



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
FACULTATEA DE FIZICĂ
ȘCOALA DOCTORALĂ DE FIZICĂ

**Aplicații de detecție SERS și degradare prin fotocataliză a poluanților chimici
utilizând sisteme compozite pe bază de $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ și metale nobile (Au)**

Teză de doctorat

Conducător de doctorat:

Prof. Dr. habil. Monica Baia

Student doctorand:

István-Attila Székely

Cluj-Napoca

2023

Conținut

1. Introducere	1
Obiectivele principale ale tezei de doctorat	2
Cristalizarea hidrotermală a semiconductorilor de WO_3 și $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ în funcție de electronegativitatea anionilor a surfactanților utilizați	4
Optimizarea heterostructurilor de TiO_2/WO_3 pentru a obține compozite cu activitate fotocatalitică îmbunătățită și cu abilități senzoriale sub iradiere cu lumină UV	6
Sinteza compozitelor de $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ dependente de morfologia WO_3 și $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ cu aplicații în fotocataliza eterogenă și spectroscopia Raman amplificată de suprafață (SERS)	7
2. Caracterizarea morfologică și structurală a materialelor	9
2.1 Microscopia electronică de baleiaj (SEM)	9
2.2 Spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDX)	9
2.3 Microscopie electronică de transmisie (TEM)	9
2.4 Difracția de raze X (XRD)	9
2.5 Spectroscopia de reflexie difuză (DRS)	10
2.6 Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)	11
2.7 Spectroscopia Raman	11
2.7.1 Spectroscopia Raman amplificată de suprafață (SERS)	11
2.8 Spectroscopia de fotoelectroni cu raze X (XPS)	12
2.9 Spectroscopia de fotoluminescență (PL)	12
3. Instalații și experimente fotocatalitice	12
3.1 Teste fotocatalitice efectuate sub iradiere cu lumină UV	13
3.2 Teste fotocatalitice efectuate sub iradiere cu lumină Vis	13
3.3 Parametrii poluanților model folosiți pentru evaluarea eficienței fotocatalitice	13
3.4 Evaluarea activității fotocatalitice prin utilizarea cromatografiei lichide de înaltă performanță (HPLC)	14
3.5 Evaluarea activității fotocatalitice prin spectroscopie UV-Vis	14
4. Rezultate și discuții	15
Influența diferiților surfactanți (săruri de sodiu, săruri de potasiu și acizi hidrohalici) și a electronegativității anionilor asupra proprietăților morfo-structurale ale semiconductorilor de WO_3; respectiv asupra activității fotocatalitice a compozitelor de TiO_2/WO_3, $\text{TiO}_2/\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$	15

<i>T1. Influența precursorilor, a surfactanților și a electronegativității asupra proprietăților morfo-structurale ale semiconductorilor WO₃ pe durata procesului de cristalizare hidrotermală.</i>	15
<i>T2. Electronegativitatea influențează în mod diferit activitatea fotocatalitică a compozitelor de TiO₂/WO₃ când compusul NWH sau AMT a fost utilizat ca precursor pentru a obține oxizi de wolfram.</i>	16
<i>T3. Influența electronegativității asupra suprafeței, proprietăților optice și structurale ale oxizilor de wolfram, respectiv asupra activității fotocatalitice a compozitelor de TiO₂/WO₃.</i>	17
Optimizarea raportului dintre TiO₂ și WO₃ în heterostructurile de TiO₂/WO₃ pentru o eficiență fotocatalitică îmbunătățită sub iradierea cu lumină UV	19
<i>T4. Un procentaj mai mare de WO₃ în heterostructurile de TiO₂/WO₃ influențează proprietățile optice și structurale ale compozitelor.</i>	19
<i>T5. Randamentul fotocatalitic al TiO₂ comercial poate fi îmbunătățit prin cuplarea acestuia cu semiconductorii de WO₃ în procentaje variate.</i>	20
<i>T6. Compozitele de TiO₂/WO₃ au abilitatea de a detecta și elimina poluanți simultan.</i>	21
Optimizarea heterostructurilor de TiO₂/WO₃ prin ajustarea pH-ului compozitelor ternare de TiO₂-WO₃-AMT-HCl-WO₃-HW pentru îmbunătățirea eficienței fotocatalitice	22
<i>T7. Investigațiile structurale confirmă prezența fiecărui component în compozitele ternare cu pH ajustat.</i>	22
<i>T8. Metoda de ajustare a pH-ului utilizată pentru obținerea heterostructurilor ternare de TiO₂/WO₃ va duce la obținerea de compozite cu o fotoactivitate îmbunătățită.</i>	23
<i>T9. Corelațiile stabilite între parametrii structurali și optici ai compozitelor ternare cu pH ajustat și randamentul fotocatalitic al acestora.</i>	24
Captarea electronilor în heterostructurile de TiO₂/WO₃-NWH-NaCl și TiO₂-WO₃-AMT-HCl pentru aplicații în AOP și detecție de poluanți chimici	25
<i>T10. Transferul de sarcină în compozitele de TiO₂/WO₃-NWH-NaCl (detectarea vaporilor EtOH sub iradiere cu lumină UV de scurtă durată).</i>	25
<i>T11. Eficiența fotocatalitică a heterostructurilor de TiO₂/WO₃ poate fi îmbunătățită utilizând metoda de preparare a suspensiei simple.</i>	26
<i>T12. Aplicabilitatea compozitelor de TiO₂/WO₃ ca senzori în sisteme închise și deschise (detectarea OA sub iradiere cu lumina solară)</i>	27
Aplicații ale compozitelor de Au/TiO₂/WO₃ dependente de morfologia WO₃ și WO₃·0,33H₂O în fotocataliza eterogenă și spectroscopia Raman amplificată de suprafață	28
<i>T13. Sinteza și investigațiile morfologice ale heterojoncțiunilor de Au/TiO₂/WO₃.</i>	28

<i>T14. Reciclabilitatea și stabilitatea fotocatalitică a heterojoncțiunilor de Au/TiO₂/WO₃.....</i>	29
<i>T15. Detecția colorantului cristal violet adsorbit pe substraturi de Au/TiO₂/WO₃ utilizând SERS, și durabilitatea compozitelor de Au/TiO₂/WO₃ ca substraturi SERS.</i>	31
5. Concluzii.....	33
6. Activitatea științifică.....	36
Lucrări publicate în domeniul tezei de doctorat	36
Jurnale indexate ISI	36
Lista prezentărilor la conferințe în domeniul tezei de doctorat.....	36
Conferințe internaționale	36
Conferințe naționale	38
Lista cu alte publicații.....	38
Jurnale indexate ISI	38
Jurnale Non-ISI.....	39
Lista cu alte prezentări la conferințe.....	40
Conferințe internaționale	40
Conferințe naționale	41
Referințe.....	42

Cuvinte cheie:

Dioxid de titan; trioxid de wolfram; nanoparticule de aur; sinteză hidrotermală; heterostructuri; fotocataliză eterogenă, fotocatalizator, senzor, SERS

1. Introducere

Poluarea mediului este o problemă majoră la nivel mondial, care poate cauza boli și probleme de sănătate grave [1,2]. Poluarea apei, a aerului și a solului sunt cei mai importanți factori care contribuie la deteriorarea stării de sănătate a unei persoane [2,3]. Poluarea poate fi clasificată în două categorii: poluarea primară și cea secundară. Poluarea primară este considerată poluarea provenită din industrie (Figura 1), deoarece industria este principalul poluator al apei, eliberând anual milioane de tone de substanțe chimice nocive în mediul înconjurător [9], cum ar fi reactivii [4], solvenții [5], lubrifianții [6], uleiurile [7], și coloranții [8]. Poluarea secundară este considerată cea care provine din gospodării, spitale și agricultură (Figura 1), eliberând în ape poluanți cum ar fi alcaloizii [10], produsele farmaceutice și produsele secundare ale acestora [11], dezinfectanții și produsele secundare ale acestora [12], microplasticele [13], pesticidele și îngrășămintele [14,15]. Unii poluanți sunt prezenți în apele poluate în concentrații relativ mici (concentrații micromolare și nanomolare) [16,17], iar pentru o eliminare eficientă a poluanților, capacitatea de a-i detecta este la fel de importantă ca și eliminarea lor.



