o altă variantă pentru creșterea eficienței celulelor fotoelectrochimice, [26-29].

Un număr mare de cercetări au fost desfășurate pentru caracterizarea materialelor semiconductoare dar numai câțiva oxizi metalici precum WO_3 , Nb_2O_5 , V_2O_5 , Ta_2O_5 , TiO_2 și CeO_2 prezintă proprietățile caracteristice unui fotoelectrod, [30-33].

Alți fotoelectrozi au structuri de tip perovskit cu o compoziție generală $\text{A}_m\text{B}_m\text{O}_{3m+2}$ ($m = 4, 5$; $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{La}$; $\text{B} = \text{Nb}, \text{Ti}, \text{Ta}$) și cu activitate fotocatalitică crescută [26, 34].

Un exemplu de celulă experimentală realizată până acum utilizează un fotoanod de TiO_2 sau WO_3 iar contra-electrodul este reprezentat de un fir sau o placă de platină. Ca electrolit s-a utilizat soluția de K_2SO_4 (0.1M) saturată cu oxigen și hidrogen. Modelul de realizare a proceselor foto-electrochimice la interfața dintre semiconductor și soluție este prezentat în Fig. 1 și se bazează pe ecuațiile Tafel, [35].

Notăile din figură au următoarele semnificații:

RHE – electrod de hidrogen (reversibil);

ROE – electrod de oxigen (reversibil);

RC – centre de recombinare în material;

SS – centre de recombinare pe suprafață;

i^i_H și i^i_O – densitatea de curent datorată purtătorilor de sarcină (hidrogen și oxigen).

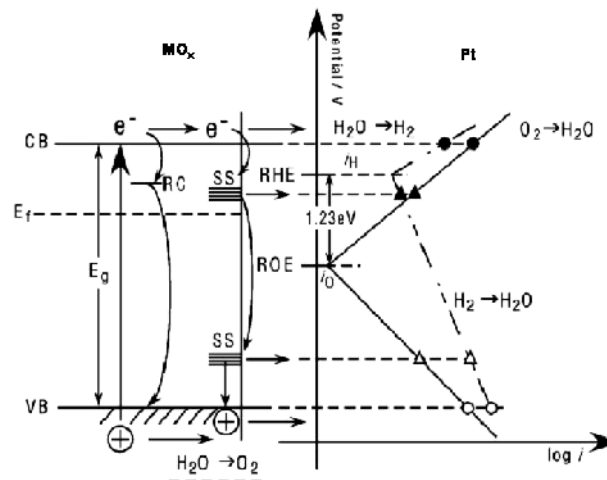


Figura 1. Modelul mecanismului de transfer de electroni și goluri în fotoelectroliza apei (adaptat din ref. [35]).

În urma iradierii semiconductorului, prin absorbția energiei luminoase se generează perechi electroni-goluri.



O parte din electronii excitați (din banda de valență BV) migrează spre suprafață și în acest etap întregul proces de fotoelectroliză se restrânge la poziționarea nivelurilor energetice din cei doi electrozi. Astfel, energia nivelului Fermi din semiconductor trebuie să fie situată în apropierea benzii de conducție (BC) și la aproximativ aceeași valoare cu nivelul Fermi din contraelectrod. În acest caz electronii nu vor reacționa pe suprafața fotoanodului, la energii corespunzătoare marginii benzii de conducție (cum se întâmplă în cazul foto-catalizei), ci la electrodul de platină care are nivelul energetic necesar reacției la o valoare inferioară decât cel din semiconductor. Sistemul își alege în mod natural mecanismul ce necesită energia minimă de funcționare astfel încât reacția la nivelul catodului are prioritate fiind cea mai scurtă de migrare a electronilor spre o suprafață de interacție cu moleculele de apă și de formare a hidrogenului.



Golurile produse în structura materialului au energii situate în zona benzii de valență, astfel că reacționează pe suprafața fotoanodului cu grupurile hidroxid ducând la formarea moleculelor de oxigen în apă:



Obiectivele de cercetare în domeniul producției fotoelectrolitice a hidrogenului din SUA preconizează atingerea unei eficiențe de 9% iar în UE se estimează o valoare de 12%, [36-39].

Mishra [40] a construit o celulă fotoelectrochimică compusă dintr-un fotoanod de TiO_2 (obținut prin tehnica sol-gel), contraelectrod de platina iar ca referință a utilizat electrodul saturat de calomel (cu KCl). Electrolițul este reprezentat de soluția de NaOH cu o concentrație de 1M. În acest sistem procesul de descompunere a apei se realizează cu o eficiență medie de 2.8% la un potențial electric extern situat între 0.5 și 5 V. În timpul analizelor s-a constatat că dezavantajul acestui dispozitiv este dat de scăderea eficienței concomitent cu mărirea ariei fotoanodului.

Grupul de cercetare condus de Grimes [41] a studiat modul în care morfologia TiO_2 influențează eficiența procesului de fotoelectroliză. Nanotuburi de TiO_2 dispuse uniform pe strat au fost obținute prin tehnica de anodizare. Celula fotoelectrochimică conține trei electrozi (nanotuburi de TiO_2 - electrodul de lucru, fir de platina – contraelectrod și Ag/AgCl – electrodul de referință) și electroliț de KOH (1M). În procesul de descompunere al apei, hidrogenul și oxigenul se obțin în raport de 2:1 iar viteza de formare a H_2 este de 175 $\mu\text{L/h}$. Principalul dezavantaj al acestui sistem este reprezentat de faptul că se ajunge la o eficiență de doar 0.3% în condițiile în care potențialul electric extern aplicat pe electrodul de lucru este situat între 10 și 20 V.

Aceleași obiective au fost urmărite și de Khan [42] care a utilizat nanofibre de TiO_2 ca electrodul de lucru, contraelectrod din fir de platină, electrodul saturat de calomel ca referință și electroliț de KOH (5M). Eficiența fotoconversiei unui astfel de sistem este de maxim 0.6% la aplicarea unui potențial electric extern de 0.6 V.

Prima celulă ce utilizează trioxid de wolfram ca fotoelectrod a fost obținută de Taconi [43], contraelectrodul este reprezentat de firul de platina iar electrodul de referință este Ag/AgCl. Ca electroliț s-a utilizat $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 0.075\% \text{H}_2\text{O}_2$ cu o concentrație de 25 mM. Deoarece scopul experimentelor a fost acela de a investiga proprietățile electrocromice ale WO_3 în timpul iradierii cu energie luminoasă, nu s-au făcut determinări privind eficiența procesului de conversie. Cu toate acestea s-a putut observa formarea hidrogenului pe contra-electrod la aplicarea unui

potențial de 0.45 V ceea ce dovedește potențialul trioxidului de wolfram de a fi utilizat ca fotoelectrod.

Creșterea eficienței procesului fotocatalitic de obținere a hidrogenului devine astfel o întreprindere bine motivată.

Studiile au urmărit evoluția producției de hidrogen (Fig. 2) într-un sistem de conversie fotocatalitic în funcție de cantitatea de metal (ex. platină) inserat în structura dioxidului de titan. S-a constatat că se poate îmbunătăți procesul de conversie dacă platina se găsește într-o proporție de maxim 0.4% în strat după care se înregistrează o descădere, [44-48].

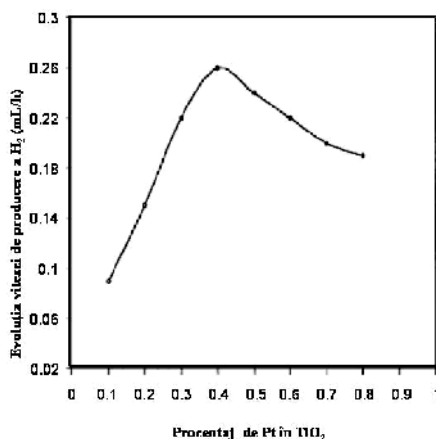


Figura 2. Influența inserției de platină în TiO₂ asupra producției de hidrogen (adaptat din ref. [48]).

Prin urmare, având în vedere progresele prezentate în literatura de specialitate se constată necesitatea de a continua activitățile de cercetare în special pe partea de optimizare a materialelor dar și în ceea ce privește designul celulei fotoelectrochimice. În acest capitol voi prezenta principalele mele realizări în dezvoltarea unor electrozi fotosenzitivi cu rezistență la coroziune precum și un brevet privind construcția unei celule fotoelectrochimice multi-parametru.

2.1.1 Necesitatea unui combustibil ecologic și durabil – contextul mondial și european

Având în vedere faptul că hidrogenul se găsește în diverși compuși (și combustibili), acesta poate fi obținut prin utilizarea unui număr mare de surse durabile și poate fi extras din cea mai comună substanță de pe planeta noastră și anume apa.

Spre deosebire de petrol sau gazele naturale, hidrogenul nu este considerat o sursă de energie naturală deoarece producerea acestuia prin metode tradiționale implică utilizarea unei cantități semnificative de energie. Necesitatea unui consum de energie este consecința faptului că

atomii de hidrogen sunt legați de alți atomi în diverse molecule cum ar fi apa sau hidrocarburile prin legături chimice stabile a căror rupere este puternic endo-energetic, [49-52].

Trebuie remarcat faptul că înainte de a fi considerat ca o sursă de energie, hidrogenul se comportă ca un purtător de energie, un mediu de stocare și de diseminare a energiei produse din numeroase surse. Astfel se poate renunța etapizat la metodele clasice de transport a combustibililor fosili considerând faptul că hidrogenul poate fi obținut utilizând resurse locale. Versatilitatea obținerii hidrogenului necesită bineînțeles o adaptare a infrastructurii actuale de distribuție și utilizare a energiei. Pentru viitor, dacă vor apărea și se vor dezvolta noi surse de energie, acestea pot fi adaptate de asemenea pentru obținerea hidrogenului astfel încât nu va mai fi afectat sistemul energetic de care sunt dependenți consumatorii, [53-55].

Importanța trecerii la surse de energie noi și nepoluante este evidențiat doar de câteva dintre efectele consumului de combustibili neregenerabili (fosili):

- reducerea calității vieții prin apariția bolilor cauzate de poluare;
- accentuarea efectului de încălzire;
- creșterea frecvenței apariției ploilor acide cu efect nefast în agricultură.

Uniunea Europeană este un actor important în promovarea cercetării privind implementarea economiei bazate pe hidrogen sustenabil. Mare parte a fondurilor de cercetare (Fig. 3) își au sursa în așa numitele „Programe Cadru” (FP) iar valoarea lor a progresat în fiecare an ajungând de la 8 milioane de euro (FP2) la 1200 milioane de euro, [56].

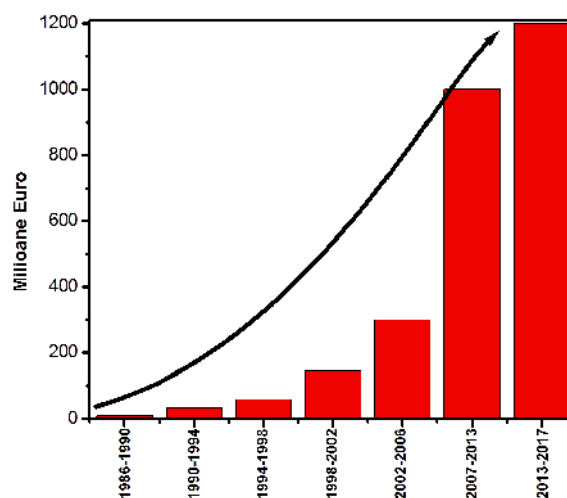


Figura 3. Valoarea fondurilor UE alocate pentru cercetare în domeniul tehnologiei hidrogenului, (adaptat din ref. [56]).

Proiectele de cercetare privind tehnologia hidrogenului cuprind, (Fig. 4):

- producția;

- distribu ia;
- utilizarea în pile de combustie;
- aplica ii pentru consumatori statici i mobili;
- siguran , coduri i standarde;
- analize socio-economice;
- validarea tehnologiei i demonstra ii.

Mare parte a acestor domenii (75%) se încadreaz în Aria Tematic „Sisteme de Energii Regenerabile” prin care, de altfel, au ob inut fina area. Anual se produc aproximativ 600 miliarde m³ de hidrogen având ca materie prim combustibili bogai în hidrogen i amoniac. Aceste metode sunt foarte costisitoare i nu pot fi aplicate pentru valori mari de produc ie. De asemenea trebuie s tinem cont c , într-o economie durabil , produc ia hidrogenului trebuie s fie bazat pe surse regenerabile i nepoluante, [56, 57].

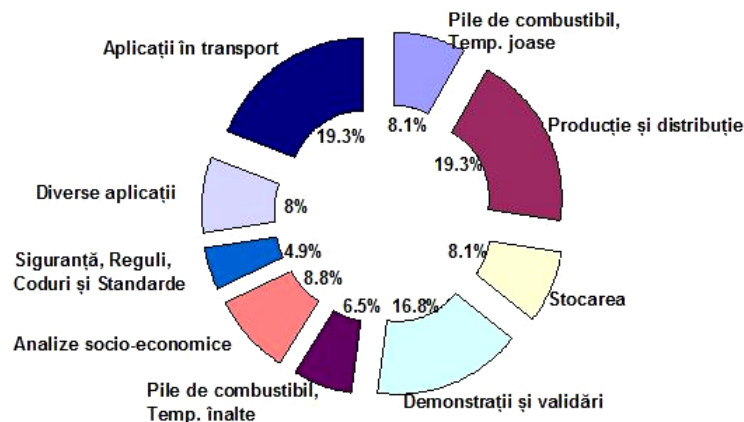


Figura 4. Distribu ia bugetului pentru tehnologia hidrogenului, în cadrul programului FP6 (adaptata din ref. [56]).

Pe parcursul desf ur rii „Programului Cadru 6” s-au finan at cercet ri ce urm resc ob inerea hidrogenului prin urm toarele metode:

- metode termochimice care utilizeaz energia termic din surse nucleare i concentratoare solare;
- descompunerea fotoelectrolitic i foto-catalitic a apei, ce utilizeaz procesele foto-voltaice i cele de electroliz ;
- metode avansate de electroliz cu eficien ridicat (utilizând energie electric ob inut inclusiv din procese nucleare-electrice);
- procese de bio-fotoliz i foto-fermenta ie ce utilizeaz radia ia solar i mecanisme biologice;
- procese biologice de fermenta ie la întuneric.

Începând cu anul 2004 a fost lansat Platforma Tehnologic European de Hidrogen și Pile de Combustibil iar în 2005 Consiliul de Conducere al Platformei a adoptat două documente importante:

- Agenda Strategic de Cercetare, care prevede finanțări majore ce vizează apariția și validarea de noi tehnologii;
- Strategia de Implementare, care prevede ca până în anul 2020 să fie implementate aplicații ale hidrogenului pe piața consumatorilor mobili și statici.

Pentru a îndeplini aceste obiective ambițioase Uniunea Europeană, reprezentată de Aria de Cercetare Europeană, va asigura finanțări importante, cu bugete ce cresc exponențial odată cu trecerea la un nou Program Cadru, estimarea pentru anii 2020 fiind de 53,27 miliarde de euro, [56, 57].

2.1.2 Fotoelectrozi stabili chimic obținuți prin pulverizare pirolitic

Principalele materiale care corespund cerințelor de funcționare ale fotoelectrozilor sunt semiconductorii cu proprietăți fotosenzitive. Îmbunătățirea proprietăților fotolitice ale oxizilor metalici (ex. prin dopare) reprezintă o prioritate în creșterea eficienței celulelor fotoelectrochimice, [26-29]. Un număr mare de cercetări au fost desfășurate pentru caracterizarea materialelor semiconductoare dar numai câțiva oxizi metalici precum WO_3 , Nb_2O_5 , V_2O_5 , Ta_2O_5 , TiO_2 și CeO_2 prezintă proprietățile caracteristice unui fotoelectrod, [30-33].

Alți fotoelectrozi au structuri de tip perovskit cu o compoziție generală $\text{A}_m\text{B}_m\text{O}_{3m+2}$ ($m=4, 5$; $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{La}$; $\text{B}=\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Ta}$) și cu activitate fotocatalitică crescută [26, 34]. Compușii prezenți în grupele III-V ale sistemului periodic, cum ar fi GaAs sau GaP, au banda interzis mică (1.2 – 2.2 eV) dar prezintă instabilitate chimică în soluțiile apoase, ca urmare utilizarea lor în PECC este limitată.

O alternativă reprezintă oxizii metalelor tranziționale, ca de exemplu TiO_2 , ZnO , WO_3 care prezintă:

- banda interzisă mai mare (> 3 eV) comparativ cu GaAs sau GaP;
- stabilitate chimică în soluțiile apoase.

Una din problemele majore a fotoelectrozilor este legată de stabilitatea chimică având în vedere că acestea funcționează într-un mediu și pe baza unui proces destul de coroziv. Studiile prezentate în reviste de specialitate (58-60) au indicat faptul că aceste materiale necesită optimizări care să îmbunătățească două aspecte: (1) timpul de viață al materialului și (2) proprietățile fotosenzitive. Din acest punct de vedere am publicat două lucrări, una în 2008 în *Physica Status Solidi C* [6] și una în 2012 în *Thin Solid Films* [61] prin care am indicat

principalele caracteristici privind sinteza și proprietățile materialelor utilizate. În această lucrare am prezentat modul în care morfologia influențează stabilitatea chimică și proprietățile fotosenzitive. Astfel, straturi subțiri poroase și dense de WO_3 au fost obținute prin pulverizare pirolitic variind atât precursorul cât și aditivii utilizați. Pentru stratul poros de WO_3 am utilizat un precursor pe baza de wolfram de amoniu ($WO_4(NH_4)_2$) și glicerol în timp ce pentru stratul dens de WO_3 am utilizat etoxid de wolfram ($W(OC_2H_5)_6$) și acetilacetone. Straturile au fost depuse pe substrat de sticlă conductoare de oxid de staniu dopat cu fluor iar temperatura de depunere a fost de 250 C pentru stratul poros și 350 C pentru stratul dens. Temperatura de depunere este un factor foarte important în tehnica de obținere a straturilor subțiri prin pulverizare și piroliză și este necesar să se asigure o temperatură constantă pe toată suprafața substratului. Valoarea temperaturii este stabilită funcție de:

- temperatura de vaporizare a precursorului, la presiunea de lucru;
- temperatura de cristalizare a materialului depus;
- temperatura de descompunere a filmului.

De asemenea procesele termice post-depunere sunt importante iar în acest caz temperatura aleasă a fost de 500 C (timp de 5 ore). Temperatura de tratament termic se stabilește pe baza diagramei de fază a materialului de fotoelectrod. Atunci când se realizează în aer, tratamentul termic va reduce cantitatea vacanțelor de oxigen până la atingerea unei zone de echilibru (Ec. 6):



Din (4) și (5):



În urma acestor investigații am arătat faptul că proba cu morfologie densă obținută la temperatură de depunere mai mare prezintă un procent mai mare de fază cristalină comparativ cu cea poroasă. În plus calculul parametrilor de celulă au indicat o distorsionare a rețelei de 10 ori mai mare în cazul probei poroase ceea ce a dus și o creștere a tensiunilor de rețea. Analizele de microscopie de forță atomică (Fig. 5) au indicat că prezența porilor conduce la o rugozitate de 400 nm în timp ce în cazul morfologiei dense rugozitatea nu depășește valoarea de 50 nm.

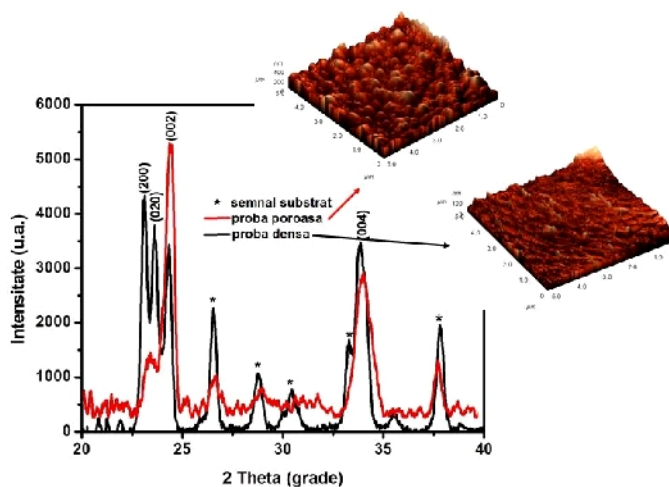


Figura 5. Difractograma și imaginile de microscopie de forță atomică ale stratului de WO_3 poros și dens, (adaptat din ref [6]).

Tensiunea superficială a materialelor a fost determinată prin metoda unghiului de contact și în urma calculelor (pe baza ecuației Fowkes) s-a constatat că acest parametru este influențat preponderent de doi factori: (1) natura suprafeței și (2) morfologia acesteia. Astfel proba poroasă prezintă o tensiune superficială de 103.02 mN/m în timp ce cea densă are valoarea de 79.58 mN/m. Așa cum era de așteptat în cazul acestor materiale componenta polară este superioară celei disperse.

Un alt aspect important al acestor materiale utilizate ca fotoelectrozi este conducția electrică dar și capacitatea de a genera electroni în prezența radiației luminoase. Pentru ca acest proces să aibă un impact real asupra mediului este necesar ca materialele utilizate să genereze autonom în prezența radiației luminoase suficientă energie pentru a descompune molecula de apă în hidrogen și oxigen. Ca urmare a iradierii semiconductorului, prin absorbția energiei luminoase se generează perechi electroni-goluri.



Electronii excitați din banda de valență migrează spre suprafață și continuarea procesului depinde exclusiv de poziționarea favorabilă a benzilor energetice. În acest sens este important ca nivelul Fermi să fie cât mai apropiat de energia corespunzătoare benzii de conducție (CB) și relativ egal cu cea a nivelului Fermi pentru contra-electrod din sistem. Spre deosebire de fotocatalizator în cazul celulei fotoelectrochimice electronii vor reacționa la contra-electrod care are rolul de reglare a nivelului energetic necesar reacției la o valoare mai redusă decât cel corespunzător semiconductorului.

În urma analizelor de fotocurent realizate la lungimea de undă fixă de 375 nm (unde se află maximul de absorbție a WO_3) se observă că ambele probe prezintă un răspuns rapid de aprox. 1-2 secunde (Fig. 6).

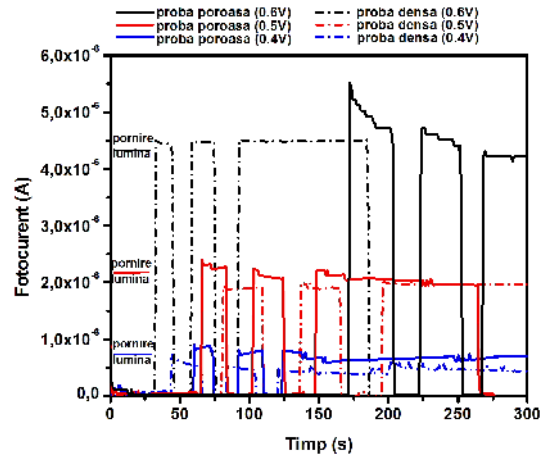


Figura 6. Determinări de fotocurent prin aplicarea unui potențial electric extern (adaptat din ref. [6]).

Cu toate acestea proba densă are o stabilitate superioară a fotocurentului ca urmare a gradului mai mare de cristalinitate ce conferă o mobilitate mai bună a purtătorilor de sarcini. În plus se constată faptul că proba poroasă prezintă valoarea benzii interzise mai mare (3.05 eV) decât proba densă (2.9 eV). Un minus este reprezentat de faptul că probele (atât cea cu morfologie poroasă cât și cea cu morfologie densă) au generat fotocurent numai după aplicarea unui potențial electric extern.

2.1.3 Fotoelectrozi optimizați prin procese de dopare

Având în vedere că procesul de obținere a hidrogenului sustenabil trebuie să fie eficient este necesar ca materialele de fotoelectrozi să fie optimizate astfel încât să permită obținerea unei cantități cât mai mari de hidrogen. Literatura de specialitate menționează diferite metode de optimizare cum ar fi: inserția de metal [62-64], utilizarea pigmentilor [65-67] pentru îmbunătățirea absorbției radiației luminoase sau doparea [68-70].

În cercetările mele am încercat diferite metode de dopare. Cea mai eficientă a fost cea în care agentul de dopare a fost introdus în precursorul utilizat în depunerea stratului. Astfel am realizat doparea stratului de WO_3 cu ioni de tantal și cu ioni de sodiu. Rezultatele acestor cercetări au fost publicate în jurnalele Applied Physics A [71], Physica Status Solidi A [5] și Revue Roumain de Chimie [72]. Alegerea dopantului trebuie să țină cont de anumiți factori:

- diferența dintre dimensiunea ionului dopant și a ionului cu sarcină corespunzătoare din rețeaua gazdă nu trebuie să fie mai mare de 15%;
- starea de oxidare: este recomandat să se utilizeze ioni cu numere de oxidare apropiate dar nu identice;
- afinitatea chimică: cu cât reactivitatea chimică este mai mare cu atât restricțiile de dopare cresc;
- structura: trebuie să existe asemănări ale sistemului de cristalizare între dopant și rețeaua gazdă.

Înainte de aplicarea procesului de dopare am cercetat modul de apariție a defectelor în materialul de bază (WO_3) și modul în care acestea sunt influențate de apariția unor ioni străini în fața structurii gazdă. În cazul defectelor de tip Schottky aplicate pe trioxidul de wolfram se obține:



Constanta de echilibru este:

$$K_s = [V_w^{\bullet\bullet}] [V_o^{\bullet\bullet}]^3 \quad (9)$$

și

$$K_s = \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right) \quad (10)$$

astfel

$$[V_w^{\bullet\bullet}] = [V_o^{\bullet\bullet}]^3 = \exp\left(-\frac{\Delta H}{2k_B T}\right) \quad (11)$$

Concentrația electronilor (sau a golurilor) este:

$$n = p = 2 \left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (12)$$

În urma acestor studii am constatat faptul că în dopare se pot utiliza chiar și ioni cu rază semnificativ mai mare față de raza ionului gazdă ce urmează să fie înlocuit cu condiția ca valoarea concentrației dopantului să fie foarte mică (sub 3%).

Ecuațiile corespunzătoare dopării sunt:



În timpul tratamentului termic are loc transformarea:



Tratamentul termic este cel care asigura diminuarea concentrației vacanțelor de oxigen și creșterea gradului de cristalinitate al materialului utilizat în obținerea hidrogenului. În cazul reprezentării ecuațiilor pentru reacții în stare solidă a fost utilizată notația Kroger-Vink în care (·) reprezintă sarcină pozitivă, (·) reprezintă sarcină negativă iar (x) reprezintă neutralitate de sarcini.

În urma analizelor de cristalinitate (Fig. 7a și b) se constată că atât probele dopate cu Ta⁵⁺ în diferite concentrații (2.0%, 1.0% și 0.5%) cât și cele dopate cu Na¹⁺ în diferite concentrații (3.0%, 1.5% și 0.75%) prezintă doar linii de difracție corespunzătoare WO₃ monoclin (ICCD-JCPDS 0043-1035). Nu a fost identificată prezența altor linii de difracție care ar putea sugera formarea unor oxizi mici sau chiar a oxidului corespunzător agentului de dopare. Cu toate acestea a fost identificată creșterea semnificativă a tensiunilor de rețea pentru probele dopate cu Na¹⁺ ($\epsilon = 0.008$) comparativ cu cele nedopate ($\epsilon = 0.004$). Acest lucru se datorează diferenței mari dintre raza ionului gazd ($r_{W^{6+}} = 0.62 \text{ \AA}$) și ionul dopant ($r_{Na^{1+}} = 1.02 \text{ \AA}$).

Din punct de vedere morfologic atât probele dopate cu Ta⁵⁺ (Fig. 7a) cât și cele dopate cu Na¹⁺ (Fig. 7b) prezintă un aspect uniform și omogen, fără fisuri sau alte imperfecțiuni de suprafață. Straturile au o morfologie poroasă indicată pentru aplicații în electroliți lichizi.

De asemenea în ambele cazuri conducția electrică crește odată cu scăderea procentului de dopant ca urmare a compensării electronice ce modifică valoarea nivelului Fermi (Ecuația 16). Atunci când concentrația de dopant este prea mare, materialul conține oxigen interstițial care conduce la creșterea deformării structurii precum și a rezistenței electrice. Astfel echilibrul dintre concentrația de dopant și deficitul de oxigen afectează conductivitatea de tip p a materialului.

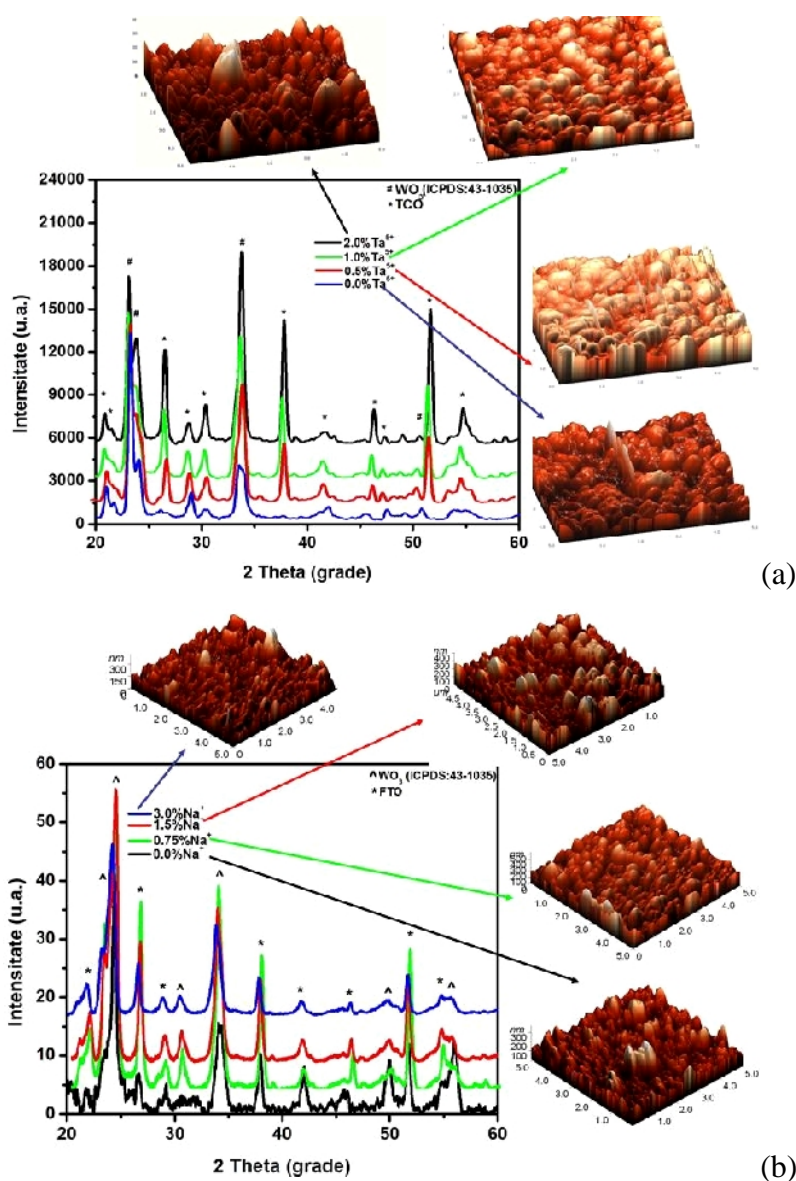
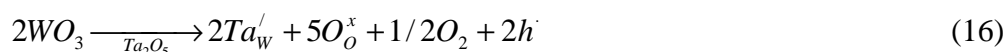


Figura 7. Difractogramele și imagini AFM pentru straturile de WO_3 dopat cu (a) Ta^{5+} și (b) Na^{1+} (adaptate din ref. [71, 72]).



Analizele de fotocurent a probelor dopate cu Ta^{5+} (Fig. 8a) și cu Na^{1+} (Fig. 8b) au indicat faptul că aceste materiale pot funcționa ca fotoelectrozi într-o celulă fotoelectrochimică. În plus prezența agentului de dopare conduce la deplasarea spectrului de absorbție spre zona vizibilă chiar dacă maximum ajunge la 380 nm. În cazul dopării cu tantal cel mai bun răspuns se înregistrează la probele cu cea mai mare concentrație de dopant (4.52% eficiență de conversie pentru proba dopată cu 2% Ta^{5+}). În cazul sodiului cel mai bun răspuns corespunde probei cu cea mai mică concentrație de dopant (4.50% eficiență de conversie pentru proba dopată cu 0.75% Na^{1+}).

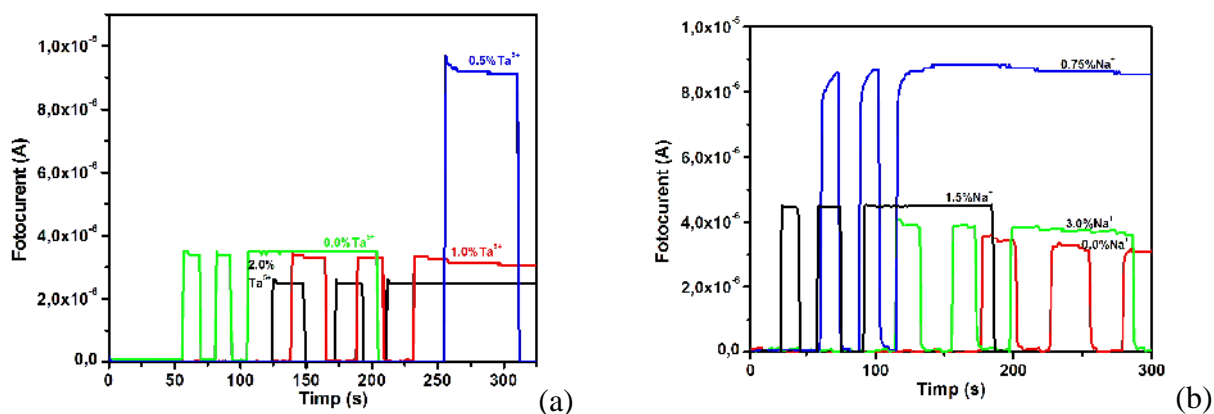


Figura 8. Analize de fotocurent pentru WO₃ dopat cu (a) Ta⁵⁺ i (b) Na¹⁺ (adaptat din ref. [71, 72]).

În concluzie se poate afirma că procesul de dopare a condus la obținerea unor straturi optimizate pentru funcționarea într-o celulă fotoelectrochimică utilizată în obținerea hidrogenului. Prezența agentului de dopare facilitează absorbția radiației atât în UV cât și în Vis și crește eficiența de conversie a radiației luminoase.

2.1.4 Celula fotoelectrochimică pentru obținerea hidrogenului

Hidrogenul poate fi considerat unul dintre cei mai ecologici combustibili destinați obiectivelor mobile. Până acum s-au realizat numeroase cercetări în vederea dezvoltării tehnologiei hidrogenului durabil dar ne aflăm încă în faza de implementare a unui model eficient de laborator ce poate fi aplicat pe scară largă, [73-75].

În prezent se utilizează următoarele metode de producție a hidrogenului:

- termochimice (piroliză);
- electrochimice (electroliză);
- biologice (fermentație).

Toate aceste metode sunt consumatoare de energie neregenerabilă și nu reprezintă soluții pentru o strategie de dezvoltare durabilă.

O nouă metodă de obținere a hidrogenului ce utilizează exclusiv energie regenerabilă este fotoelectroliza apei iar primele cercetări efectuate în acest domeniu apar în lucrările lui Honda și Fujishima, [24]. Efectul Honda-Fujishima descrie procesul de descompunere al apei în hidrogen și oxigen utilizând o celulă fotoelectrochimică formată din doi electrozi: fotoanod și (foto)catod. Aceste descoperiri au deschis calea utilizării energiei solare pentru obținerea hidrogenului prin două metode:

1) Calea indirectă, în care hidrogenul este obținut în urma unor etape succesive (sistem fotovoltaic pentru producerea de electricitate, sistem electrolitic, în care se realizează obținerea propriu-zisă a hidrogenului, și sistem de stocare a hidrogenului obținut).

2) Calea directă pentru care se cunosc trei procedee:

- procedeul biologic: energia solară este captată pe baza procesului de fotosinteză;
- descompunerea foto-termică sau termică a apei – procedeu în care se valorifică energia solară (utilizând concentratoare sau turnuri solare) pentru a atinge temperatura ridicată necesară descompunerii apei în oxigen și hidrogen;
- foto-electrochimic, utilizând celule foto-electrochimice, [76-78].

Fotoelectroliza sau descompunerea apei prin utilizarea energiei luminoase se realizează cu ajutorul unui dispozitiv numit celulă foto-electrochimică (PECC) care cuprinde doi (foto)electrozi și electrolit. Dintre cei doi electrozi, cel puțin unul funcționează ca fotoelectrod, adică poate fi activat cu ajutorul energiei luminoase și de cele mai multe ori este un material semiconductor. În celulă se formează două sisteme redox:

- unul care implică reacții cu vacanțele de pe suprafața semiconductorului, pe fotoanod;
- celălalt, care implică reacții cu electronii de pe suprafața contra-electrodului, pe fotocathod.

Pentru obținerea hidrogenului prin descompunerea apei este necesară construirea unei celule foto-electrochimice care utilizează materiale capabile să asigure energia necesară ruperii legăturilor de hidrogen din moleculele de apă, adică 1.23 eV, [40, 42, 43, 79].

Alegerea materialelor ce compun acest dispozitiv necesită studii complexe, dintre care menționăm cele principale:

- gradul de fotoexcitare și separare de sarcini;
- natura conducției în fotoelectrozi;
- compatibilitatea structurală a straturilor ce compun (foto)electrozii (în cazul utilizării unor materiale diferite);
- compatibilitatea energetică a straturilor ce compun fotoelectrozii sau a sistemului fotoelectrod/electrod;
- fenomene de interfață (inclusiv influența morfologiei);
- natura electrolitului și stabilitatea chimică a fotoelectrodului în electrolit;
- tipul de membrană ce delimitează spațiul anodic de cel catodic.

Pentru a face din hidrogen o sursă de energie comercială (astfel încât să înlocuiască combustibilii fosili) acesta trebuie produs și pus la dispoziția consumatorului la costuri cât mai mici. Astfel, procesele care contribuie la obținerea hidrogenului trebuie să utilizeze surse regenerabile și nepoluante de energie. O alegere ce prefigurează orientarea pe viitor a sistemului energetic mondial o reprezintă ansamblurile hibride ce combină utilizarea energiei solare

(fotoelectroliz , panouri fotovoltaice sau solartermice, etc.) cu metode convenționale de producere a energiei.

Încercând să răspund la aceste deziderate am creat un prototip de celulă fotoelectrochimică (Fig. 9). În anul 2013 mi-a fost acordat brevetul de invenție (nr. 125540) cu titlul Dispozitiv pentru producerea hidrogenului prin fotoelectroliz . Acest dispozitiv este funcțional și poate fi utilizat chiar și în activitățile didactice la cursul de Tehnologia hidrogenului.

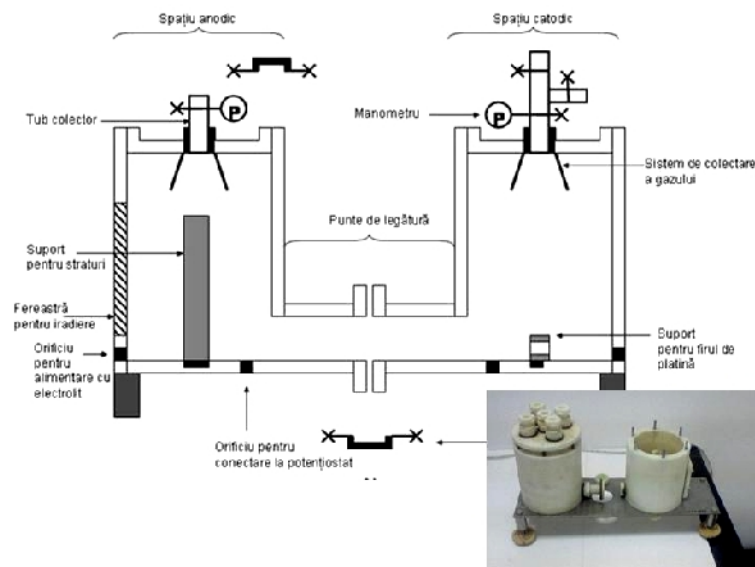


Figura 9. Dispozitiv pentru obținerea hidrogenului prin fotoelectroliz .

Realizarea unei scheme conceptuale privind construcția celulei fotoelectrochimice a înut cont de câteva aspecte cum ar fi:

- separarea spațiului anodic de cel catodic;
- realizarea unei zone de schimb ionic între cele două spații asigurat de o membrană semipermeabilă sau un material ceramic specific acestor procese;
- asigurarea unei distanțe mici între cei doi electrozi;
- asigurarea unei zone de iradiere cu energie luminoasă a fotoanodului (sau chiar a ambilor electrozi);
- asigurarea unui mecanism de colectare a gazelor (hidrogen și oxigen) produse;
- asigurarea conexiunilor ce permit aplicarea potențialului electric extern pe electrozi;
- asigurarea unui sistem de analiză a electrolitului din punct de vedere a modificărilor de pH;
- asigurarea unui sistem de alimentare continuă a celulei de fotoelectroliz .

De altfel întreaga construcție a celulei foto-electrochimice are ca obiectiv primar demonstrarea procesului de producere a hidrogenului utilizând doar energia luminoasă și eventual

un potențial electric extern sub limita de 1 V. Fereastra din spațiul anodic este din cuarț astfel încât să permit trecerea radiației luminoase pe domeniul de lungime de undă la care se lucrează. Legarea spațiului anodic de cel catodic se realizează prin intermediul punții în care se poate fixa membrana semi-permeabilă, ion-conductoare.

2.2 Eliminarea poluațiilor din apele uzate prin metode avansate de tratare

Contextul internațional

Îndepărtarea poluațiilor din apele uzate utilizând metodele tradiționale întâmpină numeroase dificultăți. Așa cum am arătat într-o lucrare recentă [80] tehnologiile și metodele tradiționale își arată limitările în contextul unor poluanți din ce în ce mai diverși și în concentrații foarte mari. Pentru a face față acestor probleme Stațiile de tratare a apei consumă o cantitate mare de substanțe și energie. Valoarea consumului energetic a depășit 1% din consumul energetic total (incluzând activitățile industriale) în Germania și Italia iar în USA a atins chiar 3% (incluzând desalinarea apei), [81, 82]. În țara noastră situația este la fel de îngrijorătoare având în vedere că în ultimii 7 ani prețul apei potabile a crescut cu peste 100% iar cel al apei uzate deversate în canalizare a crescut cu 280%. Conform calculelor țara noastră a investit 12 miliarde de euro (din care aproape jumătate proveniți din fonduri ale UE) doar pentru a aduce infrastructura ce deservește acest domeniu la un nivel acceptabil. Aceste investiții vor crește semnificativ având în vedere extinderea zonei urbane acolo unde se înregistrează dezvoltare economică. Prioritățile legate de utilizarea unor metode și materiale durabile pentru eliminarea poluațiilor din ape reprezintă un aspect important în Directiva UE 20-20-20, [83, 84]. De asemenea începând cu 2004, la Convenția de la Stockholm privind poluanții organici persistenti (POP) a fost stabilită ca direcția prioritară de cercetare eliminarea acestor compuși care dăunează mediului și sănătății umane. Având în vedere aceste priorități, Uniunea Europeană a dispus alocarea unui fond anual de peste 200 milioane de euro pentru aspecte legate de depoluarea apei, [85].

Având în vedere numărul tot mai mare de stații de tratare și epurare a apei precum și interesul operatorilor de a moderniza tehnologiile, strategiile și metodele de lucru se constată o creștere a investițiilor în cercetarea din acest domeniu. Un mod de cuantificare a eficienței unei stații de epurare este reprezentat de indicatorul performanței energetice, [86-88]. Acest indicator are mai multe relații de calcul, cele mai uzuale fiind:

$$E_{p1} = \frac{\text{consum_electric_de_energie}}{\text{volum_de_apa_tratata}} [\text{kWh}/\text{m}^3] \quad (17)$$

$$E_{P2} = \frac{\text{consum_electric_de_energie}}{\text{echivalent_populatie_deservita}(PE)} [\text{kWh} / \text{PE an}] \quad (18)$$

$$E_{P3} = \frac{\text{consum_electric_de_energie}}{\text{consum_de_oxigen}(COD)} [\text{kWh} / \text{kg COD}] \quad (19)$$

Modul de alegere a ecuației depinde de mai mulți factori cum ar fi dimensiunea stației de epurare, volumul de apă tratat sau tipul de poluanți. Chiar și în cazul modernizării tehnologiilor actuale rămân prezente probleme precum volumul mare de chimicale utilizate, emisiile de gaze cu efect de seră precum și randamentul energetic scăzut, [89, 90].

Pentru a rezolva o parte din aceste probleme au fost propuse și alternative precum metodele avansate de epurare a apei. Printre acestea se pot enumera:

- Celulele de combustie microbiologice este o tehnologie ce convertește energia chimică (prevenită din namol) în energie electrică. Poate fi aplicată stațiilor de mici și mari dimensiuni datorită tehnologiei simple ce permite obținerea de energie electrică. Această tehnologie este considerată avansată deoarece permite conversia directă din namolul rezultat din tratarea apei fără alte procese intermediare. Eficiența de conversie în astfel de celule este de 40% [91];
- Tratamentul cu ajutorul algelor este o metodă ce implică tratarea biologică a apelor uzate utilizând micro-alge. Această metodă poate fi aplicată doar în stații de dimensiuni mici și medii deoarece necesită suprafețe extinse. De asemenea nu poate fi aplicată pentru ape uzate cu conținut mare de compuși farmaceutici sau din industria petrolieră. Chiar dacă această metodă se aplică pe intervale mai lungi de timp comparativ cu cele clasice, permite totuși economisirea a 50% din energie ca urmare a fotosintezei algelor. În plus, produsele secundare obținute prin această metodă pot fi utilizați pentru producția de biocombustibil [92, 93].
- Ozonarea este considerată tot o metodă avansată de tratare a apei uzate, cu eficiență ridicată în eliminarea compușilor farmaceutici. Având în vedere că este un gaz instabil, acesta este produs direct în interiorul stației de epurare folosind oxigen lichid și este utilizat la câteva minute după producție. Acest metodă induce oxidarea parțială a poluanților și necesită alături de aceasta și alte metode care conduc la mineralizarea completă, [94-96].
- Fotocataliza (homogenă și heterogenă) este o metodă avansată de eliminare a compușilor organici din apele uzate. Acestă metodă permite utilizarea ca sursă de energie a radiației solare iar materialele au proprietăți fotosensibile.

Literatura de specialitate menționează utilizarea de materiale fotocatalitice de diferite compoziții (oxizi metalici [97-99], sulfuri metalice [100-102], compozite [103-105]) și sub diferite forme (straturi subțiri [106-108], pulberi [109-111], structuri veziculare [112-114]). Eficiența fotocatalitică a acestor materiale trebuie evaluată cu precauție având în vedere că aceasta este influențată de condițiile de testare. Astfel deși unii autori prezintă eficiențe ridicate (sau chiar maxime 100%) aceste valori fiind consecința mai multor factori: utilizarea unui poluant ușor de degradat (nu unul de referință), utilizarea unei concentrații foarte mici de poluant, utilizarea unei concentrații foarte mari de fotocatalizator și utilizarea de aditivi promotori/participanți la reacția fotocatalitică (cum ar fi H_2O_2), [115, 116]. Un alt aspect pe care trebuie să-l avem în vedere vizează tipul de material fotocatalitic utilizat, prețul acestuia, costurile de prelucrare precum și eventualele cheltuieli cu recuperarea acestuia după utilizare.

Pentru început trebuie menționat că în pofida evoluției materialelor din acest domeniu tot TiO_2 rămâne cel mai utilizat fotocatalizator. În principiu fotocataliza este inițiat de fotocatalizator în prezența radiației UV, [117-119]. Astfel, în prezența fotonilor electronii din banda de valență sunt promovați în banda de conducție (dacă energia fotonilor este mai mare decât cea a benzii interzise) așa cum am schematizat în Fig. 10. În același timp în banda de valență se formează golurile. Electronii transferați în banda de conducție vor interacționa cu oxigenul conducând la formarea radicalilor superoxidici (O_2^-) sau a radicalilor hidroperoxidici (HOO). Aceste specii oxidice reactive vor fi utilizate pentru degradarea poluanților până la mineralizare, [120, 121].

