



Teză de doctorat



Investigații structurale și fotocatalitice ale nanocristalelor de TiO_2 și MoO_3

Kedves Endre-Zsolt

Conducător de doctorat:

Prof. Univ. Dr. habil. Lucian Baia

Universitatea Babeş-Bolyai

Cluj-Napoca, România

Universitatea Babeş-Bolyai

2022

Conținut

Introducere.....	4
Obiectivele principale ale tezei de doctorat	5
Sinteza nanostructurilor de TiO_2 cu morfologie și structură controlabilă.....	7
Sinteza nanostructurilor de MoO_3 cu morfologie și structură controlabilă	7
Metode și Instrumente.....	8
<i>Difracția cu raze X pe pulbere (XRD)</i>	8
<i>Spectroscopia UV-vis</i>	8
<i>Spectroscopia de reflexie difuză (DRS)</i>	9
<i>Spectroscopia IR cu transformată Fourier (FT-IR)</i>	9
<i>Microscopie electronică de scanare și de transmisie (SEM și TEM)</i>	9
<i>Spectroscopia de fotoelectroni cu raze X (XPS)</i>	9
<i>Spectroscopia Raman</i>	10
<i>Cromatografie lichidă de înaltă performanță (HPLC)</i>	10
<i>Potențialul zeta</i>	10
<i>Alte metode de investigare utilizate în timpul experimentelor</i>	10
Rezultate și discuții.....	11
Compararea probelor de TiO_2 cristalizate obținute din diferiți precursori [5, 24]	11
<i>T1. Sensibilitatea proprietăților structurale a TiO_2 la parametrii de cristalizare hidrotermală</i>	11
<i>T2. Activitatea fotocatalitică îmbunătățită a probelor TBU comparativ cu a probelor TTIP, cu proprietăți structurale similare.</i>	11
<i>T3. Influența intensității luminii asupra descompunerii fotocatalitice a SA, a formării intermediarilor și a ratei de degradare</i>	12
Compararea probelor de MoO_3 cristalizate obținute din precursori diferiți	13
<i>T4. Inactivitatea fotocatalitică a $h-MoO_3$, și $\alpha-MoO_3$ la descompunerea coloranților organici dar adsorbție proeminentă pentru coloranții cationici în prezența $\alpha-MoO_3$</i>	13
<i>T5. Dependența capacității de adsorbție a $\alpha-MoO_3$ de fațeta cristalină și variația eficacității sale cu timpul de contact.</i>	13
MoO_3 și compozitele în aplicații fotocatalitice	14
<i>T6. Inhibarea eficienței fotocatalitice a altor fotocatalizatori în prezența $\alpha-MoO_3$</i>	14
Relația între structura MoO_3 și adsorbția și inhibarea AOPs [16]	15
<i>T7. Variația adsorbției coloranților în funcție de pH-ul soluției apoase și a ratei de acidificare în funcție de adsorbția apei pe suprafața $\alpha-MoO_3$</i>	15
<i>T8. Recristalizarea hidrotermală a $\alpha-MoO_3$ în prezența H_2O_2 ca metodă de obținere de cristale fibroase și intensificarea fațetei (040)</i>	15

<i>T9. Inhibarea reacțiilor fotocatalitice și a reacțiilor Fenton prin prezența α-MoO₃.....</i>	16
Concluzie	17
Activitatea științifică.....	19
Lucrări științifice:	19
Lucrări legate de programul de doctorat.....	19
Lucrări legate de programul de doctorat.....	19
Alte publicații:.....	20
Publicații înainte de studiile de doctorat.....	20
Conferințe	21
Ph.D. related conferences	Error! Bookmark not defined.
Alte conferințe	23
Referințe	24

Introducere

Procesele avansate de oxidare (AOP) prezintă mai multe tehnologii în curs de dezvoltare rapidă în tratarea apelor reziduale, aceste procese incluzând reacțiile Fenton [1], ozonarea [2], bazate pe γ -radioliză sau fotoliză UV_{254nm} sau VUV_{185nm} [3], și fotocataliza eterogenă [4]. Fotocataliza eterogenă este un proces proeminent care este studiat pe scară largă, fiindcă există un număr infinit de fotocatalizatori care pot fi investigați în acest proces. Cu toate acestea, obiectivul este de a obține catalizatori cu performanțe ridicate sub iradiere solară, ceea ce înseamnă în principal catalizatori activați de lumina vizibilă. Cele mai recente studii arată că TiO₂ este încă unul dintre cei mai performanți fotocatalizatori care este activat în lumină UV [5], în timp ce MoO₃ este prezentat în literatura de specialitate ca un fotocatalizator promițător care poate fi activat de lumina vizibilă [6]. Combinarea fotocatalizatorilor în compozite poate duce la creșterea eficienței fotocatalitice și la schimbarea energiei de activare către cerințe energetice mai mici [7].

Cristalizarea hidrotermală este un proces foarte popular care poate fi utilizat pentru a precipita nanocristale cu formă controlată [8-10]. Parametrii folosiți la procesul de cristalizare sunt ușor de modificat, de asemenea concentrația precursorului, surfactantului sau a oricărui alt aditiv pot fi ușor controlate. Astfel, procesul de cristalizare hidrotermală este un proces adecvat pentru a obține diferite proprietăți structurale, cum ar fi morfologia, faza cristalină, suprafața specifică, dopajul cristalului. Toate aceste caracteristici structurale pot fi afectate de parametri de sinteză și, în consecință, afectează și activitatea fotocatalitică a semiconductorului.

TiO₂ a fost semiconductorul cu care mi-am început cercetarea științifică, dar am vrut să-mi extind cunoștințele și să pătrund mai profund în caracterizarea semiconductorilor. În 2017, Fujishima însuși s-a adresat tinerilor cercetători spunând că este încă mare nevoie de cercetare fundamentală în domeniul fotocataliză eterogenă, pentru a face acest proces eficient în mai multe aplicații [11]. În literatura de specialitate sunt disponibile pentru cercetători o mulțime de date despre TiO₂ pe topicul fotocatalizei eterogene începând cu anul 1983 [12-14], deși multe întrebări sunt încă fără răspuns și de asemenea există aspecte puțin studiate, cum ar fi: legătura dintre morfologie și activitatea fotocatalitică a TiO₂; cum există semiconductorii cu aceleași proprietăți structurale și optice, dar cu eficiență fotocatalitică diferită. Cea de-a doua întrebare a fost ridicată și de Bunsho Ohtani, cel care a conchis că inactivitatea ar putea fi cauzată de multe motive, în timp ce catalizatorii activi sunt toți la fel. "*happy (active) photocatalysts are all alike; every unhappy (inactive) photocatalyst is unhappy in its own way*" [15].

MoO₃ există într-o varietate de faze cristaline, dar următoarele trei sunt cele mai utilizate: ortorombic (α -MoO₃), hexagonal (h-MoO₃), și monoclinic (β -MoO₃) [16]. Dintre acestea trei, faza ortorombică este cea mai stabilă termodinamic și cea mai populară ca și fotocatalizator activat de lumina vizibilă. Cu toate acestea, literatura de specialitate a prezentat de mai multe ori că α -MoO₃ este un adsorbant eficient pentru rodamina B (RhB) și albastru de metilen (MB) [17]. Prin urmare, literatura de specialitate aduce ambiguitate, deoarece majoritatea articolelor evaluează activitatea fotocatalitică a α -MoO₃ cu degradarea RhB sau MB [18, 19]. Pe lângă proprietățile sale fotocatalitice și adsorbanti promițători, este cunoscut ca un senzor promițător pentru diferite molecule organice [20]. Astfel încât mi-am propus să obțin fotocatalizatori activați de lumină vizibilă care să poată fi utilizați în același timp ca senzori pentru a monitoriza prezența unui poluant în mediu apos.