Figura 1. Surse primare (industrii, transporturi și electronice) și secundare (gospodării, spitale și agricultură) de poluare a mediului.

Detectarea poluanților organici poate fi efectuată calitativ sau cantitativ [18,19]. Detectarea calitativă a poluanților organici poate fi considerată o opțiune viabilă, deoarece este rentabilă, ușor de utilizat, oferă un răspuns rapid și este observabilă cu ochiul liber (ca de exemplu, schimbarea culorii [20]). Capacitatea senzorilor de a detecta poluanții se datorează proprietăților lor fotocromice (PC) și electrocromice (EC) [21]. Dezavantajul senzorilor calitativi este limita

modestă de detecție (LOD) a acestora. Detecția cantitativă a poluanților organici se bazează pe metode mai exacte cu ajutorul cărora se pot detecta substanțe chimice în concentrații foarte reduse ($10^{-5} - 10^{-10}$ M). În acest scop, pot fi utilizate tehnici precum HPLC, GC, GC-MS și SERS [22–26]. Tehnica SERS, extrem de sensibilă, este utilizată pe scară largă pentru a detecta compuși organici chiar și în concentrații foarte reduse ($10^{-12} - 10^{-14}$ M) [27–29].

Multe metode bine cunoscute sunt aplicate pentru epurarea apei, cum ar fi cele biologice (lichefiere, biodegradare și fitoremediere), chimice (schimbare de ioni, ozonare și electrochimice) sau fizice (precipitare, flotare și adsorbție) [30–33], dar aceste metode fie au o eficiență scăzută, fie sunt costisitoare. O tehnologie relativ nouă, mai concret procesele de oxidare avansată (AOP), poate servi ca o opțiune viabilă pentru tratarea apei, deoarece aceste procese de oxidare sunt rentabile, prietenoase cu mediul, ușor de aplicat și, cel mai important, sunt foarte eficiente în eliminarea poluanților organici [34]. Metode precum oxidarea Fenton, fotoliza, ozonarea sau fotocataliza eterogenă se numără printre AOP [35]. Dintre acestea, fotocataliza eterogenă este metoda cea mai des aplicată în cercetare [36] deoarece, după procesele fotocatalitice, fotocatalizatorii utilizați pot fi recuperați, reciclați și reutilizați de mai multe ori [37,38], deși, în unele cazuri, fotocatalizatorii utilizați trebuie să fie regenerați [39,40].

Obiectivele principale ale tezei de doctorat

Obiectivele principale ale tezei sunt axate pe sinteza unor heterostructuri pe bază de TiO_2/WO_3 și $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ care pot elimina eficient diferiți poluanți model sub iradiere UV ori în domeniul Vis și pot fi utilizate ca senzori pentru detectarea contaminanților chimici. În cadrul tezei sunt investigate, de asemenea, posibilele legături între proprietățile structurale și optice ale heterostructurilor și activitatea lor fotocatalitică și senzorială.

Structura tezei de doctorat

- I. Influența diferiților acizi hidrohalici, a diferitelor săruri de sodiu și potasiu și a electronegativității acestora asupra proprietăților morfo-structurale ale semiconductorilor de oxid de wolfram și asupra performanțelor fotocatalitice ale compozitelor de TiO_2/WO_3 și $\text{TiO}_2/\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$
 - Cristalizarea hidrotermală a oxizilor de wolfram utilizând $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, săruri de sodiu (NaF, NaCl, NaBr, NaI) sau săruri de potasiu (KF, KCl, KBr, KI), respectiv soluție de HCl 3 M
 - Cristalizarea hidrotermală și calcinarea semiconductorilor de WO_3 utilizând $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40-x}\text{H}_2\text{O}$ și acizi hidrohalici (HF, HCl, HBr, HI)
 - Evaluarea activității fotocatalitice a compozitelor de TiO_2/WO_3 sub iradiere cu lumină UV: fotodegradare de metil oranj (MO)
 - Influența electronegativității asupra chimiei de suprafață, proprietăților optice și structurale ale oxizilor de wolfram, respectiv asupra activității lor fotocatalitice
- II. Optimizarea raportului dintre TiO_2 și WO_3 în heterostructurile de TiO_2/WO_3 pentru o eficiență fotocatalitică îmbunătățită sub iradiere cu lumină UV
 - Prepararea heterostructurilor de $\text{TiO}_2/\text{WO}_3\text{-AMT-HCl}$ cu diferite rapoarte de TiO_2 și WO_3
 - Proprietățile optice și structurale ale heterostructurilor de $\text{TiO}_2/\text{WO}_3\text{-AMT-HCl}$
 - Evaluarea activității fotocatalitice a compozitelor de $\text{TiO}_2/\text{WO}_3\text{-AMT-HCl}$ sub iradiere cu lumină UV: fotodegradare de acid oxalic (OA)
 - Detecția calitativă a soluțiilor de OA utilizând compozite de $\text{TiO}_2/\text{WO}_3\text{-AMT-HCl}$ (raport 76:24 TiO_2 la WO_3) sub iradiere cu lumină UV
- III. Optimizarea heterostructurilor de TiO_2/WO_3 prin metoda ajustării pH-ului suspensiilor ternare de $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-AMT-HCl-WO}_3\text{-HW}$ pentru o eficiență fotocatalitică îmbunătățită
 - Prepararea heterostructurilor de $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-AMT-HCl-WO}_3\text{-HW}$
 - Caracterizarea morfo-structurală și optică a heterostructurilor de $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-AMT-HCl-WO}_3\text{-HW}$
 - Evaluarea activității fotocatalitice a heterostructurilor de $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-AMT-HCl-WO}_3\text{-HW}$ sub iradiere cu lumină UV: fotodegradare de OA, MO și fenol (PHE)