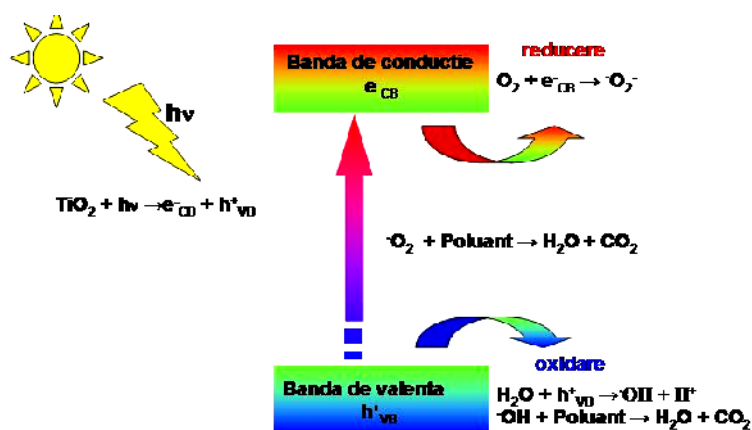


Figura 10. Mecanismul fotocatalitic de descompunere a poluanților.

Au fost utilizate numeroase proceduri pentru a îmbunătăți calitățile fotocatalitice a TiO_2 . Una dintre acestea a condus la apariția materialului P-25 Degussa care este o combinație de TiO_2 anatas și rutil [122]. Această combinație are rolul de a îmbunătăți aria specifică și de a reduce recombinările de sarcini din interiorul structurii anatas [123]. Există publicații care prezintă

îmbunătățiri ale eficienței fotocatalitice în urma dopării TiO_2 cu carbon [124-126], azot [127-129], sulf [130-132], fluor [133-135], argint [136-138], crom [139-141] sau magneziu [142-144]. Agentul dopant poate modifica proprietățile probei și inclusiv structura acesteia. Modificările pot avea loc la nivel energetic prin modificarea benzii interzise prin introducerea a noi orbitali ocupați.

Pe lângă TiO_2 au fost dezvoltate și alte materiale fotocatalitice cum ar fi ZnO [145-147], ZnS [148-150], ZrO_2 [151-153], semiconductori – grafen [154-156], structuri perovskite [157-159], MoS_2 [160-162], WO_3 [163-165], CdS [166-168] sau Fe_2O_3 [169-171]. Multe dintre aceste materiale au fost inițial utilizate în tehnologia hidrogenului pentru descompunerea apei. O altă zonă de mare interes este reprezentată de compozite care urmăresc formarea de hetero-juncțiuni capabile să utilizeze energia fotonilor absorbiți de structura complexă [172].

Tian și colaboratorii [173] au prezentat o metodă de obținere a ZnO_2 care prezintă o eficiență fotocatalitică în degradarea metilorange superioară Degussa P25 TiO_2 . Există lucrări în care se arată o îmbunătățire de 5 ori a eficienței fotocatalitice dacă se utilizează ca dopant grafit C_3N_4 [174-176]. Bai și colaboratorii [177] au arătat că compozitul pe bază de ZnO_{1-x} /grafen poate avea absorbția în UV-Viz mai bună cu până la 4.6 ori comparativ cu oxidul de zinc singur. Prin urmare paleta de materiale pentru fotocatalizatori este foarte diversă și reflectă interesul pentru acest domeniu. Eficiențele raportate variază de la 100% [178, 179] la câteva procente [180, 181] funcție de condițiile de testare.

Wang și colaboratorii [182] au raportat eficiențe de 97%, 92% și 85% pentru îndepărtarea fucsulinului, verde de malachit și violet cristal prin iradierea cu radiație Viz timp de 2 ore a fotocatalizatorului pe bază de $\text{BiOI}/\text{Ag}_3\text{VO}_4$. Kshirsagar și colaboratorii [183] au prezentat valori de eficiență de 87% și 69% în fotodegradarea metilorange și albastru de metilen prin utilizarea de fotocatalizator pe bază de ClSe/TiO_2 . Probele au fost iradiate cu radiație UV iar concentrația de colorant a fost de 100 ppm. Jie și colaboratorii [184] au testat descompunerea colorantului roșu brilliant (X-3B) în prezența fotocatalizatorului pe bază de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{polidopamin} - \text{TiO}_2$ și sub iradiere cu radiație vizibilă timp de 120 min. Rezultatele au indicat o eficiență de 97% adică de aproape 4 ori mai mare decât cea în care fotocatalizatorul a conținut doar TiO_2 . Eficiență de 100% au fost raportată de Hou și colaboratorii [185] în degradarea acidului picrolonic (10 mg/L) utilizând fotocatalizatori pe bază de Ag/BiOBr . Trebuie menționat că această valoare a eficienței a fost obținută după 30 minute în întuneric (pentru atingerea echilibrului de absorbție) și 3 ore sub iradiere.

Activitatea mea de cercetare a vizat în mod particular eliminarea poluațiilor organice din apele uzate prin fotocatalizatori heterogeni utilizând materiale active în prezența radiației UV și Vis și capabile să inducă mineralizarea completă a moleculelor vizate. În acest sens mi-am axat

atenția pe materiale din clasa elementelor comune (în general cu preț scăzut) dar cu proprietăți optimizate. Alăturarea acestor două componente (utilizarea radiației solare și materiale comune) face din acest proces unul durabil și implementabil în cadrul unor stații de epurare de dimensiuni mici și medii.

2.2.1 Tratarea apelor uzate prin fotocataliză cu structuri simple de oxizi metalici (WO_3 , TiO_2 , SnO_2).

Primele materiale testate în fotocataliză au fost straturile subțiri pe bază de WO_3 , TiO_2 și SnO_2 . Aceste materiale au fost obținute sub formă 1D și 2D (Fig. 11) utilizând tehnici precum cele electrochimice sau pirolitice.

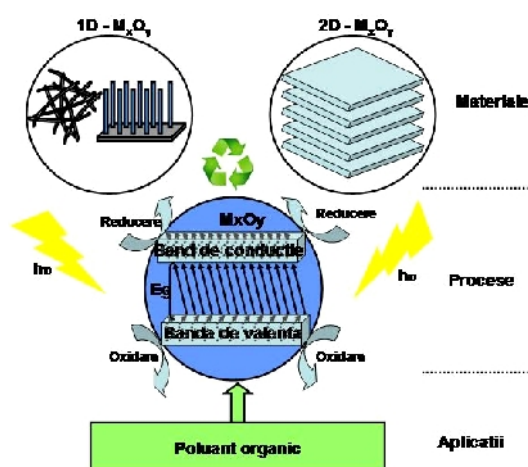


Figura 11. Structuri 1D și 2D utilizate în fotocataliză.

2.2.1.1 Straturi fotocatalitice pe bază de WO_3

Trioxidul de wolfram este un material intens studiat mai ales datorită proprietăților electrocromice. În anul 2009 am publicat un articol [8] în care am arătat că proprietățile acestui material se pot optimiza utilizând tehnica de pulverizare pirolitică. Astfel am obținut 6 probe: una a fost obținută din precursor alcoolic de WCl_6 iar celelalte 5 erau optimizate prin introducerea în precursor a unor agenți de complexare hidrofobi (HB) și hidrofilii (HL) în diferite concentrații (25 și 50 ppm) sau prin dopare cu Cd^{2+} (2% - procent atomic). Acestea au fost primele materiale pe bază de WO_3 obținute prin tehnica de pulverizare pirolitică și optimizate cu polimeri hidrofobi/hidrofili raportate în literatură.

Analizele de difracție (Fig. 12) au indicat prezența trioxidului de wolfram monoclinic în toate probele (cu excepția celei neoptimizate) având orientare preferențială pe planul (200). În

plus a fost identificat și o deviație de la stoichiometrie prin prezenta compusului W_3O_8 care a fost atribuit fluctuației de temperatură înregistrată în timpul depunerii. Proba dopată cu Cd^{2+} prezintă o ușoară deplasare a liniilor de difracție ca urmare a tensiunilor de rețea induse de prezența cationului străin. După aplicarea tratamentului termic la 500 C dimensiunea cristalitelor se încadrează în jurul valorii de 200 Å (± 30 Å). Acest tratament suplimentar a ajutat la pasivarea vacanțelor de oxigen și la îndepărtarea carbonului rezidual. Din punct de vedere morfologic analizele AFM (Fig. 12) au indicat că probele obținute cu polimer hidrofob agregatele au dimensiuni asemănătoare având o distribuție neregulată. Probele obținute cu polimer hidrofil au agregate de diverse dimensiuni dar distribuite relativ uniform. Proba dopată cu Cd^{2+} are agregate cu dimensiuni variate și distribuite neuniform. Este important de remarcat că toate probele optimizate au o morfologie poroasă recomandată pentru aplicații a căror eficiență depinde de aria suprafeței fotocatalizatorului (cum este fotocataliza). Proba neoptimizată are morfologie dens formată din agregate mari de dimensiuni asemănătoare și rugozitate de aprox. 100 nm.

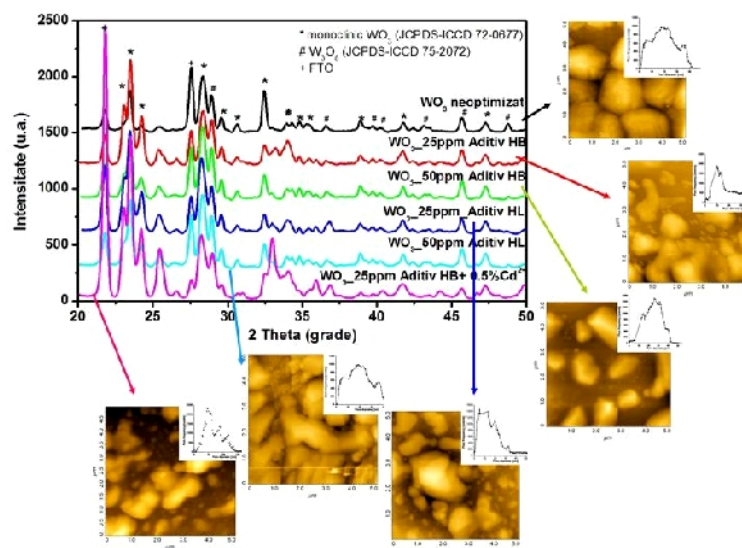


Figura 12. Difractogramele și imaginile AFM pentru straturile de WO_3 (adaptat din ref. [8]).

Având în vedere că aceste probe trebuie să absoarbă o cantitate cât mai mare de radiație luminoasă au fost realizate investigații privind proprietățile optice. Acestea au indicat faptul că probele absorb doar în regiunea UV a spectrului iar valorile cele mai mici ale benzii interzise au fost înregistrate pentru proba din precursor cu 25ppm polimer hidrofob ($E_g = 2.65$ eV) precum și pentru proba dopată ($E_g = 2.62$ eV). Aceste rezultate indică faptul că optimizarea a avut loc nu doar la nivel morfologic ci și din punct de vedere al proprietăților optice.

Pe baza rezultatelor obținute în caracterizările optice, testele de fotocataliză au realizat în prezența radiației UV ($\lambda_{max} = 365$ nm) într-un fotoreactor cilindric prevăzut cu 4 surse de

iradiere similare. Agenții de poluare au fost doi coloranți: metilorange (0.0125 mM) și albastru de metilen (0.0125nM). În paralel au fost testate probe similare în care a fost adăugat apă oxigenată. Probele în care nu s-a folosit apă oxigenată au condus la eficiențe fotocatalitice reduse (Fig. 13) de 5.2% pentru metilorange și 15.2% pentru albastru de metilen. În schimb în prezența apei oxigenate aceste valori cresc semnificativ până la 23.5% pentru metilorange și 63.5% pentru albastru de metilen. La experiența acumulată după publicarea acestei lucrări pot menționa utilizarea apei oxigenate (care poate induce chiar și în absența fotocatalizatorului descoperirea coloranților) trebuie limitată în cadrul acestor aplicații.

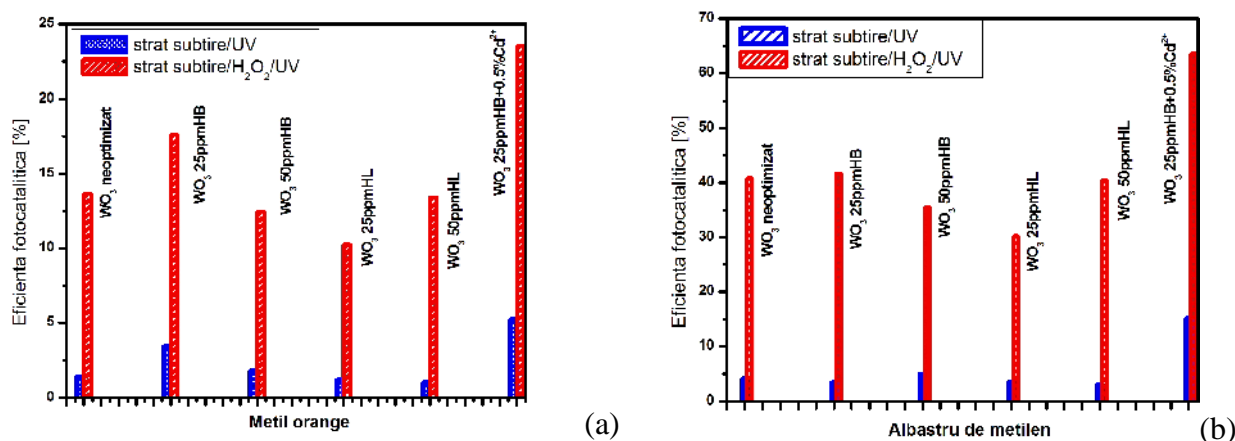


Figura 13. Eficiența fotocatalitică a straturilor de WO₃ testat în prezența (a) metilorange și (b) albastru de metilen (adaptat din ref. [8]).

Acestea au fost primele rezultate publicate în domeniul fotocatalizei la 2 ani după susținerea tezei de doctorat și au reprezentat primul pas spre obținerea unor materiale mai performante și cu posibilitate de extindere spre aplicații conexe. Chiar dacă valorile de eficiență sunt mai scăzute decât cele raportate actual de diverse grupuri de cercetare, în anul 2009 au reprezentat o noutate în privința straturilor de WO₃ optimizate prin metoda de pulverizare pirolitic.

2.2.1.2 Straturi fotocatalitice pe bază de TiO₂

Dioxidul de titan este cel mai cunoscut material utilizat în procesele de fotocataliză datorită faptului că posedă o structură cristalină (anatasa) deosebit de activă în prezența radiației UV și capabil să genereze radicalii necesari proceselor de oxidare. În cadrul activităților de

cercetare desfășurate pe parcursul anului 2009 am obținut și optimizat straturi subțiri de TiO_2 ce urmează să fie încorporate în structuri tandem și multi-tandem.

În acest sens am publicat o lucrare [186] în care am prezentat modul de optimizare a straturilor de TiO_2 obținute prin tehnica de pulverizare pirolitică. Aceste straturi au fost obținute din precursor alcoolic de clorură de titan (TiCl_4) în care s-a adăugat aditiv polimeric hidrofob (HB) sau hidofil (HL) în diferite concentrații (25 ppm și 50 ppm). Depunerea a avut loc pe sticla conductoare de tip FTO cu dimensiunea de $2 \times 2 \text{ cm}^2$, la temperatura de 400 C, presiunea de 1.4 bari și 35 de secvențe de depunere. Ulterior depunerii straturile au fost tratate termic la 500 C timp de 5 ore.

În urma analizelor de difracție am constatat prezența în material a două structuri cristaline: anatas și rutil (Fig. 14). Suplimentar, proba obținută din precursor cu 50 ppm polimer hidrofob mai prezintă o linie de difracție ce a fost atribuită carbonului. Prin urmare, deși tratamentul termic post-depunere a avut loc la temperatura mare și pe durată lungă de timp, acesta nu a fost suficient pentru a elimina tot carbonul din probă. Calculele privind dimensiunea cristalitelor au indicat faptul că probele obținute din precursor cu polimer hidofil sunt semnificativ mai mari (de aprox. 10 ori) comparativ cu celelalte probe. Acest diferenț este o consecință a influenței polimerului hidofil asupra formării centrilor de nucleație. Analizele de microscopie de forță atomică (Fig. 14) indică similitudini între proba fără aditivi și cea cu aditiv hidrofob: distribuție uniformă a granulelor, pori cu același diametru și lipsa fisurilor pe suprafață. În schimb probele în care a fost utilizat polimer hidofil morfologia este diferită și caracterizată de rugozitate și mai mare și agregate cu dimensiuni mai mari.

Analizele de unghi de contact (Fig. 15) au indicat faptul că probele optimizate cu polimer hidofil prezintă energie mare de suprafață comparativ cu celelalte materiale. Cu excepția probei optimizate cu 25 ppm polimer hidofil, toate celelalte prezintă componenta polară predominantă. Probele absorb predominant în domeniul UV de radiație, având banda interzisă situată între 3.205 eV (cea cu 25 ppm polimer hidrofob) până la 3.651 eV (cea cu 50 ppm polimer hidofil). Cu toate acestea este greu de corelat aportul fiecărei structuri cristaline la aceste valori având în vedere influența unor factori de interfață precum prezența unor compuși amorfici sau concentrația mică de defecte intrinseci.

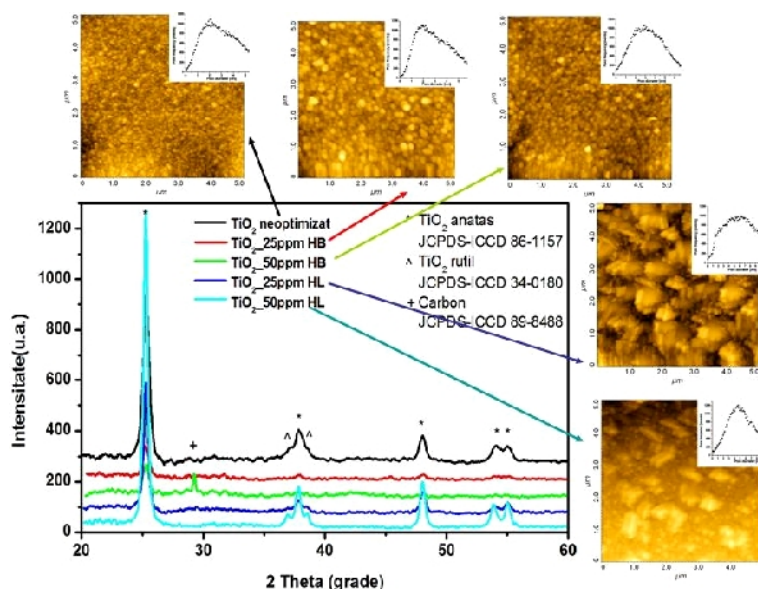


Figura 14. Difractograma și morfologia probelor de TiO_2 (adaptat din ref. [186]).

Analizele de curent-tensiune recomand probele optimizate cu polimer hidrofил ca cele având conductivitate electrică superioară. Testele de fotocurent (Fig. 15) arată că probele cu proprietatea fotosensitivă cea mai bună și timpul cel mai scurt de răspuns corespund materialului neoptimizat precum și a celui optimizat cu 25 ppm de polimer hidrofob. Aceste rezultate sunt consecința faptului că cele două probe au cea mai bună structură cristalină și concentrație mică de defecte ceea ce reduce procesele de recombinare sau captare de purtători de sarcini.

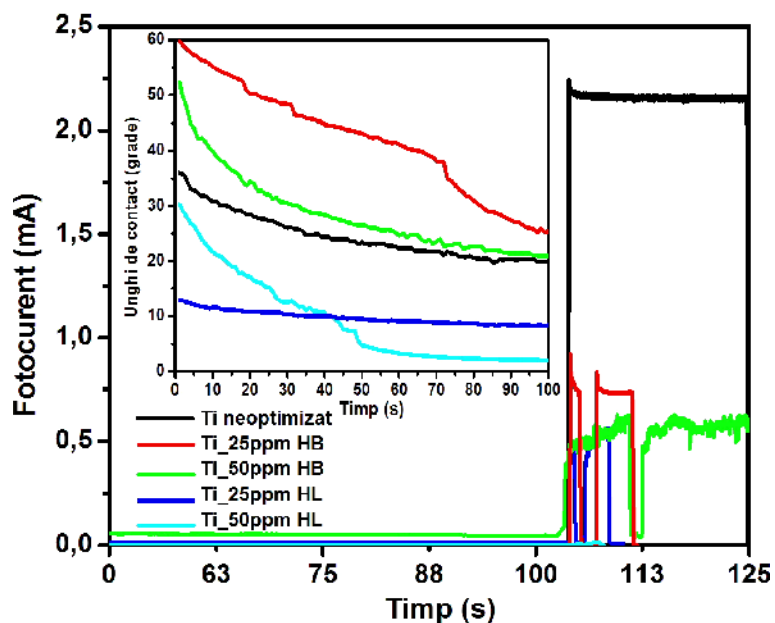


Figura 15. Unghiul de contact și fotocurentul generat de straturile subțiri de TiO_2 (adaptat din ref. [186]).

Testele de fotocataliz (Fig. 16) au fost realizate utilizând doi coloranți: albastru de metilen (AM) i metilorange (MO) în concentrație de 0.0125 mM. Probele au fost plasate într-un fotoreactor cilindric dotat cu surse de radiație UV având maximul de emisie situat la valoarea de 365 nm. Perioada în care soluția apoasă cu pigment de cunoare a fost supusă fotocatalizei a fost de 6 ore. După această perioadă măsurătorile au indicat eficiență mică de decolorare în cazul probelor optimizate cu polimer hidrofil (1% pentru MO și 4% pentru AM) în timp ce probele optimizate cu polimer hidrofob au ajuns la o eficiență maximă de 30% pentru AM. Odată cu adăugarea de apă oxigenată eficiențele cresc semnificativ până la 84% pentru AM în cazul probei optimizate cu 25 ppm polimer hidrofob.

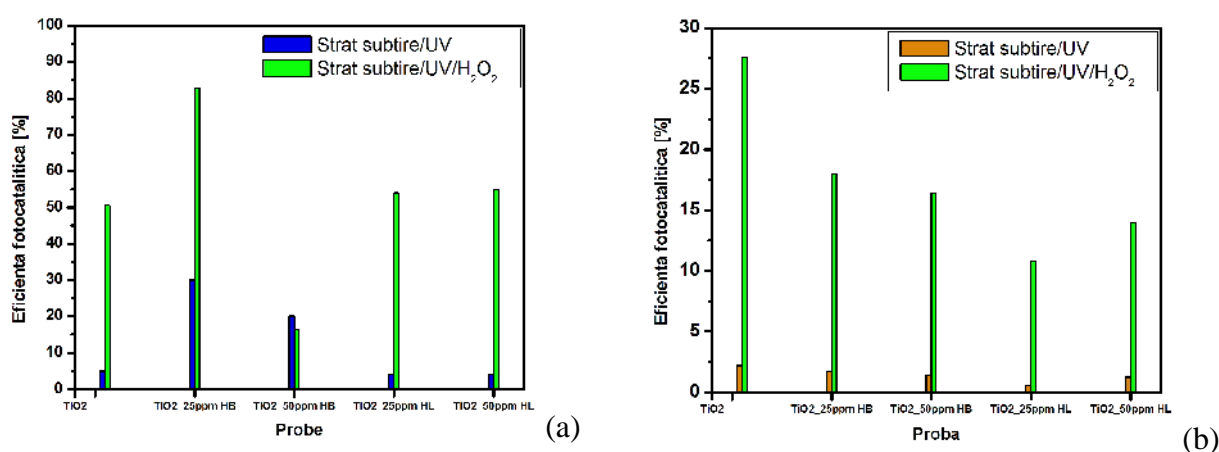


Figura 16. Rezultate de fotocataliz pentru straturile de TiO₂ în soluție de (a) albastru de metilen și (b) metilorange (adaptat din ref. [186]).

2.2.1.3 *Straturi fotocatalitice pe bază de SnO₂ obținute prin tehnica de pulverizare pirolitic și metode electrochimice.*

Straturi fotocatalitice de SnO₂ obținute electrochimic

În depunerea straturilor sub iri de SnO₂ prin metoda electrochimică s-a utilizat ca substrat plăci de staniu furnizate de compania Merck. Instalația de electro-depunere este formată dintr-un potențostat/galvanostat multicanal (PAR BioLogic, model VSP) cu trei electrozi:

- electrodul de lucru (1x2 cm² – placa de staniu);
- contra-electrodul (1x1 cm² – firul de platin);
- electrodul de referință (Ag/AgCl/KCl_{sat}, E = 0.197 V).

Soluția electrolitică este formată din acid azotic de concentrație 2M (99.99% HNO₃, Scharlau) iar parametrii de depunere sunt 8 mA și -0.325V. Intervalul de depunere a fost de 3

minunte (proba SnO₂_3min), 4 minute (proba SnO₂_4min), 5 min (proba SnO₂_5min) i 6 min (proba SnO₂_6min). Rezultatele acestor experimente au fost publicate în trei articole publicate în jurnalele Thin Solid Films [187], Materials Letters [188] i Revue Roumain de Chimie [189]. Aceste activități s-au desfășurat în cadrul proiectului ID_753 la care am fost director.

Pentru optimizarea stratului de SnO₂ s-au folosit:

- surfactanți bromur de amoniu (1-hexadecil) trimetil (HTAB) i sulfat n-dodecil de sodiu (SDS) care au fost inserați în electrolit în diferite concentrații (25, 200 și 400 ppm).
- polimeri hidrofilii (HL) și hidrofobi (HB) care au fost inserați în electrolit în diferite concentrații (25, 50, 100 i 200 ppm).

În Fig. 17 se observă că indiferent de timpul de depunere în toate probele se obține forma tetragonală a oxidului de staniu. Prezența structurii cristaline este importantă deoarece această proprietate influențează conducția electrică în strat. Forma difractogramelor pentru probele obținute cu surfactant indică prezența în procent semnificativ a formei amorfe a oxidului de staniu. În urma calculelor s-a constatat că utilizarea surfactanților nu influențează dimensiunea cristalitelor (aprox. 81 Å). În cazul probelor optimizate cu aditiv polimeric se constată formarea structurilor policristaline tetragonale (SnO₂) i ortorombice (SnO). Prezența celor doi oxizi indică faptul că polimerul prezent în electrolit induce oxidarea parțială a stratului.

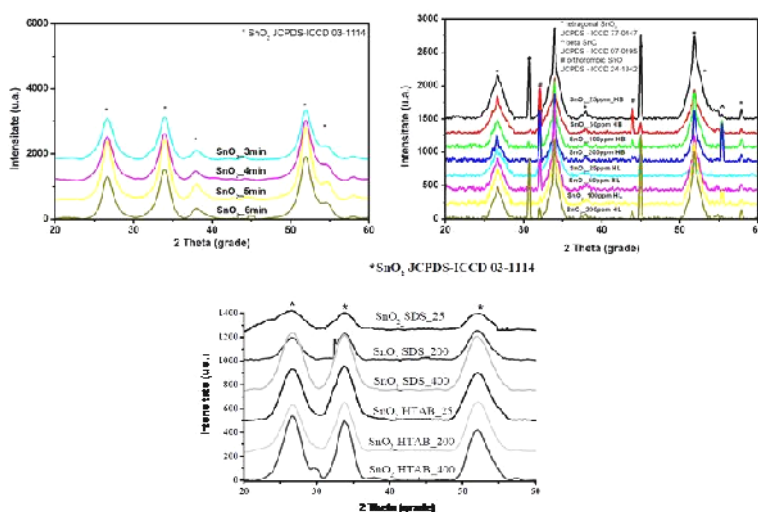


Figura 17. Analizele de difracție obținute pentru probele de SnO₂ obținute electrochimic (adaptat din ref. [187-189]).

Probele obținute prin electro-depunere sunt caracterizate de o morfologie texturată (Fig. 18) cu valori mari ale rugozității, valori ce descresc în următoarea ordine: SnO₂_3min (300 nm) > SnO₂_4min (200 nm) > SnO₂_5min (150 nm) > SnO₂_6min (100 nm). Prezența porozității conduce la creșterea zonei de interfață cu efecte benefice asupra fotocatalizei. Probele obținute

utilizând concentrații mici de SDS au morfologie neuniformă în timp ce la valori mai mari de SDS se constată o morfologie mai ordonată formată din agregate cu dimensiuni similare și macro-pori. În privința surfactantului cationic HTAB nu se constată modificări semnificative ale morfologiei odată cu creșterea concentrației. Aceste probe au morfologie densă cu puține defecte de suprafață. Prezența aditivului hidrofob conduce la obținerea unor morfologii uniforme cu rugozitate mare (300 nm) având în vedere că acest polimer facilitează viteza de creștere. Aditivul hidrofil conduce la valori de rugozitate situate între 170 nm (100 ppm) până la 680 nm (50 ppm) iar suprafața prezintă numeroase defecte (de tip fisuri, cavități, etc).

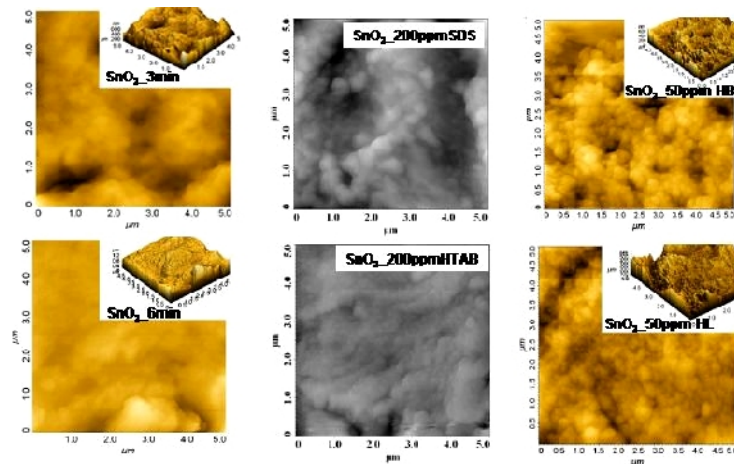


Figura 18. Imaginile AFM pentru probele de SnO₂ obținute electrochimic (adaptat din ref. [188, 189]).

Analizele de unghi de contact (Fig. 19) au fost realizate având în vedere influența morfologiei și a cristalinității asupra proprietăților de suprafață. A fost utilizat un lichid cu vâscozitate mare (glicerol cu următoarele caracteristici $\rho = 41.50 \text{ mN/m}$ și $\sigma^d = 21.20 \text{ mN/m}$) având în vedere dependența de interfața solid/lichid și timpul de contact solid/lichid.

Datorită morfologiei poroase probele obținute prin depunere electrochimică prezintă o viteză de absorbție rapidă și o valoare diminuată a energiei de suprafață. Componenta polară este predominantă iar energia de suprafață variază de la 116.11 mN/m (SnO₂_6min) până la 54.76 mN/m (SnO₂_3min). Comparativ cu probele neoptimizate, cele având conținut de surfactant prezintă o scădere mai rapidă a unghiului de contact. Aceasta este o dovadă a caracterului liofil al suprafeței cu proprietăți bune de udare. Absorbția este facilitată de utilizarea surfactantului cationic HTAB care induce prezența de macro-pori în timpul formării stratului. În cazul aditivilor polimerici se observă că polimerul hidrofil induce în stratului caracter liofil. Se constată că energia de suprafață este mai mică pentru probele obținute utilizând aditiv hidrofil

(între 50 și 80 mN/m) comparativ cu cele obținute utilizând aditiv hidrofob (între 50 și 220 mN/m).

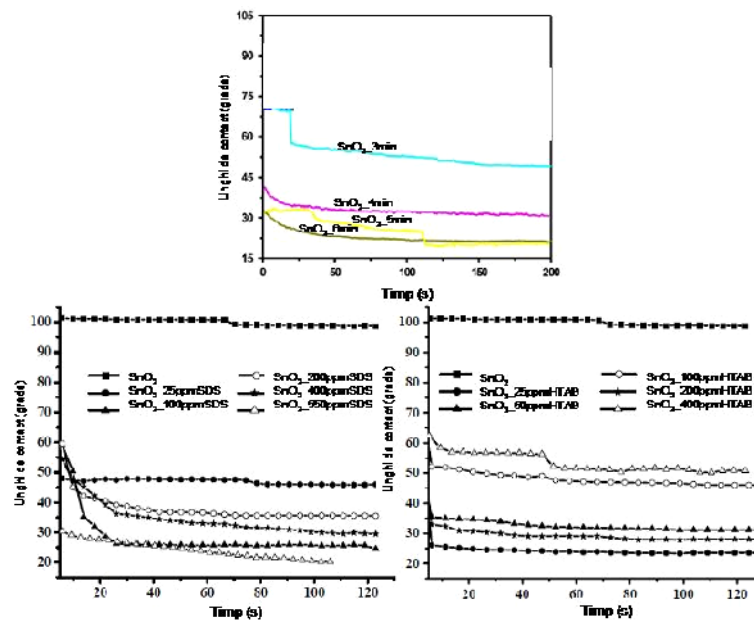


Figura 19. Măsurători de unghi de contact cu glicerol (adaptat din ref. [187, 189]).

Analizele de fotocataliz (Fig. 20) au urmărit eliminarea colorantului albastru de metilen din soluție apoasă având concentrația de 0.0125 mM. Studiile s-au realizat utilizând probe cu dimensiunea de 2x2 cm² plasate într-un fotoreactor cilindric prevăzută cu surse de radiație UV. Nu s-au folosit surse de radiație Vis deoarece analizele de absorbanta au indicat faptul că probele nu prezintă absorbție în zona vizibilă a spectrului luminos. Toată sticlăria utilizată este din cuarț ceea ce facilitează transmiterea de radiație.

Procesul de oxidare a moleculelor organice depinde de poziția nivelului Fermi din semiconductor. Acest proces se desfășoară prin utilizarea unei părți din oxigenul aflat în structura semiconductorului. Eficiența de decolorare în cazul probelor neoptimizate este foarte mică (aprox. 5.5%) dar crește semnificativ odată cu adugarea de apă oxigenată (40%). Probele optimizate cu surfactanți nu prezintă o îmbunătățire a acestei proprietăți iar valorile obținute sunt relativ similare cu cele de la probele neoptimizate. În schimb probele optimizate cu aditiv polimeric prezintă un salt important (până la 16%) iar odată cu adugarea de apă oxigenată eficiența de decolorare ajunge la 60% pentru proba în care s-a utilizat 100 ppm polimer hidrofob.

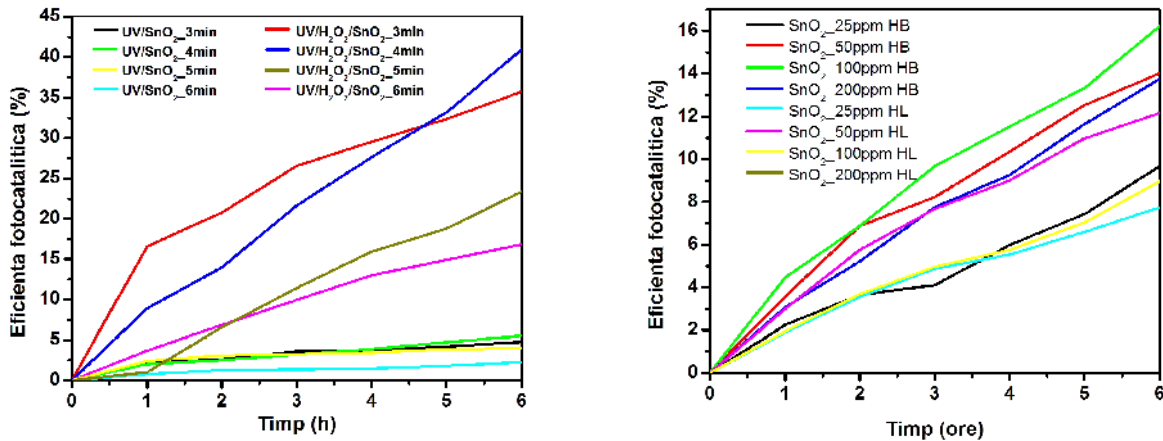


Figura 20. Analizele de fotocataliz pentru probele de SnO₂ obținute electrochimic (adaptat din ref. [187, 188]).

Straturi fotocatalitice de SnO₂ obținute prin tehnica pulverizării pirolitice

Pe lângă metodele electrochimice am utilizat și tehnica de pulverizare pirolitic pentru a obține straturi cristaline de oxid de staniu ce pot fi utilizate în epurarea apelor uzate. Au fost investigate următoarele aspecte:

- influența numărului de secvențe de depunere; s-au utilizat următoarele variante 10 secvențe (proba SnO₂_SPD_10), 15 secvențe (proba SnO₂_SPD_15), 20 secvențe (proba SnO₂_SPD_20) și 25 secvențe (proba SnO₂_SPD_25) iar rezultatele au fost publicate în jurnalul Thin Solid Films [187];
- influența concentrației precursorului alcoolic de clorur de staniu (SnCl₄); s-au utilizat trei concentrații diferite 5×10^{-3} M (proba SnO₂_M1), 8×10^{-3} M (proba SnO₂_M2) și 1×10^{-2} M (proba SnO₂_M3) iar rezultatele au fost publicate în jurnalul Thin Solid Films [191];
- influența aditivilor polimerici hidrofili (HL) și hidrofobi (HB); a fost variat atât concentrația precursorului (0.025 M, 0.05 M și 0.075M) cât și cea de aditiv (25 și 50 ppm) iar rezultatele au fost publicate în jurnalul Thin Solid Films [192].

Analizele de difracție (Fig. 21) au indicat faptul că prin creșterea numărului de secvențe de depunere are loc o creștere a procentului de cristalinitate în probă. Acest lucru se întâmplă deoarece timpul de repaos a probei pe plita încălzită crește odată cu mărirea numărului de secvențe de depunere. Mărirea acestor perioade este fundamentală pentru asigurarea unui proces de piroliză complet și cristalizarea stratului. Atunci când se păstrează constant numărul de secvențe de depunere dar se modifică concentrația precursorului se observă modificări ale dimensiunii cristalitelor. Proba obținută din precursor de concentrație 5×10^{-3} M are cristalite de dimensiuni mai mari decât cele obținute din concentrații mai mari. Motivul este legat de faptul

c procesul de nucleere se desf oar dup o cinetic de ordinul 2 în timp ce cre terea cristalitelor este limitat de difuzie. În difractogramele acestor probe a fost indentificat i prezenta SnO (pe lâng SnO₂ care este faza majoritar) format în urma oxid rii incomplete a materialului situat între substrat i strat. În cazul probelor optimizate cu aditivi polimerici se constat prezența unui singur oxid de staniu în form cristalin (SnO₂ tetragonal). În plus a fost identificat o linie de difracție ce corespunde carbonului. Acest form rezidual se întâlne te numai la probele cu conținut mare (50 ppm) de polimer și este cauzat de descompunerea incomplet a aditivului în timpul depunerii i a tratamentului termic post-depunere.

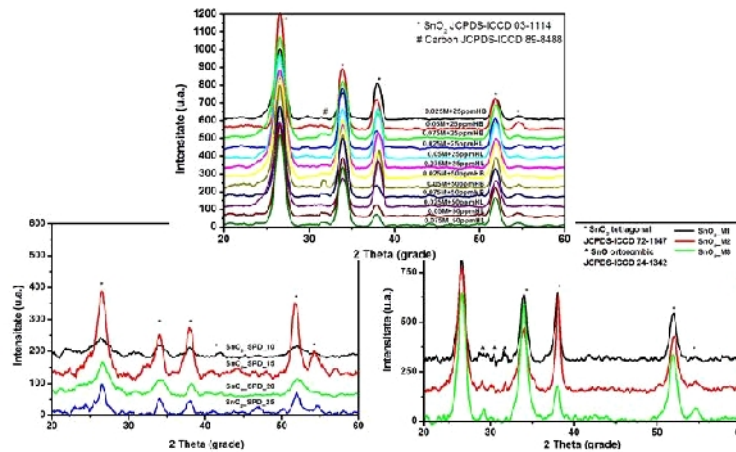


Figura 21. Difractogramele probelor de SnO₂ obținute prin pulverizare pirolitic (adaptat din ref. [187, 191, 192]).

Din punct de vedere morfologic (Fig. 22) probele prezint un aspect granular cu granule a c ror dimensiune varia z de la 20 nm (proba SnO₂_SPD_10) pân la 40 nm (proba SnO₂_SPD_25). În general granulele sunt uniform distribuite i asigur probei o rugozitate mic (30 nm). Și în cazul variației concentrației precursorului se constat modificarea dimensiunii granulelor. Astfel valoarea dimensiunii cristalitelor cre te odat cu creșterea concentrației. Suplimentar, în acest caz se constat densificarea structurii la proba SnO₂_M3 obținut din precursor de concentrație 1×10^{-2} M i cre terea rugozit ții pân la 34.6 nm (de la 12.6 nm pentru proba SnO₂_M1). Probele obținute prin utilizarea aditivului hidrofob prezint granule de dimensiuni similare și suprafață uniform . Acest uniformitate este colerat cu dimensiunea granulelor, dimensiunea cristalitelor i a agregatelor. Agregate de dimensiuni mai mici s-au obținut pentru probele având cristalite mari care au o tendință mai redus de asociere.

M sur torile unghiului de contact (Fig. 23) au scos în evidență faptul c odat cu cre terea num rului de secvențe de depunere se formeaz mai mulți centri activi care conduc la energii de suprafață mari. Astfel proba SnO₂_SPD_10 (obținut din 10 secvențe de depunere) are

energia de suprafață de 131.81 mN/m în timp ce proba SnO₂_SPD_25 (obținut din 20 secvențe de depunere) are energia de suprafață de 258.35 mN/m.

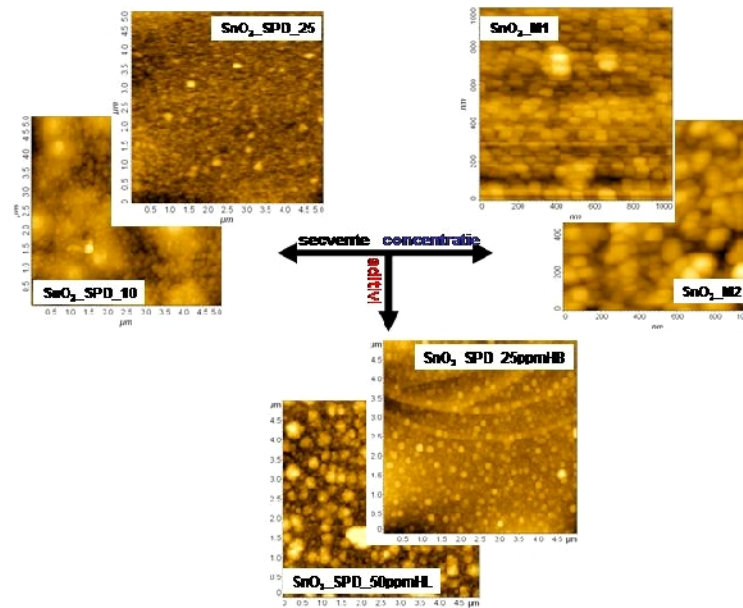


Figura 22. Morfologia probelor de SnO₂ obținute prin pulverizare pirolitic (adaptat din ref. [187, 191, 192]).

În cazul probelor obținute cu modificarea concentrației precursorului se constată că viteza de absorpție este mai mare la proba SnO₂_M3 și mai mică la proba SnO₂_M1. Acest aspect confirmă rezultatele obținute în analiza morfologică și care au indicat creșterea porozității pentru proba SnO₂_M3 ceea ce conduce la o absorpție mai bună. În plus odată cu creșterea concentrației are loc diminuarea energiei de suprafață și sporirea influenței componentei disperse a acesteia. Aceste rezultate indică caracterul hidrofilic care este necesar pentru următorul pas și anume obținerea heterostructurilor tandem. Probele optimizate cu aditivi polimerici prezintă componenta polar predominantă a energiei de suprafață. Componenta dispersă este minimă în cazul probelor în care concentrația de aditiv a fost de 50 ppm. Indiferent de concentrația de aditiv, valoarea energiei de suprafață nu depășește 80 mN/m adică este semnificativ mai mică decât în cazul probelor fără aditiv (250 mN/m). Prin urmare aditivul și-a îndeplinit rolul de ordonare a suprafeței și diminuare a centrilor activi.

Proprietățile fotocatalitice (Fig. 24) ale acestor straturi au fost testate în vederea eliminării poluanților organici din apele uzate și s-a ales ca referință colorantul albastru de metilen (cunoscut pentru a avea o bună stabilitate chimică). Probele au fost plasate într-un fotoreactor cilindric dotat cu radiație UV. Concentrația precursorului a fost de 0.0125 mM iar probele au avut dimensiunea de 2x2 cm². Eficiențe de decolorare sub 20% au fost înregistrate la probele obținute cu aditiv polimeric precum și la cele obținute cu 20 și 25 secvențe de depunere.

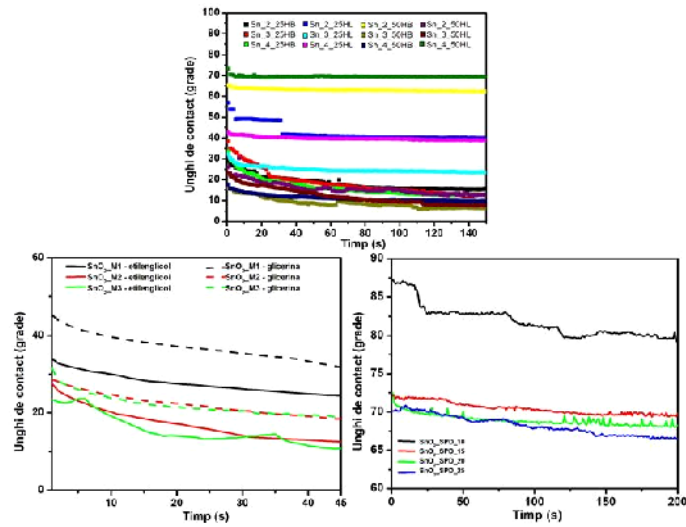


Figura 23. Analiza unghiului de contact pentru probele de SnO_2 obținute prin pulverizare pirolitic (adaptata din ref. [187, 191, 192]).

Aceste rezultate ne-au determinat să renunțăm la utilizarea acestor aditivi deoarece conduceau la diminuarea performanței exact la proprietatea cheie (eliminarea compușilor organici prin fotocataliză). În schimb s-au obținut rezultate încurajatoare la probele obținute cu 10 și 15 secvențe de depunere precum și la probele cu precursor concentrat. În aceste cazuri eficiența a depășit 20% iar pentru proba $\text{SnO}_2\text{M3}$ (cea în care precursorul a avut concentrația de 0.075M) eficiența a ajuns chiar la 30%. Bineînțeles că odată cu adăugarea de H_2O_2 valorile de eficiență au ajuns până la 55% dar direcția pe care am mers a fost aceea de renunțare treptată la H_2O_2 având în vedere controversele legate de utilizarea acestei substanțe.

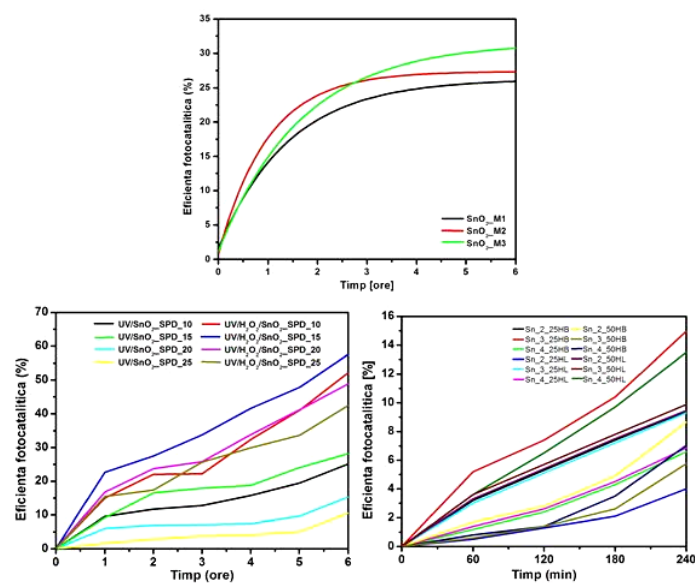


Figura 24. Eficiențele de decolorare a albastrului de metilen prin utilizarea de fotocatalizatori de SnO_2 obținuți prin pulverizare pirolitic (adaptat din ref. [187, 191, 192]).