Obiectivele principale ale tezei de doctorat

Scopul meu principal a fost de a obține nanocristale de TiO₂ și MoO₃ active fotocatalitic, pe care le pot amesteca și să formeze compozite cu proprietăți îmbunătățite. TiO₂ este de departe cunoscut ca fiind pionierul fotocatalizei cu cea mai mare eficiență fotocatalitică, iar MoO₃ este un fotocatalizator foarte promițător datorită proprietăților sale optice care permit utilizarea luminii vizibile. În timpul fotocatalizei, în MoO₃ pot avea loc modificări structurale, ceea ce face ca acesta să poată fi utilizat și ca senzor în timpul acestor procese. Combinația dintre TiO₂, care este cunoscut pe scară largă, și promițătorul MoO₃ ar putea avea potențialul de a crește eficiența fotocatalitică generală, prin reducerea energiei de activare, și în același timp a fi un senzor de compuși organici. Prin urmare, am studiat procedura de cristalizare a acestor doi oxizi și aplicarea lor în procesele avansate de oxidare.

Structura Tezei

1. Sinteza nanostructurilor de TiO₂ cu morfologie și structură controlabile

- Sinteza solvotermală a TiO₂ din precursori: TTIP, TBU, și TiCl₄
- Caracterizarea structurală și optică a nanocristalelor de TiO₂
- Evaluarea eficienței fotocatalitice a nanostructurilor de TiO₂ în lumină UV cu degradarea poluanților organici metil oranj (MO) și acid salicilic (SA)
- Investigarea cineticii de degradare fotocatalitică a SA și a intermediarilor săi în funcție de concentrația poluantului, sarcina fotocatalizatorului și intensitatea luminii.

2. Sinteza nanostructurilor de MoO₃ cu morfologie și structură controlabile

- Sinteza hidrotermală a α -MoO₃ și h-MoO₃
- Calcinarea α -MoO₃ comercial la temperaturi diferite (400-750 °C)
- Caracterizarea structurală și optică a nanocristalelor de MoO₃
- Evaluarea fotocatalitică a cristalelor de α -MoO₃ și h-MoO₃ în lumina UV și vizibil, folosind coloranți anionici și cationici
- Evaluarea adsorbției coloranților anionici și cationici pe α -MoO₃ în funcție de proprietățile structurale
- Relația dintre structura coloranților cationici și structura α -MoO₃.

3. Investigarea α -MoO₃ ca și co-catalizator în experimente fotocatalitice alături de diverși fotocatalizatori

- Prepararea compozitelor cu fotocatalizatori activi (TiO₂, AgBr, ZnO, BiOI, Cu₂O)
- Investigarea structurală și optică a compozitelor
- Evaluarea activității fotocatalitice a compozitelor preparate și investigarea efectului inhibitor al α -MoO₃ asupra acestora

4. Efectul de inhibiție al α -MoO₃ asupra reacțiilor Fenton

- Calcinarea AMT și recristalizarea α -MoO₃ obținut prin tratament hidrotermic
- Caracterizarea structurală a cristalelor de α -MoO₃
- Demonstrarea proprietății de inhibitor a α -MoO₃

Sinteza nanostructurilor de TiO₂ cu morfologie și structură controlabilă

Două serii de probe de TiO₂ au fost preparate prin cristalizare hidrotermală, una folosind precursorul de ortotitanat de tetraizopropil (TTIP, 97% MERCK) și cealaltă utilizând precursorul de ortotitanat de tetrabutil (TBU, 97% Aldrich). Mai întâi s-a preparat o soluție apoasă de precursor (TTIP_{aq} sau TBU_{aq}) care conținea următoarele: precursor ales (TTIP sau TBU), acid clorhidric, apă distilată și bromură de hexadecil trimetil amoniu (CTAB, Aldrich). Pentru a influența în continuare forma, această soluție apoasă (TTIP_{aq} sau TBU_{aq}) a fost amestecată cu etilenglicol și, în ultimul caz, cu uree. Sinteza a fost realizată la două concentrații diferite de precursori, iar cristalizarea hidrotermală a fost efectuată la două temperaturi diferite. În total au fost realizate 24 de probe. Următoarea figură rezumă toate probele care au fost realizate și comparate în timpul investigației.

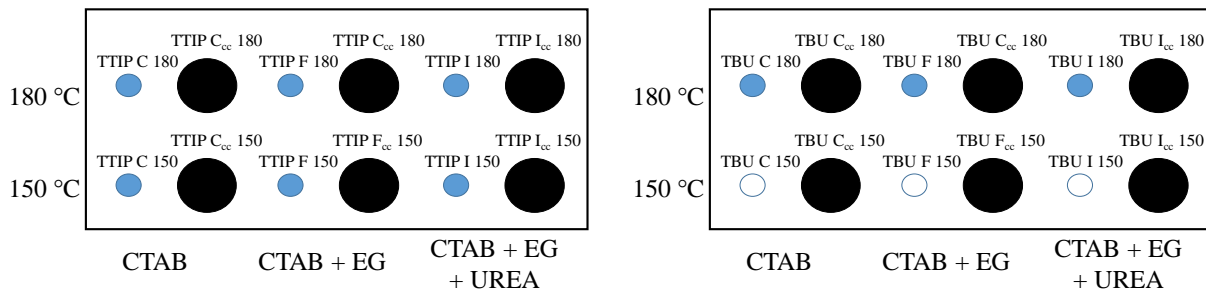


Figura 1. Sumarizează probele obținute din precursori TTIP și TBU

TiO₂ cu cea mai bună activitate fotocatalitică pe care am realizat-o a fost sintetizat din TiCl₄. Sinteza a fost realizată în autoclavă în condiții hidrotermale ca și probele TBU și TTIP menționate mai sus, dar au fost utilizați surfactanți diferiți. Raportul molar aplicat în timpul sintezei a fost: TiCl₄:SDS:tiouree:HCl:H₂O = 1:2:10:10:11:300. S-a obținut o soluție foarte vâscoasă și s-a transferat într-o autoclavă acoperită cu teflon, care a fost încălzită până la 180 °C timp de 24 h. Precipitatul spălat și uscat a fost utilizat în experimente fotocatalitice de degradare a SA, în cadrul cărora a fost discutată și cinetica.

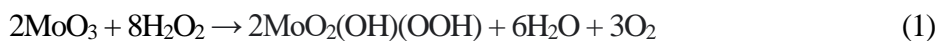
Sinteza nanostructurilor de MoO₃ cu morfologie și structură controlabilă

Precum și TiO₂, o mulțime de probe de MoO₃ au fost realizate în diferite condiții hidrotermale pentru a obține oxid cristalizat cu forme influențate, care pot fi investigate în experimentele fotocatalitice. 1 g de molibdat de amoniu tetrahidrat (AMT) (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O a fost dizolvat în 90 ml de acid 1 M (HCl, HNO₃ sau H₂SO₄) și a fost agitat timp de 60 de minute la 500 rpm și la temperatura camerei. Soluția obținută a fost turnată într-o autoclavă din oțel

inoxidabil și a fost introdusă într-un cuptor electric unde a avut loc cristalizarea hidrotermală. Cristalizarea a fost realizată folosind două seturi de parametri diferiți. Prima serie de probe, a fost denumită (MoO₃ L-"acid"), cristalizată timp de 3 ore la 120 °C, în timp ce a doua serie de probe, a fost denumită (MoO₃ H-"acid"), timp de 20 de ore și la 180 °C. Aceste probe au fost utilizate în experimentele fotocatalitice și de adsorbție.