- Corelații stabilite între proprietățile structurale și optice ale compozitelor de $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-AMT-HCl-WO}_3\text{-HW}$ și eficiența lor fotocatalitică.
- IV. Captarea electronilor în heterostructurile de $\text{TiO}_2/\text{WO}_3\text{-NWH-NaCl}$, $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-AMT-HCl}$ pentru aplicații în AOP și detecție de poluanți chimici
- Prepararea heterostructurilor de $\text{TiO}_2/\text{WO}_3\text{-NWH-NaCl}$ și $\text{TiO}_2/\text{WO}_3\text{-AMT-HCl}$
 - Caracterizarea structurală și optică a semiconductorilor de $\text{WO}_3\text{-NWH-NaCl}$, $\text{WO}_3\text{-AMT-HCl}$ și a TiO_2 comercial
 - Transferul de sarcină în compozitele de $\text{TiO}_2/\text{WO}_3\text{-NWH-NaCl}$: detecția vaporilor de etanol (EtOH) sub iradiere cu lumină UV de scurtă durată
 - Evaluarea activității fotocatalitice a compozitelor de $\text{TiO}_2/\text{WO}_3\text{-NWH-NaCl}$ și $\text{TiO}_2/\text{WO}_3\text{-AMT-HCl}$ sub iradiere cu lumină UV (fotodegradare de OA și MO)
 - Aplicabilitatea compozitelor de TiO_2/WO_3 ca senzori în sisteme deschise (detectarea OA sub iradiere cu lumină solară)
- V. Aplicații ale compozitelor de $\text{Au/TiO}_2/\text{WO}_3$ dependente de morfologia WO_3 și $\text{WO}_3\cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ în fotocataliza eterogenă și spectroscopia Raman amplificată de suprafață (SERS)
- Sinteza compozitelor de $\text{Au/TiO}_2/\text{WO}_3$
 - Caracterizarea proprietăților morfo-structurale și optice ale compozitelor $\text{Au/TiO}_2/\text{WO}_3$
 - Reciclabilitatea și stabilitatea fotocatalitică a compozitelor de $\text{Au/TiO}_2/\text{WO}_3$
 - Detecția colorantului cristal violet adsorbit pe substraturi de $\text{Au/TiO}_2/\text{WO}_3$ utilizând SERS
 - Durabilitatea compozitelor de $\text{Au/TiO}_2/\text{WO}_3$ ca substraturi SERS

Cristalizarea hidrotermală a semiconductorilor de WO_3 și $\text{WO}_3\cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ în funcție de electronegativitatea anionilor a surfactanților utilizați

Trei serii de probe au fost obținute prin metoda cristalizării hidrotermale. În cazul primei și celei de-a doua serii, precursorul utilizat a fost wolframatul de sodiu dihidrat (NWH, 99,9%, Sigma-Aldrich), iar pentru cea de-a treia serie, a fost utilizat ca și precursor metawolframatul de

amoniu hidrat (AMT, 99,9%, Sigma-Aldrich). Surfactanții din prima și a doua serie au fost săruri de sodiu (NaF, NaCl, NaBr, NaI) și de potasiu (KF, KCl, KBr, KI), respectiv o soluție de HCl cu o concentrație de 3 M; în timp ce acizii hidrohalici concentrați (HF, HCl, HBr, HI) au fost utilizați ca și surfactanți în cazul celei de-a treia serii. În ceea ce privește prima și a doua serie, precursorul NWH și sărurile de sodiu sau potasiu corespunzătoare au fost adăugate în apă distilată pentru a obține soluția dorită, apoi pH-ul soluțiilor a fost ajustat la o valoare de ≈ 2 . Soluțiile protonate obținute au fost amestecate, apoi au fost transferate într-o autoclavă pentru tratamentul hidrotermal care a avut loc la 180 °C timp de 24 de ore. Oxizii de wolfram obținuți vor fi denumiți în continuare WO_3 -NWH-NaX în cazul primei serii și WO_3 -NWH-KX în cazul celei de-a doua serii.

În ceea ce privește cea de-a treia serie, precursorul AMT și acizii hidrohalici corespunzători au fost adăugați în apă distilată, apoi au fost amestecați. După ce soluțiile au fost transferate în autoclavă, s-a efectuat cristalizarea hidrotermală timp de 4 ore la 180 °C. Materialele obținute au fost, de asemenea, calcinate într-un cuptor timp de 30 de minute la 500 °C. Oxizii de wolfram sintetizați vor fi denumiți în continuare WO_3 -AMT-HX. Figura 2 rezumă cei 11 semiconductori de oxizi de tungsten obținuți.

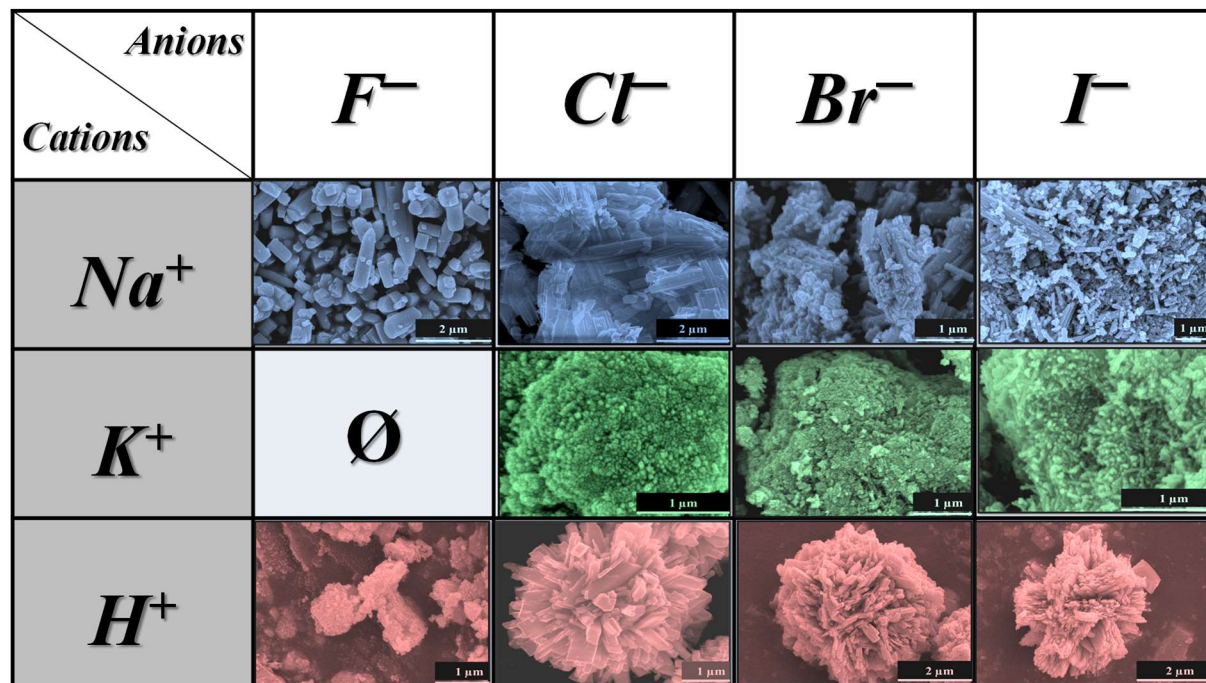


Figura 2. Imagini SEM ale oxizilor de wolfram obținuți prin cristalizare hidrotermală.