2.2.1.4 Straturi fotocatalitice pe bază de SnO₂ dopat

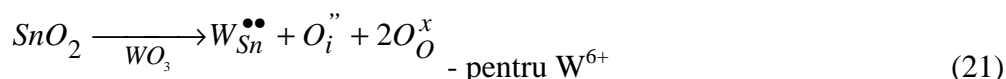
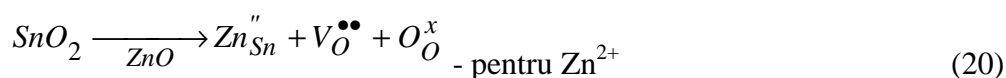
Utilizarea dopanților în obținerea straturilor de SnO₂ prin pulverizare pirolitic permite modificarea unor proprietăți “cheie” la nivel nano și mezo reprezentând totodată o metodă de sinteză a materialelor avansate cu aplicații în conversia energiei solare.

Modelând proprietățile fizice și adăugând noi funcționalități la cele deja existente prin alternarea structurilor, compoziției și a dimensiunii particulelor reprezintă o nouă perspectivă în obținerea noilor materiale cu proprietăți controlate.

Ionii dopanți au fost aleși în funcție de stare de oxidare, structura în care cristalizează și dimensiunea razei ionice. Cinci probe au fost obținute prin SPD utilizând ca substrat sticlă microscopică și sticlă conductoare. Depunerea a avut loc la o temperatură de 450 C iar presiunea gazului purtător a fost de 1.4bari. Substraturile de dimensiunea de 2x2 cm² au fost spălate succesiv în etanol și aceton utilizând o baie de ultrasunete. Precursorul a fost obținut din clorură de staniu (SnCl₄), clorură de zinc (ZnCl₂), clorură de wolfram (WCl₆) și etanol. Procentul atomic de dopare este de: 0.25% (probele Sn_{0.25}Zn și Sn_{0.25}W) și 0.5% (probele Sn_{0.5}Zn și Sn_{0.5}W). Pentru comparație s-a utilizat și o probă nedopat (Sn). Nu s-au utilizat valori mari de dopare pentru a evita formarea compușilor ternari. Rezultatele acestor investigații experimentale au fost publicate în anul 2012 în jurnalul *Catalysis Letters* [193].

Toate probele au trecut printr-un tratament termic postdepunere la temperatura de 500 C timp de 6h.

Analizele de difracție (Fig. 25) au indicat formarea oxidului de staniu tetragonal atât pentru probele dopate cât și pentru cele nedopate. Nu există dovezi de formare a unor alți oxizi (ex. ZnO sau WO₃) în stare cristalină ceea ce confirmă faptul că ioni dopanți au ocupat locul ionului gazd. Procesul de dopare poate, din punct de vedere teoretic, are loc cu formare de defecte dar procesul real este cel termodinamic favorabil. Aceste procese sunt descrise de ecuațiile Kroger-Vink:



Așa cum se observă și din Fig. 25 probele prezintă o orientare preferențială pentru planul (110). Reflexi secundare se pot observa și pentru planul (101).

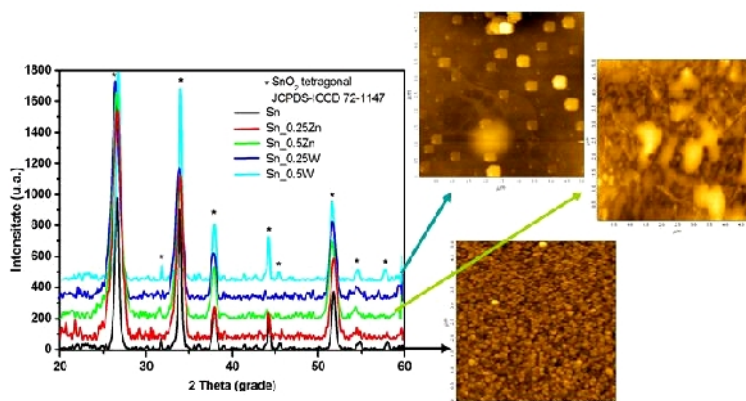


Figura 25. Difractograma și imagini AFM ale probelor de SnO₂ dopate cu W⁶⁺ (adaptat din ref. [193]).

Unele studii au indicat faptul că unii agenți de dopare pot conduce la creșterea ariei suprafeței SnO₂ prin reducerea dimensiunii granulelor și a cristalinității. O observație similară este valabilă și în cazul dopării cu W⁶⁺ la concentrația de 0.5% unde tensiunea de rețea crește de la 0.0027 (proba nedopată) la 0.0039. În schimb ionii de zinc îi înlocuiesc mai ușor pe cei de staniu datorită valorilor apropiate a dimensiunii razei ionice ($r_{Zn^{2+}} = 0.074$ nm și $r_{Sn^{4+}} = 0.071$ nm) ceea ce nu modifică în mod semnificativ tensiunile din rețea. Dimensiunea cristalitelor crește la doparea cu zinc (de la 272 Å – proba Sn până la 390 Å – proba Sn_{0.5Zn}) și scade la doparea cu wolfram (de la 272 Å – proba Sn până la 190 Å – proba Sn_{0.5W}).

Imaginile de microscopie de forță atomică (Fig. 25) indică prezența unor morfologii poroase cu rugozitate care variază între 2.83 și 3.89 nm pentru probele nedopate și cele dopate cu W⁶⁺. În mod contrar probele dopate cu Zn²⁺ prezintă zone neuniforme întinse consecință a formării agregatelor de diferite dimensiuni în urma tratamentului termic. De asemenea rugozitatea probelor dopate cu Zn²⁺ atinge valoarea de 10.47 nm. Obținerea unor probe cu o arie a suprafeței active cât mai mare reprezintă un deziderat major în aplicațiile fotocatalitice pentru epurarea apelor uzate.

Testele de rezistență la coroziune au fost realizate în camera de ceață. Mediul de coroziune utilizat a fost ceața salină pentru o perioadă de 5 ore. În Figura 26 sunt prezentate imagini optice ale probelor înainte și după coroziune.

Se poate observa faptul că în comparație cu proba nedopată cele dopate prezintă o rezistență mult mai bună la condițiile de coroziune. Această observație este valabilă atât în cazul dopării cu ioni de zinc cât și la doparea cu ioni de wolfram. Creșterea rezistenței la coroziune este un deziderat important în fotocatalizatoare deoarece catalizatorii ar trebui să funcționeze cât mai mult timp în ape uzate cu diferite compoziții (mai mult sau mai puțin corozive). Rezultatul

analizelor sunt încurajatoare și ne indică faptul că utilizarea agenților dopanți poate fi o alegere corectă pentru îmbunătățirea timpului de viață a materialelor catalitice.

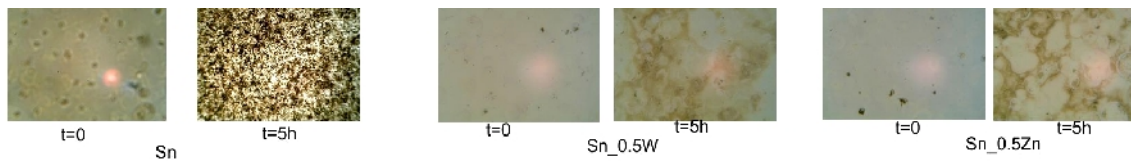


Figura 26. Analizele de coroziune pentru probele de SnO₂ dopate.

Măsurătorile de unghi de contact (Fig. 27) au fost realizate pentru a investiga influența morfologiei și a cristalinității asupra proprietăților de suprafață. S-a utilizat glicerina ca lichid de contact având componenta energetică polară de $\gamma^p = 41.50 \text{ mN/m}$ și componenta dispersă de $\gamma^d = 21.20 \text{ mN/m}$ iar timpul de contact a fost fixat la 180s. Probele nedopate și cele dopate cu Zn²⁺ prezintă viteza de absorpție cuprinsă între 0.08 /s (pentru proba Sn) și 0.1 /s (pentru proba Sn_{0.5}Zn). Valori mari ale vitezei de absorpție corespund în general probelor cu morfologie poroasă (prezent în probele dopate cu Zn²⁺). Probele dopate cu W⁶⁺ ating punctul de saturație foarte rapid (în aproximativ 20 secunde) datorită prezenței unei morfologii dense și a caracterului hidrofil indus de ioni dopanți. Cu toate acestea aplicațiile fotocatalitice necesită suprafețe cu caracter hidrofobic așa cum sunt probele Sn_{0.25}Zn și Sn_{0.5}Zn.

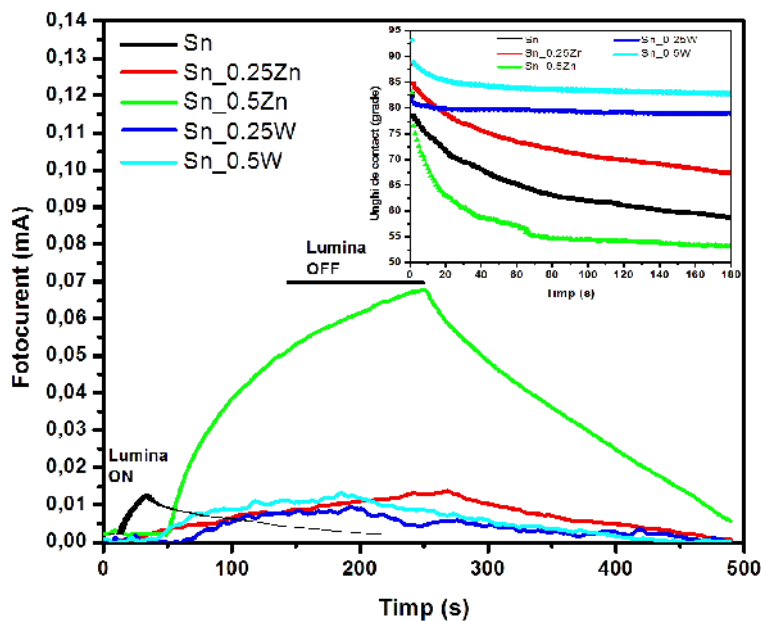


Figura 27. Determinările de unghi de contact cu glicerina și analize de fotocurent (adaptat din ref. [193]).

Calculule realizate ca urmare a determinării unghiului de contact au indicat că toate probele au o componentă predominant dispersivă. Acest aspect este cu atât mai evident în cazul probelor dopate cu Zn^{2+} unde prezența neuniformității induc creșteri ale energiei de suprafață (localizate în general pe muchii). Probele dopate cu W^{6+} prezintă o componentă polară ca urmare a caracterului slab acid indus de ionii de wolfram.

Proprietatea de fotosensitivitate a probelor a fost testată prin măsurarea fotocurentului generat în timpul iluminării (Fig. 27). Cele mai mici valori de fotocurent corespund probei nedopate. Valori superioare corespund probelor dopate cu zinc ceea ce confirmă că prin alegerea dopantului potrivit în concentrația corectă este posibilă optimizarea proprietăților fotosensitive. În cazul probelor dopate cu wolfram chiar dacă valoarea fotocurentului este mai mare decât în cazul probelor nedopate acesta nu este stabil în timp (probabil datorită proceselor de recombinare).

Experimentele cu soluția de albastru de metilen (Fig. 28) indică faptul că proba Sn_0.25Zn prezintă cea mai mare valoare a activității fotocatalitice cu eficiență de 12%. Atunci când se adaugă H_2O_2 valoarea eficienței crește până la 30% (în cazul probei Sn_0.25Zn) și 28% (în cazul probei Sn_0.5W). Utilizarea H_2O_2 îmbunătățește procesul de oxidare prin creșterea numărului de zone active Brønsted.

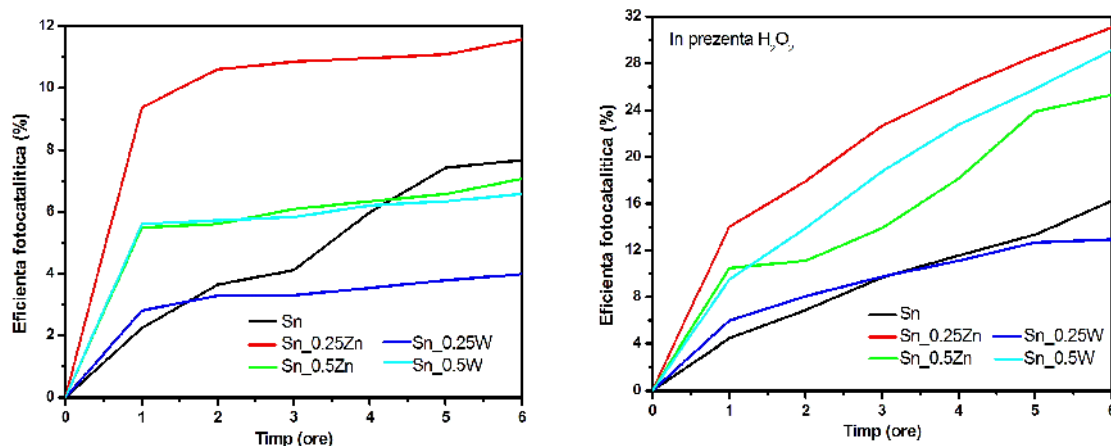


Figura 28. Eficiența procesului de decolorare prin fotocataliză pentru soluția apoasă de albastru de metilen cu și fără H_2O_2 (adaptat din ref. [193]).

2.2.2 Tratarea apelor uzate prin fotocataliză cu structuri tandem și heterostructuri optice active în UV-Viz

Motivația trecerii la structurile tandem este legată de următoarele aspecte. Atât în urma investigațiilor experimentale realizate de mine cât și a datelor publicate de diverse grupuri de

cercetare (inclusiv cel din Japonia în care am lucrat) am constatat existența a numeroase limitări legate atât de proces cât și de material printre care amintesc:

- absorbția de radiație luminoasă limitată a semiconductorilor;
- mobilitate redusă a purtătorilor de sarcini din material;
- intensificarea proceselor de recombinare de sarcini;
- creșterea diversității poluanților din apele uzate;
- necesitatea de a renunța la H_2O_2 .

Având în vedere că acțiuni directe privind diminuarea diversității și a concentrației poluanților din apele uzate necesită acțiunea colectivă la nivel de comunitate am ales ca prim pas să rezolv o parte din limitările legate de material. Numeroase studii [194-199] au indicat că prin cuplarea a doi sau mai mulți semiconductori cu valori diferite ale benzii interzise este posibilă reducerea proceselor de recombinare de sarcini. Spre deosebire de semiconductorii monocomponent, sistemele de semiconductori cum ar fi ZnO- Fe_2O_3 [200-202], ZnO- WO_3 [203-205], ZnO- SnO_2 [206-208], TiO_2 - WO_3 [209-211], TiO_2 - SnO_2 [212-214], TiO_2 -ZnO [215-217] au prezentat o îmbunătățire a proprietăților fotocatalitice prin eficientizarea separării sarcinilor și extinderea domeniului de fotoexcitare.

2.2.2.1 Structuri tandem formate din WO_3 și TiO_2

Prima structură tandem realizată în proiectele mele de cercetare a fost cea între TiO_2 și WO_3 utilizând precursori alcoolici clorurați. Scopul acestui studiu a fost reprezentat de diminuarea unor efecte parazite ce afectează eficiența fotocatalitică precum: recombinările și captarea purtătorilor de sarcini. Rezultatele acestor investigații au fost publicate în anul 2011 în jurnalul *Environmental Engineering and Management Journal* [218].

Structurile tandem au fost obținute prin pulverizare pirolitică utilizând diferite rapoarte volumetriche în precursor: W:Ti = 1:4 (pentru proba Ti1) și 2:3 (pentru proba Ti2). Probele au fost depuse pe sticlă conductoare de tip FTO la temperatura de 400 °C și 1.5 bari presiunea gazului purtător. Tratamentul termic post-depunere a avut loc la 500 °C timp de 5 ore.

Analizele de difracție (Fig. 29) au indicat formarea ambilor oxizi (dar nu și a unor oxizi mici) în cele două probe. Astfel probele conțin atât forma anatas și rutil a TiO_2 cât și WO_3 cu structură monoclinică. Dimensiunea cristalitelor se situează în jurul valorii de 250 Å pentru WO_3 , 290 Å pentru TiO_2 anatas și 33 Å pentru TiO_2 rutil. Din punct de vedere morfologic probele au aspect poros ceea ce favorizează procesele de interfață. Probele sunt uniforme și omogene fără fisuri sau alte imperfecțiuni de suprafață iar dimensiunea granulelor este de

aproximativ 200 nm. În schimb datorită uniformității, rugozitatea probelor este de 100 nm pentru Ti1 și 150 nm pentru Ti2.

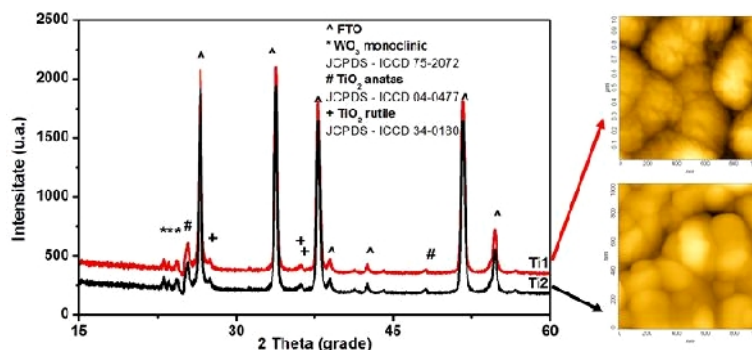


Figura 29. Difractograma și imaginile de morfologie pentru structurile tandem formate din WO₃ și TiO₂ (adaptat din ref. [218]).

Proprietățile optice și opto-electrice ale acestor probe sunt deosebit de importante având în vedere că acestea depinde de mobilitatea purtătorilor de sarcini și în final generarea radicalilor liberi implicați în procesele de oxidare a poluanților organici. Trioxidul de wolfram este un semiconductor cu potențialul benzii de conducție și valenței mai catodic comparativ cu dioxidul de titan. Asocierea a doi semiconductori cu benzi interzise asemănătoare și dispunere favorabilă a benzilor de conducție și valenței conduce la transferul simultan al electronilor între cele două materiale. Analizele de fotocurent (Fig. 30) au indicat existența unui răspuns electric rapid (1 secundă) la stimulul luminos ceea ce indică faptul că aceste structuri sunt adaptate aplicațiilor fotocatalitice.

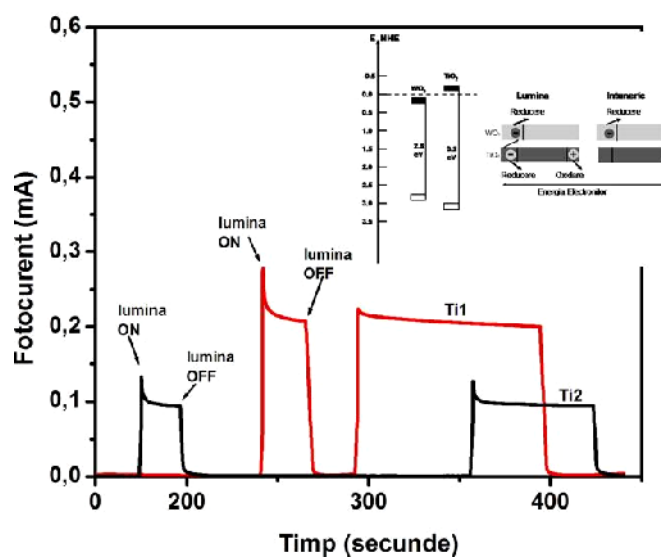


Figura 30. Analizele de fotocurent și poziționarea benzilor energetice din structura tandem (adaptat din ref. [218]).

Analizele de fotocataliz (Fig. 31) s-au realizat utilizând un colorant greu degradabil în anumite soluție apoasă de metilorange ($C_{14}H_{14}N_3SO_3Na$) în concentrație de 0.0125 mM (cu și fără H_2O_2). Probele au fost amplasate într-un fotoreactor circular prevăzută cu radiație UV la lungimea de undă de 360 nm. Perioada de imersie a straturilor formate din WO_3 și TiO_2 a fost de 6 ore. Eficiențele obținute pentru cele două probe au fost de peste 30% atunci când nu s-a utilizat H_2O_2 și peste 97% atunci când s-a utilizat H_2O_2 . Aceste rezultate sunt cu mult superioare celor obținute pe straturi mono-component și confirmă aspectele precizate la început privind avantajele structurilor tandem.

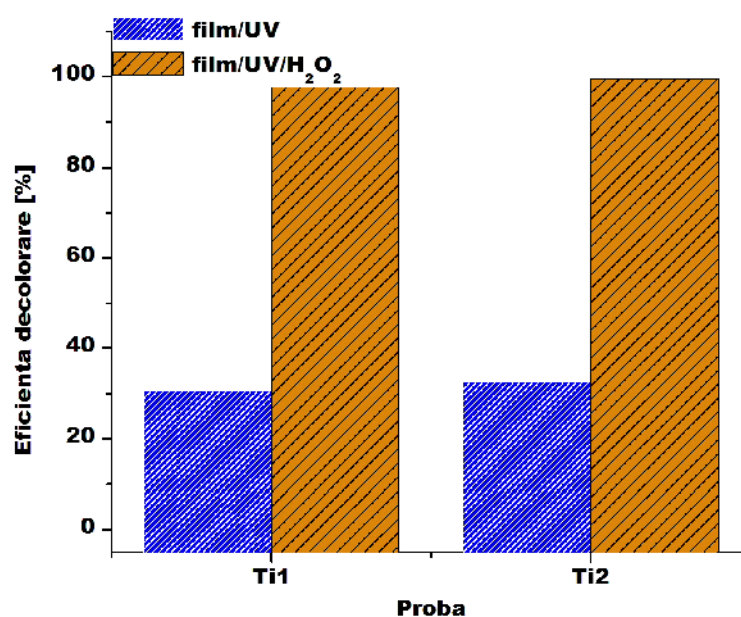


Figura 31. Eficiența fotocatalitică a structurilor tandem compuse din WO_3 și TiO_2 .

2.2.2.2 Structuri tandem formate din SnO_2 și TiO_2

Ideea formării acestei structuri a pornit de la faptul că majoritatea substraturilor conductoare oferite de diverși producători au limitări atât în privința tipului de morfologie dar mai ales în ceea ce privește compatibilitatea cu straturile subțiri ce urmează să fie depuse. În acest sens am realizat numeroase studii preliminare pentru a scoate în evidență influența aditivilor sau a surfactanților asupra proprietăților finale ale stratului obținut prin pulverizare pirolitic sau prin electrodepunere. De exemplu la utilizarea precursorului de tetraizopropoxidului de titan (TTIP) este recomandat introducerea aditivului acetilacetona (AcAcH) care conduce la formarea unui complex (Fig. 32) ce reduce reactivitatea chimică a TTIP evitând precizarea prin hidroliză și policondensare.

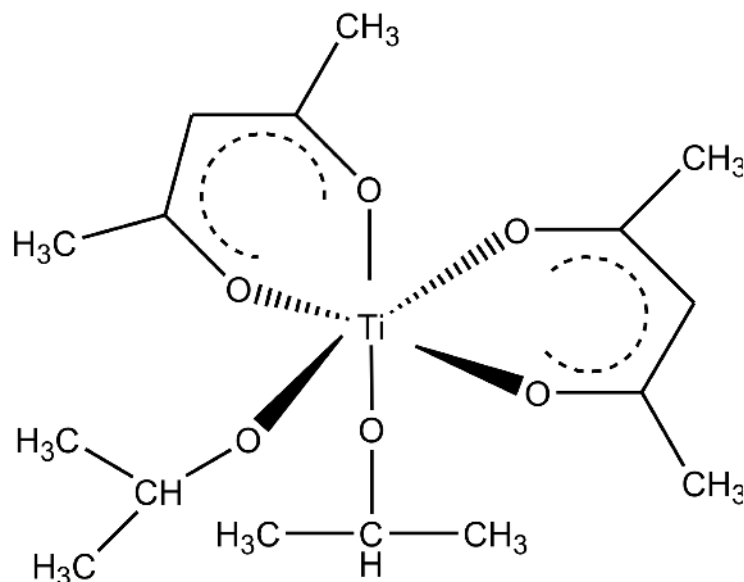


Figura 32. Complexul de tip $[\text{Ti}((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_2(\text{AcAc})_2]$ (adaptat din ref. [219]).

Au fost pregătite 6 probe conținând atât SnO_2 cât și TiO_2 . Filmele de SnO_2 dopate cu In^{3+} (0.1% procent de masă) au fost obținute din precursor alcoolic de clorură de staniu (0.05M) și clorură de indiu. Dioxidul de titan a fost obținut utilizând următorii precursori:

- 3 probe au fost obținute din precursor alcoolic de clorură de titan (TiCl_4) de concentrație 0.05M;
- 3 probe au fost obținute din precursor organo-metalic de TTIP în care s-a adăugat AcAcH în raport volumetric de 1:0.01.

Pentru ambele straturi tehnica de depunere a fost pulverizarea pirolitică utilizând un robot cu 6 axe (model ABB IRB5400) controlat de un software dedicat (ABB, sistem de control IRC5P). Substratul a fost reprezentat de sticlă microscopică de $2 \times 2 \text{ cm}^2$, presiunea gazului purtător a fost de $1.4 \times 10^5 \text{ Pa}$ iar numărul de secvențe de depunere a fost de 25 în cazul SnO_2 (cu 30 sec pauză între secvențe) și 17 în cazul TiO_2 (cu 30 sec pauză între secvențe). Temperatura de depunere precum și denumirea probelor se găsesc în Tabelul 1. Aceste rezultate au fost publicate în anul 2014 în jurnalul Applied Catalysis B Environmental [219].

Analizele de difracție (Fig. 33) au indicat formarea SnO_2 în structură tetragonală pentru toate probele indiferent de temperatura utilizată. Acesta este un aspect important având în vedere că stratul de SnO_2 va reprezenta suportul de formare și creșterea stratului de TiO_2 . În schimb dioxidul de titan în forma anatas nu apare la probele obținute sub $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ci doar la cele depuse la temperaturi mai mari sau egale cu $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabel 1. Valorile temperaturii de depunere.

| Nume prob | T_{SnO_2} (C) | T_{TiO_2} (C) |
|--------------------------|------------------------|------------------------|
| Sn_300_TiCl ₄ | 300 | 300 |
| Sn_350_TiCl ₄ | 350 | 350 |
| Sn_400_TiCl ₄ | 400 | 400 |
| Sn_300_TTIP | 300 | 300 |
| Sn_350_TTIP | 350 | 350 |
| Sn_400_TTIP | 400 | 400 |

Prin corelarea dimensiunii cristalitelor cu rugozitatea obținut din analizele AFM (Fig. 33) se constat faptul c în prezența cristalitelor de dimensiuni mai mari suprafața devine mai neted (rugozitate de 15.8 nm). Odat cu sc derea dimensiunii cristalitelor are loc diminuarea omogenității suprafeței, creșterea heterogeneității agregatelor și m rirea valorii rugozității (35 nm).

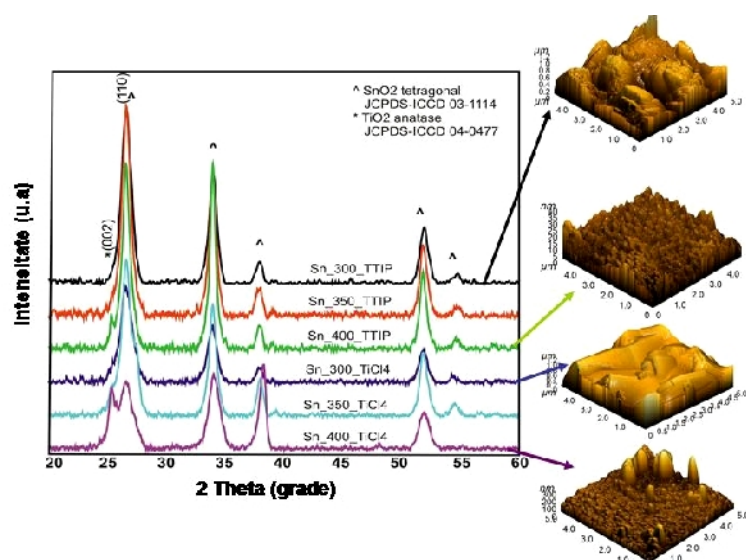


Figura 33. Difractogramele și imaginile AFM ale structurilor tandem (adaptat din ref. [219]).

A a cum se poate observa și din Tabelul 2 în cazul TiO_2 valoarea rugozității crește odat cu cre terea temperaturii de depunere. Cu toate acestea, în funcție de precursorul utilizat cre terea este diferit . La 20 C presiunea vaporilor de clorur de titan (1.1 kPa) este semnificativ mai mare comparativ cu cea a izopropoxidului de titan (0.01 kPa). Prin urmare procesul de nucleație și creștere este mai rapid atunci când se folosesc precusori pe baz de halogenuri metalice. Precursori organici au nevoie ca procesul de piroliz să fie mai îndelungat iar centrii de nucleație vor avea o distribuție aleatoare.

Tabel 2. Dimensiunea cristalitelor și rugozitatea probelor.

| Proba | Dimensiune cristalite (Å) | | Rugozitate (nm) | | Nr. mediu cristalite/agregat | |
|--------------------------|------------------------------|-------------------------|------------------|-------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| | SnO ₂ | TiO ₂ anatas | SnO ₂ | TiO ₂ anatas | SnO ₂ | TiO ₂ anatas |
| Sn_300_TiCl ₄ | 87.4 | - | 15.8 | 4.4 | 2 | - |
| Sn_350_TiCl ₄ | 81.8 | 81.8 | 35.4 | 19.7 | 4 | 2.5 |
| Sn_400_TiCl ₄ | 81.4 | 82.4 | 35.6 | 32.9 | 4 | 4 |
| Sn_300_TTIP | 87.4 | - | 15.8 | 2.3 | 2 | - |
| Sn_350_TTIP | 81.8 | 81.5 | 35.4 | 10.3 | 4 | 1.25 |
| Sn_400_TTIP | 81.4 | 82 | 35.6 | 20.7 | 4 | 2.5 |

Conform cu Fig. 34 au fost determinați cinci pași în dezvoltarea straturilor:

1. Apariția centrilor de nucleație;
2. Dezvoltarea stratului incipient;
3. Maturizarea stratului prin creșterea în grosime;
4. Formarea stratului stabil;
5. Densificarea și reorganizarea.

Tot în Fig. 34 se pot observa imaginile obținute cu microscopul electronic de baleiaj (SEM) care indică prezența particulelor de pulbere în cazul probelor obținute din TTIP, deoarece acest precursor este mai puțin volatil. Cu toate acestea suprafețele nu prezintă fisuri sau alte defecte ce pot afecta în mod negativ procesul de fotocataliz.

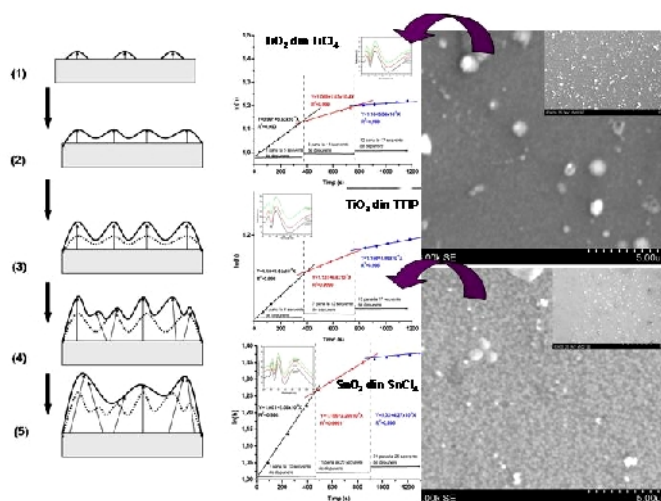


Figura 34. Evaluarea cineticii creșterii straturilor de SnO₂ și TiO₂ și imagini SEM (adaptare din ref. [219]).

Analiza proprietăților opto-electrice este necesară pentru confirmarea mobilității purtătorilor de sarcină în această structură. Pe baza diagramei benzilor energetice (Fig. 35) se observă o bună separare a sarcinilor având în vedere că marginea benzii de conducție a TiO_2 este la -0.6 eV iar cea a SnO_2 se află la aproximativ -0.14 eV . Analizele de fotocurent (Fig. 35) indică cel mai bun răspuns la stimuli luminoși în cazul probelor obținute la 400 C . Răspunsul mai redus al celorlalte probe are la bază atât recombinările de sarcini cât și captarea acestora. În cazul sistemelor tandem captarea are loc prin două procese: (1) unul extrinsec localizat la interfață și (2) unul intrinsec localizat în structura straturilor.

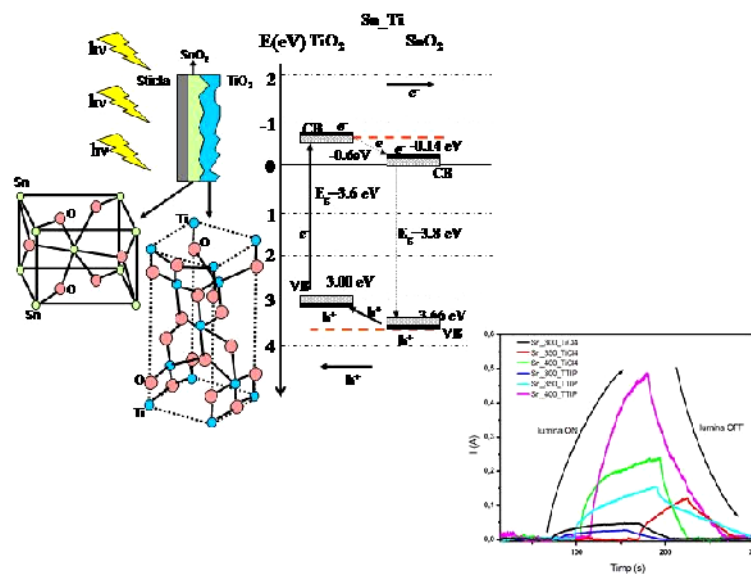


Figura 35. Diagrama benzilor energetice și fotocurentul generat de structurile tandem $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ (adaptat din ref. [219]).

Experimentele de fotocataliză au fost realizate într-un fotoreactor cilindric, utilizând doar radiație UV și folosind ca agent organic de poluare colorantul albastru de metilen (0.0125 mM). Modul de evaluare a rezultatelor a urmărit două aspecte: (1) decolorarea în prezența și absența radiației luminoase a fost evaluată cu ajutorul spectrofotometrului UV-Vis iar (2) mineralizarea poluantului a fost evaluată prin analiza carbonului organic total (TOC) și al azotului total (TN).

Rezultatele (Fig. 36) au arătat că în întuneric decolorarea nu depășește valoarea de 3.7% după 6 ore în timp ce în prezența luminii eficiența ajunge până la 91% . În primele 4 ore procesul de degradare a colorantului este încet dar crește semnificativ în următoarele 4 ore când conținutul de carbon organic scade la jumătate. Se constată că probele având cele mai bune proprietăți opto-electrice conduc și la eficiențe mai mari în îndepărtarea poluantului. După 6 ore de iradiere eficiențele obținute (pentru cea mai bună probă) sunt: 91% fotocataliză /decolorare,

90% îndepărtare carbon organic total și 30% îndepărtare azot total. Aceste valori indic faptul că structura tandem pe bază de SnO_2 și TiO_2 obținut prin pulverizare pirolitic poate fi utilizat pentru aplicații în îndepărtarea poluanților de natură organică.

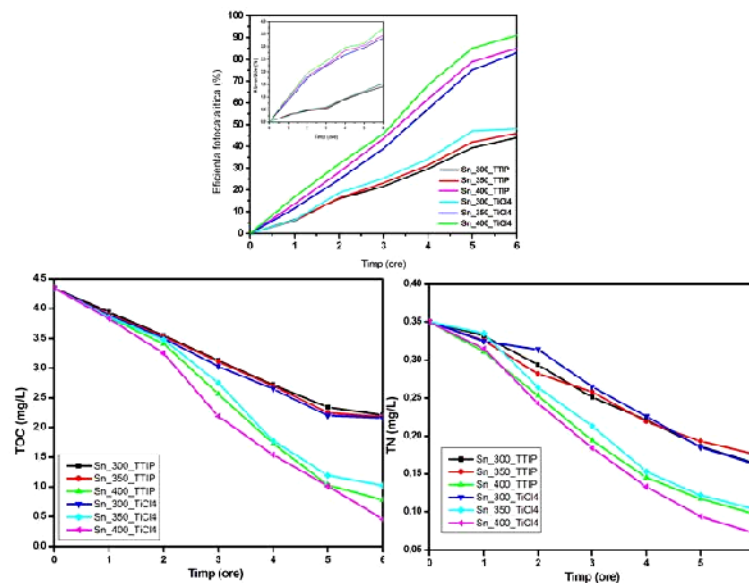


Figura 36. Testele de fotocataliza, carbon organic total și azot total (adaptat din ref. [219]).

2.2.2.3 Structuri tandem compuse din $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$, SnO_2/WO_3 și heterostructuri formate din $\text{SnO}_2/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$

Aceste structuri au fost realizate pentru a găsi alternative mai eficiente fotocatalitice comparativ cu WO_3/TiO_2 . Materialele au fost studiate la început în mod individual până când s-a realizat analiza completă a proprietăților acestora și doar în pasul următor s-a trecut la formarea structurilor tandem respectiv a heterostructurilor. Așa cum voi arăta compoziția și modul de alternanță al acestor materiale nu este întâmplătoare și se bazează pe un studiu detaliat al poziționării nivelelor energetice. Rezultatele experimentale ale acestei activități au fost publicate în anul 2012 în jurnalul Applied Surface Science [220].

Probele au fost obținute prin pulverizare pirolitic utilizând precursori alcoolici clorurați de volum și concentrație identici (30 mL, 0.025M). În precursor au fost adăugați surfactanți după cum urmează: pentru SnO_2 s-a utilizat SDS iar pentru TiO_2 și WO_3 s-a utilizat HTAB. Studiile privind influența surfactanților asupra proprietăților straturilor de oxizi metalici au fost prezentate în capitolele anterioare. Temperatura de depunere a fost de 350 C pentru SnO_2 , 500 C pentru TiO_2 și 300 C pentru WO_3 .

Analizele de difracție (Fig. 37) indic formarea de SnO_2 tetragonal, TiO_2 anatas plus încă o structură de TiO_2 ce nu corespunde rutilului. A mai fost identificată prezența unui alt compus

nestoichiometric reprezentat de $\text{WO}_{2.92}$. În mod uzual nucleația și creșterea apar la început în agregatele stabilizate parțial prin adsorbția la suprafață a moleculelor de surfactant SDS. În acest fel reacțiile de cristalizare a precursorului pot lua multe forme datorită proceselor emergente ce modifică sistemul. Nu se constată formarea de oxizi mici și difuzia atomilor metalici, respectiv apariția procesului de dopare nu pot fi excluse. Cu toate acestea având în vedere structura complexă a sistemelor este greu de dovedit procesul de dopare. Morfologia probei $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ este una de tip fractal caracteristic TiO_2 anatas obținut prin pulverizare pirolitic. Agregate de dimensiuni mari distribuite ne-uniform și compuse din cristalite mici au fost observate la proba SnO_2/WO_3 a cărei morfologie este ne-uniformă. Heterostructura $\text{SnO}_2/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ are un aspect poros dar uniform ceea ce o recomandă pentru aplicații fotocatalitice. Este important de remarcat faptul că morfologia finală nu este dată de ultimul strat depus ci depinde de caracteristicile fiecărui strat individual precum și de fenomenele ce au loc la interfața dintre acestea. Dimensiunea cristalitelor este relativ egală pentru toate structurile identificate și se situează între 80 și 100 Å.

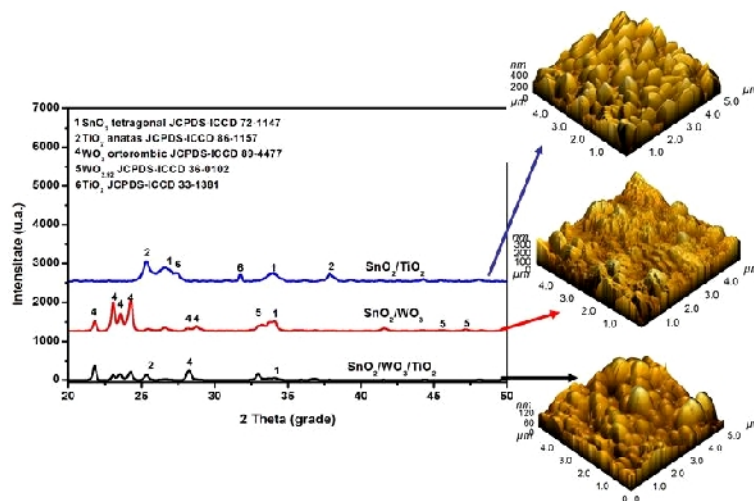


Figura 37. Analizele de difracție și AFM pentru probele formate din SnO_2 , WO_3 și TiO_2 (adaptat din ref. [220]).

Analizele optice (Fig. 38) au indicat faptul că straturile absorb preponderent în zona UV a spectrului luminos ceea ce era de așteptat având în vedere că nu există diferențe semnificative în lărgimea benzii interzise. Diagrama de benzi energetice prezentată în Fig. 38 se bazează pe măsurători experimentale și calcule ce au fost prezentate detaliat în articolul publicat pe acest subiect [219]. Diagrama indică modul de deplasare a purtătorilor de sarcini în material plecând de la banda de conducție a TiO_2 până în cea a SnO_2 (sau WO_3) în paralel având loc fenomenul invers privind migrația golurilor. Separarea mai bună a purtătorilor de sarcini în structurile

tandem/heterostructuri conduce la un proces mai rapid de transfer a electronilor. Este prezentat și situația defavorabilă (din proba SnO_2/WO_3) în care electronii generați în banda de conducție a WO_3 nu pot migra în banda de conducție a SnO_2 datorită diferenței prea mari de energie. Bineînțeles că aceste rezultate sunt influențate și de alte aspecte precum uniformitatea contactului la interfața dintre materiale, prezența formelor amorse, variația grosimii stratului, etc.

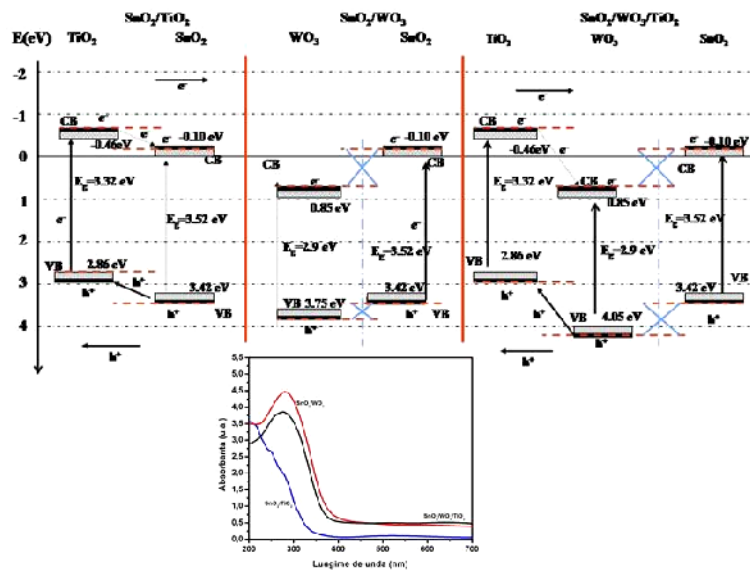


Figura 38. Diagrama benzilor energetice și absorbția structurilor formate din SnO_2 , WO_3 și TiO_2 (adaptat din ref. [220]).

Testele de fotocataliză (Fig. 39) s-au realizat în prezența radiației UV având în vedere faptul că analizele optice au arătat că aceste structuri nu prezintă absorbție în zona vizibilă a spectrului luminos. Intensitatea fluxului luminos este de 3 Lx. Probele au avut dimensiunea de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ și au fost introduse într-un fotoreactor cilindric iar toată sticlăria utilizată în experiment a fost din cuarț. Poluantul organic a fost reprezentat de albastru de metilen în concentrație de 0.0125 mM iar în plus a fost adăugat H_2O_2 (4 mL 30%/L de soluție de albastru de metilen). Evaluarea a avut loc prin măsurarea absorbției înainte și după procesul de fotocataliză. Cel mai bun rezultat a fost înregistrat la proba $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ (69%) care în prezența radiației luminoase transferă electronii fotogenerați din banda de conducție a TiO_2 în cea a SnO_2 iar gurile urmează calea inversă. Celălalte structuri (SnO_2/WO_3 și $\text{SnO}_2/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$) prezintă de asemenea eficiențe crescute (peste 50%) dar în aceste cazuri mobilitatea și separarea purtătorilor de sarcini este mai redusă ca urmare a poziționării defavorabile a benzilor energetice. Trebuie remarcat faptul că deși teoretic aceste structuri ar fi trebuit să aibă o poziționare favorabilă a benzilor energetice, în urma proceselor fizico-chimice de sinteză și structurare aceste benzi și-au modificat poziția ceea

ce a rezultat în modificarea proprietăților de generare a sarcinilor prin stimul luminos și cea de conducție.

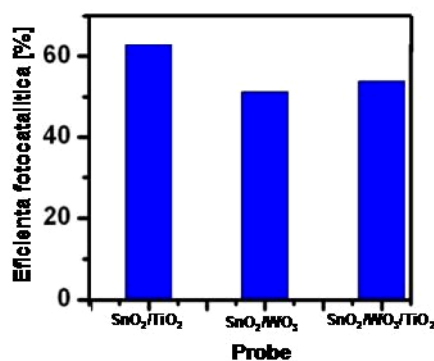


Figura 39. Testele de fotocataliz a structurilor formate din SnO₂, WO₃ și TiO₂ (adaptat din ref. [220]).

2.2.2.4 Structuri tandem compuse din ZnO/SnO₂ și heterostructuri formate din Cu₂S/ZnO/SnO₂ și ZnO/Cu₂S/SnO₂

Spre deosebire de cazurile prezentate până acum, aceste heterostructuri se deosebesc prin faptul că utilizează un strat (Cu₂S) cu proprietăți de absorbție în zona vizibilă a spectrului luminos. Prin urmare pe lângă avantajele deja enumerate ale cuplării mai multor semiconductori se poate adăuga în acest caz posibilitatea de extindere a spectrului luminos utilizat în timpul tratării apleor uzate prin fotocataliz. Datele experimentale obținute în acest demers științific au fost publicate în anul 2013 în jurnalul Thin Solid Films [221].

Straturile au fost obținute prin pulverizare pirolitic iar structura, compoziția și temperatura de depunere sunt prezentate în Tabelul 3. În acest caz toate probele au fost tratate termic la 500 C timp de 6 ore.

Analizele de difracție (Fig. 40) indică formarea SnO₂ tetragonal în probele Cu_Zn_Sn, Zn_Cu_Sn și a ZnO monoclinic în probele Cu_Zn_Sn și Zn_Cu_Sn. Depunerea sulfurii de cupru prezintă câteva particularități în straturile hibride: (1) proba Cu_Zn_Sn conține Cu₂S și Cu₂SnS₃ datorită difuziei ionilor de Sn⁴⁺ în strat și (2) proba Zn_Cu_Sn conține Cu₂S și CuO format în urma depunerii ZnO când datorită temperaturii și a atmosferei bogate în oxigen este încurajată formarea oxidului de cupru.

Procesele de dopare involuntar (impurificare) sunt posibile având în vedere valoarea temperaturii în timpul depunerii precum și datorită valorilor similare a razei ionilor ($r_{\text{Sn}^{4+}} = 0.071\text{nm}$, $r_{\text{Cu}^{2+}} = 0.072\text{nm}$ și $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.074\text{nm}$) ce favorizează difuzia între straturi. Valorile dimensiunii cristalitelor au fost calculate cu formula lui Scherrer și sunt prezentate în Tabelul 4.