Fotocatalizatorul de referință s-a folosit α -MoO₃ comercial (99,5%, Alfa Aesar, oxid de molibden(VI)). În plus, din acesta 2g a fost tratat la diferite temperaturi de calcinare (250, 300, 400, 500 și 750 °C), ceea ce a dus la obținerea unor probe cu fază cristalină uniformă, dar cu fațete cristaline diferite. Probele produse prin această metodă sunt denumite după cum urmează: " α -MoO₃ (temperatură aplicată)". Cu ajutorul acestor probe, a fost prezentată caracteristica de adsorbție proeminentă a α -MoO₃ și efectul său de inhibiție în aplicații fotocatalitice asupra TiO₂.

În ultimul studiu am tratat termic AMT la diferite temperaturi (250, 300, 400, 500, și 750 °C) pentru a obține α -MoO₃ cu diferite proporții de fațete cristaline. Probele bine cristalizate au fost tratate ulterior într-un proces hidrotermic în care, în prezența H₂O₂ și a unor temperaturi ridicate, s-au format peroxo molibdați. În timpul procesului hidrotermic a avut loc recrystalizarea și MoO₃ s-a format din nou cu o structură cristalină diferită. Aceste probe au fost utilizate pentru a investiga dacă inhibiția are loc și în cazul reacțiilor Fenton.



Metode și Instrumente

Difracția cu raze X pe pulbere (XRD)

Difractogramele cristalelor pregătite au fost înregistrate cu un difractometru Shimadzu 6000 folosind radiația Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) la 40 kV și 30 mA, care posedă un monocromator de grafit. Faza cristalină a fost determinată utilizând baza de date POW_COD din software-ul QualX. Dimensiunea medie a nanocristalelor a fost estimată folosind ecuația lui Scherrer [21, 22].

Spectroscopia UV-vis

Eficiența fotocatalitică și a adsorbției a fost efectuată cu ajutorul unui spectrofotometru UV-Vis Analytic Jena Specord 250 plus cu analiza cantitativă a MO și SA. Spectrele MO și SA au fost înregistrate în intervalul 250-650 nm pentru fiecare probă.

Rata de decolorare a MO în timpul reacțiilor Fenton a fost urmărită cu un spectrofotometru UV-Vis (P4, WVR), prin măsurarea spectrelor de absorbție ale probelor între 250-800 nm.

Spectroscopia de reflexie difuză (DRS)

Spectrul de reflexie difuză (DRS) al probelor a fost înregistrat între 250-800 nm cu un spectrofotometru JASCO-V650 cu o sferă de integrare (ILV-724), ca referință s-a folosit BaSO₄. Valorile indirecte ale benzii interzise au fost estimate prin aplicarea graficului Tauc [23].

Spectroscopia IR cu transformată Fourier (FT-IR)

Spectrul FT-IR al probelor a fost înregistrat în intervalul 400 - 4000 cm⁻¹, cu o rezoluție spectrală de 4 cm⁻¹ cu un spectrometru JASCO 4100. Eșantioanele (~1,5 mg de TiO₂, ~1,2 mg de MoO₃) au fost amestecate cu 200 mg de KBr și s-au făcut pelețe sub 5 bari. Pentru măsurătorile de referință, s-a folosit peleți de KBr pur.

Microscopie electronică de scanare și de transmisie (SEM și TEM)

Morfologia probelor microstructurate a fost analizată cu ajutorul microscopului electronic de scanare cu emisie de câmp (SEM), Hitachi S-4700 Type II FE-SEM operat la 10 kV. Eșantioanele au fost atașate pe o bandă adezivă de carbon care a fost fixată pe un suport de eșantioane din aluminiu.

Un microscop electronic de transmisie FEI Tecnai G2 X-TWIN TEM (200 kV) a fost utilizat pentru a realiza modele de difracție electronică (ED) și micrografiile privind morfologia particulelor de α-MoO₃. O cantitate mică din materialul examinat a fost suspendată în 1,25 cm³ de etanol, apoi câteva picături din această suspensie au fost plasate și uscate pe suprafața unei grile TEM CF 200 Cu.

Spectroscopia de fotoelectroni cu raze X (XPS)

Spectrele XPS de spectroscopie fotoelectronică au fost înregistrate cu ajutorul unui sistem Specs Phoibos 150 MCD utilizat cu o sursă monocromatică Al-Kα (1486,6 eV) la 14 kV și 20 mA, un analizor emisferic și un dispozitiv de neutralizare a sarcinii. Probele de oxid au fost fixate pe o bandă de carbon cu două fețe, unde pulberea a acoperit complet banda. Scara de energie de legare a fost referențiată în funcție de sarcină la C 1s la 284,8 eV. S-au obținut spectre Ti 2p și O 1s de înaltă rezoluție folosind energia de trecere a analizorului de 20 eV în pași de 0,05 eV pentru probele analizate. În cazul probelor de molibden, timpul de contact cu radiația cu raze X a fost minimizat

pentru a evita degradarea probei, și anume reducerea speciilor de Mo(VI). Spectrele survey au fost colectate cu o energie de trecere de 80 eV și o dimensiune a pasului de 1 eV, iar spectrele de înaltă rezoluție au fost colectate cu o energie de trecere de 40 eV și o dimensiune a pasului de 0,1 eV. Analiza datelor a fost efectuată cu ajutorul software-ului CasaXPS.

Spectroscopia Raman

Măsurătorile Raman au fost efectuate cu un microscop Raman Thermo Scientific DXR Raman, echipat cu un laser Nd:YAG cu o putere maximă de 100 mW. Proba a fost iradiată de un laser cu o lungime de undă de 532,2 nm, iar măsurătorile au fost efectuate cu o rezoluție spectrală de 4 cm^{-1} , respectiv, spectrele au fost colectate în domeniul spectral 50 - 1050 cm^{-1} . Pentru achiziția de date a fost utilizată o suprafață de $5 \times 5 \text{ }\mu\text{m}$, iar timpul de integrare a fost de 10 s, acumulările au fost făcute de două ori, iar intensitatea laserului a fost de 50 % din intensitatea maximă a laserului, 100 mW.

Cromatografie lichidă de înaltă performanță (HPLC)

Concentrația de fenol și acid salicilic a fost urmărită cu ajutorul unui echipament HPLC Agilent seria 1100. Fenolul a fost urmărit la 210 nm, în timp ce acidul salicilic la trei lungimi de undă (210, 250, și 298 nm), iar intermediarii de reacție au fost separați cu ajutorul unei coloane ODS (lungime 25 cm, o coloană ODS este umplută cu o garnitură de grupe octadecilsililice). Eluentul a constat într-un amestec de metanol și apă în ambele cazuri. Metanolul a fost de 50% (V/V) pentru fenol și de 10% (V/V) pentru determinarea acidului salicilic.

Potențialul zeta

Potențialul zeta (potențial ζ) al probelor de $\alpha\text{-MoO}_3$ a fost măsurat de trei ori cu un analizor dinamic de împrăștiere a luminii (Nano ZS90 Zetasizer, Malvern Instruments echipat cu un laser He-Ne (633 nm, 5 mW)) și a fost prezentată valoarea medie cu abaterea standard corespunzătoare.

Alte metode de investigare utilizate în timpul experimentelor

Valorile suprafeței specifice au fost măsurate prin adsorbție de N_2 și prin abordarea Brunauer-Emmet-Teller (BET), utilizând un aparat Sorptomatic 1990.

pH-ul a fost monitorizat cu un electrod de pH SenTix@980.

Calcinarea a fost efectuată într-un cuptor electric cu mufă, în atmosferă ambientă.

Rezultate și discuții

Compararea probelor de TiO₂ cristalizate obținute din diferiți precursori [5, 24]

T1. Sensibilitatea proprietăților structurale a TiO₂ la parametri de cristalizare hidrotermală

Concentrația inițială a parametrilor de cristalizare solvotermală (temperatura și agenții de formare sau de stabilizare) asupra morfologiei TiO₂. În ciuda faptului că au același proces de cristalizare, TBU și TTIP au rezultat probe cu structură cristalină diferită. Doar 1 pereche de probe a rezultat cu aceeași structură cristalină, cu diferențe subtile în ceea ce privește dimensiunea medie a particulelor. Agenții de formare afectează în mod diferit creșterea cristalizării TiO₂ în funcție de precursor.