Semiconductorii de WO_3 și $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ obținuți prin cristalizarea hidrotermală nu au prezentat activitate fotocatalitică sub iradiere cu lumină UV sau Vis, indiferent de poluantul model ales: OA, PHE sau MO. Pentru a contracara inactivitatea fotocatalitică a semiconductorilor WO_3 , au fost preparate compozite TiO_2/WO_3 prin amestecare mecanică, fotocatalizatorul comercial Evonik Aeroxide TiO_2 (P25) fiind ales datorită disponibilității sale globale, rentabilității și eficienței fotocatalitice sub iradiere cu lumină UV pentru o mare varietate de poluanți. În ceea ce privește decolorarea MO sub iradiere cu lumină UV, cel mai eficient compozit din prima serie a fost $\text{TiO}_2/\text{WO}_3\text{-NWH-NaI}$, din cea de-a doua serie a fost $\text{TiO}_2/\text{WO}_3\text{-NWH-KI}$, iar din cea de-a treia serie, cele mai eficiente compozite au fost $\text{TiO}_2/\text{WO}_3\text{-AMT-HCl}$ și $\text{TiO}_2/\text{WO}_3\text{-AMT-HF}$, deoarece au ajuns la rate de decolorare a MO de 67,4%; 69,3%; 84,6% și 87,7%. Eficiența fotocatalizatorului de referință (TiO_2 comercial) a fost de 82,8%. Dintre cei 11 semiconductorii de WO_3 sintetizați, respectiv 11 compozite de TiO_2/WO_3 preparate, semiconductorii $\text{WO}_3\text{-NWH-NaCl}$ și $\text{WO}_3\text{-AMT-HCl}$; respectiv compozitele de $\text{TiO}_2/\text{WO}_3\text{-NWH-NaCl}$ și $\text{TiO}_2/\text{WO}_3\text{-AMT-HCl}$ au fost selectate pentru a fi studiate în detaliu datorită proprietăților lor de suprafață, a proprietăților lor structurale și optice avantajoase, dar și a randamentului de sinteză ridicat .

Optimizarea heterostructurilor de TiO_2/WO_3 pentru a obține compozite cu activitate fotocatalitică îmbunătățită și cu abilități senzoriale sub iradiere cu lumină UV

Prima etapă de optimizare a implicat determinarea procentajului optim de TiO_2 și WO_3 în heterostructurile de TiO_2/WO_3 , respectiv prepararea heterostructurilor prin amestecare mecanică. Raportul optim între TiO_2 și WO_3 a fost determinat prin evaluarea eficienței fotocatalitice a compozitelor de TiO_2/WO_3 cu diferite procentaje de TiO_2 și WO_3 (fotodegradarea unei soluții OA de 3 mM sub iradiere cu lumină UV). Cele mai eficiente heterostructuri de TiO_2/WO_3 au eliminat 99% din acidul oxalic și, în consecință, au fost selectate pentru a detecta și elimina simultan OA în diferite concentrații. Au fost preparate cinci heterostructuri de TiO_2/WO_3 cu diferite procentaje de TiO_2 și WO_3 .

A doua etapă de optimizare a implicat, prepararea unor compozite ternare inovatoare de TiO_2/WO_3 prin încorporarea a două tipuri de WO_3 cu geometrii diferite și cu proprietăți structurale

și optice distincte. Heterostructurile inovatoare de TiO_2/WO_3 au fost obținute prin metoda de ajustare a pH-ului suspensiei: TiO_2 comercial, $\text{WO}_3\text{-HW}$ și $\text{WO}_3\text{-AMT-HCl}$ au fost adăugate în apă distilată pentru a obține cele patru suspensii, apoi pH-ul suspensiilor a fost ajustat la valori de 1, 4, 7 sau 10. Eficiența fotocatalitică a compozitelor ternare obținute a fost evaluată prin degradarea fotocatalitică a unor poluanți model, cum ar fi OA, MO sau PHE, sub iradiere cu lumină UV. Compozitele ternare de $\text{TiO}_2/\text{WO}_3\text{-AMT-HCl-WO}_3\text{-HW}$ au eliminat eficient 72,3% și 95,9% din acid oxalic (TiO_2 a eliminat 47,9%); 83,5% și 87,7% din PHE (TiO_2 a eliminat 86,8%); și 97,0% și 98,7% din MO (TiO_2 a eliminat 82,8%). Au fost obținute patru heterostructuri noi de TiO_2/WO_3 .

Cea de-a treia etapă de optimizare a implicat prepararea compozitelor de TiO_2/WO_3 prin metoda suspensiei simple. Pentru a obține suspensiile, fotocatalizatorul TiO_2 comercial, $\text{WO}_3\text{-NWH-NaCl}$ sau $\text{WO}_3\text{-AMT-HCl}$ au fost adăugate în apă distilată. Eficiența fotocatalitică a heterostructurilor de TiO_2/WO_3 obținute a fost evaluată sub iradiere cu lumină UV prin fotodegradarea poluanților model OA și MO. Cele mai eficiente compozite au eliminat 77,2% din OA (TiO_2 a eliminat 95,7%); respectiv 88,9% și 96,7% din MO (TiO_2 a eliminat 82,8%). Aplicabilitatea ca senzori a heterostructurilor de TiO_2/WO_3 a fost, de asemenea, evaluat în sisteme închise (detectarea vaporilor de etanol – EtOH) și deschise (detectarea soluției OA) în condiții de expunere la lumină UV sau la lumina solară. În etapa a treia de optimizare au fost obținute două heterostructuri de TiO_2/WO_3 .

Sinteza compozitelor de $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ dependente de morfologia WO_3 și $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ cu aplicații în fotocataliza eterogenă și spectroscopia Raman amplificată de suprafață (SERS)

Pentru a obține heterojuncțiunile de $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ au fost utilizați semiconductori de WO_3 ($\text{WO}_3\text{-HW}$, $\text{WO}_3\text{-NWH}$, $\text{WO}_3\text{-AMT}$) cu trei geometrii diferite (prismatic, tije și sferulite), fotocatalizatorul comercial de TiO_2 și o soluție de HAuCl_4 . Metoda Turkevich-Frens a fost ușor adaptată pentru a depune nanoparticule de Au pe suprafața compozitelor TiO_2/WO_3 . Au fost folosite două modalități de depunere pentru reducerea nanoparticulelor de Au: o metodă de sinteză la temperatură ridicată prescurtată HA și o metodă de sinteză la temperatura camerei desfășurată

într-un interval de timp lung și notată TA. Eficiența fotocatalitică a heterojoncțiunilor de Au/TiO₂/WO₃ astfel obținute a fost evaluată urmărind eliminarea unor poluanți model, cum ar fi OA, PHE și MO, sub iradiere cu lumină UV, respectiv aspirină (ASP) sub iradiere cu lumină Vis.

Heterojoncțiunile de Au/TiO₂/WO₃ au fost utilizate ca substraturi SERS pentru detectarea colorantului cristal violet în concentrații cuprinse între 10⁻⁶ și 10⁻⁸ M. Compozitele cele mai eficiente au eliminat în mod eficient 96,6% din OA; 99,0% din PHE; 97,9% din MO; și 82,1% din ASP; în plus, cele mai performante substraturi de Au/TiO₂/WO₃ au atins o limită de detecție de 10⁻⁸ M pentru colorantul cristal violet. Au fost realizate șase heterojoncțiuni de Au/TiO₂/WO₃.