Tabel 3. Compoziția soluției de precursor și temperatura de depunere.

| Proba | Primul strat | | |
|------------------|-------------------|---|------------------------------|
| | Stratul | Precursorul | Temperatura de depunere (°C) |
| Zn_Sn | SnO ₂ | SnCl ₄ , C ₂ H ₅ OH | 450 |
| Cu_Zn_Sn | SnO ₂ | SnCl ₄ , C ₂ H ₅ OH | 450 |
| Zn_Cu_Sn | SnO ₂ | SnCl ₄ , C ₂ H ₅ OH | 450 |
| Al doilea strat | | | |
| Zn_Sn | ZnO | ZnCl ₂ , C ₂ H ₅ OH | 350 |
| Cu_Zn_Sn | ZnO | ZnCl ₂ , C ₂ H ₅ OH | 350 |
| Zn_Cu_Sn | Cu ₂ S | CuCl ₂ , SC(NH ₂) ₂ , C ₂ H ₅ OH, gly | 300 |
| Al treilea strat | | | |
| Cu_Zn_Sn | Cu ₂ S | CuCl ₂ , SC(NH ₂) ₂ , C ₂ H ₅ OH | 300 |
| Zn_Cu_Sn | ZnO | ZnCl ₂ , C ₂ H ₅ OH | 350 |

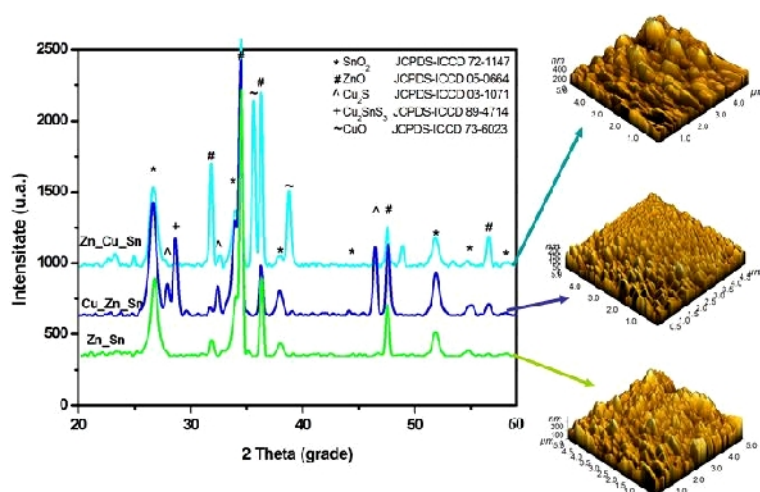


Figura 40. Analizele de difracție și morfologie a heterostructurilor (adaptat din ref. [221]).

Valori similare a dimensiunii cristalitelor de SnO₂ și ZnO au fost obținute în probele Sn_Zn și Cu_Zn_Sn ca urmare a prezenței unui număr mare de centri de nucleație uniform distribuiți pe suprafață. În cazul probei Zn_Cu_Sn calculele au indicat prezența unui alt mecanism de cristalizare ce permite formarea unor cristalite de dimensiuni mari datorită prezenței stratului intermediar de Cu₂S ce inhibă procesele de oxidare și se comportă ca un strat tampon față de difuzia oxigenului. Atunci când concentrația de oxigen scade, numărul centrilor de nucleație se reduce iar procesul de creștere a cristalitelor devine predominant.

Tabel 4. Parametrii de rețea, rugozitatea suprafeței și energia de suprafață .

| Proba | Dimensiunea cristalitelor (Å) | | | | Rugozitate (nm) | Energia de suprafață (mN/m) | |
|----------|-------------------------------|-------|-------------------|-------|--------------------|--------------------------------|-------|
| | SnO ₂ | ZnO | Cu ₂ S | CuO | | Comp. | Comp. |
| | (101) | (111) | (110) | (101) | polar | dispersiv | |
| Zn_Sn | 157.5 | 521.9 | - | - | 17.53 | 6.88 | 107.3 |
| Cu_Zn_Sn | 145.4 | 503.8 | 184.5 | - | 31.35 | 5.18 | 83.98 |
| Zn_Cu_Sn | 223.3 | 716.6 | 617.5 | 557.7 | 26.42 | 5.43 | 79.5 |

Imaginile AFM (Fig. 40) indic formarea morfologiei granulare în proba Sn_Zn cu dimensiunea granulelor situat între 0.1 μm și 0.3 μm . Stratul tande este uniform și omogen, fără fisuri sau alte defecte la suprafață. Heterostructurile au morfologie de tip fractal cu agregate de dimensiuni mari ce conduc la rugozități de 31.35 nm (proba Cu_Zn_Sn).

În acest caz analizele unghiului de contact (Fig. 41) au fost realizate cu două lichide având polarități diferite: glicerina (având componenta polar $\gamma^p = 41.50$ mN/m și componenta dispersiv $\gamma^d = 21.20$ mN/m) și etilenglicolul (având componenta polar $\gamma^p = 19$ mN/m și componenta dispersiv $\gamma^d = 29$ mN/m).

Heterostructura Cu_Zn_Sn are cea mai mare viteză de absorbție (unghiul de contact scade cu 0.7 /s) în primele 40 de secunde și atinge saturația în 80 de secunde. În general cele trei probe au comportament asemănător singura excepție fiind heterostructura Zn_Cu_Sn care în testele cu etilenglicol a format unghiuri mari cu lichidul ce contact ceea ce confirmă influența compoziției la suprafață cât și a morfologiei.

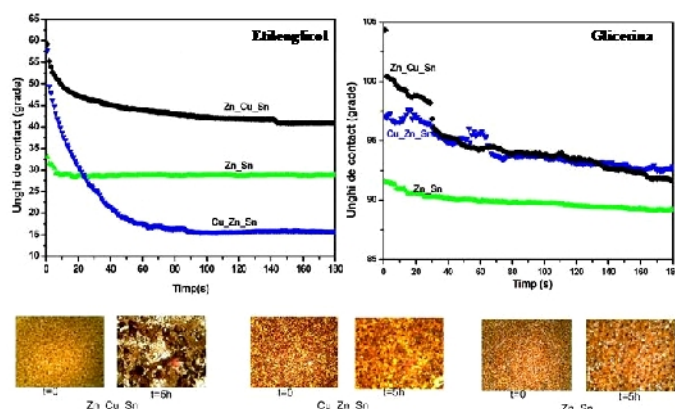


Figura 41. Măsurătorile unghiului de contact cu etilenglicol/glicerina și teste de coroziune (adaptat după ref. [221]).

Utilizând ecuația lui Fowkes s-a determinat faptul că toate probele prezintă o componentă dispersivă predominantă, consecință a forțelor de adeziune care sunt mai mari în cazul utilizării glicerinei ca lichid de contact. Acest tip de fiziosorbție este necesar în aplicații precum cea de fotodegradare a compușilor organici.

Probele au fost testate în camera de ceață utilizând ceața salină (Fig. 41). S-a constatat faptul că cea mai instabilă probă este Zn-Cu-Sn care crește cu 50% după 5 ore de testare. Acest rezultat este consecința a doi factori: (a) instabilitatea chimică a oxidului de zinc și (b) morfologia poroasă care permite prunderea vaporilor corozivi în interiorul stratului. În schimb celelalte probe prezintă o rezistență mai bună la coroziune iar diferențele de transmitanță între spectre este neglijabil. Prin urmare utilizarea probelor Cu-Zn-Sn și Zn-Sn este recomandabilă în aplicațiile de fotoconversie având în vedere rezistența la factorii corozivi. Cu toate acestea pentru aplicații specifice în fotocataliz este necesară testarea în soluții de coloranți organici (prezentați mai jos).

Din punct de vedere a proprietăților electrice probele conțin semiconductori de tip n (SnO_2 , ZnO) și de tip p (Cu_2S , CuO) ceea ce permite formarea de heterojuncțiuni. Probabilitatea de formare a heterojuncțiuni a fost estimată utilizând valorile benzilor interzise determinate din spectrele de transmitanță. Aceste determinări s-au realizat pe probe monocomponente pentru a ne asigura că estimările nivelelor de energie sunt corecte. Următorul pas a fost acela de a extrapola datele pentru probele cu mai mulți componenți ceea ce poate induce apariția unor erori datorită procesului de difuzie ionică între straturi, dar rezultatul final în termen de conductivitate electrică rămâne neschimbat.

Metoda de evaluare a energiei benzii de valență și de conducție utilizează următoarea ecuație:

$$E_{VB} = \chi_{\text{semiconductor}} - E_e + 0.5E_g \quad (23)$$

unde E_{VB} este limita BV, $\chi_{\text{semiconductor}}$ este electronegativitatea semiconductorului, E_e este energia electronilor liberi vs. cea a hidrogenului, E_g este energia benzii interzise a semiconductorului (determinat experimental), iar E_{CB} a fost calculat astfel:

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (24)$$

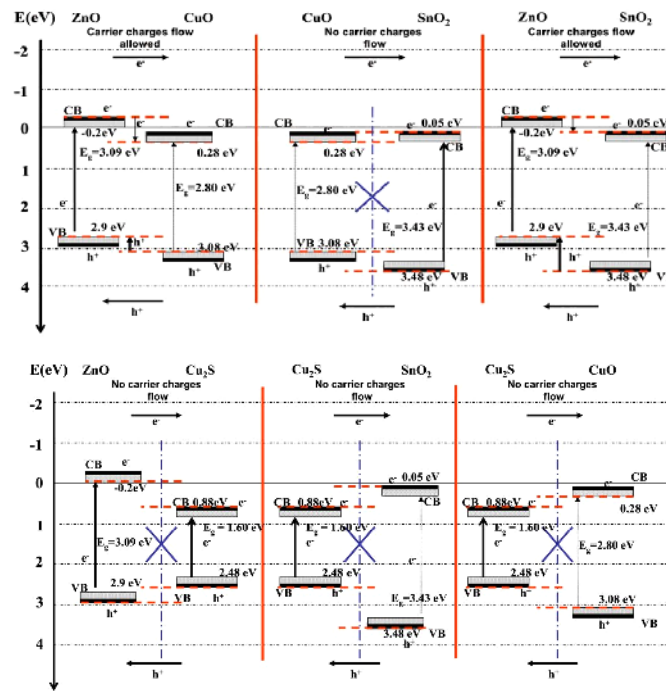


Figura 42. Diagrama procesului de transfer a purtătorilor de sarcini (adaptat din ref. [221]).

Electronegativitatea absolută a semiconductorului $\chi_{semiconductor}(eV)$ și electronegativitatea absolută a cationului $\chi_{cation}(eV)$ pot fi calculate utilizând ecuațiile 25 și 26 unde $\chi_{cation}(P.u.)$ reprezintă electronegativitatea cationică (P.u. Pauling units).

$$\chi_{semiconductor}(eV) = 0.45 \cdot \chi_{cation}(eV) + 3.36 \quad (25)$$

$$\chi_{cation}(eV) = \frac{\chi_{cation}(P.u.) + 0.206}{0.336} \quad (26)$$

Utilizând aceste calcule s-au găsit (Fig. 42) două situații care permit dispunerea corectă a benzilor energetice între semiconductori:

- o heterojuncție n-p între stratul de ZnO și CuO;
- oxidul de zinc și oxidul de staniu.

Conform diagramei benzilor energetice electronii din banda de valență a oxidului de zinc sunt orientați spre banda de valență a oxidului de cupru care este și cel mai apropiat nivel energetic. Marginea benzii de conducție a ZnO și CuO sunt dispuse convenabil la -0.20 și 0.28 eV vs electrodul normal de hidrogen. De asemenea marginea benzii de valență a oxidului de cupru (+3.08 eV) este situat mai jos decât cea a oxidului de zinc (+2.86 eV). O separare mai

bun a sarcinilor în heterostructur este rezultatul procesului rapid de transfer a electronilor din banda de conducție a ZnO în cea a CuO.

În cazul ZnO/SnO₂ conducția electrică este diminuată având în vedere că ambele materiale sunt semiconductori de tip n. Valoarea benzii energetice a Cu₂S este relativ mică (1.6 eV) cu nivelul benzii de conducție și a celei de valență situate la 0.88 eV și 2.48 eV.

Proprietățile fotosensibile au fost testate și sunt prezentate în Figura 43. Valoarea fotocurentului generat în timpul iluminării (fără aplicarea unui potențial electric extern) este similară în cazul celor trei probe. Timpul de răspuns la excitarea luminoasă este de 5 secunde dar stabilitatea fotocurentului este diminuată datorită prezenței defectelor de interfață între diferiți compuși ai probelor ce induc procese parazite precum captarea de sarcini și recombinarea acestora. Cu toate acestea existența fotocurentului fără aplicarea unui potențial electric extern indică posibilitatea de utilizare a acestor materiale în aplicații de conversie a radiației luminoase.

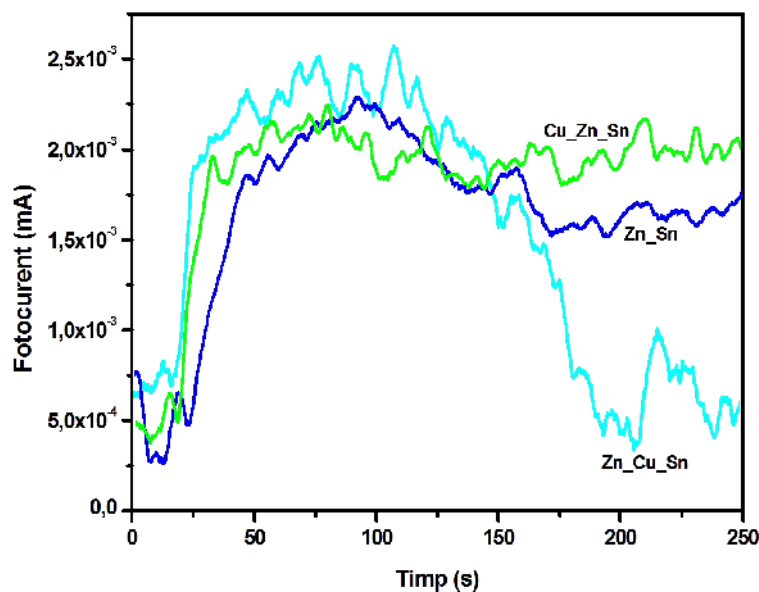


Figura 43. Determinarea fotocurentului fără aplicarea unui potențial electric extern (adaptat după ref. [221]).

Proprietățile fotocatalitice ale acestor (Fig. 44) sunt deosebit de importante în aplicațiile de fotodegradare a poluanților organici din apele menajere. Testele s-au realizat pe doi coloranți (albatru de metilen – MB și metilorange – MO) având concentrația de 0.0125 mM. Testele au avut o durată de 6 ore (cu prelevare probă la fiecare oră) și s-au repetat la adăugarea de H₂O₂. Aceleași teste au fost realizate și în întuneric. Analizele în întuneric au evidențiat faptul că absorbția maximă este de 3.5% astfel încât tot ceea ce depășește această valoare este considerat contribuția procesului de fotodegradare a poluantului (nu neapărat mineralizare). O îmbunătățire substanțială s-a observat în cazul heterostructurilor unde eficiența fotocatalitică (numită și

eficiență de decolorare) ajunge până la 31% ca urmare a doi factori: (a) domeniu extins de absorbție spectral (spre vizibil) și (b) inserție îmbunătățită de purtători de sarcină ce sprijină reacțiile de oxidare de la suprafața catalizatorului.

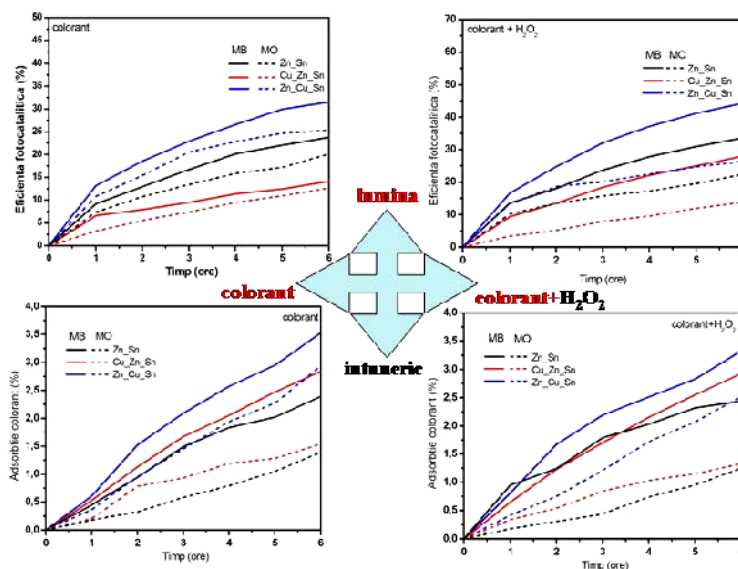


Figura 44. Eficiența fotocatalizei în soluție de albastru de metilen cu și fără H_2O_2 (adaptat după ref. [221]).

Oxidarea moleculelor organice pe catalizatorul de oxid metalic se desfășoară cu consumul oxigenului din rețeaua cristalină fiind apoi urmată de reoxidarea catalizatorului. Prin adăugarea H_2O_2 se generează un număr suplimentar de grupări hidroxil ceea ce conduce la îmbunătățirea procesului de fotocataliza.

2.2.2.5 Structuri tandem compuse din Cu_xS/SnO_2 și heterostructuri formate din $TiO_2/Cu_xS-CuO/SnO_2$ și $ZnO/Cu_2S-CuO/SnO_2$

Având la bază rezultatele experimentale și calculele prezentate mai sus precum și unele care nu au fost incluse în publicații se impunea o revizuire a structurilor tandem și heterostructurilor în vederea optimizării lor. Așa cum se vede din datele prezentate nu toate heterostructurile prezintă rezultate ce le recomandăm pentru investiții suplimentare vizând utilizarea în epurarea apelor uzate. În acest sens mi-am axat atenția pe realizarea unui studiu detaliat privind utilizarea heterostructurilor active în radiație UV și Vis ce pot fi implementate în procese avansate de epurare a apelor uzate.

Au fost alese trei structuri Cu_xS/SnO_2 (denumit Cu_Sn), $TiO_2/Cu_xS-CuO/SnO_2$ (denumit Ti_Cu_Sn) și $ZnO/Cu_2S-CuO/SnO_2$ (denumit Zn_Cu_Sn) ce au fost obținute prin

pulverizare pirolitic . Straturile au fost depuse utilizând precursori clorurați, pe sticl conductoare cu dimensiunea de $2 \times 2 \text{ cm}^2$. Num rul de secvențe de depunere a fost de 20 pentru toate straturile iar presiunea gazului purt tor a fost de 1.4 bari. Tratamentul termic post-depunere a fost realizat la 500 C timp de 6 ore. Rezultatele acestui studiu au fost publicate în anul 2015 în jurnalul Applied Catalysis B Environmental [14].

Analizele de difracție au indicat în cazul probei Cu_Sn formarea unei faze predominante de sulfat de cupru calcocit (Cu_2S) cu structur cubic i a dioxidului de staniu (SnO_2) cu structur tetragonal . În cazul heterostructurilor au fost identificați urm torii compu i: Cu_2S_4 , ZnO hexagonal, CuO monoclinic, SnO_2 tetragonal i TiO_2 anatas. În urma calculelor având la baz analizele de difracție s-a observat distorsiuni planare extinse în cazul ZnO care au condus la creșterea tensiunilor de rețea. Aceste distorsiuni pot ap rea ca urmare a difuziei ionilor metalici str ini în structura gazd în perioada tratamentului termic. Difuzia este facilitat de faptul ca toți ionii metalici implicați au raze asem n toare (0.071 nm pt Sn^{4+} , 0.072 nm pt Cu^{2+} , 0.074 nm pt Zn^{2+} i 0.068 nm pt Ti^{4+}). Dimeniunea cristalitelor este influențat în mod direct de nucleație și viteza de cre tere. Cristalizarea ZnO este dominat de etapa de creștere obținând cristalite mari în timp ce în cazul SnO_2 i TiO_2 etapa dominant este cea de nucleație iar cristalitele au dimensiuni mai mici. Grosimea straturilor a fost evaluat prin metode optice (analize de transmitanță) iar valorile obținute au fost: 280 nm pt SnO_2 , 120 nm pt TiO_2 , 170 nm pt ZnO i 530 nm pt Cu_xS .

Din punct de vedere morfologic (Fig. 45) se observ c proba tandem Cu_Sn are un aspect granular cu rugozitatea medie de 31 nm. În cazul heterostructurilor se constat apariția morfologiei fractale cu o cre tere a rugozit ții de la 54 nm pentru proba Zn_Cu_Sn până la 87 nm pentru proba Ti_Cu_Sn. Analizele de unghi de contact (Fig. 45) au ar tat c în cazul probelor multistrat valoarea tensiunii superficiale depinde majoritar de compoziția stratului superior. Astfel, dac stratul superior este un oxid metalic atunci componenta predominant a tensiunii superficiale este cea polar iar dac stratul superior este o sulfur metalic componenta majoritar devine cea dispersiv .

În urma analizelor opto-electrice au fost construit diagrama de benzi energetice (Fig. 46) a structurilor supuse analizei. S-a constatat ca toate cele trei structuri au o poziționare favorabil a benzilor energetice ce permite separarea eficient i deplasarea purt torilor de sarcin . Pentru proba tandem Cu_Sn, electronii din banda de valență a oxidului de staniu sunt promovați în banda de valență a sulfurii de cupru (cea mai apropiat energetic). Având în vedere c SnO_2 este un semiconductor de tip n iar Cu_xS este un semiconductor de tip p între cei doi se formeaz o joncțiune ce permite separarea eficient a sarcinilor.

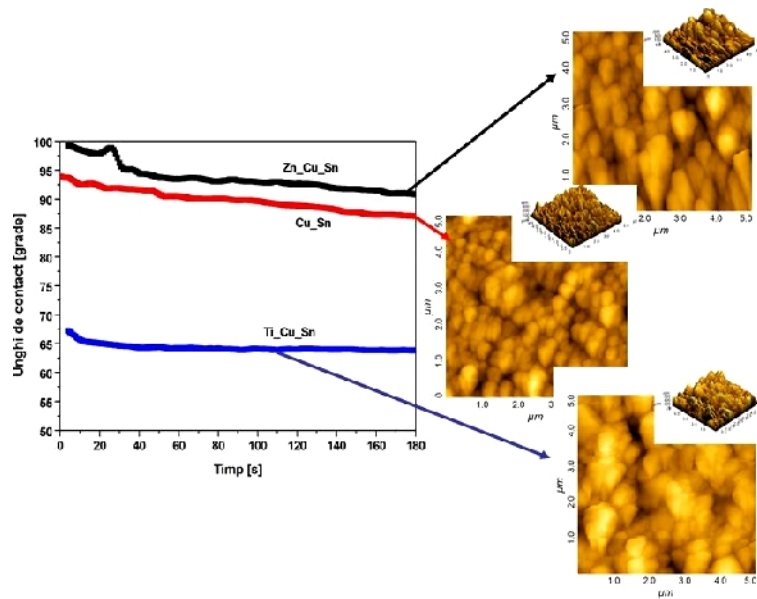


Figura 45. Morfologia și unghiul de contact pentru probele multicomponent (adaptat din ref. [14]).

Heterostructurile au un conținut mai mic de Cu_xS dar această deficiență este atenuată de acțiunea curentului de difuzie generat în timpul iradierii. Pe baza acestor analize se constată că SnO_2 nu este implicat în mod direct în mobilitatea purtătorilor de sarcină dar este un substrat foarte bun pentru creșterea celorlalte straturi. De asemenea este de așteptat ca straturile superioare pe bază de TiO_2 și ZnO să utilizeze golurile generate de straturile inferioare în timpul procesului de fotocataliză.

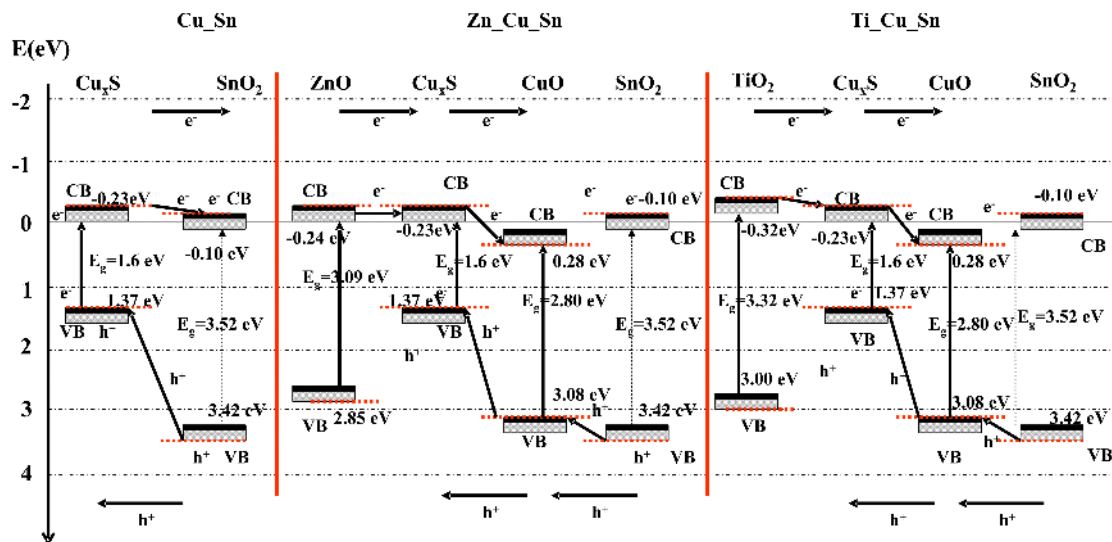


Figura 46. Diagrama benzilor energetice ale probelor multicomponent (adaptat din ref. [14]).

Evaluarea fotocurentului generat de probe a fost realizat în prezența radiației UV-Vis. Așa cum se observă din Fig. 47 structura tandem și cele două heterostructuri au fost optimizate pentru a permite absorbția în ambele domenii de radiație ceea ce mărește energia acumulată /generat de material. Proba Ti_Cu_Sn este cea care atinge cel mai repede curentul de saturație ceea ce confirmă poziționarea corectă a benzilor energetice. Celelalte două probe produc un curent mai mic ca urmare a potențialului redus de interfețe foto-active. De fiecare dată când sub iradiere este rapid fotocurentul generat nu este stabil în timp. Aceste rezultate sunt superioare celor obținute la probele monocomponent.

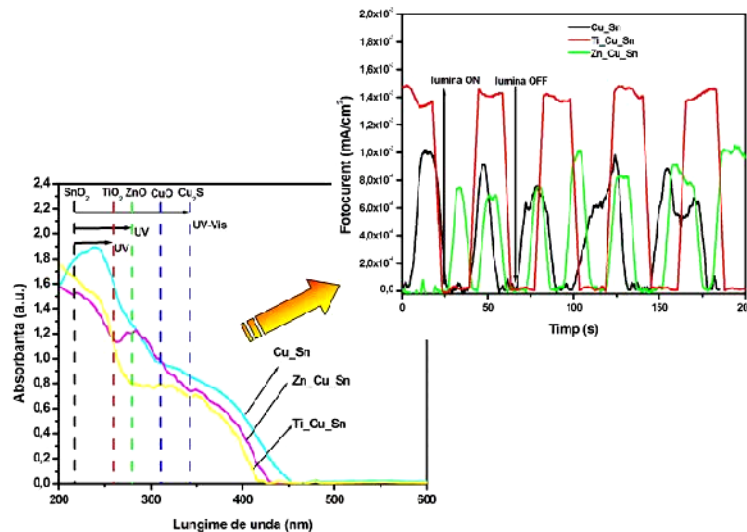


Figura 47. Absorbanta și fotocurentul generat de probele multicomponent (adaptat din ref. [14]).

Analizele de fotocataliză au fost realizate în prezența radiației combinate UV-Vis, sursele fiind poziționate circular în jurul probelor. Poluantul de referință a fost albastru de metilen (0.0125 mM) iar evaluarea rezultatelor a fost realizată la interval de 1 ora timp de 6 ore. Au fost analizate următoarele proprietăți: carbon organic total, azot total și absorbanta.

În urma analizelor se constată că proba Ti-Cu-Sn atinge o eficiență de 78% în înlăturarea carbonului organic total (Fig. 48) și 60% în înlăturarea azotului total. Aceste rezultate confirmă contribuția generării cumulative de sarcini în heterostructură sub iradiere. Așa cum se poate observa din ecuațiile de mai jos TiO₂ trece printr-un proces de reducere de la Ti (IV) la Ti (III):



În cazul celei de-a doua heterostructuri Zn_Cu_Sn eficiențele scad semnificativ ceea ce era de a teptat având în vedere că mici valorile de fotocurent studiate anterior nu indicau rezultate mai bune în privința mobilității sarcinilor. În schimb proba tandem Cu_Sn prezintă eficiențe bune de 75% pentru carbonul organic total și 54% pentru azotul total.

A fost investigată și cinetica corespunzătoare procesului de fotocataliză. Acest studiu a fost realizat pe baza ecuației Langmuir-Hinshelwood având în vedere fotocataliza heterogenă a albastrului de metilen în concentrații mici. Constanta de reacție a cineticii de ordin 1 a fost obținută din graficul reprezentând logaritmul din concentrație vs timp de iradiere (Fig. 48). Și în acest caz rezultatele au recomandat proba Ti_Cu_Sn ca având cele mai bune proprietăți fotocatalitice și cea mai mare viteză de reacție.

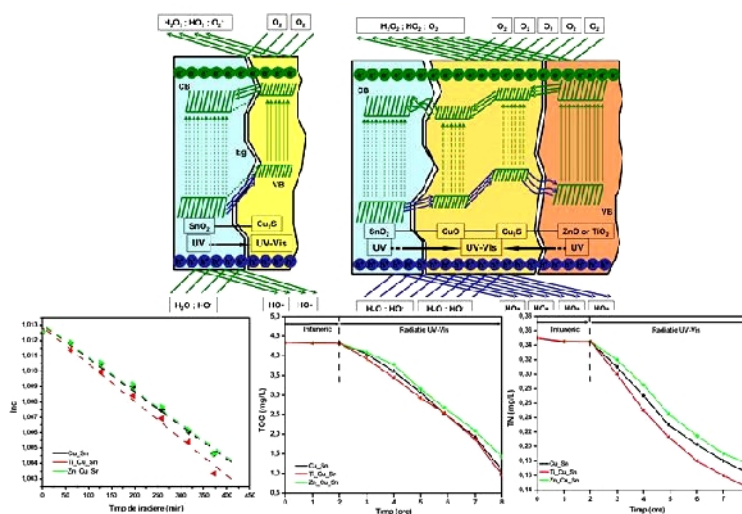


Figura 48. Eficiența procesului de fotocataliză a albastrului de metilen (adaptat din ref. [14]).

2.2.2.6 Structuri tandem compuse din $\text{CuInS}_2/\text{SnO}_2$ și heterostructuri formate din $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{CuInS}_2$

Integrarea în structura tandem a unui nou compus (CuInS_2) a venit ca urmare a faptului că rezultatele anterioare au arătat faptul că este foarte dificil să controlăm stoichiometria sulfatului de cupru (Cu_xS) atunci când se utilizează metoda de depunere prin pulverizare pirolitică. Prin urmare sulfatul de cupru a trebuit înlocuit cu un compus care să păstreze următoarele proprietăți esențiale:

1. Să absoarbă în domeniul vizibil al radiației luminoase;
2. Să fie un semiconductor de tip p (pentru realizarea joncțiunii);
3. Să fie suficient de stabil chimic pentru aplicații în fotocataliză.

Având în vedere aceste aspecte au fost obținute trei probe noi cu următoarea structură : $\text{CuInS}_2/\text{SnO}_2$ (denumit CIS_SO) și $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{CuInS}_2$ (denumit CIS_SO_TO). Toate aceste probe au fost obținute prin pulverizare pirolitică având la bază precursori clorurați (SnCl_4 , TiCl_4 și CuCl_2). Substratul de depunere a fost sticla microscopică de dimensiunea $2 \times 2 \text{ cm}^2$ care a fost în prealabil bine curățată. Numărul de secvențe de depunere a fost de 20 iar perioada de pauză dintre secvențe a fost de: 45 secunde pentru SnO_2 , 60 secunde pentru TiO_2 și 30 secunde pentru CIS. Tratamentul termic post-depunere a fost realizat la 300 C timp de 5 ore. Rezultatele acestui demers experimental au fost publicate în anul 2016 în jurnalul *Applied Catalysis B Environmental* [13].

Dezvoltarea unor structuri cristaline compatibile a fost evidențiată prin analizele de difracție prezentate în Fig. 49. Au fost identificați următorii compuși cristalini: SnO_2 , TiO_2 și CuInS_2 . Optimizarea duratei pauzei dintre secvențele de depunere a permis desfășurarea completă a reacțiilor în stare solidă și evitarea formării de compuși secundari. Cristalizarea a fost facilitată de doi factori: temperatura de depunere și similaritățile în ceea ce privește structura cristalină de la interfața probelor. Oxizii metalici formează cristalite cu dimensiuni asemănătoare (80 \AA) ceea ce indică dominanța procesului de creștere. Valoarea micro-tensiunilor este mică (0.025) confirmând compatibilitatea dintre rețele. Cristalitele CIS au dimensiuni mai mici (70 \AA) atunci când sunt obținute pe substrat de oxid metalic ceea ce indică un proces rapid de nucleație guvernat de zone de energie ridicată de pe suprafața oxidului. Valorile rugozității precum și asocierile cristalite/agregate sunt prezentate în Tabelul 5. Se constată o valoare a rugozității destul de mare la aceste probe chiar dacă în unele cazuri (TiO_2) numărul de cristalite din agregat este constant. Introducerea compusului CuInS_2 conduce la creșterea rugozității prin acțiunea combinată a doi factori: (a) substratul de oxid metalic prezintă suprafața netedă formată din cristalite de dimensiuni mici ce facilitează nucleația rapidă și creșterea dezordonată și (b) creșterea dimensiunii agregatelor. Imaginile AFM (Fig. 49) indică formarea morfologiei dense și granulare în cazul oxizilor metalici. În cazul CuInS_2 morfologia se îmbunătățește odată cu creșterea numărului de secvențe de depunere și se observă ordonarea granulelor constituente. Granulele au dimensiuni variabile la TiO_2 (între 100 și 700 nm) dar sunt uniforme în cazul SnO_2 și CuInS_2 (aprox. 300 nm). Rugozitatea indusă de aceste granule este un parametru important în fotocataliză deoarece influențează aria interfeței cu lichidul dar și multi-reflexile radiației. Analizele SEM (Fig. 49) indică prezența la suprafață a unor particule de pulbere la oxizii metalici. Prezența CuInS_2 conduce la apariția unor defecte de suprafață precum fisurile care pot influența durabilitatea stratului. Tot în Tabelul 5 sunt prezentate valorile suprafeței specifice (BET) și se constată că aceste valori sunt mai mari atunci când CuInS_2 este depus pe SnO_2 comparativ cu TiO_2 .

Tabel 5. Parametrii cristalini și morfologici corespunzătorii structurilor tandem și heterostructurii.

| Denumire prob | Dimensiune cristalină (Å) | | | Număr cristalin/ agregat | | | Sistem de cristalizare / micro-tensiuni () | | | Rugozitate (nm)/S _{BET} [m ² /g] |
|---------------|---------------------------|------------------|--------------------|--------------------------|------------------|--------------------|---|------------------|--------------------|--|
| | SnO ₂ | TiO ₂ | CuInS ₂ | SnO ₂ | TiO ₂ | CuInS ₂ | SnO ₂ | TiO ₂ | CuInS ₂ | |
| CIS_SO | 84.1 | - | 71.3 | 30.0 | - | 28.0 | TRG/ | - | BCT/ | 40.7/1.548 |
| | | | | | | | 0.033 | | 0.043 | |
| CIS_TO | - | 83.2 | 72.6 | - | 60.0 | 27.5 | - | TRG/ | BCT/ | 43.7/1.260 |
| | | | | | | | | 0.028 | 0.045 | |
| CIS_TO_SO | 82.3 | 81.4 | 71.5 | 30.0 | 61.5 | 28.0 | TRG/ | TRG/ | BCT/ | 45.5/1.320 |
| | | | | | | | 0.027 | 0.025 | 0.043 | |

Acest rezultat poate fi corelat cu dimensiunea agregatelor precum și numărul de cristaline din agregat care indică compatibilitatea mai bună (din acest punct de vedere) dintre CuInS₂ și SnO₂.

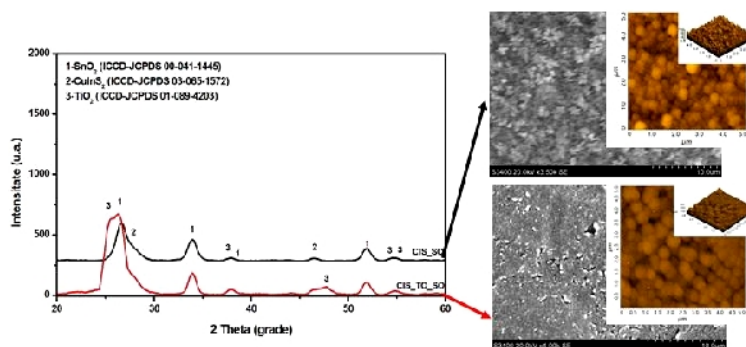


Figura 49. Analize de difracție și morfologie pentru probele tandem și heterostructur (adaptat din ref. [13]).

Modelarea benzilor energetice ne-a condus la obținerea diagramei prezentate în Fig. 50. Acest diagram indică o dispunere favorabilă pentru toate cele trei structuri la care se adaugă absorbția radiației aflate în zona UV și Vis a spectrului luminos. Banda de valență a CuInS₂ (pentru proba CIS_SO) și a TiO₂ (pentru proba CIS_TO_SO) se comportă ca niveluri energetice tranziționale. În timpul iradierii se generează perechi electroni-goluri. La interfața/joncțiunea n-p aceste sarcini sunt separate eficient de câmpul electric. La interfața n-n se realizează un nivel de

tranziție similar celui tampon care poate contribui la mobilitatea purtătorilor de sarcini în material. Prin inserția de noi sarcini în zona de minim energetic conduce la creșterea gradientului concentrației din semiconductor și formarea stratului de difuzie.

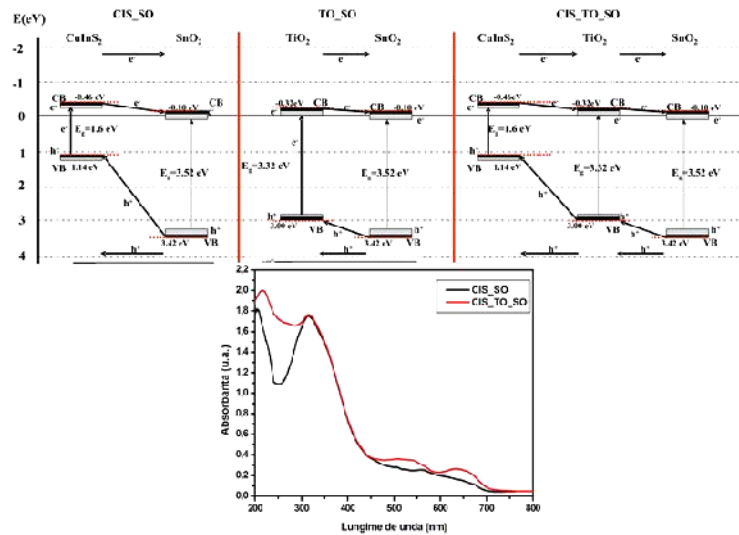


Figura 50. Diagrama energetică și spectrul de absorbție (adaptat din ref. [13]).

Testele de fotocataliză au fost realizate utilizând albastru de metilen ca agent de poluare (0.0125 mM) în prezența radiației UV și Vis. Pentru început testele au avut o durată de 12 ore din care 2 ore probele au fost luate la întuneric pentru a atinge echilibru de absorbție. La interval de 1 oră s-au realizat măsurători de absorbție UV-Vis, carbon organic total și azot total. Din rezultatele obținute (Fig. 51) se observă că absorbția în întuneric are valori foarte mici și nu este un proces determinant. Degradarea colorantului poate fi descrisă cu ajutorul pseudo-cineticii de ordin 1. Cea mai bună eficiență a fost înregistrată la structura CIS_TO_SO de 96% în timp ce proba CIS_SO a avut eficiențe de 68%, respectiv 57%. În privința carbonului organic total proba CIS_TO_SO a avut eficiența de 92% și 52% pentru azotul total. Valorile mai mici pentru azotul total pot fi un indiciu al formării altor compuși ce nu sunt evidențiați prin aceste teste (ar fi necesare teste HPLC sau spectroscopie de masă). Rezultatele indică faptul că heterostructura este recomandabilă pentru aplicații în epurarea apelor uzate.

Testele de fotocataliză prezentate mai sus ar trebui dublate de teste de durabilitate care să indice stabilitatea eficienței fotocatalitice în timp. Acest test este fundamental deoarece stațiile de epurare/tratare utilizează cicluri lungi de tratament pentru volume diverse de apă. Prin urmare au fost realizate încă două teste împărțite astfel:

1. Trei cicluri succesive de testare de câte 12 ore. La începutul fiecărui ciclu soluția de albastru de metilen a fost adusă la concentrația inițială.

2. Trei cicluri succesive de testare de câte 12 ore. La începutul fiecărui ciclu soluția de albatru de metilen a fost adusă la concentrația inițială iar probele au fost spălate cu jet de apă.

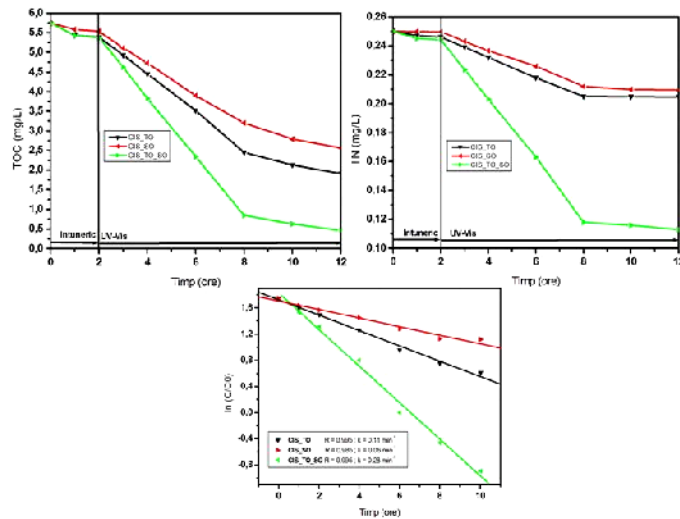


Figura 51. Teste de fotocataliză, carbon organic total și azot total (adaptat din ref. [13]).

Rezultatele acestor teste prezentate în Fig. 52 au indicat faptul că probele care nu au fost spălate la începutul fiecărui ciclu au prezentat o diminuare a eficienței de înlăturare a carbonului organic total de la 90% la 50% și de la 55% la 25% pentru azotul total. În schimb probele spălate la începutul fiecărui ciclu de fotocataliză au prezentat variații mici de eficiență (de la 92% la 90% pentru TOC și sibil la 55% pentru TN). Aceste rezultate pot fi utilizate la transferul în stațiile de epurare/tratare a apelor uzate și relevă faptul că materialele funcționează la cicluri lungi de timp prin aplicarea unui simplu proces de spălare.

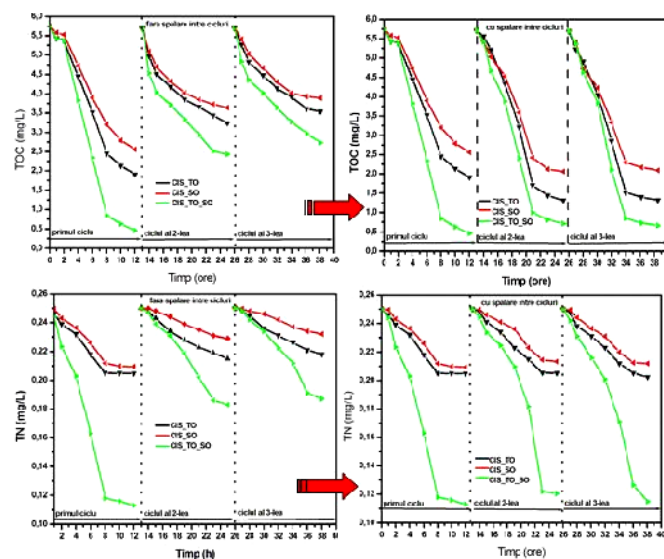


Figura 52. Teste de fotocataliză de lungă durată (adaptat din ref. [13]).

2.2.3 Optimizarea procesului de fotocataliză utilizat în tratarea apelor uzate

Îmbunătățirea eficienței fotocatalitice pentru îndepărtarea poluanților organici din apele uzate se poate realiza prin acțiunea asupra doi factori:

1) Materialul fotocatalitic - așa cum am arătat în capitolele anterioare aceste acțiuni pot urmări optimizarea absorbției radiației luminoase, conductivității electrice, fotoconducția, stabilitatea chimică etc. Literatura de specialitate abundă de lucrări privind optimizarea materialelor (straturi, pulberi, compozite, etc.) fotocatalitice obținute atât prin metode fizice (depunere fizică prin vapori, depunere prin rotație – spin coating, depunere prin imersie – dip coating, etc.) cât și prin metode chimice (sol-gel, hidrotermal, electrochimic etc.) sau combinate (depunere prin pulverizare pirolitică, depunere prin imprimare, depunere chimică prin vapori, etc.).

2) Procesul fotocatalitic – în acest caz literatura de specialitate nu mai este atât de bogată deoarece acțiunea asupra procesului este mai complicată atât din punct de vedere al parametrului țintă cât și modului cum acesta influențează tot fluxul tehnologic. Procesul fotocatalitic poate fi influențat fie prin modificări asupra parametrilor chimici (pH, concentrație, electrolit, etc.) fie prin modificări asupra parametrilor tehnologici (tipul de radiație, intensitate luminoasă, etc.).

Având în vedere că activitatea mea a cuprins numeroase demersuri pentru optimizarea materialului în ultima perioadă m-am axat și pe aspecte legate de optimizarea procesului. O lucrare interesantă prezentată în anul 2017 în jurnalul *Catalysis Today* [16] descrie modul în care tipul și intensitatea radiației luminoase influențează eficiența procesului fotocatalitic.

Ideea a pornit de la faptul că metodele tradiționale de tratare a apei sunt mari consumatoare de energie. Este estimat că în Germania și Italia energia consumată pentru tratarea apei reprezintă aproximativ 1% din consumul total de energie (incluzând activitățile industriale), [222, 223]. În SUA această valoare este chiar mai mare și ajunge la 3% (incluzând desalinarea apei), [224]. Prin urmare o alternativă ar fi utilizarea metodelor avansate de tratare a apei care pot eficientiza acest consum energetic. Din păcate metodele avansate având consum mic de energie nu sunt aplicabile tuturor compușilor organici poluanți și necesită perioade lungi de acțiune (metode biologice). Metodele avansate având o arie de acțiune mai mare, așa cum este fotocataliza, nu sunt foarte eficiente energetic mai ales că utilizează radiație luminoasă emisă de surse artificiale. Motivul este legat de faptul că aplicațiile în regim real nu pot depinde de capriciile vremii atunci când datorită unor cantități de radiație disponibilă este prea mică pentru a avea un proces eficient. Prin urmare am determinat necesarul real de energie sub forma de radiație luminoasă utilizat pentru atingerea maximului de eficiență fotocatalitică.

Pentru a atinge acest obiectiv a fost necesară modificarea reactorului fotocatalitic prin adăugarea de patru surse suplimentare de energie luminoasă pe lângă cele trei deja existente. Având în vedere că utilizarea unui număr atât de mare de surse radiative poate influența semnificativ temperatura din interiorul fotoreactorului, au fost reconfigurate gurile de aerisire pentru a permite circulația unui flux de aer mai mare.

Proba utilizată în acest experiment este o heterostructură activă în radiație UV și Vizibilă din $\text{CuInS}_2/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ (joncțiune p/n/n) iar poluantul este reprezentat de soluția de albastru de metilen în concentrație de 0.0125 mM. Modul de obținere a heterostructurii a fost descris în subcapitolul 2.2.2.6. Fotoreactorul are formă cilindrică, cu proba situată central iar sursele de radiație (în număr de 7) dispuse radial așa cum se poate observa și din Fig. 53.

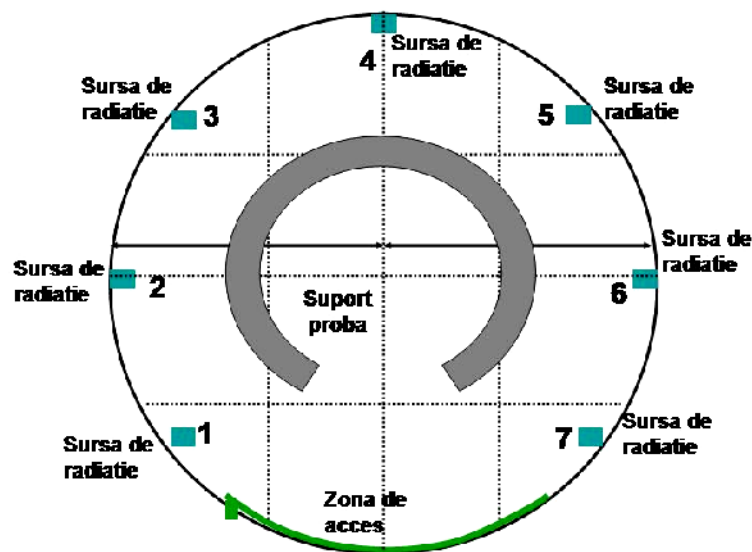


Figura 53. Modul de poziționare a surselor de radiație din fotoreactor (adaptat din ref. [16]).