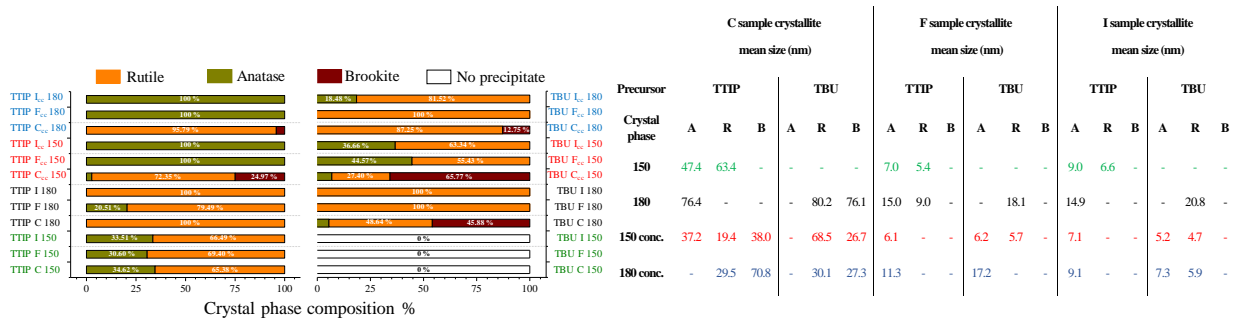


Figura 2. Proprietățile structurale ale probelor TTIP și TBU.

T2. Activitatea fotocatalitică îmbunătățită a probelor TBU comparativ cu a probelor TTIP, cu proprietăți structurale similare.

Eșantioanele TBU și TTIP au fost evaluate fotocatalitic cu doi poluanți diferiți: metil oranj (MO) și acid salicilic (SA). Decolorarea metil oranjului a fost mai eficientă cu TiO₂ obținut din TBU. Cu toate acestea, toți catalizatorii activi au descompus nu numai MO, ci și SA cu o rată de reacție similară. Caracteristicile structurale au dovedit, de asemenea, că TiO₂ format din TBU a format mai probabil Ti³⁺ decât TTIP, în plus, probele TTIP au adsorbit mai ușor materia organică pe suprafața lor, reducând astfel capacitatea de a fi activat.

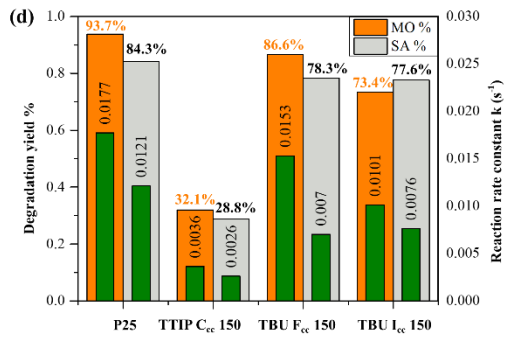


Figura 3. Rata de reacție fotocatalitică a MO și SA utilizând cei mai activi fotocatalizatori TiO₂.

T3. Influența intensității luminii asupra descompunerii fotocatalitice a SA, a formării intermediarilor și a ratei de degradare

Descompunerea SA prin fotocataliză a fost examinată în profunzime. Variind unii dintre parametrii principali, cum ar fi concentrația inițială a poluantului, încărcătura catalizatorului și intensitatea luminii, am investigat cinetica descompunerii SA. Cantitatea fotocatalizatorului a fost aleasă în intervalul 0,5 - 1,25 g·l⁻¹ și nu a afectat rata de degradare. Investigarea concentrației inițiale a poluantului asupra activitatea fotocatalitică a demonstrat că în timpul descompunerii fotocatalitice deferiți produși intermediari se pot acumula, ceea ce încetinește reacția. Cu toate acestea, cele mai fascinante rezultate au fost măsurate la diferite intensități luminoase, unde intermediarii au fost urmăriți cu ajutorul spectrofotometrului și cu HPLC. Curbele de descompunere fotocatalitică arată că, indiferent de intensitatea luminoasă, rata de descompunere a SA este similară, însă intermediarii sunt produși la viteze diferite, iar descompunerea lor este mai lentă decât cea a SA (Figura 4).

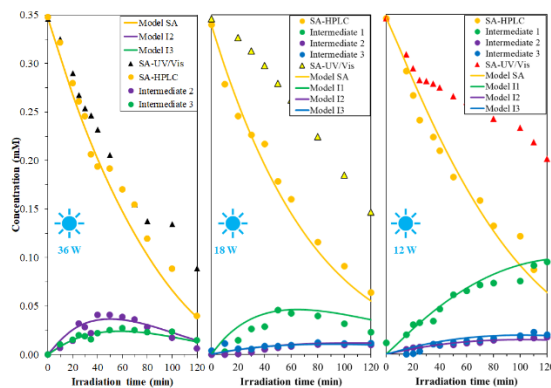


Figura 4. Descompunerea fotocatalitică a SA și a intermediarilor săi la diferite intensități luminoase în prezența TiO₂-HT

Compararea probelor de MoO₃ cristalizate obținute din precursori diferiți

T4. Inactivitatea fotocatalitică a h-MoO₃, și α-MoO₃ la descompunerea coloranților organici dar adsorbție proeminentă pentru coloranții cationici în prezența α-MoO₃

Contrar așteptărilor, niciuna dintre probele de MoO₃ nu a prezentat vreun semn de activitate fotocatalitică în descompunerea următorilor compuși: fenol, acid oxalic, coloranți anionici și coloranți cationici. În timpul experimentelor fotocatalitice, α-MoO₃ a prezentat proprietăți proeminente de adsorbție față de coloranții cationici. Mai mult, roșul de congo, care este un colorant anionic, a prezentat afinitate de adsorbție față de α-MoO₃ după ce a avut loc protonarea și a dezvăluit faptul că în prezența α-MoO₃ are loc acidificarea.

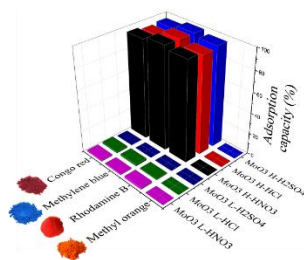


Figura 5. Capacitatea de adsorbție a probelor de α-MoO₃, evaluată cu doi coloranți cationici (RhB și MB) și doi anionici (MO și CR).

T5. Dependența capacității de adsorbție a α-MoO₃ de fațeta cristalină și variația eficacității sale cu timpul de contact.

Au fost obținute probe de α-MoO₃ cu diferite rapoarte de fațete cristaline pentru a investiga dacă adsorbția este dependentă de structură. Capacitatea de adsorbție a fost evaluată prin filtrarea coloranților cationici, albastru de metilen și a rodaminei B. Configurația și rezultatele sunt prezentate în Figura 6. Acest experiment a arătat faptul că proba cu fațeta cristalină (040) cu cea mai mare suprafață specifică a fost cea mai eficientă în acest proces. În schimb, într-un experiment de adsorbție discontinuu, proba cu fațeta dominantă (021) a prezentat cea mai mare capacitate de adsorbție.

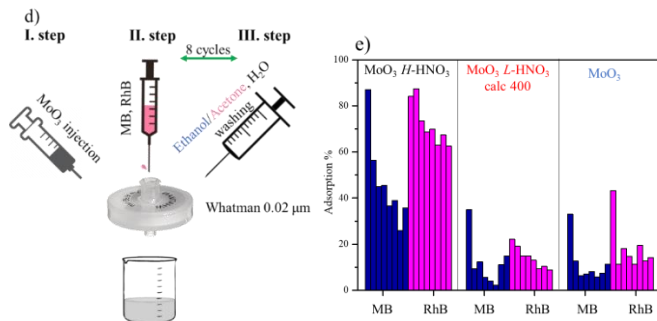


Figura 6. Filtrarea coloranților cationici (MB și RhB) cu un microfiltru care conține α -MoO₃.