2. Caracterizarea morfologică și structurală a materialelor

2.1 Microscopia electronică de baleiaj (SEM)

Imaginile de microscopie electronică de baleiaj (SEM) au fost obținute cu ajutorul unui microscop electronic de baleiaj cu emisie de câmp rece Hitachi S-4700 Type II echipat cu un spectrometru Röntec QX2-EDS. Aparatul a fost operat la o tensiune de accelerare de 30 kV.

2.2 Spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDX)

Analiza EDX a fost realizată cu ajutorul aceluiași microscop Hitachi S-4700 Type II (Japonia, Tokyo) dotat cu un pistol de emisie în câmp rece care utilizează un detector Röntec XFlash Detector 3001 (Bruker, Karlsruhe, Germania).

2.3 Microscopie electronică de transmisie (TEM)

Pentru a investiga asamblarea la scară nanometrică a heterostructurilor de Au/TiO₂/WO₃, au fost efectuate analize de microscopie electronică de transmisie (TEM) cu ajutorul unui microscop electronic de transmisie de înaltă rezoluție cu emisie de câmp FEI Tecnai F20. Microscopul a fost utilizat la o tensiune de accelerare de 200 kV și a fost echipat cu o cameră CCD Eagle 4k. Probele au fost dispersate în apă distilată și depuse pe grilele Formwar-Cu acoperite cu carbon, folosind o tehnică drop-casting. Distribuția dimensiunii nanosferelor de aur a fost estimată prin analiza imaginilor TEM, în care nu mai puțin de 100 de nanoparticule au fost luate în considerare în fiecare caz.

2.4 Difracția de raze X (XRD)

Difractogramele tuturor probelor au fost înregistrate pe un difractometru Shimadzu 6000 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japonia) folosind o sursă Cu-K_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Fazele cristaline ale semiconductorilor au fost identificate utilizând baza de date JCPDS. Majoritatea difractogramelor au fost înregistrate între 20° - 40°, iar în unele cazuri între 20° - 50°.

Viteza de înregistrare a fost, în fiecare caz, de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. Dimensiunea medie a cristalitelor oxizilor de wolfram a fost determinată folosind ecuația Debye Scherrer (Ecuația 1) [41].

$$D = (K \cdot \lambda) \cdot (\cos\theta \cdot \beta)^{-1} \quad (1)$$

Unde D este dimensiunea cristalitelor nanoparticulelor (nm), constanta Scherrer este K (0,89), λ este lungimea de undă a fasciculului de raze X utilizat (0,15405 nm), θ este unghiul Bragg, iar β este lărgimea vârfului de difracție la jumătate din înălțime l (FWHM) .

2.5 Spectroscopia de reflexie difuză (DRS)

Spectrele de reflexie au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrofotometru JASCO-V650 (Easton, Maryland, Statele Unite ale Americii) dotat cu o sferă de integrare ILV-724 (Easton, Maryland, Statele Unite ale Americii). Spectrele de reflexie difuză ale fiecărui material au fost obținute în domeniul spectral 250 - 800 nm. BaSO₄ a fost utilizat ca material de referință. În majoritatea cazurilor, valorile benzilor interzise au fost estimate din spectrele de reflexie difuză prin aplicarea ecuației Kubelka-Munk (2), a graficului Tauc sau a relației David-Mott (3) [42–44].

$$f(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (2)$$

$$(\alpha h\nu)^n = K(h\nu - E_g) \quad (3)$$

Valorile benzilor interzise ale compozitelor de TiO₂-WO₃-AMT-HCl-WO₃-HW obținute prin ajustarea pH-ului au fost dificil de estimat cu ajutorul metodei Kubelka-Munk sau Tauc din cauza celor trei metal oxizi prezenți în compozite. Astfel, pentru a depăși problema estimării valorilor benzilor interzise, acestea au fost estimate prin utilizarea derivatei de ordinul întâi a spectrelor de reflexie ale compozitelor, după care s-a aplicat o fitare polinomială de ordinul doi Savitzky - Golay cu 10 puncte. Utilizând instrumentul de atribuire a vârfurilor, respectiv relația Menke [45], valorile benzilor interzise ale celor trei componente au fost determinate în fiecare compozit.

2.6 Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)

Spectrele de absorbție FT-IR ale probelor au fost obținute cu ajutorul unui spectrometru Jasco 6000 (Tokyo, Japonia) în configurație de reflexie. Spectrele de absorbție au fost înregistrate în intervalul cuprins între 400 și 4000 cm^{-1} . Rezoluția spectrelor de absorbție a fost de 4 cm^{-1} . Folosind KBr, toate materialele investigate au fost preparate sub formă de pastile într-o presă hidraulică.

2.7 Spectroscopia Raman

Spectrele Raman ale probelor au fost înregistrate cu un spectrometru Renishaw inVia Reflex Raman confocal multilaser dotat cu un detector RenCam CCD și o rețea de difracție de 1800 linii/mm. Laserul de 532 nm a fost utilizat drept sursă de excitație. Spectrele Raman au fost achiziționate utilizând un obiectiv de 0,9 NA, și de mărire de 100 \times . Timpul de achiziție a fost de 30 secunde și 10% din intensitatea maximă a laserului – puterea laserului a fost 20 mW. Rezoluția spectrală a fost de 4 cm^{-1} .

Mai multe rapoarte ale benzilor Raman au fost estimate pentru a analiza defectele de suprafață. Defectele de suprafață ale compozitelor de TiO_2/WO_3 cu pH ajustat, au fost estimate prin determinarea rapoartelor $I_{324 \text{ cm}^{-1}}/I_{714 \text{ cm}^{-1}}$ și $I_{943 \text{ cm}^{-1}}/I_{805 \text{ cm}^{-1}}$ a semiconductorilor de WO_3 . În cazul semiconductorilor de WO_3 dependenți de electronegativitate au fost determinate rapoartele $I_{327 \text{ cm}^{-1}}/I_{701 \text{ cm}^{-1}}$ (seria $\text{WO}_3\text{-NWH-NaX}$), $I_{327 \text{ cm}^{-1}}/I_{804 \text{ cm}^{-1}}$ (seria $\text{WO}_3\text{-NWH-KX}$), respectiv $I_{327 \text{ cm}^{-1}}/I_{802 \text{ cm}^{-1}}$ (seria $\text{WO}_3\text{-AMT-HX}$). Defectele de suprafață ale heterojuncțiilor de $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ au fost estimate prin determinarea rapoartelor benzilor atribuite vibrațiilor TiO_2 anatază ($I_{1515 \text{ cm}^{-1}}/I_{396 \text{ cm}^{-1}}$), respectiv a oxizilor metalici de WO_3 hidratați ($I_{810 \text{ cm}^{-1}}/I_{926 \text{ cm}^{-1}}$).

2.7.1 Spectroscopia Raman amplificată de suprafață (SERS)

Spectrele SERS ale colorantului cristal violet au fost înregistrate utilizând laserul $\lambda = 633$ nm, cu un obiectiv de microscop cu o NA de 0,35, o mărire de 20 \times , în intervalul spectral cuprins între 100-1800 cm^{-1} . Timpul de achiziție a spectrelor a fost de 90 de secunde, iar puterea laserului a fost de 17 mW. Rezoluția spectrală a fost de 4 cm^{-1} . Pentru a demonstra durabilitatea

heterojoncțiunilor de Au/TiO₂/WO₃ ca substraturi SERS, spectrele SERS ale colorantului cristal violet la concentrații diferite (între 10⁻⁶ – 10⁻⁸ M) au fost înregistrate din nou după patru ani, în condiții similare.