Sursele de radiație sunt reprezentate de tuburi cu emisie în UVA ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$, intensitatea fluxului de 3 Lx) și tuburi cu emisie în vizibil ($\lambda_{\text{max}} = 565 \text{ nm}$, intensitatea fluxului de 28 Lx). Au fost implementate 6 scenarii de iradiere utilizând un număr diferit de surse de radiație UV și Vizibilă. Sursele de radiație au fost plasate pe poziții diferite din fotoreactor pentru a obține o distribuție omogenă a radiației pe probă. Așa cum se poate observa din Tabelul 6 scenariile de iradiere au fost modelate pentru a investiga diferite aspecte ale conversiei radiației în timpul procesului de fotocataliză :

- Scenariu 1-4 utilizează raporturi diferite de radiație UV și Vizibilă. Sursele de radiație sunt poziționate divers (conform cu Tabelul 6).
- Scenariu 5 utilizează numărul maxim de surse de radiație Vizibilă ce corespunde maximumului de intensitate.

- Scenariu 6 și 7 utilizează aceleași valori ale intensității luminoase generate de surse Viz sau UV.

Considerând puterea fiecărei surse de radiație, numărul și natura radiației a fost determinat procentual partea de UV din fiecare scenariu conform cu următoarea ecuație:

$$UV[\%] = \frac{E_{UV} \cdot n_{UV}}{E_{UV} \cdot n_{UV} + E_{Viz} \cdot n_{Viz}} \cdot 100 \quad (29)$$

În medie valoarea intensității corespunde unei singure surse de radiație este de $E_{UV} = 2.25 \text{ W/m}^2$ și $E_{VIS} = 4.5 \text{ W/m}^2$. Având în vedere aceste valori, numărul de surse, precum și maximul lungimii de undă (λ) a fost determinat fluxul maxim de fotoni (Φ) care ajunge pe probă conform ecuației:

$$\Phi = \frac{E_{UV} \cdot n_{UV} \cdot \lambda_{UV} + E_{VIS} \cdot n_{VIS} \cdot \lambda_{VIS}}{h \cdot c \cdot N_{Av}} \quad (30)$$

unde h este constanta lui Planck, c viteza luminii și N_{Av} numărul lui Avogadro.

Tabel 6. Detaliile experimentale privind utilizarea diferitelor valori de intensitate și spectru luminos.

| Scenariu | Număr de surse UV | Poziția surselor UV în fotoreactor | Număr de surse Vis | Poziția surselor Vis în fotoreactor | Intensitatea totală (W/m ²) | UV [%] | Φ [$\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$] |
|----------|-------------------|------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|---|--------|--|
| S1 | 1 | 4 | 2 | 2, 6 | 10 | 20 | 49.38 |
| S2 | 2 | 2, 6 | 4 | 1, 3, 5, 7 | 20 | 20 | 98.75 |
| S3 | 2 | 2, 6 | 5 | 1, 3, 4, 5, 7 | 23 | 16.7 | 120.01 |
| S4 | 3 | 3, 4, 5 | 4 | 1, 2, 6, 7 | 21 | 27.3 | 105.62 |
| S5 | 0 | - | 7 | 1-7 | 32 | 0 | 148.79 |
| S6 | 0 | - | 2 | 2, 6 | 9 | 0 | 42.51 |
| S7 | 4 | 2, 3, 5, 6 | 0 | - | 9 | 100 | 27.46 |

În urma testelor (Fig. 54) s-a constatat că eficiența fotocatalitică cea mai mică de aproximativ 80% se obține atunci când se utilizează intensitatea a radiației de 9 W/m^2 provenit

doar radiație UV (S7) sau doar radiație Viz (S6). Eficiența crește până la 93.6% atunci când se utilizează numărul maxim de surse de radiație în vizibil (S5) iar intensitatea atinge valoarea de 32 W/m^2 . Cu toate acestea valoarea cea mai mare a eficienței fotocatalitice de 96.4% se obține prin combinarea celor două surse de radiație (S3) cu procent de 16.7% UV și 83.3% Viz.

Este cunoscut faptul că eficiența fotocatalitică crește odată cu creșterea fluxului de fotoni. Cu toate acestea, așa cum arată Fig. 54 acest raționament este valabil doar până la valori ale fluxului (Φ) de $50 \mu\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$. Peste această valoare creșterile de eficiență sunt ne semnificative atât la 3 ore cât și după 6 ore de iradiere. În plus se constată că valori mai mari de 20% de UV din totalul fluxului luminos nu conduce la îmbunătățiri ale eficienței fotocatalitice. Prin urmare cantitatea de purtători de sarcină implicați în procesul fotocatalitic depinde de intensitatea radiației dar și de capacitatea heterostructurii de a preveni procesele de recombinare.

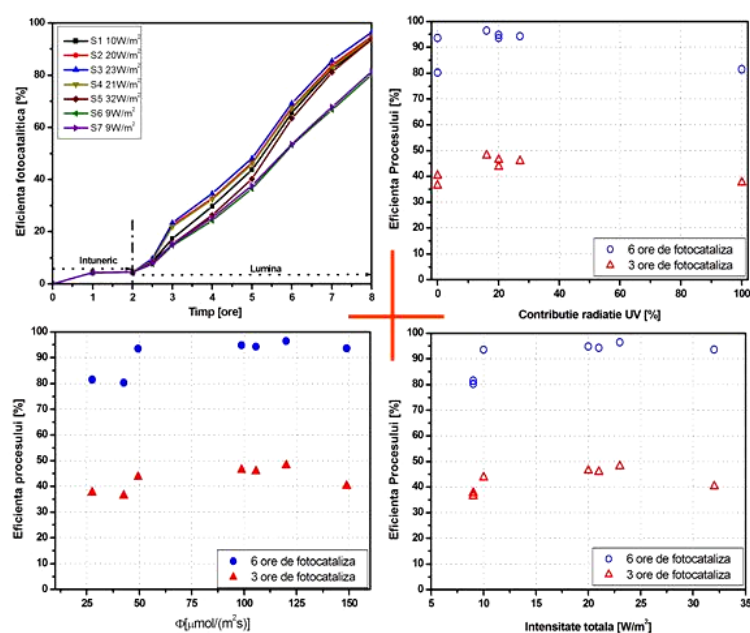


Figura 54. Eficiența fotocatalitică în diferite scenarii de radiație luminoasă în funcție de: evoluția în timp, valoarea maximă a fluxului de fotoni, procentul de radiație UV și valoarea totală a radiației (adaptat din ref. [16]).

Datele cinetice obținute (Fig. 55) prin aplicarea ecuației Langmuir-Hinshelwood simplificat arată că în primele 180 de minute viteza de reacție nu diferă în funcție de scenariu radiativ. Această interval corespunde prin urmare perioadei de inducție și este urmată de al doilea interval (tot de 3 ore) în care degradarea poluantului este mult mai rapidă. Perioada de inducție nu este influențată nici de fluxul de fotoni și nici de procentul de radiație UV. Se poate presupune că această perioadă corespunde unei absorbții prelungite dar datele de literatură [225, 226] indică faptul că este intervalul în care începe degradarea albastrului de metilen și formarea

compușilor intermediari hidroxilați. În momentul atingerii concentrației critice acești compuși hidroxilați se descompun prin mineralizare. În următoarele trei ore procesul de mineralizare este mai rapid și conduce la eliminarea poluantului. Se remarcă faptul că procesul de mineralizare este mai lent atunci când componenta de UV depășește 25% datorită apariției fenomenului de coroziune în strat.

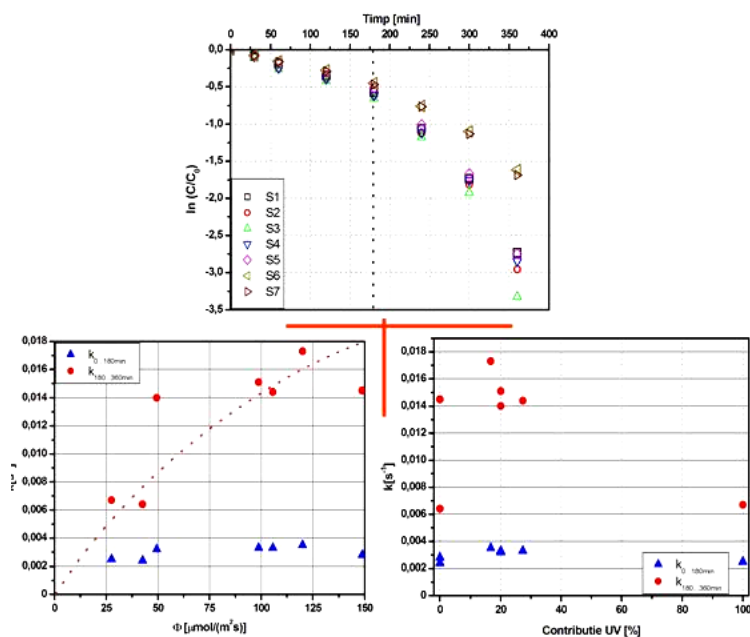


Figura 55. Datele cinetice de fotodegradare, precum și cele obținute funcție de fluxul de fotoni și procentul de radiație UV (adaptat din ref. [16]).

Modelul Langmuir-Hinshelwood a fost utilizat pentru a modela efectul absorbției fotonilor (Fig. 55):

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_s C}{1 + K_s C} \quad (31)$$

unde r reprezintă viteza de degradare fotocatalitică ($\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$), C este concentrația de albastru de metilen (mol/L), k_r este constanta vitezei aparente de reacție ($\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$), K_s reprezintă constanta de absorbție aparentă. Având în vedere că $k_r K_s$ este considerat ca o constantă de viteză aparentă și că k_r se referă la fluxul de fotoni, ecuația se rescrie astfel:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_r K_s} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{k_r} \quad (32)$$

Pentru confirmarea acestor date s-au realizat determinări ale carbonului organic total și azotului total (Fig. 56). Rezultatele au indicat în acest caz faptul că cele mai bune valori corespund scenariului 5 de radiație pentru care procentul de eliminare a carbonului organic total a fost de 84.3% și a azotului total a fost de 40%. În întuneric valoarea TOC și TN se mențin constante pe toată perioada. Diferențele de eficiență dintre TOC și decolorare sunt cauzate de formarea unor compusi secundari precum $C_8H_9NO_2$, C_9H_9NOS , $C_7H_6N_2S$ sau compuși cu ciclu aromatic $C_7H_7N_3$. În timpul fotocatalizei suprafața materialului acumulează diferiți produși secundari incluzând gaze adsorbite obținute în urma mineralizării și care dezactivează catalizatorul încetinând viteza de reacție.

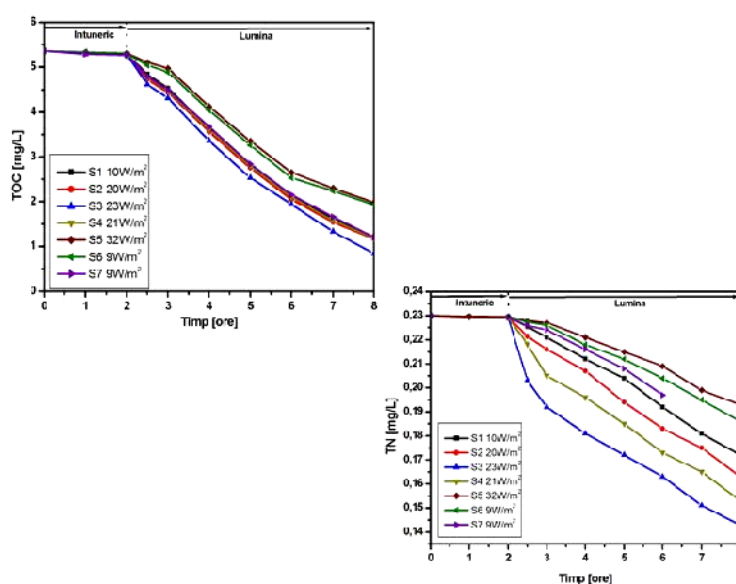


Figura 56. Rezultatele TOC și TN pentru cele 7 scenarii de radiație (+ întuneric) (adaptat din ref. [16]).

Aceste rezultate indică faptul că creșterea intensității radiației luminoase conduce la creșterea eficienței fotocatalitice până la un punct după care acest raționament nu se mai justifică. Adică se poate ajunge la situația în care consumul energetic necesar creșterii fluxului de fotoni necesită un consum energetic mult prea mare comparativ cu beneficiile aduse procesului de fotocataliză. Se observă de asemenea că inițierea unui demer experimental de această amploare necesită luarea în considerație a mai multor factori precum: tipul și natura poluantului, rezistența la coroziune a catalizatorului, proprietățile fotosensibile ale catalizatorului, intensitatea și tipul de radiație utilizat.

Pe baza rezultatelor experimentale prezentate mai sus au fost alese cele două scenarii cu rezultatele cele mai bune pentru continuarea investigațiilor prin inițierea unor experimente de lungă durată (24 ore). Alegerea celor două scenarii (S1 – $10 \text{ W/m}^2 \text{ 2Viz} + 1\text{UV}$ și S3 – 23 W/m^2

5Vis + 2UV) au avut în vedere următoarele aspecte: (a) corespondența dintre energia necesară pentru alimentarea surselor de radiație și eficiența fotocatalitică și (b) utilizarea combinației UV cu Viz (fără depășiri 20% UV). A fost studiat efectul electrolic prin utilizarea a două surse ne-hidrolizabile în concentrație de 1% și 3.5%. Cele două surse au fost (a) NaCl considerat ca un accelerator de coroziune și (b) CaCl₂ cunoscut ca un inhibitor de coroziune.

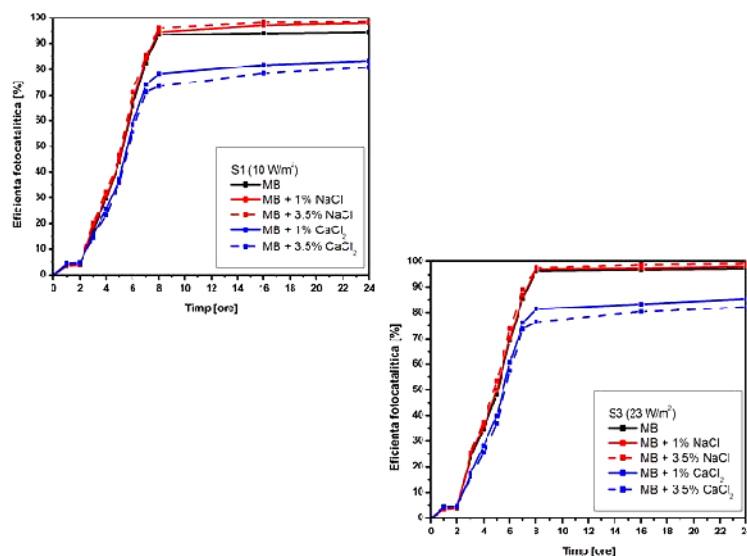


Figura 57. Eficiența fotocatalitică în prezența electroliților de NaCl și CaCl₂ (adaptat din ref. [16]).

Tabel 7. Energia superficială totală (γ), componenta dispersivă (γ^d) și polară (γ^p) înainte și după procesul fotocatalitic.

| Surs radiație | γ | | γ^d | | γ^p | | |
|---------------|------------|--------|------------|-------|------------|-------|-------|
| | [mN/m] | | [mN/m] | | [mN/m] | | |
| | Înainte | După | Înainte | După | Înainte | După | |
| S1 | 2Vis + 1UV | | 120.41 | 54.07 | | 66.34 | |
| S2 | 4Vis + 2UV | | 127.28 | 59.07 | | 68.21 | |
| S3 | 5Vis + 2UV | | 127.32 | 58.80 | | 68.52 | |
| S4 | 4Vis + 3UV | 124.09 | 131.19 | 58.35 | 60.07 | 65.74 | 71.12 |
| S5 | 7Vis | | 123.73 | 57.90 | | 65.83 | |
| S6 | 2Vis | | 123.31 | 57.40 | | 65.91 | |
| S7 | 4UV | | 133.82 | 61.05 | | 72.77 | |

Rezultatele prezentate în Fig. 57 indic faptul că prezența NaCl determină creșterea în eficiența fotocatalizei de la 94% la 98% atunci când concentrația de NaCl este de 3.5% pentru scenariu S1 și de la 97% la 99% la concentrația de 3.5% NaCl pentru scenariu S3. În mod contrar, prezența CaCl₂ conduce la diminuarea eficienței fotocatalitice până la 80% pentru scenariu S1. Prin analiza comparativă a Tabelului 7 și 8 se constată faptul că clorura de calciu induce diminuarea energiei superficiale (în special a componentei polare) ceea ce influențează prima etapă din foto-degradarea albastrului de metilen (cea de adsorbție).

Tabel 8. Energia superficială totală (σ), componenta dispersivă (σ^d) și polară (σ^p) înainte și după procesul fotocatalitic în soluție de electrolit.

| Energie superficială | S1 (10 W/m ²) | | | | S3 (23 W/m ²) | | | |
|----------------------|---------------------------|-------|-------------------|-------|---------------------------|-------|-------------------|-------|
| | NaCl | | CaCl ₂ | | NaCl | | CaCl ₂ | |
| | 1% | 3.5% | 1% | 3.5% | 1% | 3.5% | 1% | 3.5% |
| σ [mN/m] | 144.5 | 168.3 | 103.2 | 117.6 | 158.9 | 182.1 | 107.7 | 120.4 |
| σ^d [mN/m] | 52.1 | 67.1 | 52.1 | 62.9 | 60.3 | 64.9 | 55.3 | 63.1 |
| σ^p [mN/m] | 92.4 | 101.2 | 51.1 | 54.7 | 98.6 | 117.2 | 52.4 | 57.3 |

Având în vedere că fotocataliza este un proces ce depinde de conductivitatea electrică și ionică se observă din Fig. 58 că prin adăugarea de CaCl₂ are loc o diminuare a conductivității electrolitului care limitează mobilitatea purtătorilor de sarcină din circuitul extern a celulei micro-galvanice TiO₂/CIS locale favorizând procesele de recombinare din hetero-juncțiune. Pentru ambele serii se constată diminuarea conductivității după 6 ore ca urmare a adsorbției și cristalizării pe suprafața stratului.

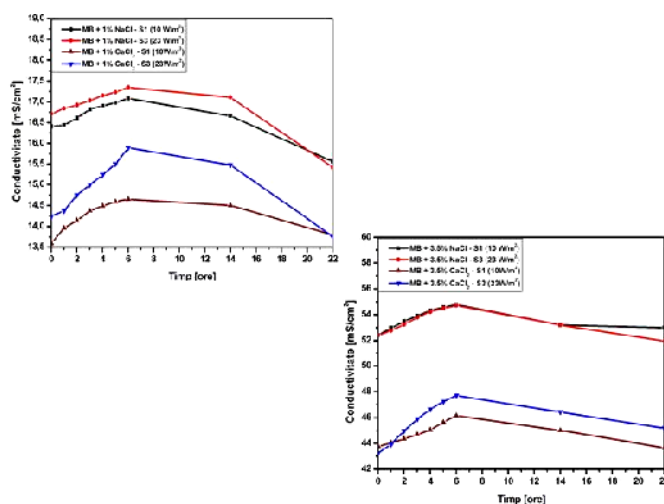


Figura 58. Variația conductivității în prezența NaCl și CaCl₂ (adaptat din ref. [16]).

Imaginile obținute cu microscopul electronic de baleiaj (Fig. 59) indic o suprafață uniformă a heterostructurii înainte de imersie și care se menține la fel și după imersia în albatru de metilen. Acest aspect se modifică în prezența NaCl (3.5%) când stratul dezvoltă fisuri largi ca urmare a efectului coroziv al electrolitului. Aceste defecte se răspândesc în zonele de interfață și afectează procesul fotocatalitic. Suprafața este afectată și la concentrații mai mici de NaCl (1%) când apar micro-fisuri. În prezența CaCl₂ se observă formarea unui număr mare de agregate răspândite pe întreaga suprafață.

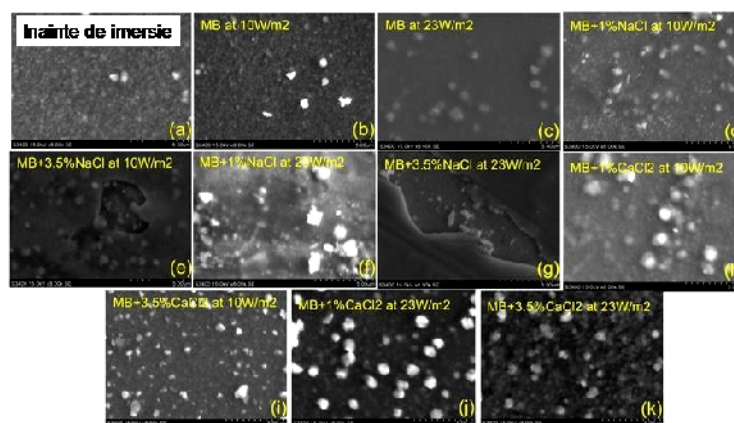


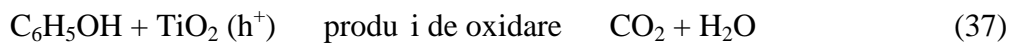
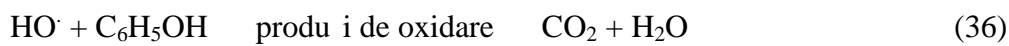
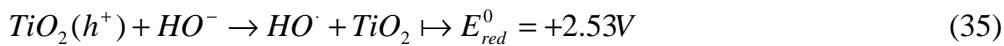
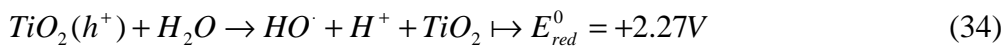
Figura 59. Imagini de microscopie electronică de baleiaj pentru probele imersate în electrolit (adaptat din ref. [16]).

O nouă serie de investigații urmărind optimizarea procesului fotocatalitic au avut în vedere evaluarea eficienței în prezența unui poluant organic recalcitrant la acest proces avansat de tratare a apelor uzate și anume fenolul. Conform datelor din literatură [227-230] acest poluant (precum și compușii lui) este deosebit de greu de eliminat atât prin metode convenționale cât și prin metode avansate datorită structurii chimice compacte conținând un ciclu aromatic. Spre deosebire de pigmentii organici în cazul fenolului eficiența fotocatalitică este mai redusă. Utilizarea metodelor tradiționale este costisitoare utilizând cantități mari de energie și chimicale. Pentru acest studiu am utilizat heterostructura formată din SnO₂/Cu_xS-CuO/TiO₂. Modul de obținere a heterostructurii este descris în subcapitolul 2.2.2.5. Probele au avut dimensiunea de 2x2 cm² iar rezultatele obținute au fost publicate în anul 2016 în jurnalul *Materials Science in Semiconductor Processing* [231].

Așa cum am prezentat în capitolele anterioare eficiența fotocatalitică în structurile tandem sau în heterostructuri depinde de trei factori majoritari: (1) domeniul de absorbție a radiației luminoase, (2) poziționarea favorabilă a benzilor energetice și (3) interfața continuă dintre structurile componente. Concentrația soluției de fenol utilizată în experimente a fost de 20 ppm,

10 ppm și 4 ppm iar pH-ul a fost ajustat în pași (3, 5, 7, 8, 9). Ajustarea pH-ului a fost realizat cu HCl și NaOH. Radiația a fost compusă din surse UV în proporție de 15% și surse Viz în proporție de 85%.

Radiația utilizată are energia mai mare decât cea a benzii interzise efective a heterostructurii ceea ce conduce la formarea perechilor electroni-goluri. Golurile pot induce oxidarea directă a moleculelor de fenol sau pot fi utilizate pentru generarea speciilor oxidante ($HO\cdot$) care degradează fenolul conform următoarelor ecuații:



Reacții paralele se pot desfășura la suprafața fotocatalizatorului, implicând electroni fotogenerați și TiO_2 (Ti^{4+}/Ti^{3+} , $E_{red}^0 = -0.52 V$) sau oxigen adsorbit pe suprafață ce conduce la formarea speciilor $O_2\cdot^-$ și $HO\cdot$.

Cea mai bună eficiență în degradarea fenolului (Fig. 60) a fost identificată la soluția având concentrația de fenol 4 ppm ceea ce confirmă faptul că acest proces este utilizabil la concentrații mici de poluant. Valorile adsorbției pentru primele 2 ore de imersie la întuneric sunt dependente de pH-ul de lucru. Astfel la $pH = 7$ valoarea adsorbției este de 0.7% pentru 20 ppm fenol și 0.5% pentru 10 ppm fenol. De asemenea, aceste valori reprezintă 10%, respectiv 8.5% din eficiența totală după încă 6 ore de expunere la radiație luminoasă.

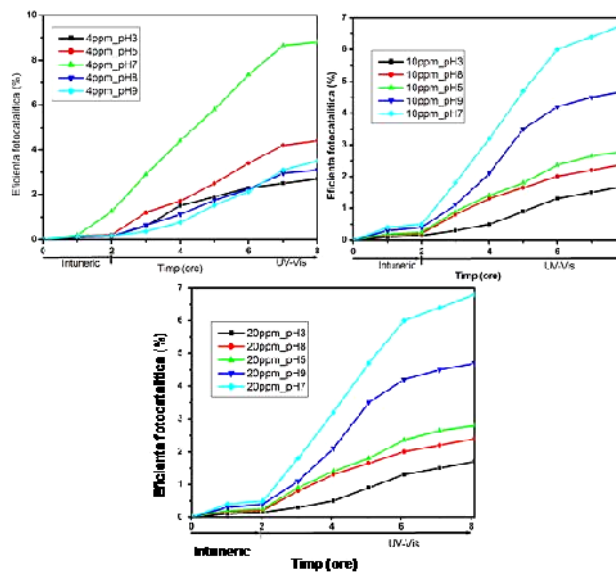
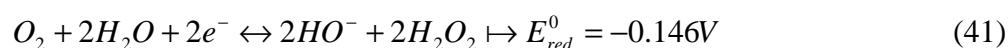
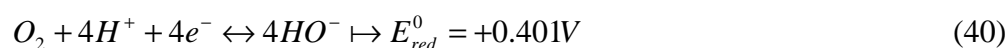
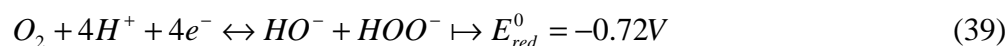
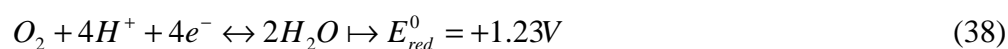


Figura 60. Eficiența procesului de fotocataliză la variația concentrației de poluant și a pH-ului (adaptat din ref. [231]).

Prin creșterea concentrației probabilitatea ca moleculele de fenol să interacționeze cu HO· sau cu h⁺ crește, dar trebuie avut în vedere faptul că generarea de specii oxidante este limitată de faptul că suprafața activ fotocatalitică poate fi parțial neutralizată de poluant sau de produșii secundari. La aceste reacții (vezi ecuațiile 38-41) contribuie și alți factori cum ar fi oxigenul dizolvat în apă sau protonii, factori susceptibili la modificările de pH, astfel încât echilibrul reacției este deplasat pentru a limita aceste efecte.



Astfel de reacții au loc și în fotoliză ca o alternativă pentru eliminarea fenolului doar că lungimea de undă la care are loc acest proces este mai mică sau egală cu 254 nm. În schimb pH-ul influențează atât încălzirea suprafeței cât și ionizarea moleculei de poluant. Dioxidul de titan este un oxid amfoteric având $pH_{pzc} \approx 6$, fiind încărcat pozitiv (forma protonată $TiOH_2^+$) atunci când $pH < pH_{pzc}$ și încărcat negativ (TiO^-) când $pH > pH_{pzc}$. Fenolul există în formă moleculară la $pH < pH_{pzc} = 9.95$ și ca ion negativ (fenoxid) în mediu puternic alcalin ($pH > 9.95$). Astfel, în mediu puternic alcalin interacțiunile predominante sunt cele de repulsie electrostatică dintre moleculele de fenol și sarcinile negative de la suprafața TiO_2 .

În mediu alcalin probabilitatea de formare a carbonaților (proveniți din dizolvarea CO_2 și mineralizarea fenolului) crește la fel ca și în cazul HO^- (provenit de la NaOH utilizat în ajustarea pH-ului). Aceștia sunt consumatori ai radicalilor HO· și pot afecta eficiența procesului de fotocataliză mai ales la soluții puternic diluate.

Cele mai mici eficiențe fotocatalitice s-au înregistrat la $pH = 3$ datorită faptului că ionii clorură formați prin ajustarea pH-ului se pot acumula în centrul fotocataliticilor activi de pe suprafața catalizatorului ca urmare a atracției electrostatice cu $TiOH_2^+$. În această competiție dintre speciile chimice accesul fenolului neutru la centrul activ este redus. Ionii clorură consumați din golurile generate prin iradiere cu UV-Viz și formează specii mai puțin active (cum ar fi $\cdot ClHO^-$).

Prin creșterea pH-ului cantitatea de grupuri hidroxil formate la suprafața TiO_2 crește la fel și numărul de radicali HO· în timp ce ionii Cl^- scad odată cu atingerea neutralității. Aceste aspecte contribuie la creșterea eficienței fotocatalitice cele mai bune valori fiind obținute la pH

neutru și pH alcalin. Prin urmare optimizarea pH este importantă în fotocataliza eterogen din două puncte de vedere: (1) previne recombinarea sau captarea de sarcini, mărind producția de specii oxidante și (2) sprijină adsorbția poluant-substrat.

Așa cum se poate observa și din imaginile de microscopie electronică de baleiaj (Fig. 61) cea mai bună stabilitate a materialului se înregistrează atunci când mediul de lucru are pH neutru. Degradări importante ale suprafeței se observă la valori extreme ale pH-ului cum ar fi 3 sau 9. Chiar și în mediu alcalin unde eficiența fotocatalitică nu suferă variații importante suprafața heterostructurii este puternic compromisă.

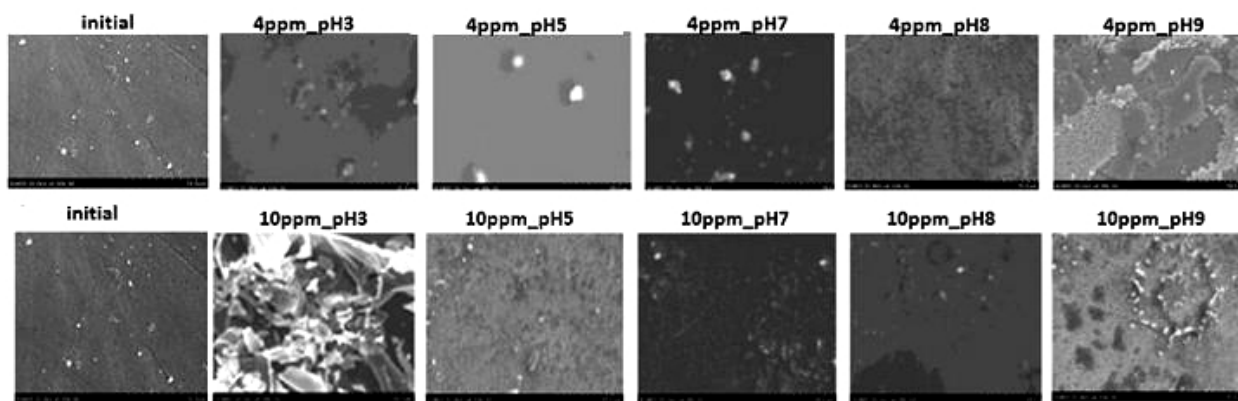


Figura 61. Imaginile de microscopie electronică de baleiaj după imersia în soluții cu pH diferit.

2.2.4 Epurarea aerului prin fotocataliză cu heterostructuri optice active în UV și Viz

Având în vedere rezultatele bune obținute cu aceste heterostructuri optice active în aplicații precum procese avansate de tratare a apelor uzate în vederea eliminării poluanților organici (coloranți, compuși fenolici) am luat hotărârea de a investiga aceste materiale și pentru decontaminarea aerului. Pentru realizarea acestui demers experimental m-am deplasat la Centrul de Cercetare în Fotocataliză al Universității de Științe Tehnice din Tokyo unde am lucrat în grupul profesorului Akira Fujishima. Acest stagiul de lucru a fost parte a unui proiect de cercetare pe care l-am câștigat în competiție națională (CNCSIS – Capacități) care a urmărit:

- (a) dezvoltarea unui parteneriat cu Universitatea de Științe din Tokyo pentru a acumula experiență de la unul din cele mai prestigioase grupuri de cercetare din domeniul fotocatalizei;
- (b) accesul la infrastructura necesară pentru testele de decontaminare a aerului care nu se găsește în Universitatea Transilvania din Brașov.

Așa cum voi prezenta în partea privind planul de dezvoltare al carierei se va vedea că această temă este un punct de interes pentru mine în viitor și prin urmare voi depune eforturile necesare pentru dezvoltarea infrastructurii autohtone în acest sens.

Au fost utilizate șase probe de straturi subțiri obținute prin pulverizarea pirolitic : SnO₂ (denumit S), TiO₂ (denumit Ti), CuInS₂ (denumit C), TiO₂/SnO₂ (denumit T_S), CuInS₂/SnO₂ (denumit C_S) și CuInS₂/TiO₂/SnO₂ (denumit C_T_S). Modul de obținere al acestor probe este similar cu cel descris în capitolele anterioare. Agentul supus decontaminării a fost aldehida acetică. În general decontaminarea aerului se axează pe poluanții cu efect de ser (de ex. SO_x, NO_x) ignorând alți compuși aflați în concentrații mai mici. Cu toate acestea aldehida acetică prezintă un interes special pentru că este considerat un gaz poluant pentru aerul din interiorul clădirilor, spațiu în care ne petrecem un interval mare de timp. Acest compus este eliberat în aer de materialele de construcții, adezivi, pigmenți sau țigări. Inhalarea aldehidei acetice pentru perioade scurte conduce la probleme respiratorii precum și la iritații ale pielii și a ochilor. Pe termen mai lung este considerat un agent cu potențial cancerigen și afectează sistemul cardiovascular. Rezultatele acestor analize au fost publicate în anul 2017 în jurnalul *Journal of Catalysis* [12].

Analizele de difracție (Fig. 62) au indicat prezența SnO₂ cu structură tetragonală, CuInS₂ cu structură tetragonală și centrată intern precum și TiO₂ cu structură tetragonală. Dimensiunea cristalitelor este influențată de raportul dintre nucleație și viteza de creștere iar valorile obținute pentru cei trei compuși sunt apropiate (82.8 Å pentru SnO₂, 74.5 Å pentru CuInS₂ și 82.9 Å pentru TiO₂). Obținerea straturilor cu sisteme de cristalizare asemănătoare și dimensiuni ale cristalitelor apropiate indică o bună compatibilitate la nivel de interfață. Așa cum se poate observa din Tabelul 9 contribuția masică a oxizilor din heterostructură este de 74%. Această valoare este explicabilă având în vedere faptul că gazul purtător este aerul care încurajează formarea oxizilor metalici. Analizele de microscopie de forță atomică (Fig. 62) au arătat faptul că probele formate doar din oxizi metalici au granule uniforme din punct de vedere geometric și dimensional (0.17 μm SnO₂ și 0.25 μm TiO₂). Proba conținând doar CuInS₂ prezintă agregate de geometrie variată (ovale sau neregulate) și dimensiuni diverse (între 0.2 și 0.5 μm). Prin urmare cea mai mare rugozitate corespunde probei C_T_S (47.7 nm) iar cea mai mică corespunde probei care conține doar SnO₂ (29.3 nm).

Probele au fost investigate și prin mapare EDX pentru analiza elementală de suprafață iar rezultatele sunt prezentate în Tabelul 10. În plus datele au fost comparate cu conținutul teoretic de oxigen și sulf rezultat din compușii stoichiometrici. Rezultatele au arătat un deficit mare de sulf (conținut de 7.2% față de 13.3% corespunzător formării compușilor stoichiometrici) care rezultă în formarea vacanțelor de sulf ca urmare a sublimării din procesul de tratament termic. Vacanțele de sulf puteau fi pasivate de oxigen în timpul tratamentului termic ceea ce ar fi condus la formarea de oxizi de cupru. Aceștia nu au fost puși în evidență de analizele XRD deoarece se găsesc în formă amorfă.

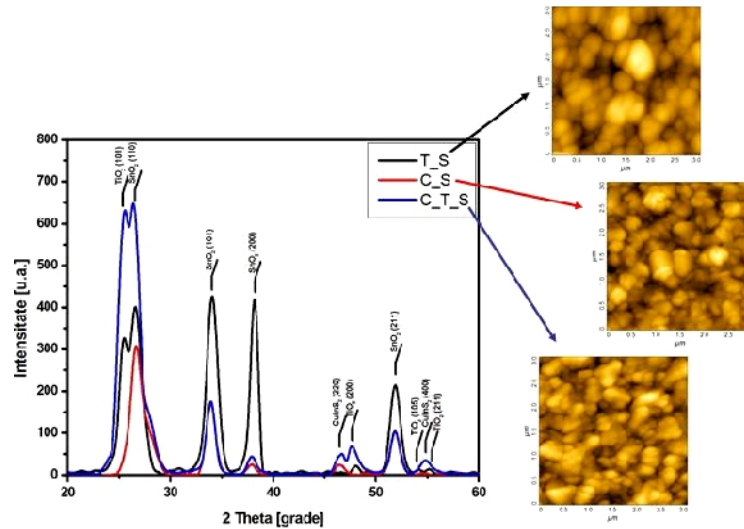


Figura 62. Structura cristalină și morfologia straturilor utilizate în decontaminarea aerului (adaptat din ref. [12]).

Tabel 9. Evaluarea cantitativă a fiecărei componente din heterostructură.

| Proprietate | CuInS ₂ | TiO ₂ | SnO ₂ |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Grosime [nm] | 192 | 263 | 225 |
| Volum [cm ³] | 7.68x10 ⁻⁵ | 1.05x10 ⁻⁴ | 9.0x10 ⁻⁵ |
| Densitate [g/cm ³] | 4.75 | 3.9 | 6.9 |
| Greutate [g] | 3.64x10 ⁻⁴ | 4.1x10 ⁻⁴ | 6.21x10 ⁻⁴ |
| Contribuție masică la heterostructură [%] | 26.1 | 29.4 | 44.5 |

În timpul pasivării se formează goluri care contribuie la formarea speciilor oxidante necesare descompunerii poluantului.



Componenta polară și dispersivă a energiei de suprafață (Fig. 63) a fost determinată în baza măsurătorilor unghiului de contact pentru o perioadă de 100 secunde. Componenta dispersivă este cea care indică caracterul hidrofob în timp ce componenta polară este atribuită proprietăților hidrofile. Toate determinările au arătat faptul că componenta polară este cea dominantă ceea ce indică faptul că probele vor avea randament ridicat în fotocataliză dacă creștem umiditatea atmosferică. Se constată de asemenea și efectul rugozității astfel încât probele

mai rugoase au i energie superficial mai mare. Astfel se pot îmbun t ții propriet țile de udare prin cre terea rugozit ții probelor. Probele supuse analizei au fost iradiate în prealabil cu radiație UV ceea ce poate elimina o parte din produ ii secundari ce se gasesc pe suprafață . În plus radiația UV conduce la un proces de foto-inducere a hidrofiliei în SnO_2 i TiO_2 , mecanism inițiat de golurile care reacționeaz cu oxigenul de la suprafață .

Tabel 10. Compoziția atomic medie la suprafață i procentul de oxigen/sulf din compu ii stoichiometrici.

| Componenți | Compoziție elemental [% at] | | | | | | | |
|-------------------------|-----------------------------|-----|-----|-------------------------|------|------|------|-------------------------|
| | Cu | In | S | S_{teoretic}^* | Ti | Sn | O | O_{teoretic}^* |
| CuInS_2 | | | | | | | | |
| Cu_2S | 6.2 | - | 7.2 | 3.1 | - | - | - | - |
| In_2S_3 | - | 6.8 | | 10.2 | - | - | - | - |
| TiO_2 | - | - | - | - | 11.2 | - | 54.3 | 22.4 |
| SnO_2 | - | - | - | - | - | 14.3 | | 28.6 |

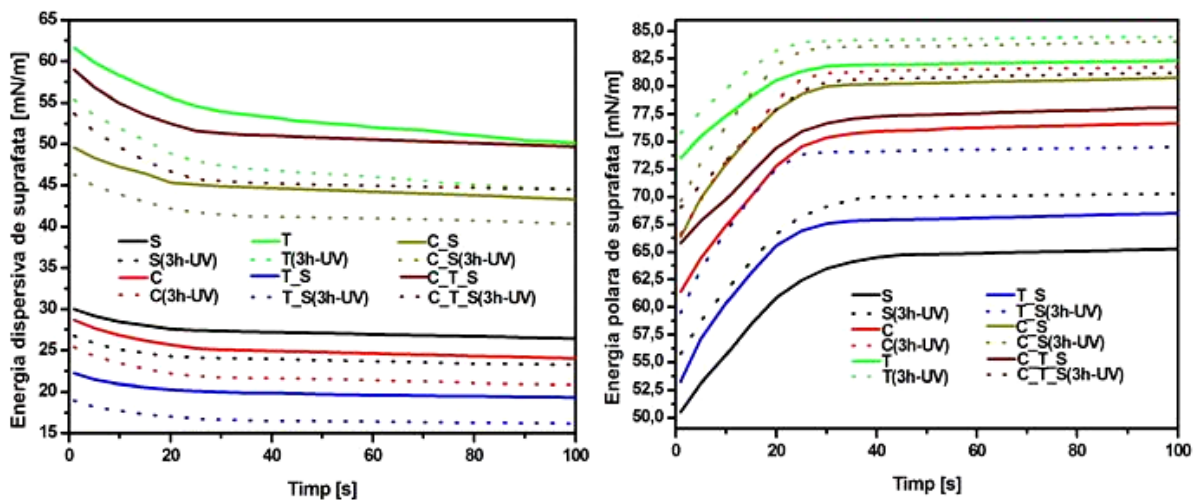


Figura 63. Componenta polara i dispersiv a energiei supreficiale a probelor utilizate în decontaminarea aerului (adaptat din ref. [12]).

Investigarea propriet ților opto-electrice (Fig. 64) au indicat faptul c heterostructura datorit conținutului de CuInS_2 are absorbant extins în domeniul vizibil ceea ce îi permite s utilizeze o cantitate mai mare de fotoni proveniți din radiația solar . Pe baza diagramei energetice se constat modul de deplasare a electronilor din banda de valență a oxidului de staniu

în cea a dioxidului de titan care reprezintă un nivel de tranziție pentru a ajunge în final în banda de valență a CuInS_2 . În timpul iradierii perechile electroni – goli generati în regiunea joncțiunii n (TiO_2) – p (CuInS_2) pot fi separate eficient de câmpul electric pentru a evita recombinarea.

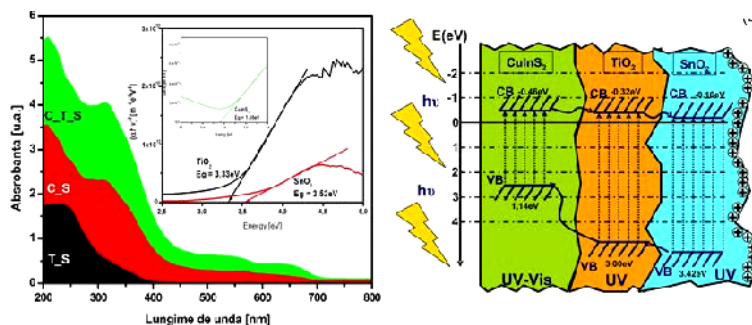


Figura 64. Absorbanta și diagrama energetică a heterostructurii utilizate în decontaminarea aerului (adaptat din ref. [12]).

Experimentele de fotocataliză (Fig. 65) s-au realizat după următoarea procedură. Inițial probele au fost stratificate 24 de ore sub radiație UV de 0.6 mW/cm^2 . Fiecare probă a fost introdusă într-un recipient ermetic din cuarț în care a fost injectat 500 ppm aldehyd acetic. Probele au fost ținute 2 ore în întuneric pentru a atinge echilibru de adsorbție – desorbție. Apoi probele au fost iradiate timp de 12 ore utilizând radiație UV (0.1 mW/cm^2) și Viz (2.5 mW/cm^2). Modificările concentrației de aldehyd acetic și dioxid de carbon au fost înregistrate cu ajutorul gaz – cromatografiei.

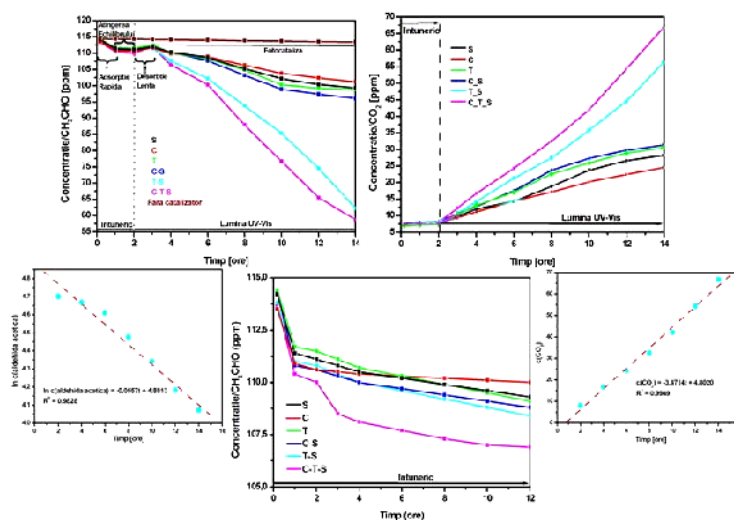


Figura 65. Activitatea fotocatalitică a probelor în mineralizarea CH_3CHO din aer (adaptat din ref. [12]).

Experimente asemn toare au fost repetate i n întuneric i s-a constatat c adsorbția maxim a aldehidei acetice pe fotocatalizator nu poate dep i valoarea de 6%. Prin urmare eficiența fotocatalitic maxim a fost nregistrat pentru proba C_T_S i a fost de 51.7 %. Aceast valoare nu pare mare dar trebuie s tinem cont de dou aspecte din experiment care limiteaz condițiile de fotocataliz : (a) utilizarea radiației de intensitate mic pentru a simula lumina din interiorul unei cl diri i (b) cantitatea mic de fotocatalizator (13.95×10^{-4} g).

Reacția de mineralizare a aldehidei acetice poate fi reprezentat astfel:



Viteza de degradare fotocatalitic poate fi descris cu ajutorul cineticii Langmuir – Hinshelwood a a cum apare n Fig. 65. Aceast cinetic sugereaz faptul c fotodegradarea aldehidei acetice urmeaz un mecanism paralel cu cel al producției de CO_2 .

Analiza realizat n lipsa fotocatalizatorului arat modific ri nesemnificative n concentrația de aldehyd acetic (CH_3CHO). Conform cu rezultatele obținute au fost identificați 5 pa i (Fig. 66) n degradarea aldehidei acetice. Astfel n primul pas are loc procesul de adsorbție care este mai rapid n prima or pân când se atinge echilibrul. În timpul iradierii heterostructura genereaz purt tori de sarcin care se deplaseaz spre suprafață i conduc la formarea radicalilor hidroxil; n aceast etap moleculele de aldehyd acetic sunt atrase c tre suprafață (pa ii 2 i 3). În prima or de iradiere echilibrul adsorbție – desorbție este deplasat spre desorbție iar n acelaș timp începe foto-degradarea aldehidei acetice i generarea de CO_2 (pasul 4). În pasul 5 are loc doar procesul de fotocataliz ceea ce conduce la diminuarea semnificativ a concentrației de aldehyd acetic și creșterea concentrației de CO_2 . Se constat necesitatea unei perioade de inducție care este legat de producția de ap n urma descoperirii aldehidei acetice având n vedere c apa este necesar pentru a produce radicalii hidroxil activi. Un num r prea mare de radicali hidroxil poate accelera efectul de coroziune dar acest proces este evitat prin prezența stratului superior de SnO_2 .