MoO₃ și compozitele în aplicații fotocatalitice

T6. Inhibarea eficienței fotocatalitice a altor fotocatalizatori în prezența α -MoO₃

α -MoO₃ a fost amestecat mecanic cu 5 fotocatalizatori activi, diferiți (AgBr, BiOI, ZnO, TiO₂ și Cu₂O). Eficiența fotocatalitică a fost evaluată prin degradarea metil oranj-ului și a fenolului. Rezultatele au arătat că cei mai mulți dintre fotocatalizatori au fost inhibați drastic în prezența α -MoO₃. Acest fapt a sugerat că α -MoO₃ singur nu va fi un fotocatalizator eficient împotriva acestor poluanți.

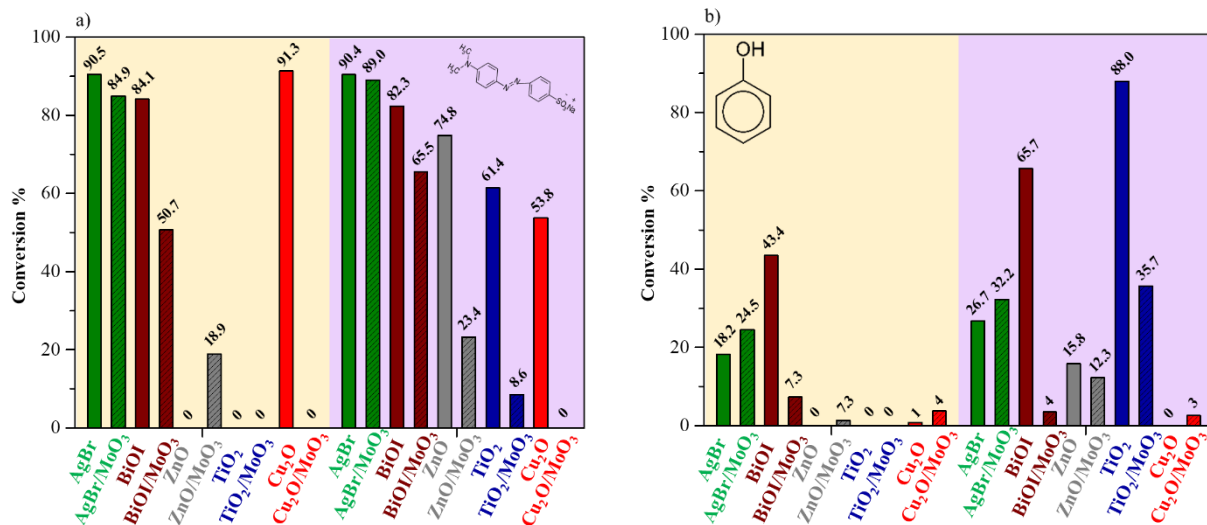


Figura 7. Activitatea fotocatalitică a semiconductorilor (AgBr, BiOI, ZnO, TiO₂ și Cu₂O) și a compozitelor lor cu α -MoO₃ a fost evaluată în iradiere cu lumină UV sau vizibilă prin degradarea metil oranj-ului și a fenolului.

Relația între structura MoO₃ și adsorbția și inhibarea AOPs [16]

T7. Variația adsorbției coloranților în funcție de pH-ul soluției apoase și a ratei de acidificare în funcție de adsorbția apei pe suprafața α -MoO₃

α -MoO₃ comercial a fost tratat termic la diferite temperaturi pentru a îmbunătăți fațeta cristalină (040). Capacitatea de adsorbție a probelor cu structură diferită a fost evaluată folosind 4 coloranți cationici (rodamina B, albastru de metilen, violet cristal, și verde de malahit). Prezența α -MoO₃ scade pH-ul unei soluții apoase, deoarece este ușor solubil în apă, rezultând acid molibdic și alte tipuri de anioni molibdat (cum ar fi MoO₄²⁻ sau HMoO₄⁻) care provoacă acidificarea mediului apos [168]. Urmărind atât pH-ul, cât și rata de adsorbție, am constatat că pH-ul determină cantitatea de colorant adsorbită. Acest fapt a fost dovedit și prin schimbarea culorii roșului de congo. Cantitatea adsorbită diferă în funcție de structura colorantului, dar nu și de cea a α -MoO₃. Cristalul violet a fost adsorbit la cel mai ridicat pH, ceea ce implică faptul că grupările amină cresc eficiența adsorbției pe suprafața α -MoO₃. Mai mult, am observat că structura α -MoO₃ determină rata de acidificare, iar pH-ul determină adsorbția, astfel încât s-a dovedit că rata de acidificare determină rata de adsorbție. Cu toate acestea, rata de acidifiere a fost în scădere pe măsură ce fațeta (040) creștea, unde se știe că adsorbția apei nu este favorizată. Prin urmare, probele cu (021) au prezentat o rată de acidifiere mai mare decât probele cu fațeta dominantă (040).

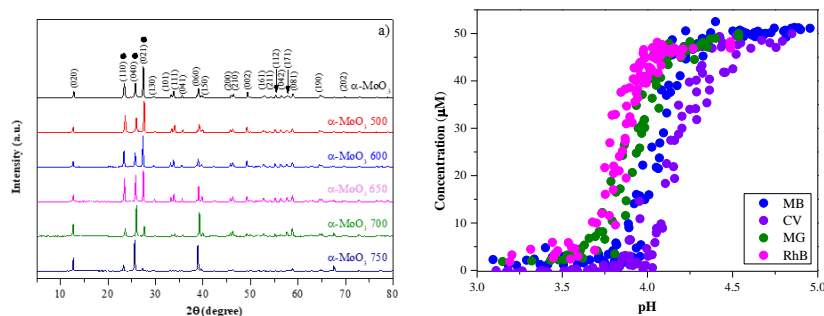


Figura 8. XRD a α -MoO₃ diferit structurat obținut prin calcinare și adsorbția coloranților cationici în funcție de pH

T8. Recristalizarea hidrotermală a α -MoO₃ în prezența H₂O₂ ca metodă de obținere de cristale fibroase și intensificarea fațetei (040)

În mod similar, în cazul lotului anterior de probe, în care α -MoO₃ comercial a fost tratat termic, prin calcinarea AMT (la peste 400 °C), s-au obținut cristale de α -MoO₃ cu structuri diferite. Aceste probe au fost recristalizate hidrotermal în prezența H₂O₂ și CTAB pentru a obține cristale

cu morfologie bine definită. Este interesant faptul că doar morfologia și intensitatea fațetei (040) au fost modificate după recristalizare, alte proprietăți structurale nefiind observate.

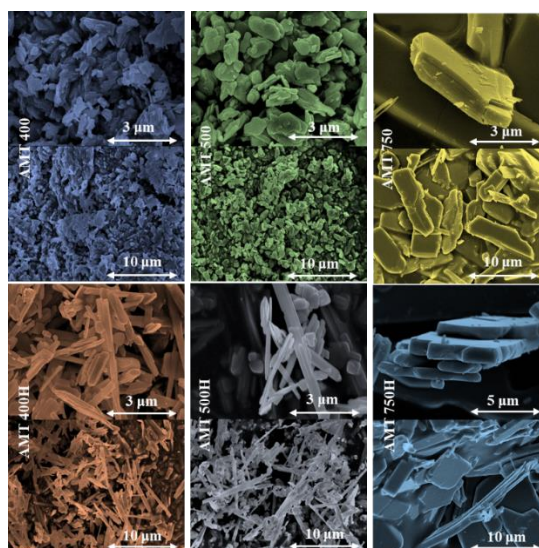


Figura 9. Probele de α -MoO₃ fără morfologie bine definită obținute din AMT prin calcinare și perechile lor recristalizate de formă fibroasă adaptate.