2.8 Spectroscopia de fotoelectroni cu raze X (XPS)

Spectrele XPS a probelor au fost înregistrate utilizând un sistem SPECS Phoibos 150 MCD dotat cu o sursă Al-K_α (1486,6 eV) la 14 kV și 20 mA, un analizor emisferic și cu un instrument de neutralizare a sarcinii. Fiecare probă de WO₃ sau de Au/TiO₂/WO₃ a fost fixată pe o bandă de carbon cu două fețe, iar probele au acoperit toată suprafața benzii. Referința pentru scara energiei de legătură a fost considerată la valoarea de 284,6 eV pentru C 1s. Au fost obținute spectre de înaltă rezoluție a W 4f și O 1s, respectiv W 4f, W 4d, W 4p, Ti2p și Au 4f cu ajutorul unui analizor cu energie de 20 eV, în pași de 0,05 eV pentru probele investigate. Analiza datelor a fost realizată prin intermediul software-ului CasaXPS.

2.9 Spectroscopia de fotoluminescență (PL)

Spectrele de fotoluminescență (PL) au fost înregistrate prin utilizarea unui spectrofotometru de fluorescență, mai concret a spectrofluorimetrului Jasco LP-6500, fabricat de Jasco în Viena, Austria. Spectrofotometrul a avut o rezoluție spectrală de 1 nm și a fost utilizată ca sursă de excitație o lampă Xenon. De asemenea, acesta a fost echipat cu un accesoriu de epifluorescență sub forma unui modul EFA 383. Spectrele de fotoluminescență au fost înregistrate în intervalul de lungimi de undă de 350-800 nm, utilizând lungimi de undă de excitație fixate la 365 și 450 nm.

3. Instalații și experimente fotocatalitice

Pentru a realiza testele fotocatalitice, au fost folosite tuburi de sticlă Pyrex cu pereți dubli (fotoreactoare Pyrex) (V = 140 ml), care au putut asigura o temperatură constantă de 25 °C cu ajutorul unui termostat. Durata testelor fotocatalitice sub iradiere cu lumină UV a fost de 2 ore (în unele cazuri a fost de 3 ore), iar sub iradiere cu lumină Vis a fost de 4 ore. Eficiența fotocatalitică

a fotocatalizatorului TiO_2 , a compozitelor de TiO_2/WO_3 și a heterojoncțiunilor de $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ a fost determinată prin aplicarea Ecuației 4.

$$X = \left[1 - \left(\frac{C_{\text{tf}}}{C_0} \right) \right] \times 100 \quad (4)$$

Unde X reprezintă conversia poluantului, C_0 reprezentând concentrația inițială de poluant, C_{tf} indicând concentrația de poluant după 2 ore (în unele cazuri, 3 ore) de iradiere cu lumină UV sau după 4 ore de iradiere Vis.

3.1 Teste fotocatalitice efectuate sub iradiere cu lumină UV

Testele fotocatalitice au fost realizate prin utilizarea a 6 tuburi ultraviolete fluorescente de putere $6 \times 6\text{W}$ ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$), care au fost poziționate în mod circular în împrejurul fotoreactorului Pyrex. Testele fotocatalitice sub iradiere cu lumină UV au fost realizate folosind aceiași parametri: temperatură constantă de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, amestecare constantă la 500 rpm , flux de aer constant de $50 - 60 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ (pentru a asigura un flux continuu al concentrației de oxigen dizolvat) și o concentrație de catalizator de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

3.2 Teste fotocatalitice efectuate sub iradiere cu lumină Vis

Testele fotocatalitice au fost realizate prin utilizarea a 6 tuburi fluorescente de putere $6 \times 6\text{W}$ (VIS, $\lambda_{\text{min}} = 400 \text{ nm}$), care au fost poziționate în mod circular în împrejurul fotoreactorului Pyrex. Testele fotocatalitice sub iradiere cu lumină Vis au fost realizate folosind aceiași parametri: temperatură constantă de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, amestecare constantă la 500 rpm , flux de aer constant de $50 - 60 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ (pentru a asigura un flux continuu al concentrației de oxigen dizolvat) și o concentrație de catalizator de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

3.3 Parametrii poluanților model folosiți pentru evaluarea eficienței fotocatalitice

Pentru testele fotocatalitice realizate în condiții de expunere la lumină UV, contaminanții aleși au fost OA, PHE și MO. Concentrația inițială a OA a fost cuprinsă între $0,05 \text{ mM}$ și 5 mM , a PHE a fost de $0,5 \text{ mM}$; respectiv, pentru MO a fost de $125 \text{ }\mu\text{M}$. Pentru testele fotocatalitice

efectuate în condiții de expunere la lumina Vis ASP a fost aleasă ca poluant model. Soluțiile tuturor poluanților model au fost preparate în mediu apos.

3.4 Evaluarea activității fotocatalitice prin utilizarea cromatografiei lichide de înaltă performanță (HPLC)

Performanța fotocatalitică a tuturor compozitelor în ceea ce privește mineralizarea OA și a PHE a fost evaluată prin utilizarea unei instalații HPLC Agilent 1100. Pentru OA, au fost folosiți următorii parametri: o soluție apoasă de acid sulfuric 0,06% a fost folosită ca eluent, cu o rată de curgere de $0,8 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$; ca fază staționară a fost utilizată o coloană Grom Resin ZH, iar lungimea de undă de detecție a poluantului fost la 206 nm. Pentru PHE, parametrii folosiți au fost următorii: un amestec de MeOH și H₂O cu un raport de 1:1,857 a fost utilizat ca eluent, faza staționară utilizată a fost o coloană BST Nucleosyl C-18 (4 mm × 250 mm), iar lungimea de undă de detecție a poluantului fost la 210 nm.

3.5 Evaluarea activității fotocatalitice prin spectroscopie UV-Vis

Concentrația colorantului MO poate fi urmărită la lungimea de undă 513 nm cu ajutorul unui spectrofotometru JASCO V-650 (Jasco Inc., Easton, MD, SUA), întrucât structura chimică a colorantului este formată din grupări funcționale distincte, respectiv inele aromatice, care participă în tranzițiile electronice care determină absorbția radiației UV-Vis.

Spectrofotometrul Jasco V650 a fost utilizat pentru a înregistra spectrele UV-Vis ale ASP în intervalul de lungimi de undă de 190–400 nm, cu scopul de a urmări degradarea acesteia. Pentru a determina concentrația medicamentului (ASP), după fiecare punct de măsurare, aria spectrelor UV-Vis a fost calculată prin integrarea spectrelor înregistrate.

4. Rezultate și discuții

Influența diferiților surfactanți (săruri de sodiu, săruri de potasiu și acizi hidrohalici) și a electronegativității anionilor asupra proprietăților morfo-structurale ale semiconductorilor de WO_3 ; respectiv asupra activității fotocatalitice a compozitelor de TiO_2/WO_3 , $TiO_2/WO_3 \cdot 0,33H_2O$

T1. Influența precursorilor, a surfactanților și a electronegativității asupra proprietăților morfo-structurale ale semiconductorilor WO_3 pe durata procesului de cristalizare hidrotermală.