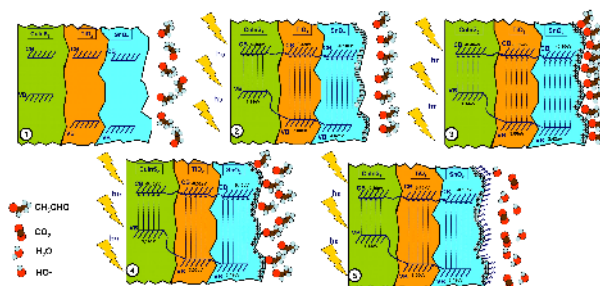


Figura 66. Descrierea schematic a mecanismului de mineralizare a aldehidei acetice n prezența heterostructurii optice active (adaptat din ref. [12]).

2.3 Energie regenerabil – protecția mediului prin utilizarea unor surse nepoluante de energie electric

Contextul internațional

Obținerea unor materiale implementabile în celulele fotovoltaice de a treia generație reprezintă un domeniu de interes în activitatea mea vizând mediul. Este vorba de *celule fotovoltaice pentru consumatori mici utilizați în monitorizarea parametrilor de mediu dar și pentru producția de energie destinată gospodăriilor*. Bineînțeles că aceste materiale pot fi dezvoltate și pentru consumatori mari dar au dezavantajul unei eficiențe de conversie mai mică decât cea a produselor deja existente pe piață.

Acest zonă de cercetare nu a reprezentat o prioritate în activitatea mea vizând depoluarea apei și aerului dar a apărut ca o necesitate datorită limitărilor induse de produsele comerciale. În plus acest domeniu este conex cu cel al heterostructurilor fotocatalitice care funcționează după principiul celulelor fotovoltaice. Plecând de la acest deziderat am urmat trei direcții principale:

- (1) Dezvoltarea unor materiale de tip substrat pentru celulele fotovoltaice;
- (2) Dezvoltarea și optimizarea semiconductorilor de tip n pentru celule fotovoltaice.

Implicarea în acest domeniu a avut în vedere o problemă actuală legată de utilizarea energiei provenite din combustibili convenționali (fosili sau nucleari). Este cunoscut faptul că utilizarea acestor combustibili convenționali are un efect nociv asupra mediului. Alături de obținerea hidrogenului prin fotoelectroliză, acesta este un alt efort considerabil la care am ales să iau parte pentru implementarea surselor de energie regenerabilă în cât mai multe domenii ale vieții noastre. Deși acest efort este unul mic văzută la scară globală, el este multiplicat prin acțiunea altor cercetători din țară și străinătate cu viziuni asemănătoare.

Producerea și caracterizarea semiconductorilor de oxizi metalici reprezintă o prioritate în domeniul cercetării materialelor nano și mezo-structurate cu proprietăți speciale (ex. materiale utilizate în conversia radiației solare). Printre acestea, oxidul de staniu poate fi utilizat direct sau în combinație cu alte materiale (de ex. TiO_2 , WO_3 , Al_2O_3) în diverse procese care necesită activarea cu radiație luminoasă (foto-electroliză, fotocataliză). Fondurile de cercetare ale UE în domeniul proceselor foto-activate au ca obiectiv reducerea costurilor și îmbunătățirea performanței, siguranței și durabilității produselor utilizate în sistemele de energie regenerabilă. Din acest punct de vedere, cele mai importante procese în care SnO_2 este utilizat constau în îndepărtarea poluanților din apele uzate (fotocataliză), producția hidrogenului (foto-electroliză) și conversia fotovoltaică. Aceste trei procese sunt incluse în capitolul Energie pe Termen Lung și

Mediu din Aria de Cercetare European (ERA) i atrag aproximativ 57% din fondurile alocate cercetării, [56]. Una din problemele majore legate de utilizarea oxidului de staniu este reprezentat de costurile de fabricație și lipsa controlului riguros asupra dimensiunii și formei particulelor, cu repercursiuni asupra controlului proprietăților.

Oxidul de staniu (SnO_2) este un semiconductor ceramic de tip n cu banda interzisă largă (3.6 eV), din clasa oxizilor conductori transparenti (TCO-transparent conductor oxide). Datorită proprietăților electrice, optice și electrochimice unice acest material este utilizat în diverse aplicații cum ar fi: celule solare, electrozi transparenti, senzori în stare solidă, acumulatori și dispozitive opto-electronice, [232].

Aplicația de vârf este legată de celulele fotovoltaice din generația a 3^a. În obținerea celulei Grätzel și a celulelor solare în stare solidă (SSSC-solid state solar cell) substratul de depunere a semiconductorului de tip n (TiO_2 anatas) este SnO_2 dopat. Controlul aderenței semiconductorului de tip n pe substrat este dictat de morfologia SnO_2 motiv pentru care sunt esențiale studiile de control și optimizare a acestei proprietăți și a substratului.

Conductivitatea și proprietățile optice ale SnO_2 depind în mare măsură de dimensiunile și forma particulelor din nanocristalite și prin urmare de aria interfeței. Aceste structuri nu determină doar suprafața activ disponibilă reacțiilor electrochimice și fotoelectrochimice dar modifică inclusiv procesele de transport a purtătorilor de sarcină în strat.

Proprietățile filmelor texturate pot fi modificate prin orientări cristalografice preferențiale precum și prin procesele de segregare. Oxidul stanic condensează în structura cristalografică tip rutil. Acest structur este compatibil și cu alți oxizi ca TiO_2 și RuO_2 . În schimb, oxidul de staniu pierde relativ ușor oxigenul de la interfață iar consecința este restructurarea suprafeței și formarea defectelor intrinseci. Abilitatea acestor materiale de a schimba stoichiometria oxigenului la suprafață este foarte importantă în explicarea, de exemplu, a activității catalitice a RuO_2 asupra CO , și a modificărilor de conductivitate a SnO_2 ca rezultat în procesele de oxidare sau reducere cu diferite gaze, [233].

Staniu poate exista în două forme de oxidare: Sn^{2+} și Sn^{4+} . Variația de valență a staniului permite realizarea proceselor de reducere a SnO_2 la interfață /suprafață. Proprietatea SnO_2 de a fi transparentă și în același timp de a avea o bună conductivitate electrică este urmare a densității mari de defecte intrinseci, cum sunt vacanțele de oxigen și prezența staniului interstițial. Prin urmare este important dezvoltarea de corelații între parametrii de intrare (parametrii de depunere, precursori, aditivi, tratamente post-depunere) și proprietățile finale ale materialului. Printr-un control riguros al parametrilor de depunere se pot obține filme cu morfologie diferite.

Pe lângă numeroasele morfologii policristaline, cea tubulară este de o importanță strategică pentru aplicațiile foto-electrochimice, deoarece arhitectura unidimensională diminuează

recombinările și îmbunătăște proprietățile de transport de sarcină, comparativ cu alte morfologii având aceeași arie a suprafeței.

Literatura de specialitate indică câteva rezultate în acest sens:

- Filme de staniu au fost obținute electrochimic, [234], la temperatură ambient folosind un potentiostat cu trei electrozi. Apoi staniu a fost oxidat termic la SnO_2 menținând morfologia stratului de metal initial. Analizele de microscopie de baleiaj au arătat formarea morfologiei tubulare compusă din nanoparticule de SnO_2 cu dimensiunea de 6-15 nm (Fig. 67). Electrozii de SnO_2 astfel obținuți au produs o intensitate mare a fotocurentului anodic (Fig. 67) tocmai ca urmare a morfologiei tubulare.

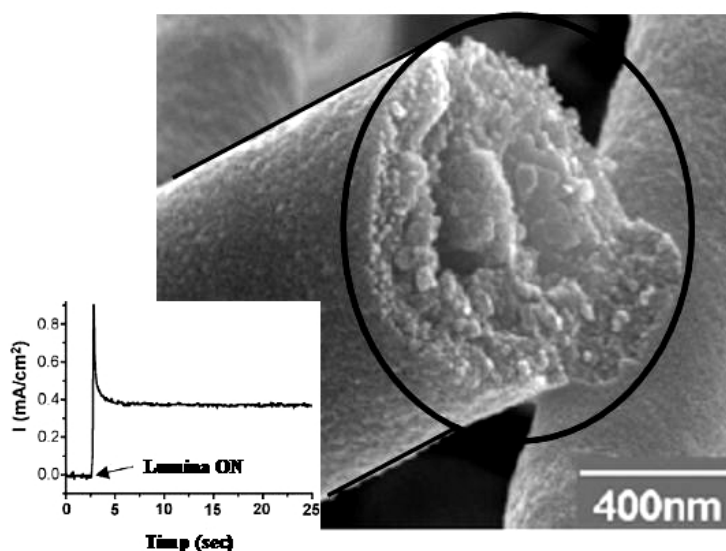


Figura 67. Imagini SEM de înalt rezoluție efectuate stratului de SnO_2 cu morfologie tubulară și analiza fotocurent versus timp, (adaptat din ref. [234]).

Utilizând o metodă oxidantă, [235], nanoparticulele de SnO_2 au fost sintetizate utilizând precursorii de $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ și Na_2CO_3 la temperatura camerei; nanoparticulele fabricate astfel au fost folosite pentru a obține nanotuburile de SnO_2 .

Morfologia produselor finali a fost studiată cu ajutorul microscopiei electronice de transmisie și rezultatul, prezentat în Fig. 68, indică obținerea de nanocristale de SnO_2 cu formă tubulară cu diametru situat între 15 și 40 nm, și lungime de peste 10 micrometri. Investigațiile TEM arată că nu există zone sferice (așa cum sunt picăturile) la capătul tuburilor, ceea ce sugerează că formațiunile au crescut ca urmare a faptului că depunerea a fost realizată în mediu catalizat. Toate liniile de difracție (Fig. 68) corespund structurii rutil a SnO_2 , cu parametrii de rețea: $a = 4.732 \text{ \AA}$ și $c = 3.184 \text{ \AA}$.

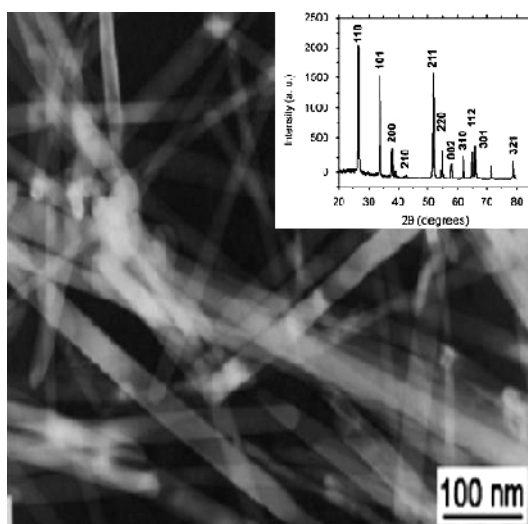


Figura 68. Imagini TEM și difractograma nanotuburilor de SnO_2 , (adaptat din ref. [235]).

Prin reducere carbo-termală la temperaturi înalte, folosind un tub din cuarț, s-au obținut nanopulberi de oxid de staniu și carbon, [236]. În acest caz morfologia SnO_2 nanostructurat este influențată de mai mulți factori cum ar fi, temperatura, natura substratului și distanța dintre zona de reducere și substrat. În Fig. 69 se poate observa din analizele SEM prezența SnO_2 tubular pe substrat de SiO_2 , $(110) \text{Al}_2\text{O}_3$ și $(100) \text{TiO}_2$ la 700°C atunci când distanța dintre sursa de precursor și substrat este de 1 cm. Creșterea densă este observată pe toate cele trei substraturi, concomitent cu o rugozitate redusă. În timp ce pe SiO_2 nanostructurile de oxid de staniu au diferite forme și mrimi, pe substrat de Al_2O_3 și TiO_2 cresc preponderent nanotuburi cu dimensiuni uniforme. Diametrul mediu al nanotuburilor crescute depinde de substraturile utilizate.

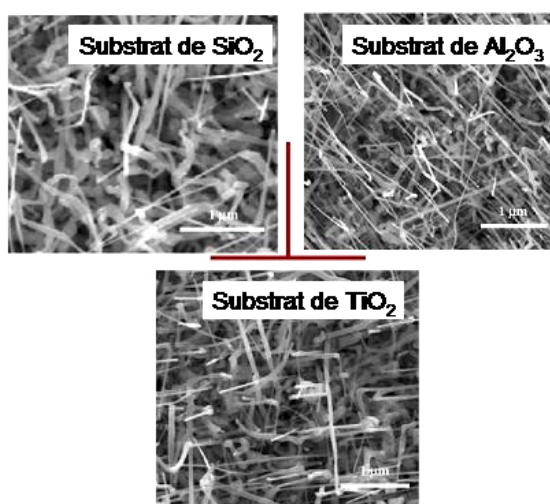


Figura 69. Analize SEM ale SnO_2 nanotubular crescut pe diferite substraturi (adaptat din ref. [236]).

Exist și alți autori care au obținut morfologie tubular utilizând oxidarea termică, [237]. Din toate informațiile pe care le avem din consultarea fluxului principal de informații nu există rapoarte privind obținerea nanotuburilor de SnO_2 utilizând pulverizarea pirolitică.

2.3.1 Materiale pentru celule fotovoltaice de a treia generație

Materialele pentru celulele fotovoltaice de a treia generație sunt caracterizate prin utilizarea unor compuși/substanțe care nu se află pe lista celor critice (din punct de vedere al abundenței), prin procesarea lor nu conduc la compuși toxici, sunt în stare de agregare solidă și au bune proprietăți fotosenzitive.

Având în vedere datele prezentate mai sus am încercat să obțin substraturi pe bază de SnO_2 cu morfologie controlată utilizând ca metodă de depunere pulverizarea pirolitică. Una din metode a avut în vedere controlul morfologic prin variația concentrației precursorului de clorură de staniu, [191]. S-a observat astfel că grosimea stratului (Fig. 70) crește liniar cu creșterea concentrației. Acest lucru se datorează faptului că pe suprafața de depunere (sticlă microscopică) ajunge o cantitate mai mare de material care intră în structura stratului final.

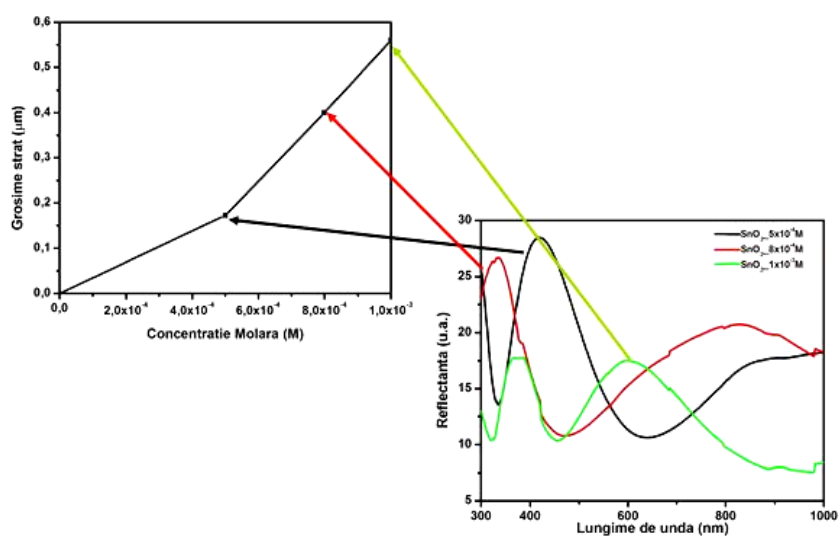


Figura 70. Variația grosimii stratului de SnO_2 în funcție de concentrația precursorului, (adaptat din ref. [191]).

Determinările de curent-tensiune (Fig. 71) realizate în întuneric arată că probele au rezistență electrică ridicată. Conductivitatea probelor obținute prin pulverizare pirolitică este influențată de factori intrinseci (vacanțe de oxigen, capturi/recombinații de sarcini) precum și de interfața grafit/strat necesară pentru surtoare, care are un comportament tipic diod Schottky. Probele obținute din concentrații mai mici de precursor (5×10^{-4} M și 8×10^{-4} M) au

conductivitatea electrică mai redusă decât cea pentru care precursorul are concentrația de 1×10^{-3} M. Bineînțeles că valoarea conductivității este determinată și de prezența structurilor policristaline.

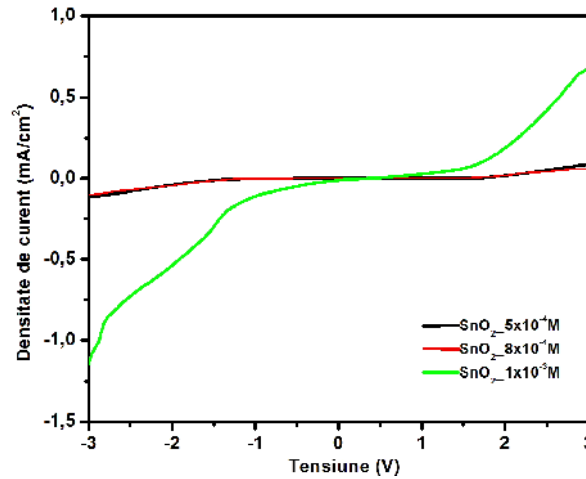


Figura 71. Conductivitatea electrică a probelor obținute la concentrații diferite de precursor, (adaptat din ref. [191]).

De asemenea s-a încercat modelarea morfologică prin variația numărului de secvențe de depunere [187]. Odată cu creșterea numărului secvențelor de depunere peste 20 se obțin cristalite cu dimensiuni mai mici asigurând astfel o acoperire completă a substratului de sticlă. Prezența cristalitelor de dimensiuni mici favorizează apariția unor agregate mai mari ceea ce explică și creșterea rugozității. Analizele de microscopie de forță atomică indică de asemenea creșterea gradului de dezordine (a entropiei) odată cu creșterea rugozității. Un aspect important este reprezentat de variația tensiunilor de rețea care valorile scade până la atingerea unui număr de 50 de secvențe de depunere după care se înregistrează valori crescătoare. Explicația acestui comportament este legat de cinetica caracteristică procesului de creștere a straturilor.

În continuare probele au fost supuse testelor de reflectanță (Fig. 72) pentru a determina grosimea straturilor iar valorile sunt prezentate în Tabelul 11. Aceste date au fost utilizate în studiul cineticii de creștere a straturilor de SnO₂. Pentru o evaluare corectă secvențele de depunere au fost transformate în timp de depunere și s-a considerat că o secvență corespunde la 15 secunde de depunere continuă.

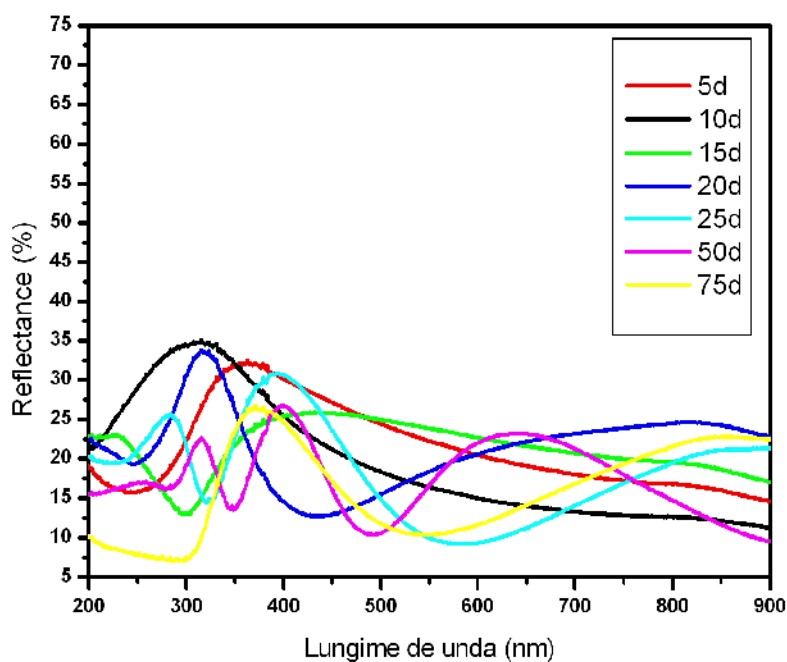


Figura 72. Spectrele de reflectanță în funcție de numărul de secvențe de depunere.

Tabel 11. Grosimea de strat corespunzătoare numărului de secvențe de depunere

| Nume proba | min | max | n (indice de refracție) | () | H (nm) |
|------------|--------|--------|-------------------------|-----|--------|
| 5d | 202,68 | 449,05 | 1,62 | 6 | 70,6 |
| 10d | 285,84 | 645,33 | 1,62 | 6 | 98,1 |
| 15d | 228,21 | 361,45 | 1,62 | 6 | 118,3 |
| 20d | 247,74 | 373,44 | 1,62 | 6 | 140,7 |
| 25d | 283,13 | 358,55 | 1,62 | 6 | 257,4 |
| 50d | 283,13 | 335,92 | 1,62 | 6 | 344,5 |
| 75d | 204,23 | 314,84 | 1,62 | 6 | 352,1 |

Analizele de microscopie de forță atomică (Fig. 73) au utilizat în mod complementar modulul de investigare morfologică, a fazelor și a forțelor electrostatice. Acest mod de analiză permite obținerea unui set de date complet ce pot conduce la emiterea unor ipoteze privind modul de formare a diferitelor morfologii.

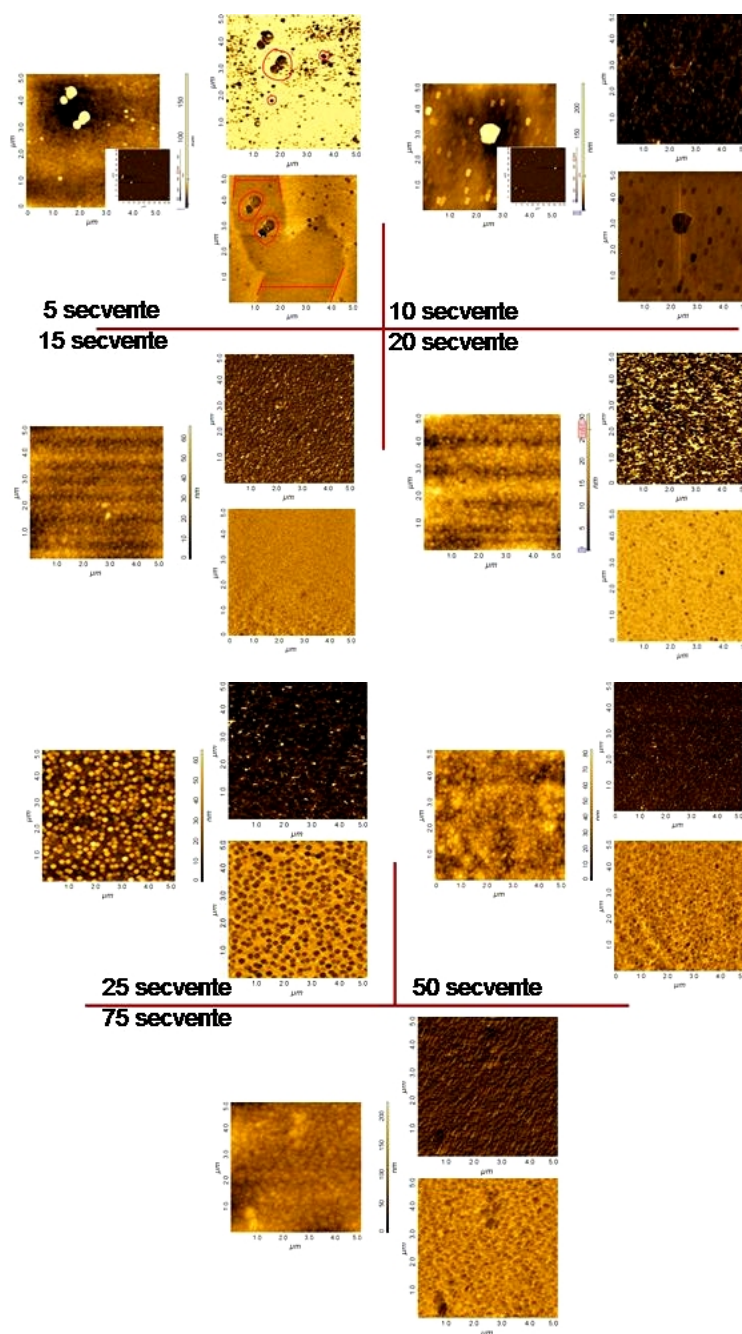


Figura 73. Analize de morfologie, distribuție de fază și încercare electrostatică.

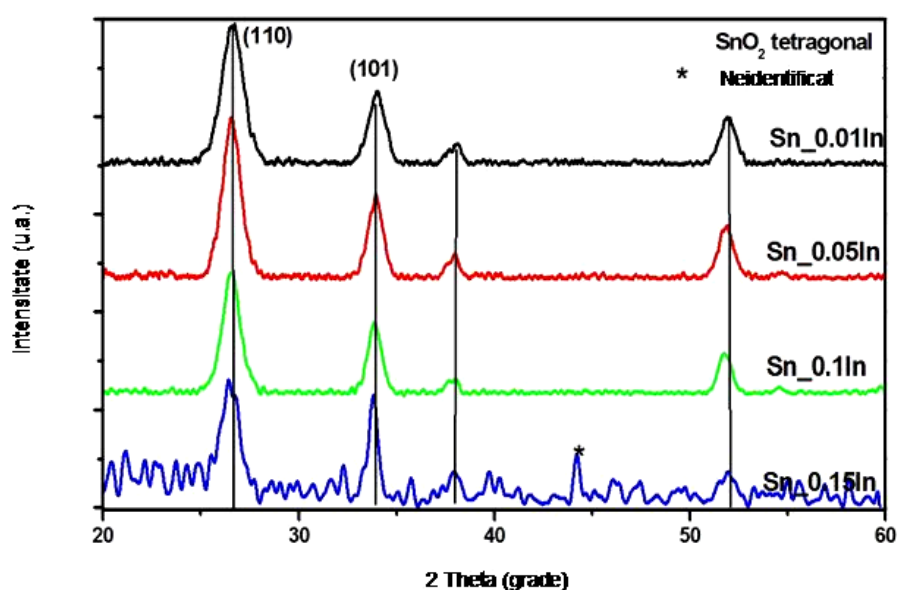
În vederea obținerii unui substrat cu morfologie și grosime controlată pentru celulele fotovoltaice am realizat un set de probe care conțin diferite procente de ioni de In^{3+} dopanți așa cum sunt prezentați în Tabelul 12.

Precursorul utilizat a avut o concentrație de 0.05M fiind obținut din clorură de staniu (SnCl_4) și etanol. În precursor s-a introdus clorură de indiu corespunzător raportului prezentat în Tabelul 12. Temperatura de depunere a fost de 300 C iar presiunea gazului purtător a fost de 1.5 bari. Substratul de depunere a fost sticlă microscopică și sticlă conductoare (FTO). După depunere probele au fost supuse tratamentului termic la 500 C timp de 5 ore.

Tabel 12. Procentul de ioni de In^{3+} utilizat în dopare.

| Nume prob | Raport atomic de dopare |
|-----------|-------------------------|
| | Sn:In |
| Sn_0.01In | 1 :0.01 |
| Sn_0.05In | 1 :0.05 |
| Sn_0.1In | 1 :0.1 |
| Sn_0.15In | 1 :0.15 |

Analizele de difracție (Fig. 74) au indicat prezenta oxidului de staniu cu structura cristalin tetragonal. De asemenea nu s-a identificat formarea oxidului de indiu sau a unor oxizi mici. S-a observat că odată cu creșterea concentrației agentului de dopare are loc și o creștere a dimensiunii cristalitelor. În cazul probei Sn_0.15In a fost necesară utilizarea unui program mai lung de analiză pentru a identifica prezenta liniilor de difracție corespunzătoare SnO_2 . Motivul poate fi legat de faptul că agentul de dopare acționează ca un inhibitor de cristalizare asupra materialului gazd. Inhibitorul de cristalizare poate fi folosit pentru controlul cinetic al formării și dezvoltării cristalitelor. Acesta reduce numărul centrilor de nucleație lăsând spațiu suficient pentru formarea cristalitelor de dimensiuni mari. În acest mod se explică și evoluția cristalitelor odată cu creșterea concentrației agentului de dopare (Tabelul 13). De asemenea în cazul acestei probe s-a identificat o linie de difracție suplimentară la $2\theta = 44$ care nu a putut fi atribuit unui compus pe bază de indiu sau staniu precum nici carbonului (grafit) sau NaCl.

Figura 74. Analizele de difracție pentru probele dopate cu In^{3+} .

Tabelul 13. Parametrii de retea și rugozitatea suprafeței

| Proba | Dimensiunea cristalitelor (Å) | |
|------------------|-------------------------------|-------|
| | (110) | (101) |
| SnO ₂ | 272.4 | 338.9 |
| Sn_0.01In | 274.1 | 340.5 |
| Sn_0.05In | 279.8 | 341.8 |
| Sn_0.1In | 284.3 | 345.6 |
| Sn_0.15In | 302.2 | 361.9 |

O nou serie de experimente a fost inițiat pentru obținerea de straturi de SnO₂ care se pot utiliza ca substrat pentru celulele fotovoltaice. Parametrul modificat în acest caz a fost temperatura de depunere a a cum se poate observa în Tabelul 14.

Tabel 14. Substrat de SnO₂ obținut prin variația temperaturii de depunere.

| Nume proba | Temperatura de depunere (C) |
|------------|-----------------------------|
| Sn_200 | 250 |
| Sn_300 | 300 |
| Sn_350 | 350 |
| Sn_400 | 400 |

Precursorul utilizat a avut concentrația de 0.05 M fiind obținut din clorur de staniu (SnCl₄) și etanol. În precursor s-a introdus clorur de indiu corespunzător raportului atomic de 1:0.01. Presiunea gazului purtător a fost de 1.5 bari. Substratul de depunere a fost sticla microscopică și sticla conductoare (FTO).

Primele analizele de microscopie de baleiaj (Fig. 75) au fost realizate la o magnitudine de 100 μm pentru a avea o imagine de ansamblu asupra aspectului probelor. Exceptând probele prezentate mai sus a fost analizat și substratul de FTO pentru a identifica diferențele dintre materialul comercial și cel obținut în laborator. Se constată că probele obținute la 250, 300 și 350 C au un aspect asemănător caracterizat de zone neomogene, preponderent de formă circulară, în care este prezent SnO₂ atât sub formă de pulbere cât și de strat. Modificări morfologice substanțiale se constată în cazul probei depuse la 400 C a cărei omogenitate este îmbunătățită chiar dacă în acest caz s-au identificat particule de pulbere pe suprafață.

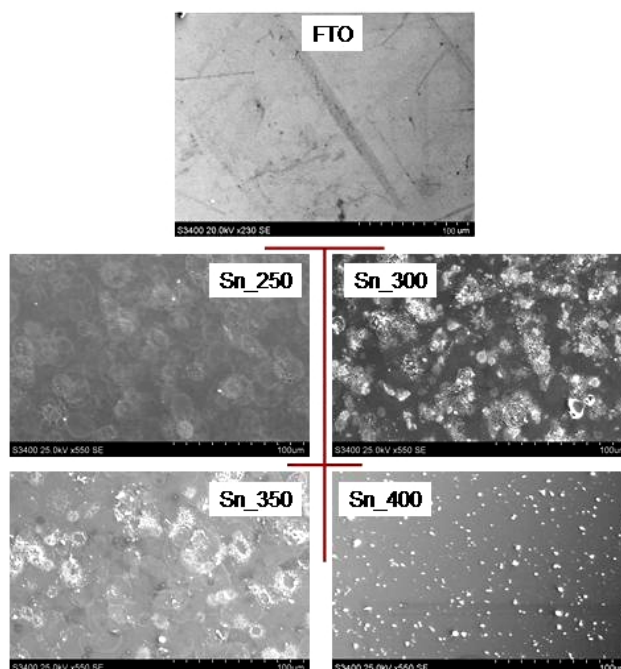


Figura 75. Imagini de microscopie electronică de baleiaj obținute la magnitudinea de 100 μm .

Trecerea la magnitudinea de 5 μm (Fig. 76) ne permite să vizualizăm detalii care nu erau evidente la 100 μm . Se constată că zonele de formă circulară prezintă în partea inferioară (pe conturul cercului) un aspect reticulat ce este corelat cu parametrii tehnologici de depunere. În acest caz, deoarece s-a variat doar temperatura de depunere se observă că atunci când aceasta ajunge la 400 $^{\circ}\text{C}$ procesul de evaporare și pirolizare are loc spontan și permite distribuția uniformă a oxidului metalic pe suprafața substratului. Când temperatura se află sub 400 $^{\circ}\text{C}$ are loc depunere sub formă circulară corespunzătoare particulei de lichid ce atinge substratul încălzit.

Analizele în secțiune transversală (Fig. 77) au fost realizate pentru a determina grosimea straturilor de SnO_2 . În acest caz analiza este mai dificilă deoarece inclusiv pregătirea probei este esențială pentru obținerea unui rezultat corect. Astfel, tăierea trebuie realizată uniform pe toată lungimea substratului pentru a nu exista diferențe de înălțime care nu permit focalizarea corectă a microscopului (această problemă nu se rezolvă la analiza suprafețelor straturilor subțiri). De asemenea, tăierea probei poate conduce la desprinderea filmului de pe marginea care urmează să fie supusă analizei. În timpul analizei s-a constatat că unele probe se încălzesc electrostatic (acumulau electroni) foarte repede ceea ce nu a permis utilizarea aceleiași magnitudini în toate cele cinci cazuri. Cu toate acestea s-a putut determina grosimea stratului și s-a constatat o creștere a valorii acesteia odată cu temperatura pentru probele Sn_250 (1.6 μm), Sn_300 (2 μm) și Sn_350 (3 μm). Pentru proba depusă la temperatura de 400 $^{\circ}\text{C}$ grosimea stratului a revenit la valoarea de 2 μm asemănătoare cu cea a substratului de FTO comercial.

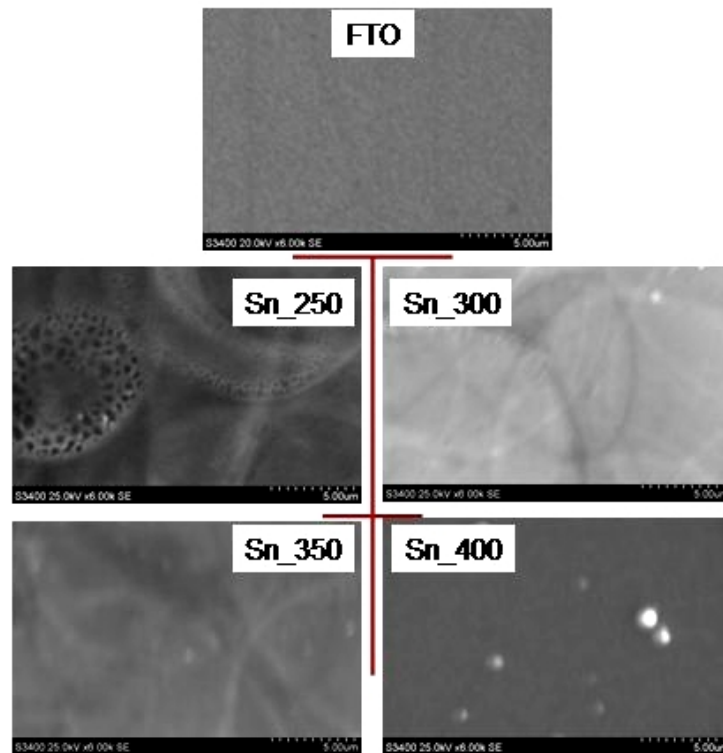


Figura 76. Imagini de microscopie electronic de baleiaj obținute la magnitudine de 5 μm.

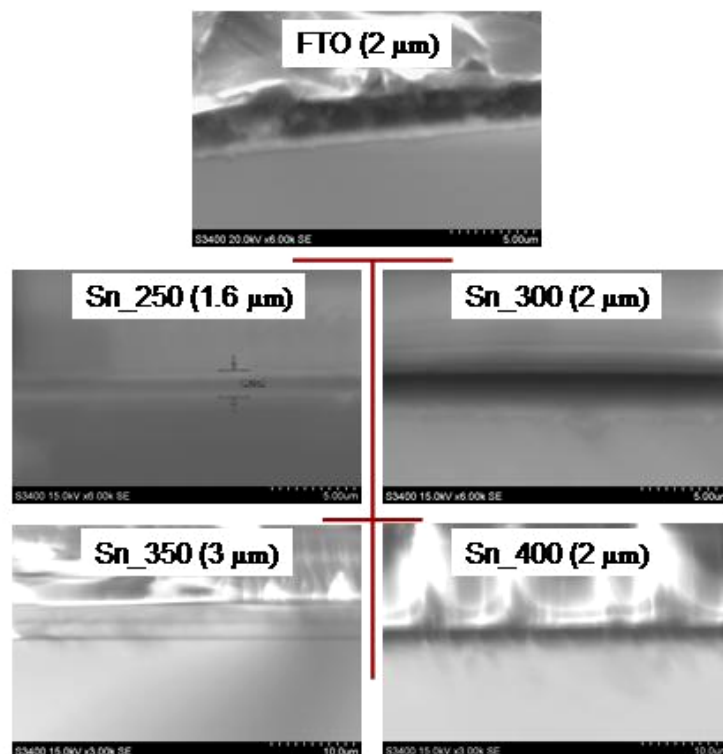


Figura 77. Imagine în secțiune transversal realizat la microscopul electronic de baleiaj.

2.3.2 Semiconductori de tip n i p pentru celule fotovoltaice

În cadrul activităților mele experimentale am depus atâtea straturi de tip n cât și de tip p. Plaja de analize a fost destul de largă și cuprinde atât investigații privind morfologia, cât și proprietățile optice (absorbant /transmitant) și opto-electrice (curba curent-tensiune, Mott-Schottky, impedanță).

2.3.2.1 Semiconductori de tip n (SnO_2 , TiO_2)

Prima serie de investigații experimentale au urmărit obținerea unor probe (Tabel 15) în care s-a modificat atât concentrația precursorului (0.05 M sau 0.1 M) cât și temperatura de depunere (300, 350 și 400 C) pentru stratul de SnO_2 iar pentru stratul superior de TiO_2 toți parametrii au rămas constanți (0.05 M și 400 C).

Tabel 15. Parametrii de depunere a straturilor semiconductoare de tip n.

| Nume prob | Temperatura de depunere a SnO_2 (C) | Concentrația precursorului de SnCl_4 (M) | Temperatura de depunere a TiO_2 |
|-----------------------------|--|---|--|
| Sn_0.05_300_ TiO_2 | 300 | 0.05 | 400 |
| Sn_0.1_300_ TiO_2 | 300 | 0.1 | 400 |
| Sn_0.05_350_ TiO_2 | 350 | 0.05 | 400 |
| Sn_0.1_350_ TiO_2 | 350 | 0.1 | 400 |
| Sn_0.05_400_ TiO_2 | 400 | 0.05 | 400 |
| Sn_0.1_400_ TiO_2 | 400 | 0.1 | 400 |

Precursorul utilizat pentru obținerea SnO_2 a fost clorura de staniu iar pentru obținerea TiO_2 s-a utilizat clorura de titan de concentrație 0.05 M. Presiunea gazului purtor a fost de 1.5 bari. Substratul de depunere a fost sticla microscopică.

Analizele de difracție au indicat prezența oxidului de staniu cu structură cristalină tetragonală. Identificarea dioxidului de titan anatas este dificilă deoarece liniile de difracție sunt apropiate de cele ale oxidului de staniu. Astfel delimitări evidente între cei doi compuși se pot observa doar în cazul probelor Sn_0.05_350_ TiO_2 , Sn_0.1_350_ TiO_2 , Sn_0.05_400_ TiO_2 și Sn_0.1_400_ TiO_2 . Probele în care substratul a fost depus la 300 C nu prezintă nici o linie de difracție corespunzătoare dioxidului de titan.

S-au realizat atât analize de morfologie cât și analize în secțiune transversală (Fig. 78). Cea mai bună morfologie a fost observată în cazul probei Sn_0.1_350_ TiO_2 care este omogenă,

uniform și nu prezintă defecte de tipul fisurilor. Toate probele prezintă pe suprafață în cantități mai mici ($\text{Sn}_{0.1_350_TiO_2}$) sau mai mari ($\text{Sn}_{0.1_400_TiO_2}$) particule sub formă de pulberi ce apar în general datorită temperaturii ridicate de depunere. Analizele EDS au indicat faptul că aceste pulberi conțin în special titan și oxigen ceea ce indică faptul că formarea acestora a avut loc odată cu depunerea stratului superior. Analizele în secțiune transversală au fost realizate atât pentru a evalua grosimea stratului cât mai ales pentru a observa interfața dintre cele două straturi. Astfel analizele au indicat formarea unui strat de SnO_2 cu grosime aproximativ de $2 \mu\text{m}$ (în funcție de temperatura de depunere și concentrația precursorului) și a stratului de TiO_2 cu o grosime situată între 2 și $6 \mu\text{m}$ (în funcție de substrat). Zona de interfață nu prezintă întreruperi ce ar afecta proprietățile electrice ale materialului. Din contră se constată un contact continuu între cele două straturi ceea ce nu exclude existența interpenetrării mai ales atunci când stratul inferior este poros.

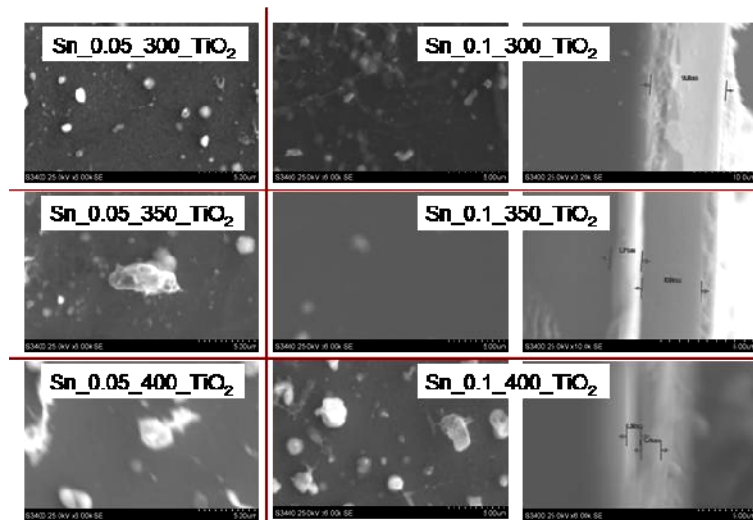


Figura 78. Imaginile de microscopie electronică de baleiaj pentru semiconductori de tip n.

Proprietățile optice au fost evaluate cu ajutorul analizelor de absorbant/transmitanță (Fig. 79). În acest caz analizele au avut un rol dublu: cunoașterea intervalului de absorbant în funcție de tipul de probă dar și evaluarea procentuală a radiației transmise de probă în cauză. Evaluarea procentuală (Tabel 16) se referă la procentul de radiație transmis prin probă din cantitatea maximă de radiație disponibilă corespunzătoare unui anumit domeniu spectral. Evaluarea s-a realizat comparativ între probele cu și fără stratul superior de TiO_2 .

Din graficele cât și din valorile prezentate în Tabelul 16 se observă că atât probele cu TiO_2 cât și cele fără TiO_2 au o absorbant puternică în domeniul UV. Însă în domeniul vizibil situația este diferită și depinde atât de grosimea stratului cât și de densitatea acestuia (ambele controlate în acest caz de concentrația precursorului și de temperatura de depunere). Astfel probele obținute

pe substrat depus la 350 C prezint valori relativ egale de transmisie în vizibil (cu i f r stratul de TiO₂). Modific ri mari apar în cazul probelor obținute la 400 C în care prezența stratului de TiO₂ sub form de pulbere diminueaz semnificativ procentul de radiație transmis .

Tabel 16. Parametri optici ai semiconductorilor de tip n.

| Nume prob | Procent radiație transmis (%) | | | |
|---|-------------------------------|---|-----|----|
| | UV | | VIS | |
| Sn_0.05_300/ Sn_0.05_300_TiO ₂ | 12 | 8 | 80 | 30 |
| Sn_0.05_350/ Sn_0.05_350_TiO ₂ | 8 | 6 | 60 | 60 |
| Sn_0.1_350/ Sn_0.1_350_TiO ₂ | 10 | 6 | 60 | 40 |
| Sn_0.05_400/ Sn_0.05_400_TiO ₂ | 8 | 5 | 50 | 28 |
| Sn_0.1_400/ Sn_0.1_400_TiO ₂ | 7 | 5 | 48 | 25 |

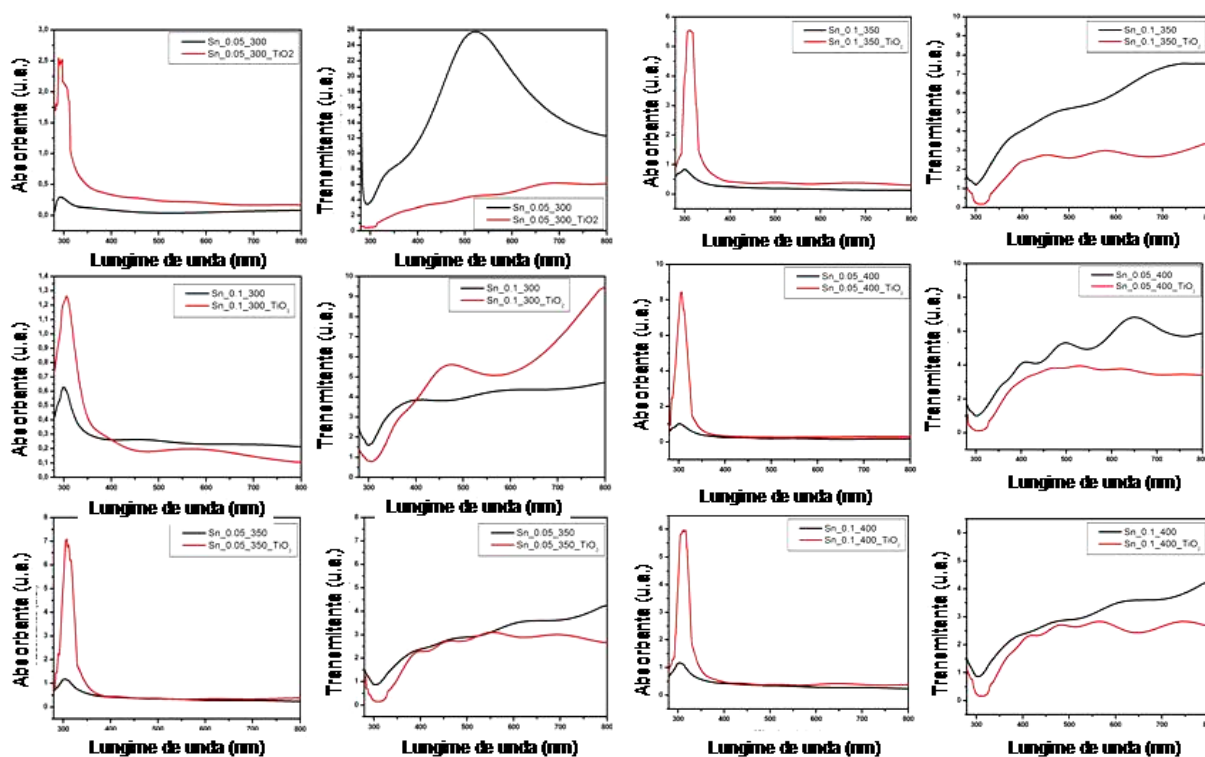


Figura 79. Rezultatele grafice ale analizelor de transmitanță și reflectanță pentru semiconductorii de tip n.

Curbele de curent-tensiune (Fig. 80) au indicat faptul că toate probele prezint conductivitate electrică iar cele mai bune rezultate corespund probei Sn_0.1_350_TiO₂. Aceste rezultate confirm parțial observațiile prezentate la analizele SEM în secțiune transversal

deoarece dac interfața prezint defecte cum ar fi un contact insuficient între cele dou straturi atunci acest aspect se reg se te sub form de scurt – circuit în analizele curent - tensiune.