T9. Inhibarea reacțiilor fotocatalitice și a reacțiilor Fenton prin prezența α -MoO₃.

S-a prezentat faptul că α -MoO₃ inhibă în mod clar degradarea fotocatalitică indiferent de tipul fotocatalizatorului. Cu toate acestea, motivul nu este încă cunoscut. Prin urmare, un alt proces din AOP a fost evaluat cu degradarea metil oranj-ului în prezența cristalelor de α -MoO₃. Reacția Fenton a fost foarte eficientă, aproape 100% decolorare a fost obținută, pe de altă parte am observat că α -MoO₃ a inhibat clar acest proces precum și reacțiile fotocatalitice. În timpul fotocatalizei se formează atât sarcini pozitive numite “gol” cât și radicali hidroxil care sunt responsabile pentru reacții. În reacțiile Fenton se consumă H₂O₂ care generează doar radicali hidroxil. Prin urmare, este foarte probabil ca α -MoO₃ să fie un captator de radicali hidroxil, astfel încât AOP-urile pot fi inhibate în prezența acestui oxid. Diferitele structuri ale α -MoO₃ s-au comportat în mod consecvent, deoarece reacțiile Fenton au fost inhibate în mod similar ca și fotocatalizatorii, în funcție de structura oxidului.

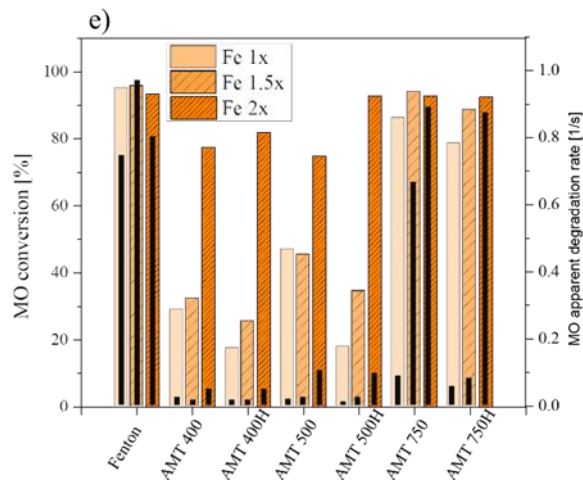


Figura 10. Rata de conversie și degradare a MO prin reacții Fenton și în prezența α -MoO₃ cu structură diferită.

Concluzie

În conformitate cu obiectivele tezei, am preparat structuri de TiO₂ și MoO₃ cristaline și am investigat proprietățile structurale, morfologice și optice ale acestora. Activitatea fotocatalitică a fost evaluată pentru ambii semiconductori, având în vedere proprietățile structurale, observate la degradarea metil oranj-ului, a acidului salicilic și a fenolului. Adsorbția a fost evaluată doar pentru α -MoO₃ cu coloranți cationici.

Nanostructurile de TiO₂ au relevat faptul că formarea TiO₂ este extrem de sensibilă la parametrii de sinteză, rezultând o eficiență fotocatalitică distinctă chiar și pentru cristale cu structură similară. TiO₂ cu activitate fotocatalitică proeminentă a fost examinat în continuare în degradarea fotocatalitică a acidului salicilic. În acest sens, au fost studiați parametrii externi, cum ar fi intensitatea luminei, cantitatea fotocatalizatorului, și concentrația de poluant. Modificările intensității luminoase au arătat că rata de degradare a SA este subtil afectată de acest parametru, însă formarea și ratele de degradare a intermediarilor sunt determinate și se modifică odată cu acest parametru.

În ceea ce privește MoO₃, caracterizările morfo-structurale și optice au fost efectuate în mod similar cu cele efectuate pentru TiO₂. Contrar cu așteptările mele, MoO₃ nu a prezentat activitate fotocatalitică, deși a fost analizată degradarea mai multor compuși organici. Cu toate acestea, faza ortorombică α -MoO₃ a prezentat proprietăți proeminente de adsorbție față de

coloranții cationici, ceea ce este înșelător, deoarece acești coloranți au fost utilizați frecvent în literatura de specialitate pentru a evalua activitatea fotocatalitică a MoO_3 sub iradierea cu lumină vizibilă. Această adsorbție a fost studiată detaliat cu $\alpha\text{-MoO}_3$ cu structuri diferite. S-a constatat că fațetele cristaline ale $\alpha\text{-MoO}_3$ determină rata de adsorbție, în timp ce structura colorantului definește la ce pH începe adsorbția.

Activitatea fotocatalitică a $\alpha\text{-MoO}_3$ a fost examinată în compozite cu diferiți fotocatalizatori. Activitatea fotocatalizatorilor pristini a fost stabilită prin degradarea MO și a fenolului. În toate cazurile, $\alpha\text{-MoO}_3$ a inhibat activitatea fotocatalizatorilor, ceea ce a condus la concluzia că $\alpha\text{-MoO}_3$ poate inhiba AOP-urile. Prin urmare, un alt set de probe de $\alpha\text{-MoO}_3$ a fost obținut, dar cu un raport diferit al fațetelor cristaline prin calcinare și recristalizare cu ajutorul procesului hidrotermal. Recristalizarea $\alpha\text{-MoO}_3$ a influențat cu succes morfologia și a crescut fațeta (040). Ca și procesul fotocatalitic, reacțiile Fenton au fost de asemenea inhibitate de probele de $\alpha\text{-MoO}_3$. Efectul inhibitor a fost descrescător pe măsură ce fațeta (040) a crescut, în timp ce efectul de adsorbție a fost influențat invers. Știind că reacția Fenton degradează compușii organici, consumarea H_2O_2 și formarea radicalilor hidroxilici, care au fost inhibitată în prezența $\alpha\text{-MoO}_3$, am ajuns la concluzia că $\alpha\text{-MoO}_3$ ar trebui să fie un captator de radicali hidroxilici care este dependent de structura $\alpha\text{-MoO}_3$.

Activitatea științifică

Lucrări științifice:

Lucrări legate de programul de doctorat

1. **E. Z. Kedves**, Z Pap, K Hernadi, L Baia

“Significance of the surface and bulk features of hierarchical TiO₂ in their photocatalytic properties”

Ceramics International, 2021

I.F.: 5,16; AIS: 0,552

Cited: 6 (Google Scholar)

2. **E. Z. Kedves**, I. Székely, L. Baia, M. Baia, A. Csavdári, Z. Pap

“The Comparison of the Photocatalytic Performance Shown by TiO₂ and TiO₂/WO₃ Composites—A Parametric and Kinetic Study”

Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2019

I.F.: 1,134; AIS:0,142

Cited: 5 (Google Scholar)

3. **E. Z. Kedves**, E. Bárdos, T. Gyulavári, Z. Pap, K. Hernadi, L. Baia

“Dependence of cationic dyes’ adsorption upon α -MoO₃ structural properties”

Applied Surface Science, 2022

I.F.: 7,392; AIS: 0,848

Cited: 9 (Google Scholar)

4. **E.-Z. Kedves**, C. Fodor, Á. Fazekas, I. Székely, Á. Szamosvölgyi, A. Sápi, Z. Kónya, L. C. Pop, L. Baia, Zsolt Pap

“ α -MoO₃ with inhibitive properties in Fenton reactions and insights on its general impact on OH radical based advanced oxidation processes”

Applied Surface Science, 2023

I.F.: 7,392; AIS: 0,848

Lucrări legate de programul de doctorat

5. **E. Z. Kedves**, E. Bárdos, A. Ravasz, Zs.-R. Tóth, Sz. Mihálydeákpál, Z. Kovács, Z. Pap, L. Baia

“Photoinhibitive properties of α -MoO₃ on its composites with TiO₂, ZnO, BiOI, AgBr, and Cu₂O”