Utilizând compusul NWH ca precursor, respectiv sărurile de sodiu și potasiu ca surfactanți, geometria semiconductorilor de WO_3 obținuți prin cristalizare hidrotermală a fost modificată. Sărurile de sodiu au favorizat geometriile de tip glonț sau de tip tijă, în timp ce sărurile de potasiu au favorizat geometriile de tip fire care se îmbină în manieră dendritică [46]. Structura cristalină a probelor din seriile WO_3 -NWH-NaX și WO_3 -NWH-KX a fost similară, având în vedere că în difractogramele de raze X ale ambelor serii a fost observată faza cristalină hexagonală parțial hidratată ($WO_3 \cdot 0,33H_2O$, JCPDS nr. fișier 35-1001) [47]. Utilizarea sărurilor de sodiu ca surfactanți a dus la obținerea unor semiconductori cu un nivel de cristalinitate mai ridicat, în schimb utilizarea sărurilor de potasiu a dus la obținerea unor semiconductori cu un nivel de cristalinitate mai scăzut (Figura 3), confirmând astfel ipoteza prezentată în paragraful referitor la proprietățile morfo-structurale ale semiconductorilor de WO_3 , și anume că surfactanții și, în consecință, electronegativitatea (EN) influențează morfologia și structura semiconductorilor.

Utilizând compusul AMT ca precursor, respectiv acizi hidrohalici ca surfactanți, geometria semiconductorilor de WO_3 din seria WO_3 -AMT-HX a fost diferită numai când HF a fost utilizat ca surfactant. În celelalte cazuri, geometria de tip sferulite a fost observată. Compoziția fazei cristaline a semiconductorilor de WO_3 din seria WO_3 -AMT-HX a fost dependentă de surfactanți (Figura 3), în această serie au fost identificate două faze cristaline: WO_3 monoclinic (MC) și $WO_3 \cdot 0,33H_2O$ hexagonal parțial hidratată (HPH). Compoziția fazei cristaline a semiconductorilor de WO_3 poate fi reglată/ modificată fin pentru a obține materiale cu fază cristalină exclusiv HPH

sau MC, respectiv faze cristaline mixte prin utilizarea compusului AMT ca precursor, și a acizilor hidrohalici ca surfactanți.

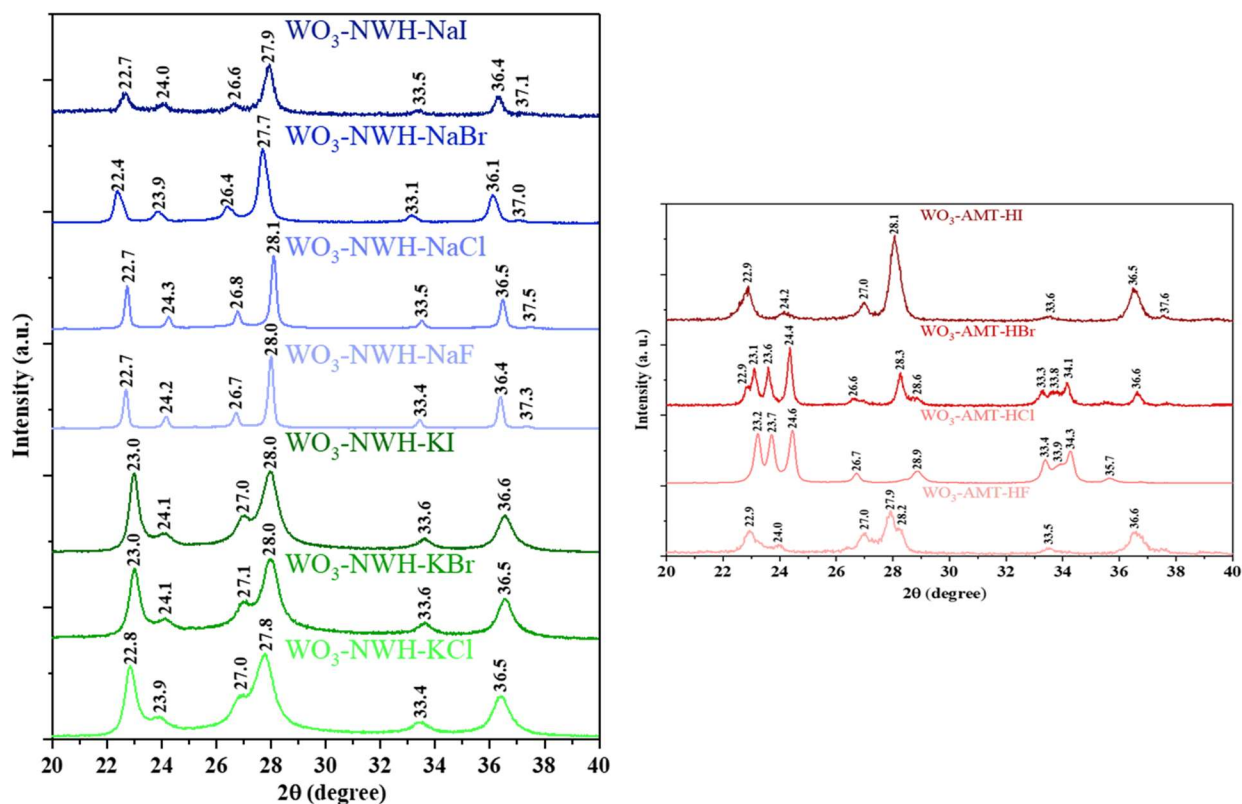


Figura 3. Difractogramele de raze X ale semiconductorilor de WO_3 dependenți de electronegativitate.

T2. Electronegativitatea influențează în mod diferit activitatea fotocatalitică a compozitelor de TiO_2/WO_3 când compusul NWH sau AMT a fost utilizat ca precursor pentru a obține oxizi de wolfram.

Activitatea fotocatalitică a compozitelor de TiO_2/WO_3 a fost evaluată prin utilizarea lor pentru decolorarea colorantului MO sub iradiere cu lumină UV (Figura 4). A fost observat faptul că prin folosirea oxizilor de wolfram din seriile WO_3 -NWH-NaX sau WO_3 -NWH-KX pentru a prepara compozitele de TiO_2/WO_3 prin amestecare mecanică, electronegativitatea redusă a rezultat în rate mai eficiente de decolorare a MO. Totuși compozitele de TiO_2/WO_3 din seriile WO_3 -NWH-NaX și WO_3 -NWH-KX nu au fost mai eficiente decât fotocatalizatorul TiO_2 comercial. Utilizarea oxizilor de wolfram din seria WO_3 -AMT-HX în compozite de TiO_2/WO_3 a dus la obținerea unor

materiale cu eficiență îmbunătățită în comparație cu TiO_2 comercial, iar în acest caz electronegativitatea crescută a rezultat în îmbunătățirea ratei de decolorare a MO (Figura 4).