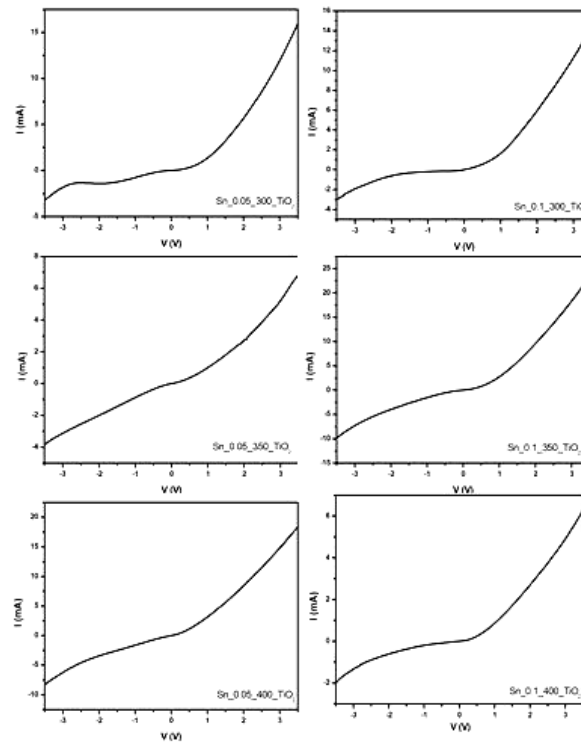


Figura 80. Curbele curent – tensiune pentru semiconductorii de tip n.

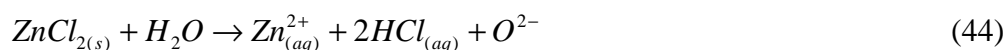
Pentru îmbun t țirea propriet ților opto-electrice ale stratului de SnO₂ am realizat un proces de co-dopare cu ioni de indiu (In³⁺) i argint (Ag¹⁺). Precursorul de baz este reprezentat de soluția alcoolic de clorur de staniu în care s-a ad ugat clorur de indiu pentru doparea cu In³⁺ (procent atomic de 2 %) i azotat de argint pentru doparea cu Ag¹⁺ (procente atomice: 1, 2, 3, 4, 8 i 12 %). Pentru a evita formarea de precipitat a fost ad ugat acid acetic. Straturile au fost obținute prin pulverizare pirolitic . Rezultatele au fost publicate în anul 2015 în jurnalul Materials Science and Engineering B [238].

2.3.2.2 Semiconductori de tip p (ZnO)

Pentru realizarea joncțiunii n – p din celula solar pe lâng semiconductorii de tip n au fost dezvoltati și semiconductori de tip p pe baz de ZnO. Sulfurile metalice au avantajul de a utiliza atât radiația UV cât și cea din domeniul vizibile ceea ce înseamn ca vor avea i rolul de absorber în celula fotovoltaic . Unul din dezavantajele acetui material este legat de faptul c utilizând metode termice de sintez este foarte dificil de obținut un material stoichiometric. Un alt dezavantaj este reprezentat de stabilitatea chimic mai redus decât semiconductorii de tip n.

Straturile de oxid de zinc au fost obținute prin pulverizare pirolitic utilizând un precursor obținut prin dizolvarea clorurii de zinc în solventul reprezentat de amestec etanol – apă în raport de 7:3. S-a utilizat un număr de 20 de secvențe de depunere iar gazul purtător a fost aerul la presiunea de 2 bari. Straturile au fost depuse pe substrat de FTO iar tratamentul termic post-depunere s-a realizat la 500 C timp de 5 ore. Au fost obținute trei probe plecând de la precursori de concentrație diferit : 0.05 M, 0.1 M și 0.2 M. Rezultatele au fost publicate în anul 2014 în jurnalul *Ceramics International* [239].

Analizele de difracție (Fig. 81) au arătat că toate cele trei probe sunt policristaline cu creștere preferențial pe planul (002). Această orientare este favorizată de suprafața netedă a substratului cu tendința ca nucleele să se dezvolte adoptând configurația cea mai stabilă energetic. Această dezvoltare favorizează creșterea granulelor și densificarea morfologiei. Procesul de obținere a stratului de ZnO este descris de următoarele ecuații de reacție:



Odată cu creșterea concentrației precursorului cantitatea de ioni de zinc este mai mare ceea ce influențează cinetica de dezvoltare a stratului și poate induce modificări morfologice. Pentru a verifica această ipoteză a fost calculată dimensiunea cristalitelor pentru mai multe planuri de rețea iar rezultatele sunt prezentate în Tabelul 17.

Conform acestor rezultate se constată că valori mari ale cristalitelor se înregistrează atunci când precursorul are concentrație de 0.05 M și 0.1 M. Prin creșterea concentrației peste aceste valori procesul este inversat ceea ce indică faptul că principalul proces afectat este cel de nucleere.

Tabel 17. Dimensiunea cristalitelor pentru diferite planuri de rețea

| Plan de rețea (hkl) | Dimensiune cristalite (nm) | | |
|---------------------|----------------------------|-----------|-----------|
| | ZnO_0.05 M | ZnO_0.1 M | ZnO_0.2 M |
| (002) | 35.41 | 38.79 | 36.36 |
| (101) | 40.82 | 46.81 | 33.75 |
| (102) | 36.82 | 59.67 | 31.33 |
| (103) | 31.96 | 38.92 | 26.90 |

Analizele de microscopie electronică de baleiaj (Fig. 81) arată formarea unei suprafețe netede în cazul probelor obținute din precursor de 0.05 M și 0.1 M în timp ce proba obținută din precursor 0.2 M este neomogenă cu agregate de densitate mare crescute aleator pe toată suprafața stratului. Prin urmare odată cu creșterea concentrației de precursor scade probabilitatea de rearanjare a materialului adăugat în timpul depunerii și induce formarea defectelor de suprafață.

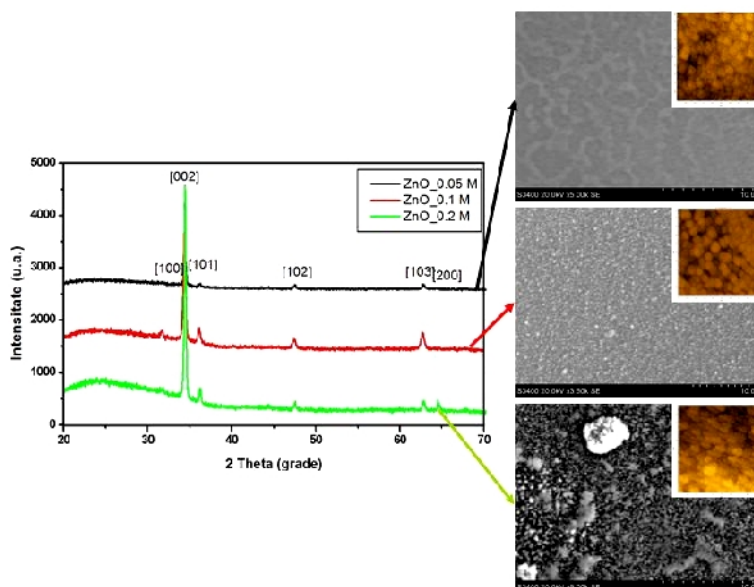


Figura 81. Analizele de difracție și morfologie pentru stratul de ZnO (adaptat din ref. [239]).

Spectru de transmisie optică a fost înregistrat între 350 – 1200 nm (Fig. 82). Toate probele sunt transparente pentru domeniul vizibil și absorbante în UV. Valoarea maximă de transmitanță variază între 75% și 95% ceea ce confirmă faptul că pot fi utilizați ca electrozi transparenți în aplicații privind conversia energiei solare. Scăderea de transmitanță se realizează în mod predictibil odată cu creșterea concentrației precursorului atunci când are loc și creșterea grosimii stratului. Straturile se comportă ca materiale opace fiind absorbante pentru lungimi de undă scurte și transparente pentru lungimi de undă lungi. Prin urmare când energia fotonilor este mai mică decât banda interzisă a ZnO, sunt insuficienți pentru a promova electronii din banda de valență în cea de conducție. Totuși, odată cu depunerea are loc și formarea vacanțelor de oxigen care se comportă ca impurități donoare. Aceste defecte pot fi ionizate de energii joase, astfel încât filmul are absorbție mică și transmisie mare la lungimi mari de undă. În urma determinării benzii interzise (Fig. 82) se observă că aceasta nu înregistrează modificări semnificative funcție de concentrația precursorului. Măsurătorile de curent – tensiune (Fig. 82) au arătat faptul că proba cu cea mai bună conducție corespunde celei obținute din precursor având concentrația de 0.1 M. Acest aspect se explică din faptul că (1) proba prezintă suprafață omogenă și uniformă și (2)

ionii de Zn^{2+} au concentrația relativ mare în raport cu ionii de oxigen ceea ce conduce la creșterea concentrației de electroni.

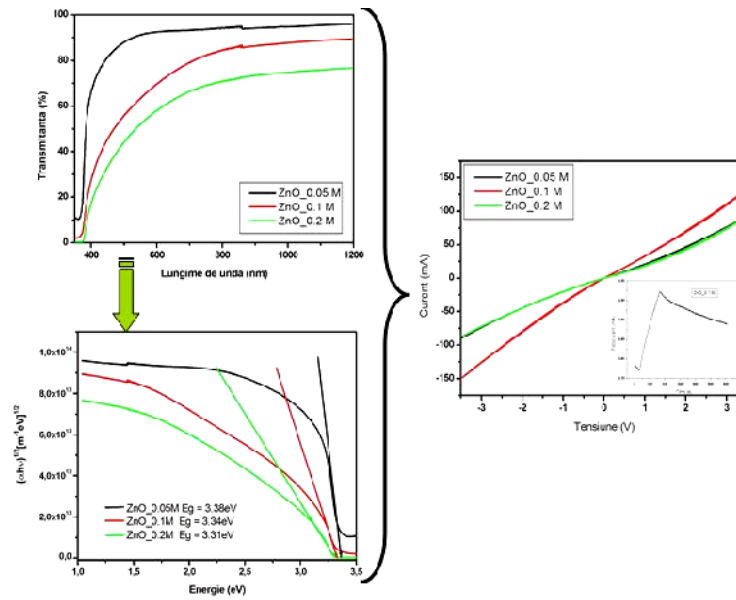


Figura 82. Transmisia optic , banda intezis și curbele curent – tensiune pentru probele de ZnO (adaptat din ref. [239]).

(B-ii) Planuri de evoluție și dezvoltare a carierei**Capitol 3 Management didactic și de cercetare****3.1 Dezvoltarea activității didactice**

Începând cu anul 2003 în perioada de doctorat am desfășurat doar activități de laborator la disciplina Chimie generală precum și la Chimie anorganică cu studenții ai Universității Transilvania din Brașov aflați în primul an de studiu la ciclul licență. Aceste activități au urmărit implementarea unor deprinderi de lucru în laboratorul de chimie cu ustensile și aparate specifice. Activitățile de laborator au fost însoțite de seminarii care au urmărit familiarizarea studenților cu proceduri de calcul specifice chimiei precum și cu probleme ce abordau tematica cursului realizat de titularul de disciplină.

Începând cu anul 2004 am preluat activități de seminar și laborator pentru discipline care aveau corespondent în activitățile mele de cercetare: Materiale Nanostructurate și Materiale speciale care se află incluse în curricula studenților din anul II și III. Preluarea activității practice pentru aceste discipline mi-a permis să elaborez o serie nouă de lucrări de laborator cu abordare tematică concretă în domeniul materialelor cu proprietăți avansate utilizate atât în domeniul energiilor regenerabile cât și în cel al tratașrii apelor uzate.

După obținerea titlului de Doctor în anul 2007 am fost angajat prin concurs pe postul de șef Lucrări în cadrul Catedrei de Chimie ce se afla în acea perioadă în cadrul Facultății de Știința și Ingineria Materialelor. În primul an pe postul de șef lucrări am fost titular de curs pentru disciplina Chimie generală la secțiile de inginerie cu predare în limba engleză (Autovehicule Rutiere și Design industrial) și la cele cu predare în limba franceză (Tehnologia Construcțiilor de Mașini). De asemenea am preluat cursul de Materiale Nanostructurate care se adresa studenților din anul III. Am desfășurat activități de laborator pentru studenți din ciclul de licență și cel de masterat realizând pentru prima dată tematici de laborator pentru discipline noi precum: Sisteme fotovoltaice și Tehnici de caracterizare a materialelor în stare solidă.

În anul 2009 am preluat cursurile de Sisteme fotovoltaice atât pentru ciclul de licență (Ingineria sistemelor de energie regenerabilă) cât și pentru ciclul de masterat (Design de produs pentru dezvoltare durabilă și protecția mediului).

Începând cu anul 2015 am preluat un nou curs de specialitate Mediu și Societate care se adresează studenților aflați anul IV, ciclul de licență la specializările Ingineria și protecția mediului în industrie și Ingineria sistemelor de energii regenerabile. Acest curs are ca scop conștientizarea viitorilor absolvenți asupra problemelor legate de problemele de mediu, corelația

acestora cu societatea, cu valorile și standardele unei vieți moderne. Tot din anul 2015 am preluat activitățile de seminar la disciplina de specialitate Procese avansate pentru tratarea apelor uzate ce se adresează ciclului de masterat unde am îndrumat studenții asupra modului cum se alege și proiectez un proces de tratare a apei uzate în funcție de diferiți parametrii (tip de poluanți, gradul de încălzire, volume, etc.). Activitățile didactice realizate pentru cursuri și aplicații de specialitate au fost actualizate continuu având în vedere corelația acestora cu activitățile mele de cercetare.

În perioada 2007-2017 am coordonat peste 25 lucrări de licență și am contribuit la coordonarea a 10 lucrări de dizertație. De asemenea m-am implicat în realizarea și desfășurarea Cercurilor Științifice Studențești începând cu anul 2007 și am făcut parte din comisia de evaluare a lucrărilor prezentate la aceste evenimente.

În anul 2010 am fost tutor pentru anul I de la secția Inginerie și Protecția Mediului în Industrie perioadă în care am avut consultații periodice cu studenții pentru a rezolva diferitele probleme sau nelămuriri apărute pe parcursul anului. În acest sens la cererea studenților am intervenit la Centrul pentru Învățarea Limbilor Moderne a Universității Transilvania din Brașov pentru inițierea unui curs de limbă germană începători extracurricular.

În anii 2008 și 2009 am susținut cursuri la Școala de Vară de la Agiea iar în 2012 la Școala de Vară de la Brașov având ca temă comună utilizarea materialelor nanostructurate în conversia energiei solare.

M-am implicat activ în realizarea noului sediu al colectivului pe parcursul construcției și am fost membru în echipa de recepție după finalizarea lucrării. În acest sens m-am implicat alături de colegii de la Design de Produs în conceperea mobilierului din laboratoarele în care studenții realizează toate activitățile practice. Am contribuit astfel la crearea unui mediu propice dezvoltării profesionale cu facilități și infrastructură la cele mai noi standarde. Astfel în locația actuală a colectivului beneficiem de toate condițiile necesare desfășurării în bune condiții a activităților didactice.

3.2 Managementul Didactic

Pentru viitor urmez să elaborez două manuale didactice pentru discipline de specialitate care să reflecte tendințele actuale în domeniul tratării apelor uzate precum și în domeniul energiilor regenerabile (inclusiv tehnologia hidrogenului). Doresc ca coordonarea acestor discipline să urmărească implicarea studenților de licență și masterat nu doar în activități practice de laborator dar și în proiecte de cercetare care se desfășoară în cadrul Centrului Sisteme de Energii Regenerabile și Reciclare. Totodată intenționez să realizez modificări semnificative în

ceea ce privește activitățile de laborator. În acest sens deja au fost refulate planurile privind temele de laborator și au fost introduse pe platforma universității. Principalele modificări care au avut loc privesc: micșorarea numărului de studenți/grupa de lucru de la 3-4 la 2, introducerea unor noi teme care includ materiale didactice achiziționate recent precum și introducerea unor teste la intervale regulate pentru evaluarea modului în care studenții și-au însușit informațiile prezentate pe parcursul semestrului. Având în vedere că facultatea noastră dispune de laboratoare performante voi coordona activitățile de laborator astfel încât acestea să aibă un corespondent în cercetare. Astfel studenții vor realiza vizite de lucru în care vor vedea practic cum informațiile prezentate la cursuri își găsesc corespondent în cercetare.

În acest sens am angrenat chiar studenți din anul I, ciclul licență, în activități uzuale (preparare de soluții, monitorizare experimente, întreținere echipamente, recoltare de probe) din laboratoarele de cercetare urmând ca în viitori ani pregătirea lor să evolueze astfel încât să dobândească abilitățile necesare unui cercetător. Deja au fost realizate câteva vizite de lucru la stații de tratare a apei din proximitatea Brașovului unde studenții au fost inițiați atât în munca de teren (urmând fluxul tehnologic al apei) cât și în cea de laborator (diverse analize privind parametrii apei). În acest sens în anul II aceștia vor învăța să utilizeze o parte din echipamentele de cercetare și vor acumula aptitudinile necesare inițierii unui demers științific. În anul III aceștia vor urma separat o anumită tematică de cercetare iar în urma rezultatelor obținute vor participa la conferințe studențești și vor publica articole în Buletinul Universității Transilvania din Brașov. Aceste investigații vor fi continuate și în anul IV iar rezultatele vor fi incluse în lucrările de licență. În ciclul de masterat aceștia vor avea deja aptitudinile și abilitățile necesare unei activități cu grad mare de independență într-un laborator de cercetare iar parte din ei vor urma doctoratul.

În dezvoltarea didactică voi urmări și următoarele aspecte:

- Implicarea activă în activitățile de admitere în ciclul de licență și masterat;
- Continuarea și dezvoltarea activităților de tutoriat;
- Implicarea în activități de promovare a universității în școli și licee;
- Dezvoltarea activităților din cadrul Cercurilor Științifice Studențești;
- Participarea și elaborarea de materiale pentru ziua porților deschise a Universității Transilvania din Brașov precum și pentru Noaptea Cercetătorilor;
- Implicarea studenților în activități de cercetare și participarea acestora la conferințe naționale;
- Îmbunătățirea continuă a infrastructurii necesare desfășurării activităților practice;

- Implicarea în dezvoltarea unor noi specializări atât în facultatea noastră (Design de produs și Mediu) din cadrul Universității Transilvania din Brașov;
- Sustinerea de cursuri la diferite evenimente precum coli de var;
- Participarea la cursuri de specializare atât în țară cât și în străinătate;
- Odată cu dobândirea abilitării pe domeniul Ingineria Mediului voi putea coordona teme de doctorat specifice domeniului în care lucrez alături de studenți;

3.3 Dezvoltarea activității de cercetare

3.3.1 Domenii de cercetare ale candidatului

Domeniile caracteristice activității mele de cercetare sunt:

- 1) Procese avansate de tratare a apelor uzate (cu precădere fotocataliz heterogen pentru îndepărtarea poluanților organici);
- 2) Energii regenerabile – tehnologia hidrogenului, conversia fotovoltaică.

După terminarea studiilor de doctorat mi-am extins domeniul de cercetare în zona proceselor avansate de tratare a apelor uzate utilizând o parte din cunoștințele acumulate din domeniul tehnologiei hidrogenului. Pentru aceste noi aplicații am obținut materiile fotocatalitice cum ar fi:

- Straturi monocomponent din oxizi metalici simpli sau dopați cu diverși ioni (Na^{1+} , Ta^{5+} , Cd^{2+} , In^{3+}).
- Straturi monocomponent din oxizi metalici cu inserție de metale nobile (Au, Ag);
- Structuri tandem pe bază de oxizi și sulfuri metalice caracterizate prin concentrații mari de purtători de sarcină și reducerea proceselor de recombinare.
- Heterostructuri optic active în domeniul UV și Viz cu eficiențe fotocatalitice de până la 97%.

O mare parte din activitatea de cercetare a fost concentrată pe optimizarea procesului de fotocataliză. În acest sens s-au realizat cercetări privind influența mai multor parametri cum ar fi:

- Tipul de radiație luminoasă utilizat.
- Intensitatea/fluxul radiației luminoase.
- pH-ul și conductivitatea (utilizarea de electroliți corozivi sau inhibitori de corозиune).
- Adăugarea de aditivi generatori de specii oxidante (H_2O_2).

A doua zonă de interes a fost reprezentată de energiile regenerabile considerat singura sursă viabilă pentru înlocuirea combustibililor fosili și diminuarea concentrației gazelor cu efect

de ser din atmosferă. Acest interes a avut ca punct de pornire tema de doctorat și a continuat și după susținerea acesteia. Am dezvoltat straturi subțiri cu aplicații în producerea hidrogenului prin fotoelectroliză utilizând o celulă fotoelectrochimică. Materialul utilizat ca fotoelectrod este reprezentat de stratul subțire de trioxid de wolfram obținut prin pulverizare pirolitică. Aceste studii m-au ajutat să acumulez o experiență solidă în sinteza și caracterizarea straturilor subțiri de semiconductori. Proprietățile materialului au fost optimizate prin doparea cu diferiți ioni precum și prin variația parametrilor fizico-chimici de depunere. Unul din rezultatele experimentale concrete este legat de realizarea unui prototip de celulă fotoelectrolitică pentru care s-a emis spre OSIM cererea de brevetare cu numărul RO125540.

Începând cu anul 2010 am început un proiect postdoctorat care are la bază utilizarea de structuri complexe pe baza de straturi subțiri de TiO_2 , SnO_2 și WO_3 pentru obținerea unor noi tipuri de celule fotovoltaice adaptate condițiilor climatice de funcționare. Unul din obiectivele următoare este legat de optimizarea unor proprietăți specifice straturilor subțiri semiconductoare: domeniul de absorbanță, conductivitate electrică, fotocurent și stabilitate chimică. Activitățile în cadrul programului de postdoctorat a contribuit la îmbunătățirea și extinderea cunoștințelor, competențelor și aptitudinilor în dezvoltarea de materiale semiconductoare cu aplicații în conversia solară. Deasemenea în această etapă am elaborat o cerere de brevetare pentru un nou dispozitiv dedicat evaluării proprietăților optoelectrice ale straturilor subțiri. Această cerere de brevet are numărul RO126234-A0. Multe din rezultatele acestor studii au fost utilizate și în optimizarea materialelor și a procesului de tratare a apelor uzate prin fotocataliză.

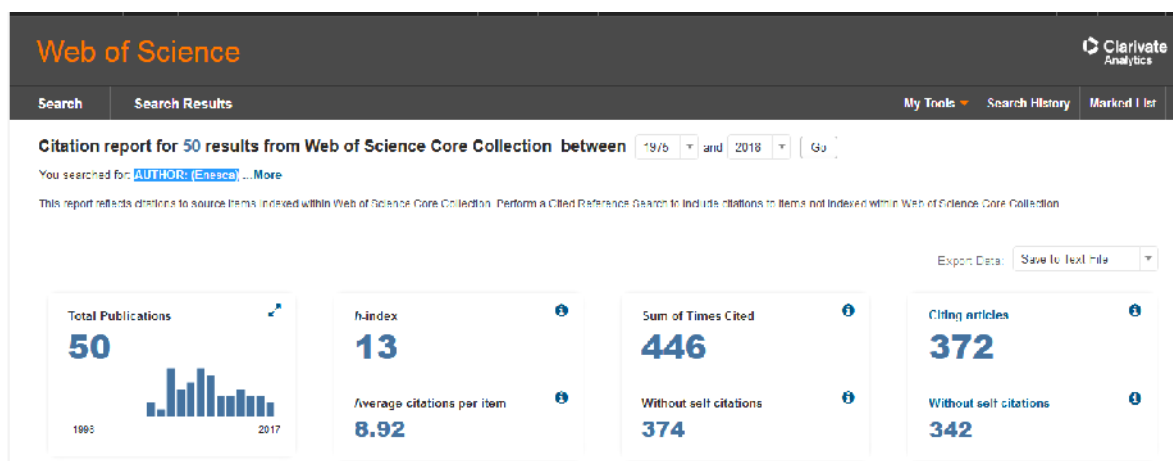
Se poate observa că activitatea de cercetare desfășurată începând din 2017 și până în prezent este caracterizată de continuitate și consecvență abordând tematici legate de mediu.

3.3.2 Diseminarea rezultatelor cercetării

Încă de la începutul activității mele de cercetare am fost îndrumat să-mi valorific rezultatele experimentale în jurnale indexate ISI cotate în primele 25 % din domeniu. Astfel marea majoritate a articolelor se află publicate în jurnale precum: Applied Catalysis B – Environmental, Journal of Catalysis, Catalysis Today, Chemistry Engineering Journal, Journal of European Ceramic Society, Thin Solid Films, Applied Surface Science, Journal of Photochemistry and Photobiology A, Applied Physics A, Ceramics International, Catalysis Letters, Materials Letters, Physica Status Solidi A, Journal of Energy Engineering – ASCE, Materials Science in Semiconductor Processing, Materials Science and Engineering B, Journal Of Sol-Gel Science and Technology, etc.

Activitatea de publicare în jurnale ISI cu factor de impact a început chiar din perioada doctoratului. Până la sfârșitul perioadei de doctorat am publicat 10 articole ISI toate având ca subiect obținerea și caracterizarea straturilor de WO₃.

Odată cu finalizarea studiilor de doctorat am continuat politica de publicații în jurnale cotate ISI având un ritm de publicare de aproximativ 5 articole pe an. Începând cu anul 2015 am ales o nouă strategie de diseminare astfel încât am dat prioritate calității jurnalului și numărului de publicații. În acest sens am redus numărul de publicații și am concentrat o cantitate mai mare de rezultate pentru un număr mai mic de articole dar publicate în jurnale aflate în top 3 din domeniu. Așa cum se poate observa în diagramele prezentate de ISI Thomson Web of Science am avut o activitate continuă de publicare a rezultatelor cercetării ceea ce mi-a asigurat o creștere a vizibilității în plan internațional, un număr de 374 citiri (fără autocitiri) din care 324 în articole ISI și un indice H egal cu 13. Ca urmare a acestei metode coerente de diseminare a datelor experimentale sunt recenzor permanent la următoarele jurnale cotate ISI: Thin Solid Films, Chemical Engineering Journal, Applied Surface Science, Catalysis Today, Material Science and Engineering B, ChemCatChem, Comptes Rendus Chimie, Catalysis Science & Technology, Dalton Transactions, Journal of Hazardous Materials, Journal of Physics and Chemistry of Solids, New Journal of Chemistry, Optik - International Journal for Light and Electron Optics, RSC Advances, Solar EnergyAdvanced Materials, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Journal of Water Process Engineering, International Journal of Hydrogen Energy, Industrial & Engineering Chemistry Research, Materials Science in Semiconductor Processing, Optical Materials, American Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Nanoscale.



Statistica privind numărul de publicații, de citiri și indicele H prezentat de ISI Thomson, Web of Science

3.3.3 *Experiența în managementul de proiecte*

Primul proiect de cercetare (TD291- Dezvoltarea și testarea de noi materiale oxidice nanostructurate pentru obținerea și producerea hidrogenului prin fotoliza apei, valoare 30000Ron) câștigat prin competiție națională în anul 2005 a organizat de CNCS (actualul CNCSIS) s-a desfășurat pe parcursul a 3 ani și a avut ca subiect sinteza și optimizarea straturilor semiconductoare utilizate în producerea hidrogenului prin fotoelectroliză. Acest proiect a avut rolul de a mă ajuta în obținerea unor deprinderi în managementul unui proiect de cercetare. De asemenea proiectul a adus și o contribuție financiară îndreptată exclusiv pentru achiziția de substanțe și echipamente necesare finalizării tezei de doctorat.

Un alt proiect câștigat în calitate de director într-o competiție națională a fost în anul 2009 și a avut titlul „Depunerea, caracterizarea, modelarea și optimizarea unor nano- și mezo-structuri bazate de oxid de staniu (SnO_2) cu morfologie controlată”. Proiectul (ID753/CNCSIS – valoare 1000000Ron) s-a desfășurat tot pe o perioadă de 3 ani și a inclus o echipă de cercetare cuprinsă din 5 membri și directorul. Acest proiect a avut particularitatea de a cuprinde începutul crizei economice care a determinat după primul an reducerea bugetului alocat cu peste 75 %. Chiar și în aceste condiții echipa de cercetare coordonată de mine în calitate de director de proiect a contribuit la îndeplinirea în totalitate a indicatorilor de performanță propuși. Aceste aspecte indică faptul că am capacitatea de a lucra în echipă, de a-mi mobiliza colegii și de a manageria activitatea într-un proiect chiar și în condiții speciale.

Din punct de vedere științific proiectul a adus o abordare inovatoare care a permis realizarea unor noi corelații între structură/morfologie și proprietățile opto-electrice necesare în conversia energiei solare. Rezultatele obținute ne-au încurajat să facem un pas înainte spre dezvoltarea și optimizarea unor noi structuri tandem bazate pe semiconductori de oxizi metalici. În anul 2012 am depus un nou proiect de cercetare cu „Nano-structuri tandem de oxizi metalici cu proprietăți avansate de interfață pentru aplicații opto-electrice” în competiția pentru formarea tinerelor echipe – Resurse Umane - TE/CNCSIS (PN-II-RU-TE- 2012-3-0180). Proiectul a fost clasat pe locul 12 din 60 dar nu a fost finanțat (doar primele 10 proiecte au primit finanțare).

Având în vedere că finanțarea în cercetare este o competiție continuă de proiecte și idei în anul 2014 am aplicat la programul Capacități vizând parteneriate România-Japonia proiectul cu titlul „Fotocatalizatori cu morfologie 1D și 2D pe baza de semiconductori de oxizi metalici pentru fotodegradarea poluanților organici” care s-a poziționat pe primul loc.

Deasemenea am fost membru în echipele de cercetare a numeroase proiecte naționale și internaționale așa cum se poate observa din CV.

3.4 Managementul cercetării

3.4.1 Integrarea în strategia de cercetare a Uniunii Europene

Strategia de cercetare pentru viitor urmărește obiectivele programului de cercetare și inovare a Uniunii Europene cu numele HORIZONT 2020.

Conform programului HORIZONT 2020 majoritatea fondurilor se vor aloca pentru:

- Sănătate, demografie și bună stare;
- Siguranță alimentară, agricultură durabilă, cercetare marină și maritimă și bio-economie;
- Securitate, ecologie și eficiența energetică;
- Acțiuni climatice, eficientizarea resurselor și materii prime;
- Inovație și siguranța societății.

Domeniul de cercetare pe care îl abordez se încadrează în zona de Acțiuni climatice, eficientizarea resurselor și materii prime precum și în Securitate, ecologie și eficiență energetică. Dezvoltarea și optimizarea de procese și materialele utilizate în procese avansate de tratare a apelor uzate precum și în conversia energiei solare vor contribui la atingerea unor ținte ale UE pentru anul 2020 cum ar fi: creșterea cu până la 20% a producției de energie obținută prin sisteme regenerabile de energie și reducerea cu 35% a emisiilor de CO₂. În acest sens am în vedere participarea la aplicația Twinning Orizont 2020 pentru care există teme eligibile conforme cu activitatea de cercetare pe care o desfășurăm.

3.4.2 Direcții de dezvoltare a activității de cercetare în viitor

Principalele aspecte pe care doresc să le abordez în viitor sunt legate atât de cercetarea fundamentală cât și cea aplicativă (având în vedere că lucrez la o facultate cu specific ingineresc). Astfel unul din obiectivele principale ale activității mele este cel de aprofundare a mecanismelor ce stau la baza conversiei energiei solare în materiale semiconductoare sub formă de straturi subțiri și pulbere. În această categorie vor intra inclusiv sistemele de tip tandem, heterostructuri dar și unul suplimentar de tip hibrid. Spre deosebire de cele două pentru care există deja rezultate, sistemul hibrid urmărește un efect sinergic între proprietățile materialelor convenționale utilizate în conversia radiației luminoase și cele neconvenționale (de tip lemn, compozit, polimer, etc.).

Investigarea mecanismelor complexe privind conversia radiației solare în aceste materiale dar și optimizarea anumitor proprietăți reprezintă aspecte esențiale în înțelegerea procesului de

conversie i pentru care literatura de specialitate este înc s rac în informații. Acesta este un drum deschis care îmi ofer ansa de a elabora mai multe proiecte de cercetare în care voi implica colegi, viitori doctoranzi și studenți deopotriv .

Validarea mecanismelor prin aplicații concrete este un alt punct esențial al activității de cercetare. ***Astfel principalele direcții de cercetare vor viza:***

- Epurarea aerului prin fotocataliz – se refer în special la eliminarea unor poluanți de interior eliminați de materialele de construcție și mobilier și care sunt deosebit de periculoși pentru sănătate având potențial cancerigen. Este o temă de mare interes la nivel internațional iar faptul că sunt singurul care a deschis acest subiect în cadrul Universității Transilvania din Brașov îmi conferă posibilitatea de a-mi găsi o nișă proprie. Un prim pas a fost făcut odată cu câștigarea proiectului de parteneriat Capacități în care în urma studiului făcut la Universitatea Tehnică din Tokyo am constatat că fotocatalizatorii utilizați în tratarea apelor uzate au potențial și pentru epurarea aerului.
- Procese avansate pentru tratarea apelor uzate – spre deosebire de studiile făcute până acum și care vizau materiale fotocatalitice convenționale și poluanți de tip coloranți doresc ca în viitor să abordez integrarea unor materiale speciale în structuri hibride cu acțiune asupra unor poluanți reticienți cum sunt cei din industria farmaceutică. În plus, în această direcție voi avea în vedere potențialul unor materiale de a funcționa ca senzori pentru anumite categorii de poluanți. Avantajul acestor senzori este faptul că prin natura lor (dimensiuni mici, consum redus) pot fi amplasați în zone greu accesibile iar asigurarea independenței energetice pe termen lung conduce la reducerea cheltuielilor de întreținere.
- Obținerea hidrogenului prin fotoelectroliz - este un domeniu conex având în vedere faptul că mare parte a materialelor utilizate în fotocataliz sunt transferabile și în celulele fotoelectrolitice. În acest caz am o experiență destul de mare având în vedere că am realizat un brevet privind o celulă fotoelectrochimică multi-parametru și am obținut, testat și optimizat o varietate de fotoelectrozi.
- Procese de eliminare a nano-materialelor din mediu – este un domeniu nou pentru mine dar intens abordat la nivel internațional având în vedere că multe din noile tehnologii au condus la eliberarea de nano-materiale în mediu. Aceste nano-materiale sunt ușor absorbite de organisme și plante având potențial de acumulare și conducând la grave dezechilibre la nivel respirator și cardiac. În acest sens voi aborda două metode: (a) Porosstructuri de sacrificiu – este un material creat special pentru a absorbi preferențial nano-materiale de anumită natură (metale, oxizi, etc) din mediu lichid sau gazos și care

pot fi apoi neutralizate sau (b) Filtre nano-selective create din membrane ceramice sau polimerice care pot fi adaptate pentru diferite tehnologii poluatoare cu nano-materiale.

Tematicile abordate, faptul ca acestea vizează atât procesul cât și tipul de materiale utilizate îmi vor permite să-mi mențin continuitatea activității de cercetare dar și să deschid noi domenii pentru viitori doctoranzi din domeniul de ingineria mediului. Pe lângă materialele și procesele prezentate am în vedere extinderea opțiunilor utilizarea/optimizare de noi oxizi metalizi, polimeri conjugați, compozite, etc. În plus am început dezvoltarea unui nou tip de fotoreactor capabil să utilizeze radiație UV și Viz, de intensitate variată și pretabil studiilor pe lichide și gaze. În plus cu ajutorul viitoarelor achiziții voi completa acest fotoreactor cu echipamentele necesare unui studiu complet pe partea de gaze. În acest sens se formează o nouă echipă tânără și dedicată studiilor de cercetare, colaborărilor cu mediul exterior (academic și industrial) din țară și din străinătate.

3.4.3 Atragera de fonduri și îmbunătățirea infrastructurii

Atragerea de fonduri este o prioritate în condițiile în care odată cu apariția crizei economice sumele acordate cercetării au fost din ce în ce mai reduse. Astfel este necesară accesarea fondurilor disponibile atât pe plan național cât și pe plan european. Acesta este un motivul pentru care domeniul de cercetare abordat se încadrează în prioritățile Uniunii Europene având astfel posibilitatea de a accesa fondurile provenite de la această entitate. Tot din acest motiv mi-am declarat intenția de a depune un proiect la competiția Twinnin 2020.

Până în prezent am reușit să câștig 3 din cele 4 proiecte astfel încât cunosc riguroasă necesarul elaborării unui proiect de cercetare evaluat atât de cercetători români cât și străini. La rândul meu sunt expert CNCISIS și ANCS și am avut ocazia să evaluez zeci de proiecte cu bugete de peste 1.5 milioane de Euro.

Așa cum am arătat anterior pentru viitor voi urmări o creștere a diversității temelor abordate coroborată cu menținerea omogenității în cercetare. În acest caz voi beneficia de sprijinul Universității Transilvania din Brașov care deține o infrastructură de cercetare actualizată și care încurajează inițiativele de atragere de fonduri. O parte din aceste fonduri vor fi utilizate tocmai pentru îmbunătățirea și întreținerea continuă a infrastructurii de cercetare pentru a oferi șanse egale și generațiilor viitoare.

Un alt aspect pe care îl voi aborda în viitor este legat de implicare în proiecte cu terți și promovarea potențialului de cercetare a Universității Transilvania din Brașov la nivel național și internațional. Extinderea rețelei de cooperare cu institute de cercetare și universități din România este una din prioritățile activității mele.

3.4.4 Resursa Uman

Dezvoltarea unei echipe de cercetare și atragerea de fonduri presupune inițierea unor acțiuni timpurii care vor avea efect în următorii 2-3 ani. Astfel voi avea în vedere implicare mai activ în special a unor studenți din ciclul de master dar și din cel de licență în activitățile de cercetare. Atragerea resursei umane se dovedește a fi una din problemele principale ale cercetării alături de cea legată de finanțare.

În acest sens voi urmări atragerea unor studenților în activitatea de cercetare astfel încât aceștia vor deveni potențialii noștri doctoranzi și respectiv membrii în echipe ale unor proiecte de cercetare. De asemenea tematica lucrărilor de licență și a celor de dizertație va fi stabilită în funcție de prioritățile din cercetare corelate cu profilul specializării.

Un alt aspect este legat de implicarea doctoranzilor în proiecte ce corespund temei de cercetare abordate. Temele propuse pentru doctorat vor avea în vedere proiectele de cercetare în derulare precum și cele care urmează să fie înscrise în competiții. Se cunoaște faptul viteza de desfășurare a noilor proiecte impune obținerea de rezultate preliminare finanțării astfel încât toți indicatorii să fie realizați la timp. De asemenea vor fi încurajați și ajutați tinerii doctoranzi să depună proiecte în cadrul competițiilor destinate acestora. Acest exercițiu are rolul de a-i mobiliza și responsabiliza iar câștigarea proiectelor le poate aduce un venit suplimentar.

Colaborarea cu toți colegii din universitate rămâne o prioritate așa cum de altfel au fost și până în prezent.

3.4.5 Diseminarea rezultatelor cercetării

Diseminarea rezultatelor cercetării urmărește trei aspecte: publicații, participări la conferințe și vizite în laboratoare din țări străine.

- Publicații: voi continua publicarea datelor experimentale în jurnale cu factor de impact situat în primele 25% din domeniu dar și extinderea domeniului de publicații spre jurnale care abordează studii fundamentale de conversie a radiației solare;
- Participări la conferințe: rezultatele cercetării vor fi prezentate în conferințe internaționale de profil desfasurate cu prioritate în Europa (unde colaborările se realizează mai ușor datorită proximității) dar și în Asia sau USA;
- Vizite în laboratoare din țări străine: este o metodă eficientă de prezentare a intereselor și preocupărilor din domeniul cercetării care poate constitui baza viitoarelor proiecte comune.

3.4.6 Corelarea activității didactice cu cea de cercetare

În cadrul dezvoltării carierei universitare aspectele didactice și cele de cercetare nu pot fi tratate complet separat. Din contră există numeroase aspecte în care este recomandat să găsim unirea unor elemente comune care își pun amprenta pe pregătirea universitară a viitorilor absolvenți. Din acest punct de vedere doresc să încurajez pe viitor implicarea studenților în activitățile de cercetare care pot conduce în final la pregătirea acestora pentru urmarea unor studii de doctorat. Aspectele legate de cercetare și descoperirile recente în domeniul științei trebuie incluse în cursurile disciplinelor predate pentru a transmite studenților informații actuale care pe viitor îi vor ajuta în competițiile pentru locurile de muncă. Corelarea studiului teoretic cu implicarea în activități de cercetare este modul cel mai concret de trecere de la teorie la practică și de dobândire a unor abilități de lucru.

Deasemenea doresc să mă implic în stabilirea unor tematici de licență și disertație care le vor permite studenților să desfășoare activități experimentale în condiții identice cu cele din cercetarea aplicativă.

Dezvoltarea tematicilor din Cercurile Științifice Studențești poate deasemenea să reprezinte o modalitate de apropiere a studenților de activitatea de cercetare mai ales a celor care se află în primul an de studenție și pentru care puterea exemplului este cea mai bună abordare. Prin urmare pentru viitor doresc să îmbin activitatea de cercetare cu cea didactică astfel încât rezultatele să se reflecte atât în pregătirea studenților cât și în rezultatele experimentale.

Concluzii

Activitatea desfășurată până în prezent atât din poziția de director sau membru în echipe de cercetare cât și din poziția de expert ANCS și CNCSIS mi-au permis să înțeleg problemele și deficiențele cu care se confruntă cercetarea românească indiferent de instituția în care se desfășoară.

Prin urmare voi încerca prin activitatea pe care o desfășor să contribuie la creșterea vizibilității și calității cercetării din Universitatea Transilvania din Brașov atât în colaborare cu colegii instituției cât și cu alți colegi din alte centre de cercetare.

Este nevoie de un efort substanțial pentru a crește fondurile atrase prin cercetare dar și pentru a implica tinerii în diverse proiecte care pot contribui la pregătirea lor profesională.

Din punct de vedere didactic este necesară înnoirea materialului didactic și abordarea unor metode moderne de predare care implică corelații directe cu mediul industrial, utilizarea platformei eLearning și a diferitelor softuri dedicate unor discipline de profil.

Activitatea practică a studenților trebuie să-i apropie de domeniile în care universitatea desfășoară activități de cercetare și să fie corelată cu tendințele din domeniu. Studenții din ciclul de masterat vor fi implicați în proiecte de cercetare pentru a stimula dorința de a urma studiile doctorale.

Domeniile de cercetare abordate în viitor sunt corelate cu tematica la nivel european și mondial iar implicarea tinerilor ține de modul în care reușim să-i convingem de aceste priorități dar și de politicile de cercetare ale României. În ceea ce mă privește consider că am pregătirea, energia și dorința de a realiza acest deziderat și acesta este motivul pentru care deja lucrez în cercetare chiar și cu studenți aflați în ciclul de licență.

(B-iii) Bibliografie

- [1] **A. Enesca**, C. Enache, A. Duta, J. Schoonman, High crystalline tungsten trioxide thin layer obtained by SPD technique, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 26, p. 571-576, 2006.
- [2] **A. Enesca**, A. Duta, J. Schoonman, Study of photoactivity of tungsten trioxide (WO_3) for water splitting, *Thin Solid Films*, Vol. 515, p. 6371–6374, 2007.
- [3] **A. Enesca**, A. Duta, L. Isac, S. Manolache, J. Schoonman, The influence of the annealing process on the properties of WO_3 photoelectrode used in a photoelectrochemical cell (PECC), *Journal of Physics Conference Series*, Vol. 61, p. 472-476, 2007.
- [4] **A. Enesca**, A. Duta, S. Manolache, The influence of defects on the conduction in photoelectrodes used for water splitting, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 9, 6, 2007.
- [5] **A. Enesca**, A. Duta, J. Schoonman, Influence of tantalum ions (Ta^{5+}) dopants on the efficiency of the tungsten trioxide photoelectrode, *Physica Status Solidi A*, Vol. 205, 8, p. 2038-2041, 2008.
- [6] **A. Enesca**, A. Duta, Tailoring WO_3 thin layer using spray pyrolysis deposition, *Physica Status Solidi C*, Vol. 5, 11, p. 3499-3502, 2008.
- [7] A. Duta, **A. Enesca**, C. Jaliu, I. Visa, Dispozitiv pentru producerea hidrogenului prin fotoelectroliza, Nr. 125540, 2013.
- [8] A. Duta, **A. Enesca**, L. Andronic, Tailoring Photocatalytic Properties of Tungsten Oxide Thin Films, *Advanced Materials Research*, vol. 79-82, p. 847-850, 2009.
- [9] M. Visa, **A. Enesca**, A. Duta, Simultaneous Adsorption of Methyl Orange and Heavy Metals from Solution Using Fly Ash, *Advanced Materials Research*, Vol. 79-82, p. 247-250, 2009.
- [10] L. Andronic, B. Hristache, **A. Enesca**, M. Visa, A. Duta, „Studies on titanium oxide catalyst doped with heavy metals (cadmium, copper and nickel)”, *Environmental Engineering and Management Journal*, Vol. 8(4), p. 747-751, 2009.
- [11] L. Andronic, **A. Enesca**, C. Vladuta, A. Duta, Photocatalytic activity of cadmium doped TiO_2 films for photocatalytic degradation of dyes, *Chemical Engineering Journal*, vol. 152, p. 64-71, 2009.
- [12] **A. Enesca**, Y. Yamaguchi, C. Terashima, A. Fujishima, K. Nakata, A. Duta, Enhanced UV-Vis photocatalytic performance of the $\text{CuInS}_2/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ hetero-structure for air decontamination, *Journal of Catalysis*, vol. 350, p. 174–181, 2017.
- [13] **A. Enesca**, M. Baneto, D. Perniu, L. Isac, C. Bogatu, A. Duta, Solar-activated tandem thin films based on CuInS_2 , TiO_2 and SnO_2 in optimized wastewater treatment processes, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 186, p. 69-76, 2016.

- [14] A. Enesca, L. Isac, A. Duta, Charge carriers injection in tandem semiconductors for dyes mineralization, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 162, p. 352–363, 2015.
- [15] M. Visa, L. Andronic, A. Enesca, Behavior of the new composites obtained from fly ash and titanium dioxide in removing of the pollutants from wastewater, *Applied Surface Science*, Vol. 388, p. 359-369, 2016.
- [16] A. Duta, L. Andronic, A. Enesca, The influence of low irradiance and electrolytes on the mineralization efficiency of organic pollutants using the Vis-active photocatalytic tandem $\text{CuInS}_2/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, *Catalysis Today*, vol. 300, p. 18-27, 2017.
- [17] S. Apak, E. Atay, G. Tuncer, Renewable hydrogen energy and energy efficiency in Turkey in the 21st century, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42, 2446-2452, 2017
- [18] F. Zhang, P. Zhao, M. Niu, J. Maddy, The survey of key technologies in hydrogen energy storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 41, p. 14535-14552, 2016.
- [19] I.M. Sakr, Ali M. Abdelsalam, W.A. El-Askary, Effect of electrodes separator-type on hydrogen production using solar energy, *Energy*, Vol. 140, p. 625-632, 2017.
- [20] T. Yilmaz, A. Yilmaz, M.T. Erdinç, Energy recovery from hydrogen combustion at elevated pressures, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42, p. 23361-23365, 2017.
- [21] A. Prasanna, V. Dorer, Feasibility of renewable hydrogen based energy supply for a district, *Energy Procedia*, Vol. 122, p. 373-378, 2017.
- [22] F. Khalid, I. Dincer, M.A. Rosen, Analysis and assessment of an integrated hydrogen energy system, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 41, p. 7960-7967, 2016.
- [23] F. Khalid, M. Aydın, I. Dincer, M.A. Rosen, Comparative assessment of two integrated hydrogen energy systems using electrolyzers and fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 41, p. 19836-19846, 2016.
- [24] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238, 37, 1972.
- [25] E.L.V. Eriksson, E. MacA. Gray, Optimization and integration of hybrid renewable energy hydrogen fuel cell energy systems – A critical review, *Applied Energy*, Vol. 202, p. 348-364, 2017.
- [26] J.E. Leisch, R.N. Bhattacharya, G. Teeter, J.A. Turner, Preparation and characterization of $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ thin films from electrodeposited precursors for hydrogen production, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 81, p. 249, 2004.
- [27] C. Balazsi, M. Farkas – Jahnke, I. Kotsis, L. Petras, J. Pfeifer, The observation of cubic tungsten trioxide at high – temperature dehydration of tungstic acid hydrate, *Solid State Ionics*, vol. 141–142, p. 411, 2001.
- [28] A. Lysis, J. Kleperis, E. Pentjuss, Model of electrochromic and related phenomena in tungsten oxide thin films, *Journal of Solid State Electrochem*, vol. 7, p. 106, 2003.