Materials, 2023

I.F. 3,748 AIS: 0,541

Cumulativ I.F.: 21,078; Cumulative AIS: 2,39

Cumulativ I.F. preconizat: 24,826; Cumulative AIS: 2,931

Alte publicații:

1. I. Székely, **E. Z. Kedves**, Z. Pap, M. Baia

“Synthesis Design of Electronegativity Dependent WO_3 and $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ Materials for a Better Understanding of TiO_2/WO_3 Composites' Photocatalytic Activity”

Catalysts, 2021

I.F.: 4,501

Cited: 5 (Google Scholar)

2. E. Bárdos, V.A. Márta, S. Fodor, **E. Z. Kedves**, K. Hernadi, Z. Pap

*“Hydrothermal Crystallization of Bismuth Oxychlorides ($BiOCl$) Using Different Shape Control Reagents” **Materials**, 2021*

I.F.: 3,748

Cited: 6 (Google Scholar)

3. C. Cadar, C.I. Fort, A. Mihis, **Zs. Kedves**, K. Magyar, L. Baia, M. Baia, M.C. Dudescu, I. Olteanu, L.C. Cotet, V. Danciu

“3-Aminopropyl-Triethoxysilane Functionalized Graphene Oxide for Silane-Based Consolidation Treatments to Increase Mortar Performances”

Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2021

I.F.: 1,134

Cited: 0 (Google Scholar)

Publicații înainte de studiile de doctorat

L. Baia, E. Orbán, S. Fodor, B. Hampel, **E. Z. Kedves**, I. Székely, É. Karácsonyi, B. Réti, P. Berki, A. Vulpoi, K. Magyar, A. Csavdári, C. Bolla, V. Coșoveanu, K. Hernádi, M. Baia, A. Dombi, V. Danciu, G. Kovács, Z. Pap

“Preparation of TiO_2/WO_3 composite photocatalysts by the adjustment of the semiconductors' surface charge”

Materials Science in Semiconductor Processing, 2016

I.F.: 2,593

Cited: 40 (Google Scholar)

Krisztina Vajda, K Saszet, **E. Zs. Kedves**, Zs Kása, V Danciu, L Baia, K Magyari, K Hernádi, G Kovács, Zs Pap

“Shape-controlled agglomeration of TiO₂ nanoparticles. New insights on polycrystallinity vs. single crystals in photocatalysis”

Ceramics International, 2016

I.F.: 3,27

Cited: 34 (Google Scholar)

Total Cumulative I.F.: 28.932

Conferințe

Conferințe pe tema lucrării de doctorat

1. **Kedves Endre-Zsolt**, Ravasz Alpár, Dr. Kovács Gábor, Dr. PAP Zsolt, Dr. Alexandra Csavdari, Dr. Hernádi Klára, Dr. Lucian Baia *“Kinetic study of the photocatalytic degradation of salicylic acid by different TiO₂ photocatalysts”* XXII. Conferința Internațională de Chimie, noiembrie 3-6, 2016, Timișoara, România – *Prezentare orală*
3. **Endre-Zsolt Kedves**, Lucian Baia, Klára Hernádi, Zsolt Pap *“Hydrothermal synthesis of hierarchical TiO₂ nanostructures and their photocatalytic performance”* Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes, iunie 25-29, 2017, Praga, Cehia – *Poster*
5. **Kedves Endre-Zsolt**, Ravasz Alpár, Kovács Gábor, Lucian Baia, Pap Zsolt *„Hierarchical TiO₂ photocatalysts performance investigation based on structural and optical properties”* XXIII. Conferința Internațională de Chimie, octombrie 25-28, 2017, Deva, România – *Prezentare orală*
6. Ravasz Alpár, **Kedves Zsolt**, Kovács Gábor, Pap Zsolt, Hernádi Klára, Lucian Baia *„Synthesis and photocatalytic activity of binary MoO₃ and TiO₂ composite systems”* XXIII. Conferința Internațională de Chimie, octombrie 25-28, 2017, Deva, România – *Poster*
7. **Kedves Endre-Zsolt**, Ravasz Alpár, Pap Zsolt, Lucian Baia, *„Photocatalytic degradation of anionic and cationic dyes with MoO₃ nanocrystals”* Societatea Muzeului Ardelean, ETK-17, noiembrie 24-25, 2017, Cluj-Napoca, România – *Prezentare orală*
8. **Endre-Zsolt Kedves**, Lucian Baia *“Investigation the adsorption and photocatalytic activity of MoO₃ with cationic and anionic dyes”*-Márton Áron Special College PhD Conference, aprilie 6, 2018, Debrețin, Ungaria – *Prezentare orală*

9. Alpár Ravasz, **Endre-Zsolt Kedves**, Gábor Kovács Zsolt Pap, Csaba Pajzs, Lucian Baia “*Adsorption of anionic and cationic dyes based on the structural properties of MoO_3* ”, 15th International Conference “Students for Students”, aprilie 21, 2018, Cluj-Napoca, România – *Prezentare orală*
10. **Endre-Zsolt Kedves**, Pap Zsolt, Hernádi Klára, Lucian Baia “*Uncovering the adsorption of organic pollutants on α - MoO_3 with different crystallographic plane ratios*” 12th International Conference on Physics of Advanced Materials, septembrie 27, 2018, Heraklion, Grecia – *Prezentare orală*
11. Ravasz Alpár, **Kedves Endre-Zsolt**, Tóth Zsejke-Réka, Bárdos Enikő, Fodor Szilvia, Kovács Zoltán, Pap Zsolt, Hernádi Klára, Lucian Baia „*Effect of MoO_3 on the activity of $AgBr$, $BiOI$, Cu_2O , and ZnO* ” XXIV. Conferința Internațională de Chimie, octombrie 24-27, 2018, Sovata, România – *Poster*
12. **Kedves Endre-Zsolt**, Ravasz Alpár, Pap Zsolt, Hernádi Klára, Lucian Baia “*Adsorption of cationic dyes on orthorhombic α - MoO_3* ” XXIV. Conferința Internațională de Chimie, octombrie 24-27, 2018, Sovata, România – *Prezentare orală*
13. **Kedves Endre-Zsolt**, Lucian Baia, “*Kationos színezékek adszorpciója különböző kristályoldalú ortorombos α - MoO_3 -al*” Márton Áron Special College PhD Conference, 2019, mai 4, 2019, Pécs, Ungaria – *Prezentare Orală*
14. Alpár Ravasz, **Endre-Zsolt Kedves**, Zsejke-Réka Tóth, Enikő Bárdos, Szilvia Fodor, Zoltán Kovács, Zsolt Pap, Klára Hernádi, Lucian Baia “*Photocatalytic investigation of $AgBr$, $BiOI$, Cu_2O and ZnO semiconductors’ binary composites with orthorhombic MoO_3* ” Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes – 6, iunie 26-30, 2019, Portorose, Slovenia – *Poster*
15. **Kedves Endre-Zsolt**, Ravasz Alpár, Pap Zsolt, Kovács Gábor, Hernádi Klára, Lucian Baia “*Investigation of cationic dyes adsorption on orthorhombic MoO_3 nanocrystalline systems*” Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes – 6, iunie 26-30, 2019, Portorose, Slovenia – *Poster*
16. Ravasz Alpár, **Kedves Endre-Zsolt**, Tóth Zsejke-Réka, Bárdos Enikő, Fodor Szilvia, Kovács Zoltán, Pap Zsolt, Hernádi Klára, Lucian Baia “*Investigation of α - MoO_3 Containing in Binary Composite Systems Photocatalytic Performance*” XXV. Conferința Internațională de Chimie, octombrie 24-26, 2019, Cluj-Napoca, România – *Poster*
17. **Kedves Endre-Zsolt**, Fodor Claudiu, Pap Zsolt, Hernádi Klára, Lucian Baia “*Adsorption of Organic Dyes by α - MoO_3 : Effect of the Crystal Structure in the Adsorption Process*” XXV. Conferința Internațională de Chimie, octombrie 24-26, 2019, Cluj-Napoca, România – *Prezentare Orală*

18. Fodor C., **Kedves E.-Z.**, Székely I., Pop L.-C., Baia L. “*Preparation of α - MoO_3 with different crystallographic plane ratios: study of the adsorption process using organic dyes*” 9th European Young Engineers Conference, aprilie 24, 2021, Varsovia, Polonia – *Prezentare online*

Alte conferințe

1. Ravasz Alpár, **Kedves Zsolt**, Kása Zsolt, Kovács Gábor, Pap Zsolt, Magyari Klára, Hernádi Klára, Lucian Baia "Synthesis and Photocatalytic Activity of Ternary BiVO_4 , TiO_2 , and WO_3 Composite Systems", XXII. Conferința Internațională de Chimie, noiembrie, 3-6,2016, Timișoara, România – *Poster*

2. Saszet Kata, **Kedves Zsolt**, PAP Zsolt, Kovács Gábor, Virginia Danciu, Magyari Klára, DombiAndrás, Hernádi Klára, Lucian BAIA „*Investigation of photodegradadion intermediates using TiO_2 -based nanostructures*” XXII. Conferința Internațională de Chimie, noiembrie 3-6, 2016, Timișoara, România – *Poster*

3. Ravasz Alpar, **Kedves Endre-Zsolt**, Pap Zsolt „*The photocatalytic activity of ternary TiO_2 - WO_3 - BiVO_4 composite systems and the optimization of the composite component ratios*“ XVIII. Scientific Student Conference on Technical Sciences (MTDK), aprilie 27-29, 2017, Timișoara, România (*Premiul III.*) – *Prezentare orală –Supervisor*

4. Alpár Ravasz, **Endre-Zsolt Kedves**, Zsolt Kása, Lucian Baia, Zsolt Pap “*Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of ternary BiVO_4 , TiO_2 , and WO_3 composite systems*” Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes, iunie 25-29, 2017, Praga, Cehia – *Poster*

5. K. Saszet, **Zs. Kedves**, Zs. Pap, Zs. Kása, G. Kovács, V. Danciu, K. Magyari, A. Dombi, K. Hernádi, L. Baia “*Study of photodegradadion intermediates using specific TiO_2 -based nanostructures*” Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes, iunie 25-29,2017, Praga, Cehia – *Poster*

6. Gábor Veréb, Krisztina Vajda, Zsolt Kása, **Zsolt Kedves**, Kata Saszet, Klára Hernádi, Zsolt Pap “*Preparation and characterization of „ TiO_2 -C“ hybride materials*” Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes, iunie 25-29,2017, Praga, Cehia – *Poster*

7. Ravasz Alpar, **Kedves Endre-Zsolt**, Pap Zsolt „*The photocatalytic activity of ternary TiO_2 - WO_3 - BiVO_4 composite systems and the optimization of the composite component ratios*“ 34nd National Scientific Students' Associations Conference, martie 23, 2019, Budapesta, Ungaria – *Prezentare Orală, Supervisor*

Referințe

- [1] S.A. Walling, W. Um, C.L. Corkhill, N.C. Hyatt, *npj Materials Degradation*, 5 (2021) <https://doi.org/10.1038/s41529-021-00192-3>
- [2] L. Prieto-Rodriguez, I. Oller, N. Klammerth, A. Aguera, E.M. Rodriguez, S. Malato, *Water Res*, 47 (2013) 1521-1528 <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.002>
- [3] G. Rózsa, M. Náfrádi, T. Alapi, K. Schrantz, L. Szabó, L. Wojnárovits, E. Takács, A. Tungler, *Appl Catal B-Environ*, 250 (2019) 429-439 <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01.065>
- [4] K. Vajda, K. Saszet, E.Z. Kedves, Z. Kása, V. Danciu, L. Baia, K. Magyari, K. Hernádi, G. Kovács, Z. Pap, *Ceram Int*, 42 (2016) 3077-3087 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.095>
- [5] E.-Z. Kedves, Z. Pap, K. Hernadi, L. Baia, *Ceram Int*, 47 (2021) 7088-7100 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.061>
- [6] M. Pérez-González, M. Morales-Luna, J. Santoyo-Salazar, H. Crotte-Ledesma, P.E. García-Tinoco, S.A. Tomás, *Catal Today*, 360 (2021) 138-146 <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.003>
- [7] L. Baia, E. Orbán, S. Fodor, B. Hampel, E.Z. Kedves, K. Saszet, I. Székely, É. Karácsonyi, B. Réti, P. Berki, A. Vulpoi, K. Magyari, A. Csavdári, C. Bolla, V. Coșoveanu, K. Hernádi, M. Baia, A. Dombi, V. Danciu, G. Kovács, Z. Pap, *Mat Sci Semicon Proc*, 42 (2016) 66-71 <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.08.042>
- [8] I. Székely, G. Kovács, L. Baia, V. Danciu, Z. Pap, *Materials*, 9 (2016) 258 <https://doi.org/10.3390/ma9040258>
- [9] C.M. Zoltán Kovács, Urška Lavrencic Štangar, Vasile-Mircea Cristea, Zsolt Pap, Klara Hernadi and Lucian Baia, *Nanomaterials*, 11 (2021) <https://doi.org/10.3390/nano11051334>
- [10] E. Bardos, V.A. Marta, S. Fodor, E.Z. Kedves, K. Hernadi, Z. Pap, *Materials (Basel)*, 14 (2021) <https://doi.org/10.3390/ma14092261>
- [11] P.V. Kamat, *ACS Energy Letters*, 2 (2017) 1586-1587 <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00483>
- [12] T. Gyulavári, Z. Pap, G. Kovács, L. Baia, M. Todea, K. Hernádi, G. Veréb, *Catal Today*, 284 (2017) 129-136 <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.012>
- [13] P. Wang, C. Jia, J. Li, P. Yang, *J Alloy Compd*, 780 (2019) 660-670 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.398>
- [14] C.-L.L. Chen-Yung Hsiao, David F.Ollis, *Journal of Catalysis*, 82 (1983) 418-423 [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90208-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90208-7)
- [15] B. Ohtani, M. Takashima, *Catal Sci Technol*, 12 (2022) 354-359 <https://doi.org/10.1039/d1cy01955d>
- [16] E.-Z. Kedves, E. Bárdos, T. Gyulavári, Z. Pap, K. Hernadi, L. Baia, *Appl Surf Sci*, 573 (2022) 151584 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151584>
- [17] N. Kumar, R. Kumar, *Mater Chem Phys*, 275 (2022) 125211 <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125211>
- [18] Y. Liu, P. Feng, Z. Wang, X. Jiao, F. Akhtar, *Sci Rep*, 7 (2017) 1845 <https://doi.org/10.1038/s41598-017-02025-3>
- [19] B. Zheng, Z. Wang, X. Wang, Y. Chen, *J Hazard Mater*, 378 (2019) 120753 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120753>
- [20] R. Malik, N. Joshi, V.K. Tomer, *Materials Advances*, 2 (2021) 4190-4227 <https://doi.org/10.1039/d1ma00374g>
- [21] P. Scherrer, *Göttinger Nachr. Gesell*, 2 (1918) 98-100
- [22] A. Patterson, *Physical review*, 56 (1939) <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>
- [23] P. Makula, M. Pacia, W. Macyk, *J Phys Chem Lett*, 9 (2018) 6814-6817 <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>

[24] E.Z. Kedves, I. Szekely, L. Baia, M. Baia, A. Csavdari, Z. Pap, *J Nanosci Nanotechno*, 19 (2019) 356-365
<https://doi.org/10.1166/jnn.2019.15792>