- [29] Y.S. Krasnov, G.Y. Kolbasov, Electrochromism and reversible changes in the position of fundamental absorption edge in cathodically deposited amorphous WO_3 , *Electrochimica Acta*, vol. 122, p. 90, 2004.
- [30] E. Washizu, A. Yamamoto, Y. Abe, M. Kawamura, K. Sasaki, Optical and electrochromic properties of RF reactively sputtered WO_3 films, *Solid State Ionics*, vol. 165, p. 175, 2003.
- [31] S.M.A. Durrani, E.E. Khawaja, M.A. Salim, M.F. Al-Kuhaili, A.M. Al-Shukri, Effect of preparation conditions on the optical and thermochromic properties of thin films of tungsten oxide, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 71, p. 313, 2002.
- [32] Z. Ling, C. Leach, R. Freer, NO_2 sensitivity of a heterojunction sensor based on WO_3 and doped SnO_2 , *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 23, p. 1881, 2003.
- [33] S. Li, N. Deng, F. Zheng, Y. Huang, Spectrophotometric determination of tungsten (VI) enriched by nanometer-size titanium dioxide in water and sediment, *Talanta*, vol. 60, p. 1097, 2003.
- [34] R. Sundaram, K.S. Nagaraja, Electrical and humidity sensing properties of lead (II) tungstate–tungsten (VI) oxide and zinc (II) tungstate–tungsten (VI) oxide composites, *Materials Research Bulletin*, vol. 39, p. 581, 2004.
- [35] Y. Matsumoto, U. Unal, N. Tanaka, A. Kudo, H. Kato, Electrochemical approach to evaluate the mechanism of photocatalytic water splitting on oxide photocatalysts, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, p. 4205, 2004.
- [36] Y.Y. Kwon, K.Y. Song, W.I. Lee, G.J. Choi, Y.R. Do, Photocatalytic behaviour of WO_3 – loaded TiO_2 , *Journal of Catalysis*, vol. 191, p. 192, 2000.
- [37] E.C. Chang, Rapid-convergent sliding mode proportional-integral technology with fuzzy gain scheduling for hydrogen energy applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42, p. 18216-18222, 2017.
- [38] H. Gao, W. Zhen, J. Ma, G. Lu, High efficient solar hydrogen generation by modulation of Co-Ni sulfide (220) surface structure and adjusting adsorption hydrogen energy, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 206, p. 353-363, 2017.
- [39] P. Bonhote, E. Gogniat, M. Gratzel, P.V. Ashrit, Novel electrochromic devices based on complementary nanocrystalline TiO_2 and WO_3 thin films, *Thin Solid Films*, vol. 350, p. 269, 1999.
- [40] P.R. Mishra, P.K. Shukla, A.K. Singh, O.N. Srivastava, Investigation and optimization of nanostructured TiO_2 photoelectrode in regard to hydrogen production through photoelectrochemical process, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, p. 1089, 2003.

- [41] M. Paulose, G.K. Mor, O.K. Varghese, K. Shankar, C.A. Grimes, Visible light photoelectrochemical and water-photoelectrolysis properties of titania nanotube arrays, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 178, p. 8, 2006.
- [42] S.U.M. Khan, T. Sultana, Photoresponse of n-TiO₂ thin film and nanowire electrodes, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 76, p. 211, 2003.
- [43] N.R. Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K.L. Wouters, F.M. MacDonnell, K. Rajeshwar, Composite WO₃-TiO₂ films prepared by pulsed electrodeposition: morphological aspects and electrochromic behavior, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 566, p. 249, 2004.
- [44] H. Shanak, H. Schmitt, J. Nowoczin, C. Zieber, Effect of Pt-catalyst on gasochromic WO₃ films: optical, electrical and AFM investigations, *Solid State Ionics*, vol. 171, p. 99, 2004.
- [45] H. Kojima, H. Matsumoto, T. Tsujimura, Development of large scale unified system for hydrogen energy carrier production and utilization: Experimental analysis and systems modeling, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, p. 13444-13453, 2017.
- [46] M.H. Sellami, K. Loudiyi, Electrolytes behavior during hydrogen production by solar energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 70, p. 1331-1335, 2017.
- [47] G.R. Bamwenda, K. Sayama, H. Arakawa, The effect of selected reaction parameters on the photoproduction of oxygen and hydrogen from a WO₃ - Fe⁺² - Fe⁺³ aqueous suspension, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 122, p. 175, 1999.
- [48] K.B. Dhanalakshmi, S. Latha, S. Anandan, P. Maruthamuthu, Dye sensitized hydrogen evolution from water, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 26, p. 669, 2001.
- [49] R.L. Busby, *Hydrogen and fuel cells*, Ed. PennWell, USA, 2005.
- [50] L.I. Krishtalik, The hydrogen overpotential—hydrogen adsorption energy relationship. A new approach to the problem, *Electrochimica Acta*, Vol. 218, p. 125-132, 2016.
- [51] V.A. Moshnikov, E.N. Muratova, Yu.M. Spivak, Alumina membranes as a mask for the structures used in hydrogen energy, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42, p. 21817-21821, 2017.
- [52] R. Steinberger-Wilckens, Not cost minimisation but added value maximization, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, p. 763, 2003.
- [53] T.S. Uyar, D. Be ikci, Integration of hydrogen energy systems into renewable energy systems for better design of 100% renewable energy communities, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42, p. 2453-2456, 2017.
- [54] A. A. Evers, Go to where the market is! Challenges and opportunities to bring fuel cells to the international market, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 28, p. 725, 2003.
- [55] www.auto.howstuffworks.com/hydrogen-ecomony.html - website.
- [56] Comisia UE, European fuel cell and hydrogen projects 2002 – 2006, Belgium, 2006.

- [57] Comisia UE, Introducing hydrogen as an energy carrier, Belgia, 2006.
- [58] K.T. Møller, T.R. Jensen, E. Akiba, H. Li, Hydrogen - A sustainable energy carrier, *Progress in Natural Science: Materials International*, Vol. 27, p. 34-40, 2017.
- [59] C.A. Pereira, P.M. Coelho, J.F. Fernandes, M.H. Gomes, Study of an energy mix for the production of hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42, p. 1375-1382, 2017.
- [60] S.S. Bhogilla, H. Ito, A.Kato, A. Nakano, Research and development of a laboratory scale Totalized Hydrogen Energy Utilization System, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 41, p. 1224-1236, 2016.
- [61] L. Bertus, **A. Enesca**, A. Duta, Influence of spray pyrolysis deposition parameters on the optoelectronic properties of WO₃ thin films, *Thin Solid Films*, vol. 520, p. 4282-4290, 2012.
- [62] Y. Wang, K. Chen, C. Chen, Combined catalytic ozonation and membrane system for trihalomethane control, *Catalysis Today*, Vol. 216, p. 261-267, 2013.
- [63] M. Hassan, Y. Zhao, B. Xie, Employing TiO₂ photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 285, p. 264-275, 2016.
- [64] W.D. Oh, Z. Dong, T.T. Lim, Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 194, p. 169-201, 2016.
- [65] L. Dong, J. Zhu, G. Xia, Bifunctional AgCl/Ag composites for SERS monitoring and low temperature visible light photocatalysis degradation of pollutant, *Solid State Sciences*, Vol. 38, p. 7-12, 2014.
- [66] M. Shalom, S. Inal, D. Neher, M. Antonietti, SiO₂/carbon nitride composite materials: The role of surfaces for enhanced photocatalysis, *Catalysis Today*, Vol. 225, p. 185-190, 2014.
- [67] Y.J. Cho, H. Kim, S. Lee, W. Choi, Dual-functional photocatalysis using a ternary hybrid of TiO₂ modified with graphene oxide along with Pt and fluoride for H₂-producing water treatment, *Journal of Catalysis*, Vol. 330, p. 387-395, 2015.
- [68] D. Zheng, G. Zhang, X. Wang, Integrating CdS quantum dots on hollow graphitic carbon nitride nanospheres for hydrogen evolution photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 179, p. 479-488, 2015.
- [69] H. Wang, X. Chen, Kinetic analysis and energy efficiency of phenol degradation in a plasma-photocatalysis system, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 186, p. 1888-1892, 2011.
- [70] M.A. Henderson, A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis, *Surface Science Reports*, Vol. 66, p. 185-297, 2011.
- [71] **A. Enesca**, A. Duta, The influence of selective doping ions (Na¹⁺, Ta⁵⁺) on the optoelectronic properties of WO₃ thin films, *Applied Physics A*, vol. 111, p. 639-643, 2013.

- [72] **A. Enesca**, L. Andronic, A. Duta, Influence of sodium ions (Na^{1+}) dopant on the efficiency of the tungsten, *Revue Roumain de Chimie*, Vol. 55 (1), p. 11-15, 2010.
- [73] G. Erdmann, Future economics of the fuel cell housing market, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, p. 685, 2003.
- [74] M. A. Rosen, D. S. Scott, Entropy production and exergy destruction: Part I - hierarchy of Earth's major constituencies, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, p. 1307, 2003.
- [75] M. A. Rosen, D. S. Scott, Entropy production and exergy destruction: Part II—illustrative technologies, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, p. 1315, 2003.
- [76] G. Korevaar, *Sustainable Chemical Processes and Products*, Ed. Eburon, USA, 2004.
- [77] S.H. Baeck, K.S. Choi, T.F. Jaramillo, G.D. Stucky, E.W. McFarland, Enhancement of photocatalytic electrochromic properties of electrochemically fabricated mesoporous WO_3 thin films, *Advanced Materials*, vol. 15, p. 1269, 2003.
- [78] X.Z. Li, F.B. Li, C.L. Yong, W.K. Ge, Photocatalytic activity of $\text{WO}_x - \text{TiO}_2$ under visible light irradiation, *Journal Of Photochemistry and Photobiology*, vol. 141, p. 209, 2001.
- [79] M.A. Gondal, A. Hameed, Z.H. Yamani, A. Suwaiyan, Laser induced photo-catalytic oxidation/splitting of water over $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, WO_3 , TiO_2 and NiO catalysts: activity comparison, *Chemical Physics Letters*, vol. 385, p. 111, 2004.
- [80] **A. Enesca**, L. Andronic, A. Duta, I. Visa, Sustainable wastewater treatment for households in small communities, Volume Nearly zero energy communitie, Ed. Springer International Publishing – Springer Proceedings in Energy, DOI 10.1007/978-3-319-63215-5_39, ISSN 2352-2534, ISBN 978-3-319-63214-8, Elvetia.
- [81] K. Fischer, R. Gläser, A. Schulze, Nanoneedle and nanotubular titanium dioxide – PES mixed matrix membrane for photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 160–161, p. 456-464, 2014.
- [82] C. Wen, A. Yin, W.L. Dai, Recent advances in silver-based heterogeneous catalysts for green chemistry processes, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 160–161, p. 730-741, 2014.
- [83] G. Colón, Towards the hydrogen production by photocatalysis, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 518, p. 48-59, 2015.
- [84] M.G. Alalm, A. Tawfik, S. Ookawara, Comparison of solar TiO_2 photocatalysis and solar photo-Fenton for treatment of pesticides industry wastewater: Operational conditions, kinetics, and costs, *Journal of Water Process Engineering*, Vol. 8, p. 55-63, 2015.
- [85] T. Soltani, M.H. Entezari, Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles under sunlight irradiation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 377, p. 197-203, 2013.

- [86] S.H. Liu, Y.S. Wei, J.S. Lu, Visible-light-driven photodegradation of sulfamethoxazole and methylene blue by Cu₂O/rGO photocatalysts, *Chemosphere*, Vol. 154, p. 118-123, 2016.
- [87] J.C. Cardoso, G.G. Bessegato, M.V.B. Zanoni, Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization, *Water Research*, Vol. 98, p. 39-46, 2016.
- [88] J.E. Lee, N.T. Khoa, S.W. Kim, E.J. Kim, S.H. Hahn, Fabrication of Au/GO/ZnO composite nanostructures with excellent photocatalytic performance, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 164, p. 29-35, 2015.
- [89] Z.Y. Chen, D. Persson, C. Leygraf, Initial NaCl-particle induced atmospheric corrosion of zinc—Effect of CO₂ and SO₂, *Corrosion Science*, Vol. 50, p. 111-123, 2008.
- [90] M. Finšgar, J. Jackson, Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review, *Corrosion Science*, Vol. 86, p. 17-41, 2014.
- [91] Y. Ahn, B.E. Logan, Effectiveness of domestic wastewater treatment using microbial fuel cells at ambient and mesophilic temperatures, *Bioresource Technology*, vol. 101, p. 469–475, 2010.
- [92] R.J. Craggs, T.J. Lundquist, J.R. Benemann, Wastewater treatment and algal biofuel production. *Algae for biofuels and energy*, Springer, p. 153–163, 2013.
- [93] A. Mehrabadi, R. Craggs, M.M. Farid, Wastewater treatment high rate algal ponds (WWT HRAP) for low-cost biofuel production, *Bioresources Technologies*, vol. 184, p. 202–214, 2015.
- [94] Y. Masuda, K. Kato, Superhydrophilic SnO₂ nanosheet-assembled film, *Thin Solid Films*, vol.544, p. 567-570, 2013.
- [95] S. Klubnuan, S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, Effects of optical band gap energy, band tail energy and particle shape on photocatalytic activities of different ZnO nanostructures prepared by a hydrothermal method, *Optical Materials*, vol. 53, p. 134-141, 2016.
- [96] Y. Lin, Z. Jiang, R. Zhang, C. Zhu, X. Hu, X. Zhang, H. Zhu, The structure, electronic, and optical properties of (Sm,N)-codoped anatase TiO₂ photocatalyst: A density functional study, *Journal of Catalysis*, vol. 309, p. 115-120, 2014.
- [97] Q. Cheng, C. Wang, K. Doudrick, C.K. Chan, Hexavalent chromium removal using metal oxide photocatalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 176–177, p. 740-748, 2015.
- [98] S. Kitano, A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami, Metal ion-modified TiO₂ photocatalysts having controllable oxidative performance under irradiation of visible light, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 521, p. 202-207, 2016.
- [99] S. Ramachandran, A. Sivasamy, B. Dinesh Kumar, Nitrogen doped nanocrystalline semiconductor metal oxide: An efficient UV active photocatalyst for the oxidation of an organic

dye using slurry Photoreactor, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol. 134, p. 445-454, 2016.

[100] E. Hong, D. Kim, J.H. Kim, Heterostructured metal sulfide (ZnS–CuS–CdS) photocatalyst for high electron utilization in hydrogen production from solar water splitting, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20, p. 3869-3874, 2014.

[101] T. Huang, W. Chen, T.Y. Liu, Q.L. Hao, X.H. Liu, Hybrid of AgInZnS and MoS₂ as efficient visible-light driven photocatalyst for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42, p. 12254-12261, 2017.

[102] X. Zhou, H. Sun, H. Zhang, W. Tu, One-pot hydrothermal synthesis of CdS/NiS photocatalysts for high H₂ evolution from water under visible light, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42, p. 11199-11205, 2017.

[103] A. Tuerdi, A. Abdukayum, P. Chen, Synthesis of composite photocatalyst based on the ordered mesoporous carbon-CuO with high photocatalytic activity, *Materials Letters*, Vol. 209, p. 235-239, 2017.

[104] J. Ma, S. Liu, G. Qi, Synthesis of m-LaVO₄/BiOBr composite photocatalysts and their photocatalytic performance under visible light, *Materials Research Bulletin*, Vol. 95, p. 146-151, 2017.

[105] Z. Sun, C. Li, X. Du, S. Zheng, G. Wang, Facile synthesis of two clay minerals supported graphitic carbon nitride composites as highly efficient visible-light-driven photocatalysts, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 511, p. 268-276, 2018.

[106] V.K. Rao, T.P. Radhakrishnan, In situ fabricated Ag/AgCl—polymer nanocomposite thin film: An appraisal of the efficient and reusable photocatalyst, *Materials Research Bulletin*, Vol. 87, p. 193-201, 2017.

[107] T. Larbi, M.A. Amara, B. Ouni, M. Amlouk, Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue dye under UV-sunlight irradiation by cesium doped chromium oxide thin films, *Materials Research Bulletin*, Vol. 95, p. 152-162, 2017.

[108] O.A. Yildirim, H. Arslan, S. Sönmezolu, Facile synthesis of cobalt-doped zinc oxide thin films for highly efficient visible light photocatalysts, *Applied Surface Science*, Vol. 390, p. 111-121, 2016.

[109] A. Mills, N. Wells, C. O'Rourke, Probing the activities of UV and visible-light absorbing photocatalyst powders using a resazurin-based photocatalyst activity indicator ink (Rz Paii), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 338, p. 123-133, 2017.

[110] E. Al-Hetlani, M.O. Amin, M. Madkour, Detachable photocatalysts of anatase TiO₂ nanoparticles: Annulling surface charge for immediate photocatalyst separation, *Applied Surface Science*, Vol. 411, p. 355-362, 2017.

- [111] P. Sujaridworakun, S. Larpkiattaworn, S. Saleepalin, T. Wasanapiarnpong, Synthesis and characterization of anatase photocatalyst powder from sodium titanate compounds, *Advanced Powder Technology*, Vol. 23, p. 752-756, 2012.
- [112] J. Wen, C. Ma, P. Huo, X. Liu, Y. Yan, Construction of vesicle CdSe nano-semiconductors photocatalysts with improved photocatalytic activity: Enhanced photo induced carriers separation efficiency and mechanism insight, *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 60, p. 98-107, 2017.
- [113] O.K. Dalrymple, W. Isaacs, E. Stefanakos, M.A. Trotz, D.Y. Goswami, Lipid vesicles as model membranes in photocatalytic disinfection studies, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 221, p. 64-70, 2011.
- [114] R. Wang, X. Cai, F. Shen, Preparation of TiO₂ hollow microspheres by a novel vesicle template method and their enhanced photocatalytic properties, *Ceramics International*, Vol. 39, p. 9465-9470, 2013.
- [115] S. Fukuzumi, Artificial photosynthesis for production of hydrogen peroxide and its fuel cells, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, Vol. 1857, p. 604-611, 2016.
- [116] V.S. Pinheiro, E.C. Paz, L.R. Aveiro, L.S. Parreira, M.C. Santos, Ceria high aspect ratio nanostructures supported on carbon for hydrogen peroxide electrogeneration, *Electrochimica Acta*, Vol. 259, p. 865-872, 2018.
- [117] K. Sahel, L. Elsellami, I. Mirali, F. Dappozze, C. Guillard, Hydrogen peroxide and photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 188, p. 106-112, 2016.
- [118] X. Huang, Y. Feng, C. Hu, X. Xiao, X. Zou, Mechanistic QSAR models for interpreting degradation rates of sulfonamides in UV-photocatalysis systems, *Chemosphere*, Vol. 138, p. 183-189, 2015.
- [119] Q. Gao, Z. Liu, FeWO₄ nanorods with excellent UV-Visible light photocatalysis, *Progress in Natural Science: Materials International*, Vol. 27, p. 556-560, 2017.
- [120] F. Dong, T. Xiong, Y. Sun, L. Lu, Z. Wu, Exploring the photocatalysis mechanism on insulators, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 219, p. 450-458, 2017.
- [121] X. Lv, T. Wang, W. Jiang, Enhance photocatalysis of TiO₂ and ZnO ceramics by addition of fused silica as a UV guiding medium, *Ceramics International*, Vol. 43, p. 15237-15245, 2017.
- [122] D.O. Scanlon, C.W. Dunnill, J. Buckeridge, S.A. Shevlin, A.J. Logsdail, S.M. Woodley, C.R.A. Catlow, M.J. Powell, R.G. Palgrave, I.P. Parkin, G.W. Watson, T.W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A.A. Sokol, Band alignment of rutile and anatase TiO₂, *Nature Materials*, vol. 12, p. 798-805, 2013.

- [123] I. Aouadi, H. Touati, J.M. Tatibouët, L. Bergaoui, Titanate nanotubes as ethanol decomposition catalysts: Effect of coupling photocatalysis with non-thermal plasma, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 346, p. 485-492, 2017.
- [124] H. Rasoulnezhad, G. Kavei, K. Ahmadi, M.R. Rahimipour, Combined sonochemical/CVD method for preparation of nanostructured carbon-doped TiO₂ thin film, *Applied Surface Science*, Vol. 408, p. 1-10, 2017.
- [125] A. Lin, D. Qi, H. Ding, L. Wang, J. Zhang, Carbon-doped titanium dioxide nanocrystals for highly efficient dye-sensitized solar cells, *Catalysis Today*, Vol. 281, p. 636-641, 2017.
- [126] Y. Ma, L. Han, H. Ma, J. Wang, Q. Zhang, Improving the visible-light photocatalytic activity of interstitial carbon-doped TiO₂ with electron-withdrawing bidentate carboxylate ligands, *Catalysis Communications*, Vol. 95, p. 1-5, 2017.
- [127] X. Cheng, X. Yu, Z. Xing, J. Wan, Enhanced Photocatalytic Activity of Nitrogen Doped TiO₂ Anatase Nano-Particle under Simulated Sunlight Irradiation, *Energy Procedia*, Vol. 16, p. 598-605, 2012.
- [128] W. Wang, M.O. Tadé, Z. Shao, Nitrogen-doped simple and complex oxides for photocatalysis: A review, *Progress in Materials Science*, Vol. 92, p. 33-63, 2018.
- [129] W.C. Huang, J.M. Ting, Novel nitrogen-doped anatase TiO₂ mesoporous bead photocatalysts for enhanced visible light response, *Ceramics International*, Vol. 43, p. 9992-9997, 2017.
- [130] X. Yan, K. Yuan, N. Lu, H. Xu, R. Li, The interplay of sulfur doping and surface hydroxyl in band gap engineering: Mesoporous sulfur-doped TiO₂ coupled with magnetite as a recyclable, efficient, visible light active photocatalyst for water purification, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 218, p. 20-31, 2017.
- [131] F. Li, W. Liu, Y. Lai, F. Qin, J. Li, Nitrogen and sulfur co-doped hollow carbon nanofibers decorated with sulfur doped anatase TiO₂ with superior sodium and lithium storage properties, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 695, p. 1743-1752, 2017.
- [132] J. Yao, T. Mei, Z. Cui, Z. Yu, X. Wang, Hollow carbon spheres with TiO₂ encapsulated sulfur and polysulfides for long-cycle lithium-sulfur batteries, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 330, p. 644-650, 2017.
- [133] F. Lamrani, M. Ouchri, M. Belaiche, A. El Kenz, A. Benyoussef, The effect of fluorine doping on electronic structure and ferromagnetic stability of Os-doped TiO₂ rutile phase: First-principles calculations, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 401, p. 977-981, 2016.

- [134] S.G. Kumar, K.S.R. Koteswara Rao, Comparison of modification strategies towards enhanced charge carrier separation and photocatalytic degradation activity of metal oxide semiconductors (TiO₂, WO₃ and ZnO), *Applied Surface Science*, Vol. 391, p. 124-148, 2017.
- [135] C. Geoffroy, G. Campet, J. Portier, M. Bourrel, J. Salardenne, On new indium tin oxihalides, *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 8, p. 141-143, 1991.
- [136] K. Ubonchonlakate, L. Sikong, F. Saito, Photocatalytic disinfection of *P.aeruginosa* bacterial Ag-doped TiO₂ film, *Procedia Engineering*, Vol. 32, p. 656-662, 2012.
- [137] S. Angkaew, P. Limsuwan, Preparation of silver-titanium dioxide core-shell (Ag@TiO₂) nanoparticles: Effect of Ti-Ag mole ratio, *Procedia Engineering*, Vol. 32, p. 649-655, 2012.
- [138] X. Zhang, M. Li, X. He, R. Hang, B. Tang, Antibacterial activity of single crystalline silver-doped anatase TiO₂ nanowire arrays, *Applied Surface Science*, Vol. 372, p. 139-144, 2016.
- [139] P.W. Koh, M.H.M. Hatta, S.T. Ong, L. Yuliati, S.L. Le, Photocatalytic degradation of photosensitizing and non-photosensitizing dyes over chromium doped titania photocatalysts under visible light, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 332, p. 215-223, 2017.
- [140] M.M. Momeni, Y. Ghayeb, Photoelectrochemical water splitting on chromium-doped titanium dioxide nanotube photoanodes prepared by single-step anodizing, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 637, p. 393-400, 2015.
- [141] P. Gwizdz, B. Lyson-Sypien, M. Radecka, M. Rekas, K. Zakrzewska, Response Modeling of Temperature Modulated Array of Chromium Doped Nanostructured TiO₂ Gas Sensors, *Procedia Engineering*, Vol. 120, p. 1054-1057, 2015.
- [142] S. Singh, Synthesis and characterization of magnesium sponge doped with TiO₂, *Materials Today: Proceedings*, Vol. 4, p. 8954-8959, 2017.
- [143] A. Sasani, A. Baktash, K. Mirabbaszadeh, B. Khoshnevisan, Structural and electronic properties of Mg and Mg-Nb co-doped TiO₂ (101) anatase surface, *Applied Surface Science*, Vol. 384, p. 298-303, 2016.
- [144] M. Li, S. Zhou, M. Xu, Graphene oxide supported magnesium oxide as an efficient cathode catalyst for power generation and wastewater treatment in single chamber microbial fuel cells, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 328, p. 106-116, 2017.
- [145] A.D. Mauro, M.E. Fragalà, V. Privitera, G. Impellizzeri, ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 69, p. 44-51, 2017.
- [146] Y. Liu, C. Xu, Z. Zhu, J. Lu, Z. Shi, Self-assembled ZnO/Ag hollow spheres for effective photocatalysis and bacteriostasis, *Materials Research Bulletin*, Vol. 98, p. 64-69, 2018.

- [147] V.S. Koseira, T.M. Cruz, E.S. Chaves, E.R.L. Tiburtius, Triclosan degradation by heterogeneous photocatalysis using ZnO immobilized in biopolymer as catalyst, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 344, p. 184-191, 2017.
- [148] S. Thangavel, K. Krishnamoorthy, S.J. Kim, G. Venugopal, Designing ZnS decorated reduced graphene-oxide nanohybrid via microwave route and their application in photocatalysis, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 683, p. 456-462, 2016.
- [149] V.K. Gupta, A. Fakhri, M. Azad, S. Agarwal, Synthesis and characterization of Ag doped ZnS quantum dots for enhanced photocatalysis of Strychnine as a poison: Charge transfer behavior study by electrochemical impedance and time-resolved photoluminescence spectroscopy, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 510, p. 95-102, 2018.
- [150] M. Mehrabian, Z. Esteki, Degradation of methylene blue by photocatalysis of copper assisted ZnS nanoparticle thin films, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, Vol. 130, p. 1168-1172, 2017.
- [151] A.P. Gaikwad, C.A. Betty, D. Tyagi, R. Rao, R. Sasikala, In situ formation of surface sulfide species and its role in enhancing the photocatalytic and photoelectrochemical properties of wide bandgap ZrO₂, *Molecular Catalysis*, Vol. 435, p. 128-134, 2017.
- [152] L. Renuka, K.S. Anantharaju, S.C. Sharma, H.P. Nagaswarupa, Y.S. Vidya, Hollow microspheres Mg-doped ZrO₂ nanoparticles: Green assisted synthesis and applications in photocatalysis and photoluminescence, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 672, p. 609-622, 2016.
- [153] C. Karunakaran, S. Senthilvelan, Photocatalysis with ZrO₂: oxidation of aniline, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 233, p. 1-8, 2005.
- [154] Z. Wang, S. Yan, Y. Sun, T. Xiong, W. Zhang, Bi metal sphere/graphene oxide nanohybrids with enhanced direct plasmonic photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 214, p. 148-157, 2017.
- [155] F. Chen, W. An, L. Liu, Y. Liang, W. Cui, Highly efficient removal of bisphenol A by a three-dimensional graphene hydrogel-AgBr@rGO exhibiting adsorption/photocatalysis synergy, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 217, p. 65-80, 2017.
- [156] M. Aleksandrak, W. Kukulka, E. Mijowska, Graphitic carbon nitride/graphene oxide/reduced graphene oxide nanocomposites for photoluminescence and photocatalysis, *Applied Surface Science*, Vol. 398, p. 56-62, 2017.
- [157] X.X. Liu, C. Qin, L. Cao, Y. Feng, H.J. Seo, A silver niobate photocatalyst AgNb₇O₁₈ with perovskite-like structure, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 724, p. 381-388, 2017.

- [158] E. Grabowska, Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties—A review, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 186, p. 97-126, 2016.
- [159] X. He, P. Guo, J. Wu, Y. Tu, M. Huang, Hybrid perovskite by mixing formamidinium and methylammonium lead iodides for high-performance planar solar cells with efficiency of 19.41%, *Solar Energy*, Vol. 157, p. 853-859, 2017.
- [160] H. Wang, F. Wen, X. Li, X. Gan, Y. Zhang, Cerium-doped MoS₂ nanostructures: Efficient visible photocatalysis for Cr(VI) removal, *Separation and Purification Technology*, Vol. 170, p. 190-198, 2016.
- [161] E. Parzinger, E. Mitterreiter, M. Stelzer, F. Kreupl, U. Wurstbauer, Hydrogen evolution activity of individual mono-, bi-, and few-layer MoS₂ towards photocatalysis, *Applied Materials Today*, Vol. 8, p. 132-140, 2017.
- [162] Y. Li, C. Cai, Y. Gu, W. Cheng, C. Zhao, Novel electronic properties of a new MoS₂/TiO₂ heterostructure and potential applications in solar cells and photocatalysis, *Applied Surface Science*, Vol. 414, p. 34-40, 2017.
- [163] R. Nagarjuna, S. Challagulla, P. Sahu, S. Roy, R. Ganesan, Polymerizable sol-gel synthesis of nano-crystalline WO₃ and its photocatalytic Cr(VI) reduction under visible light, *Advanced Powder Technology*, Vol. 28, p. 3265-3273, 2017.
- [164] S. Mohammadi, M. Sohrabi, A.N. Golikand, A. Fakhri, Preparation and characterization of zinc and copper co-doped WO₃ nanoparticles: Application in photocatalysis and photobiology, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, Vol. 161, p. 217-221, 2016.
- [165] P. Praus, L. Svoboda, R. Dvorský, M. Reli, P. Man ík, Synthesis and properties of nanocomposites of WO₃ and exfoliated g-C₃N₄, *Ceramics International*, Vol. 43, p. 13581-13591, 2017.
- [166] M. Arif, Q. Li, J. Yao, T. Huang, X. Liu, Enhance photocatalysis performance and mechanism of CdS and Ag synergistic co-catalyst supported on mesoporous g-C₃N₄ nanosheets under visible-light irradiation, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 5, p. 5358-5368, 2017.
- [167] Y. Liu, M. Chi, H. Dong, H. Jia, Z. Zhang, Ag/CdS heterostructural composites: Fabrication, characterizations and photocatalysis, *Applied Surface Science*, Vol. 313, p. 558-562, 2014.
- [168] J. Yan, X. Li, S. Yang, X. Wang, S. Zhang, Design and preparation of CdS/H-3D-TiO₂/Pt-wire photocatalysis system with enhanced visible-light driven H₂ evolution, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42, p. 928-937, 2017.

- [169] G. Cheng, F. Xu, J. Xiong, Y. Wei, R. Chen, A novel protocol to design TiO₂-Fe₂O₃ hybrids with effective charge separation efficiency for improved photocatalysis, *Advanced Powder Technology*, Vol. 28, p. 665-670, 2017.
- [170] N. Davari, M. Farhadian, A.R.S. Nazar, M. Homayoonfal, Degradation of diphenhydramine by the photocatalysts of ZnO/Fe₂O₃ and TiO₂/Fe₂O₃ based on clinoptilolite: Structural and operational comparison, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 5, p. 5707-5720, 2017.
- [171] R.G. Marques, A.M. Ferrari-Lima, V. Slusarski-Santana, N.R.C. Fernandes-Machado, Ag₂O and Fe₂O₃ modified oxides on the photocatalytic treatment of pulp and paper wastewater, *Journal of Environmental Management*, Vol. 195, p. 242-248, 2017.
- [172] Y. Zheng, X. Zhang, J. Zhao, P. Yang, Assembled fabrication of -Fe₂O₃/BiOCl heterojunctions with enhanced photocatalytic performance, *Applied Surface Science*, Vol. 430, p. 585-594, 2018.
- [173] C. Tian, Q. Zhang, A. Wu, M. Jiang, Z. Liang, B. Jiang, H. Fu, Cost-effective largescale synthesis of ZnO photocatalyst with excellent performance for dye photodegradation, *Chemical Communications*, vol. 48, p. 2858–2860, 2012.
- [174] Y. Wang, R. Shi, J. Lin, Y. Zhu, Enhancement of photocurrent and photocatalytic activity of ZnO hybridized with graphite-like C₃N₄, *Energy Environmental Science*, vol. 4, p. 2922–2929, 2011.
- [175] C. Wu, L. Shen, Y.-C. Zhang, Q. Huang, Solvothermal synthesis of Cr-doped ZnO nanowires with visible light-driven photocatalytic activity, *Materials Letters*, vol. 65, p. 1794–1796, 2011.
- [176] W. Xie, Y. Li, W. Sun, J. Huang, H. Xie, X. Zhao, Surface modification of ZnO with Ag improves its photocatalytic efficiency and photostability, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 216, p. 149–155, 2010.
- [177] X. Bai, L. Wang, R. Zong, Y. Lv, Y. Sun, Y. Zhu, Performance enhancement of ZnO photocatalyst via synergic effect of surface oxygen defect and graphene hybridization, *Langmuir*, vol. 29, p. 3097–3105, 2013.
- [178] S. Chen, W. Zhao, W. Liu, S. Zhang, Preparation, characterization and activity evaluation of p–n junction photocatalyst p-ZnO/n-TiO₂, *Applied Surface Science*, vol. 255, p. 2478-2484, 2008.
- [179] Y. Bessekhoud, R. Brahimi, F. Hamdini, M. Trari, Cu₂S/TiO₂ heterojunction applied to visible light Orange II degradation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 248, p. 15-23, 2012.

- [180] X. Zhang, K. Cooke, P. Carmichael, I.P. Parkin, The deposition of crystallized TiO₂ coatings by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating, *Surface and Coatings Technology*, vol. 236, p. 290-295, 2013.
- [181] J. Zhu, S. Wang, J. Wang, D. Zhang, H. Li, Highly active and durable Bi₂O₃/TiO₂ visible photocatalyst in flower-like spheres with surface-enriched Bi₂O₃ quantum dots, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 102, p. 120-125, 2011.
- [182] S. Wang, Y. Guan, L. Wang, W. Zhao, H. He, J. Xiao, S. Yang, C. Sun, Fabrication of a novel bifunctional material of BiOI/Ag₃VO₄ with high adsorption–photocatalysis for efficient treatment of dye wastewater, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 168-169, p. 448–457, 2015.
- [183] A.S. Kshirsagar, A. Gautam, P.K. Khanna, Efficient photo-catalytic oxidative degradation of organic dyes using CuInSe₂/TiO₂ hybrid hetero-nanostructures, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 349, p. 73-90, 2017.
- [184] X. Jie, N. Bao, B. Gong, S. Zhou, Facile synthesis of plasmonic Ag/AgCl/polydopamine-TiO₂ fibers for efficient visible photocatalysis, *Nano-Structures&Nano-Objects*, vol. 12, p. 98–105, 2017.
- [185] R. Hou, Y. Gao, H. Zhu, G. Yang, W. Liu, Y. Huo, Z. Xie, H. Li, Coupling system of Ag/BiOBr photocatalysis and direct contact membrane distillation for complete purification of N-containing dye wastewater, *Chemical Engineering Journal*, vol. 317, p. 386 – 393, 2017.
- [186] **A. Enesca**, L. Andronic, A. Duta, Wastewater Treatment Using Optimized TiO₂ Photocatalytic Properties, *Environmental Engineering and Management Journal*, Vol. 8, p. 753-758, 2009.
- [187] **A. Enesca**, C. Bogatu, M. Voinea, A. Duta, Opto-electronic properties of SnO₂ layers obtained by SPD and ECD techniques, *Thin Solid Films*, Vol. 519, p. 563-567, 2010.
- [188] M. Dudita, C. Bogatu, **A. Enesca**, A. Duta, The influence of the additives composition and concentration on the properties of SnO_x thin films used in photocatalysis, *Materials Letters*, Vol. 65, p. 2185-2189, 2011.
- [189] M. Dudita, C. Bogatu, **A. Enesca**, A. Duta, Thin Films Of SnO₂ Obtained Electrochemically From Surfactants Containing Electrolytes, *Revue Roumaine De Chimie*, vol. 56, 717-723, 2011.
- [191] **A. Ene ca**, A. Du , The influence of the precursor concentration on the properties of SnO₂ thin films, *Thin Solid Films*, Volume 519, p. 568-572, 2010.
- [192] **A. Enesca**, A. Duta, The influence of organic additives on the morphologic and crystalline properties of SnO₂ obtained by spray pyrolysis deposition, *Thin Solid Films*, Vol. 519, p. 5780-5786, 2011.

- [193] A. Enesca, L. Andronic, A. Duta, Optimization of Opto-Electrical and Photocatalytic Properties of SnO₂ Thin Films Using Zn²⁺ and W⁶⁺ Dopant Ions, *Catalysis Letters*, Vol. 142, p. 224-230, 2012.
- [194] A.M. Ali, A.A. Ismail, R. Najmy, A. Al-Hajry, Preparation and characterization of ZnO–SiO₂ thin films as highly efficient photocatalyst, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 275, p. 37-46, 2014.
- [195] N. Talebian, F. Jafarinezhad, Morphology-controlled synthesis of SnO₂ nanostructures using hydrothermal method and their photocatalytic applications, *Ceramics International*, vol. 39, p. 8311-8317, 2013.
- [196] H. He, C. Liu, M.E. Louis, G. Li, Infrared studies of a hybrid CO₂-reduction photocatalyst consisting of a molecular Re(I) complex grafted on Kaolin, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 395, p. 145-150, 2014.
- [197] M. Takeuchi, M. Hidaka, Masakazu Anpo, Efficient removal of toluene and benzene in gas phase by the TiO₂/Y-zeolite hybrid photocatalyst, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 237–238, 133-139, 2012.
- [198] Z. Mesgari, M. Gharagozlou, A. Khosravi, K. Gharanjig, Synthesis, characterization and evaluation of efficiency of new hybrid Pc/Fe-TiO₂ nanocomposite as photocatalyst for decolorization of methyl orange using visible light irradiation, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 411–412, p. 139-145, 2012.
- [199] S. Chen, W. Zhao, W. Liu, S. Zhang, Preparation, characterization and activity evaluation of p–n junction photocatalyst p-ZnO/n-TiO₂, *Applied Surface Science*, Vol. 255, p. 2478-2484, 2008.
- [200] N. Davari, M. Farhadian, A.R.S. Nazar, M. Homayoonfal, Degradation of diphenhydramine by the photocatalysts of ZnO/Fe₂O₃ and TiO₂/Fe₂O₃ based on clinoptilolite: Structural and operational comparison, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 5, p. 5707-5720, 2017.
- [201] J. Fenoll, I. Garrido, M. Pastor-Belda, N. Campillo, S. Navarro, Solar detoxification of water polluted with fungicide residues using ZnO-coated magnetic particles, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 330, p. 71-81, 2017.
- [202] W. Shi, S. Li, B. Chen, C. Wang, W. Sun, Effects of Fe₂O₃ and ZnO nanoparticles on 17 - estradiol adsorption to carbon nanotubes, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 326, p. 1134-1144, 2017.
- [203] K. Yuan, Q. Cao, X. Li, H.Y. Chen, D.W. Zhang, Synthesis of WO₃@ZnWO₄@ZnO-ZnO hierarchical nanocactus arrays for efficient photoelectrochemical water splitting, *Nano Energy*, Vol. 41, p. 543-551, 2017.

- [204] S.M. Lam, J.C. Sin, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, Sunlight responsive WO₃/ZnO nanorods for photocatalytic degradation and mineralization of chlorinated phenoxyacetic acid herbicides in water, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 450, p. 34-44, 2015.
- [205] S.M. Lee, C.S. Choi, K.C. Choi, H.C. Lee, Low resistive transparent and flexible ZnO/Ag/ZnO/Ag/WO₃ electrode for organic light-emitting diodes, *Organic Electronics*, Vol. 13, p. 1654-1659, 2012.
- [206] J.S. Tawale, Ashavani Kumar, S.R. Dhakate, A.K. Srivastava, Facile synthesis of bulk SnO₂ and ZnO tetrapod based graphene nanocomposites for optical and sensing application, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 201, p. 372-383, 2017.
- [207] J. Liu, T. Wang, B. Wang, P. Sun, G. Lu, Highly sensitive and low detection limit of ethanol gas sensor based on hollow ZnO/SnO₂ spheres composite material, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 245, p. 551-559, 2017.
- [208] H. Derikvandi, A. Nezamzadeh-Ejhi, A comprehensive study on electrochemical and photocatalytic activity of SnO₂-ZnO/clinoptilolite nanoparticles, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 426, p. 158-169, 2017.
- [209] J.A. Mendoza, D.H. Lee, J.H. Kang, Photocatalytic removal of gaseous nitrogen oxides using WO₃/TiO₂ particles under visible light irradiation: Effect of surface modification, *Chemosphere*, Vol. 182, p. 539-546, 2017.
- [210] L. Lietti, J.L. Alemany, P. Forzatti, G. Busca, F. Bregani, Reactivity of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts in the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia, *Catalysis Today*, Vol. 29, p. 143-148, 1996.
- [211] M. Nazari, F. Golestani-Fard, R. Bayati, B. Eftekhari-Yekta, Enhanced photocatalytic activity in anodized WO₃-loaded TiO₂ nanotubes, *Superlattices and Microstructures*, Vol. 80, p. 91-101, 2015.
- [212] P.Kr. Baitha, J. Manam, Structural and spectroscopic diagnosis of ZnO/SnO₂ nanocomposite influenced by Eu³⁺, *Journal of Rare Earths*, Vol. 33, p. 805-813, 2015.
- [213] S. Supriyono, H. Surahman, Y.K. Krisnandi, J. Gunlazuardi, Preparation and Characterization of Transparent Conductive SnO₂-F Thin Film Deposited by Spray Pyrolysis: Relationship between Loading Level and Some Physical Properties, *Procedia Environmental Sciences*, Vol. 28, p. 242-251, 2015.
- [214] L. Guangzhong, L. Gang, W. Hui, X. Changshu, T. Huiping, Preparation of Sb Doped Nano SnO₂/Porous Ti Electrode and Its Degradation of Methylene Orange, *Rare Metal Materials and Engineering*, Vol. 44, p. 1326-1330, 2016.

- [215] M. Taghavi, M. Tabatabaee, M.H. Ehrampoush, M.T. Ghaneian, J. Mardaneh, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO₂/ZnO-supported phosphomolybdic acid nanocomposites, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 249, p. 546-553, 2018.
- [216] Z. Mohammadi, S. Sharifnia, Y. Shavisi, Photocatalytic degradation of aqueous ammonia by using TiO₂ ZnO/LECA hybrid photocatalyst, *aterials Chemistry and Physics*, Vol. 184, p. 110-117, 2016.
- [217] A. Sreedhar, H. Jung, J.H. Kwon, J. Yi, J.S. Gwag, Novel composite ZnO/TiO₂ thin film photoanodes for enhanced visible-light-driven photoelectrochemical water splitting activity, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 804, p. 92-98, 2017.
- [218] **A. Enesca**, Influnece of precursor composition on optoelectric and photocatalytic properties of TiO₂ and WO₃ film, *Enviromental Engineering and Management Journal*, Vol. 10(8), p. 1191-1196, 2011.
- [219] **A. Enesca**, L. Isac, L. Andronic, D. Perniu, A. Duta, Tuning SnO₂-TiO₂ tandem systems for dyes mineralization, *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, p. 175 – 184, 2014.
- [220] **A. Enesca**, L. Andronic, A. Duta, The influence of surfactants on the crystalline structure, electrical and photocatalytic properties of hybrid multi-structured (SnO₂, TiO₂ and WO₃) thin films, *Applied Surface Science*, Vol. 258, p. 4339-4346, 2012.
- [221] **A. Enesca**, L. Isac, A. Duta, Hybrid structure comprised of SnO₂, ZnO and Cu₂S thin film semiconductors with controlled optoelectric and photocatalytic properties, *This Solid Films*, vol. 542, p. 31-37, 2013.
- [222] S. Longo, B.M. Antoni, M. Bongards, M. Chaparro, A.A. Cronrath, F. Fatone, J.M. Lema, M. Mauricio-Iglesias, A. Soares, A. Hospido, Monitoring and diagnosis of energy consumption in wastewater treatment plants. A state of the art and proposals for improvement, *Applied Energy*, vol. 179, p. 1251–1268, 2016.
- [223] P. Foladori, M. Vaccari, F. Vitali, Energy audit in small wastewater treatment plants: methodology, energy consumption indicators, and lessons learned, *Water Science & Technolgy*, vol. 72, p. 1007–1015, 2015.
- [224] R. Goldstein, W. Smith, *Water & sustainability (volume 4): US electricity consumption for water supply & treatment-the next half century*, Palo Alto: Electric Power Research Institute, 2012.
- [225] Z. Mesgari, M. Gharagozlou, A. Khosravi, K. Gharanjig, Synthesis, characterization and evaluation of efficiency of new hybrid Pc/Fe-TiO₂ nanocomposite as photocatalyst for decolorization of methyl orange using visible light irradiation, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 411–412, 139-145, 2012.

- [226] S. Chen, W. Zhao, W. Liu, S. Zhang, Preparation, characterization and activity evaluation of p-n junction photocatalyst p-ZnO/n-TiO₂, *Applied Surface Science*, vol. 255, p. 2478-2484, 2008.
- [227] X. Qu, M. Tian, B. Liao, A. Chen, Enhanced electrochemical treatment of phenolic pollutants by an effective adsorption and release process, *Electrochimica Acta*, Vol. 55, p. 5367-5374, 2010.
- [228] S. Jiang, B. Weng, T. Liu, Y. Su, C. Yan, Response of phenolic metabolism to cadmium and phenanthrene and its influence on pollutant translocations in the mangrove plant *Aegiceras corniculatum* (L.) Blanco (Ac), *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol. 141, p. 290-297, 2017.
- [229] C. Liang, Y. Liu, K. Li, J. Wen, Y. Wu, Heterogeneous photo-Fenton degradation of organic pollutants with amorphous Fe-Zn-oxide/hydrochar under visible light irradiation, *Separation and Purification Technology*, Vol. 188, p. 105-111, 2017.
- [230] O.Sahu, D.G. Rao, N. Gabbiye, A. Engidayehu, F. Teshale, Sorption of phenol from synthetic aqueous solution by activated saw dust: Optimizing parameters with response surface methodology, *Biochemistry and Biophysics Reports*, Vol. 12, p. 46-53, 2017.
- [231] A. Duta, **A. Enesca**, C. Bogatu, E. Gyorgy, Solar-active photocatalytic tandems. A compromise in the photocatalytic processes design, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 42, p. 94-97, 2016.
- [232] X. Peng, G. Wu, P. Holt-Hindle, A. Chen, Growth and characterization of free-standing single crystalline tin and tin oxide nanobelts, *Materials Letters*, vol. 62, p. 1969-1972, 2008;
- [233] M. Batzill, K. Katsiev, U. Diebold, Surface morphologies of SnO₂(110), *Surface Science*, vol. 529, p. 295, 2003.
- [234] C. Santato, C.M. Lopez, K.S. Choi, Synthesis and Characterization of Polycrystalline Sn and SnO₂ Films With Wire Morphologies, *Electrochemistry Communications*, vol. 9, p. 1519, 2007.
- [235] W. Wang, J. Niu, L. Ao, Large-Scale Synthesis of Single-Crystal Rutile SnO₂ Nanowires by Oxidizing SnO Nanoparticles in Flux, *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, p. 351, 2008.
- [236] S. Budak, G.X. Miao, M. Ozdemir, C.B. Chetry, A. Gupta, Growth and characterization of single crystalline tin oxide (SnO₂) nanowires, *Journal of Crystal Growth*, vol. 291, p. 405, 2006.
- [237] A.A. Firooz, A.R. Mahjoub, A.A. Khodadadi, Preparation of SnO₂ nanoparticles and nanorods by using a hydrothermal method at low temperature, *Materials Letters*, vol. 62, p. 1789-1792, 2007.

[238] Y. Mouchaal, **A. Enesca**, C. Mihoreanu, A. Khelil, A. Duta, Tuning the opto-electrical properties of SnO₂ thin films by Ag⁺¹ and In⁺³ co-doping, *Materials Science and Engineering B*, vol. 199, p. 22–29, 2015.

[239] M. Baneto, **A. Enesca**, Y. Lare, K. Jondo, K. Napo, A. Duta, Effect of precursor concentration on structural, morphological and opto-electric properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *Ceramics International*, vol. 40, p. 8397 – 8404, 2014.