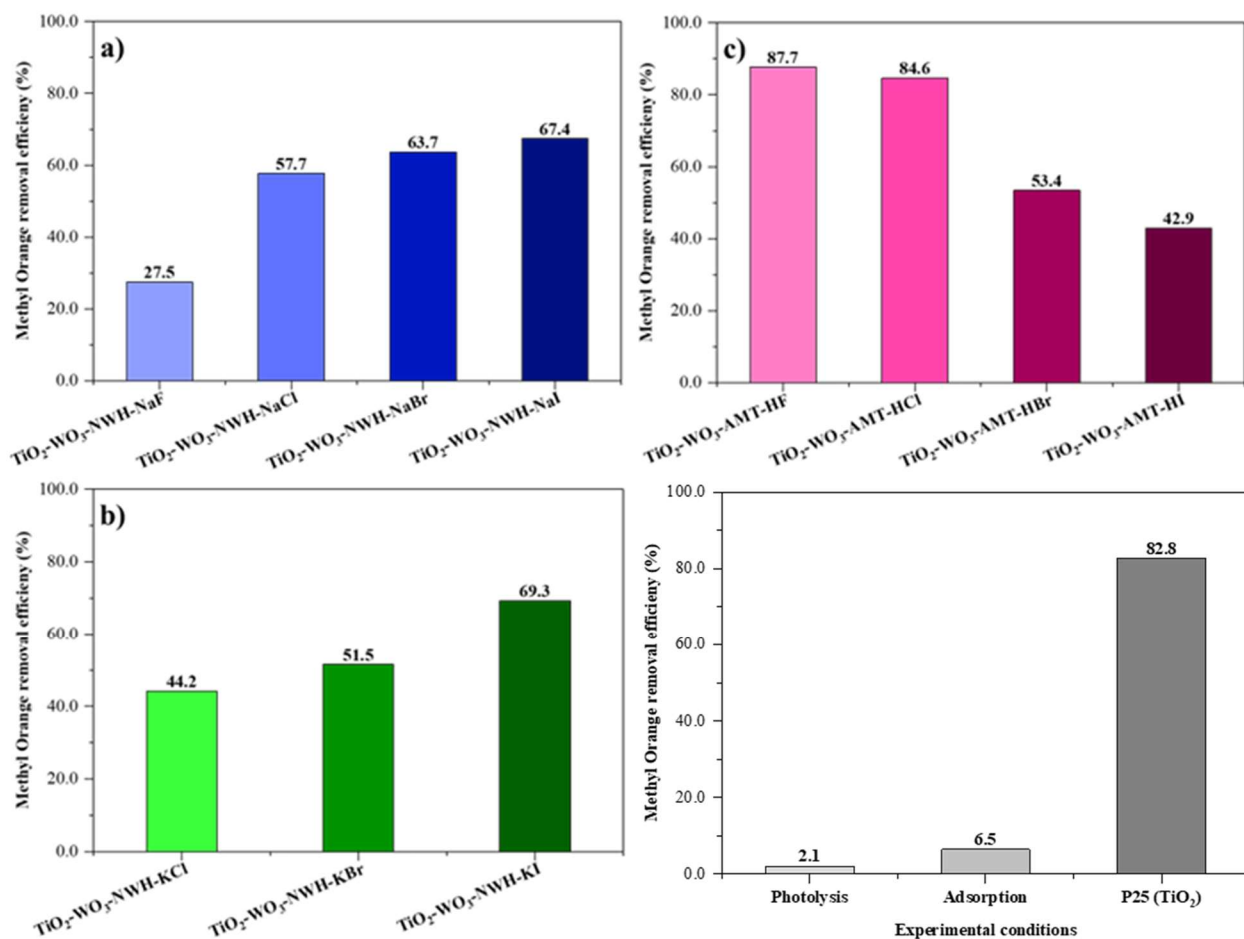


Figura 4. Eficiența fotocatalitică a compozitelor de TiO_2/WO_3 din seria: a) $\text{WO}_3\text{-NWH-NaX}$; b) $\text{WO}_3\text{-NWH-KX}$; c) $\text{WO}_3\text{-AMT-HX}$, și a fotocatalizatorului TiO_2 comercial.

T3. Influența electronegativității asupra suprafeței, proprietăților optice și structurale ale oxizilor de wolfram, respectiv asupra activității fotocatalitice a compozitelor de TiO_2/WO_3 .

A fost investigată în mod minuțios influența electronegativității anionilor surfactanților asupra suprafeței, proprietăților optice și structurale ale oxizilor de wolfram, respectiv asupra activității fotocatalitice a compozitelor de TiO_2/WO_3 . Procentajul speciilor W^{5+} sau W^{6+} a afectat proprietățile optice ale oxizilor de wolfram (Figura 5). În unele cazuri, speciile W^{5+} , în timp ce în alte cazuri speciile W^{6+} au afectat proprietățile optice ale oxizilor de wolfram. În cazul probelor

din seria WO₃-AMT-HX (Figura 5, c) utilizarea diferitelor acizi hidrohalici ca surfactanți a dus la obținerea unor procentaje diferite ale speciilor W⁵⁺ în oxizii de wolfram, iar procentajul speciilor W⁵⁺ a influențat în mod direct valoarea benzilor interzise a probelor.

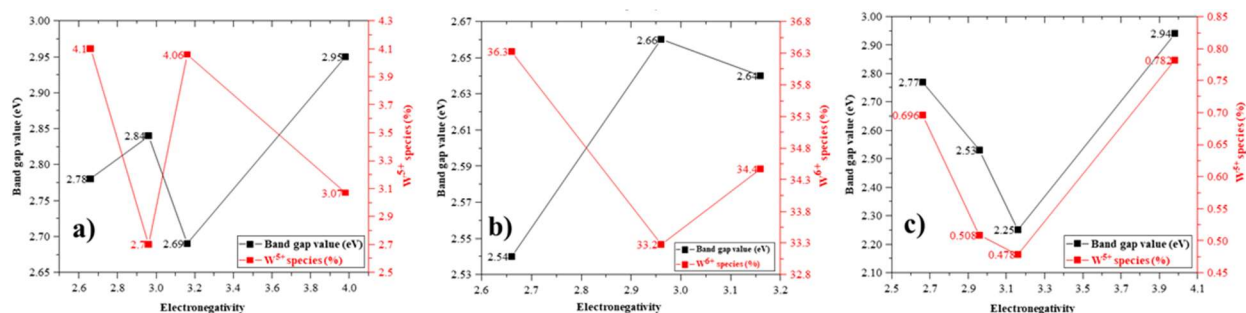


Figura 5. Influența speciilor de W⁵⁺ și W⁶⁺ asupra valorilor benzilor interzise a oxizilor de wolfram din seriile: a) WO₃-NWH-NaX; b) WO₃-NWH-KX; c) WO₃-AMT-HX.

A fost observată o corelație interesantă între ratele de decolorare a MO și defectele de suprafață ale oxizilor de wolfram, care poate părea surprinzătoare la prima vedere: abundența defectelor de suprafață a inhibat performanța fotocatalitică a compozitelor de TiO₂/WO₃. Electronegativitatea crescută a generat mai multe defecte de suprafață (seriile WO₃-NWH-NaX și WO₃-NWH-KX), în timp ce electronegativitatea mai redusă, respectiv o aciditate mai puternică a rezultat în abundența defectelor de suprafață (seria WO₃-AMT-HX). Un comportament asemănător a fost constatat în fiecare serie investigată: raportul crescut (în consecință o abundență scăzută) a defectelor de suprafață a dus la îmbunătățirea eficienței fotocatalitice (Figura 6).

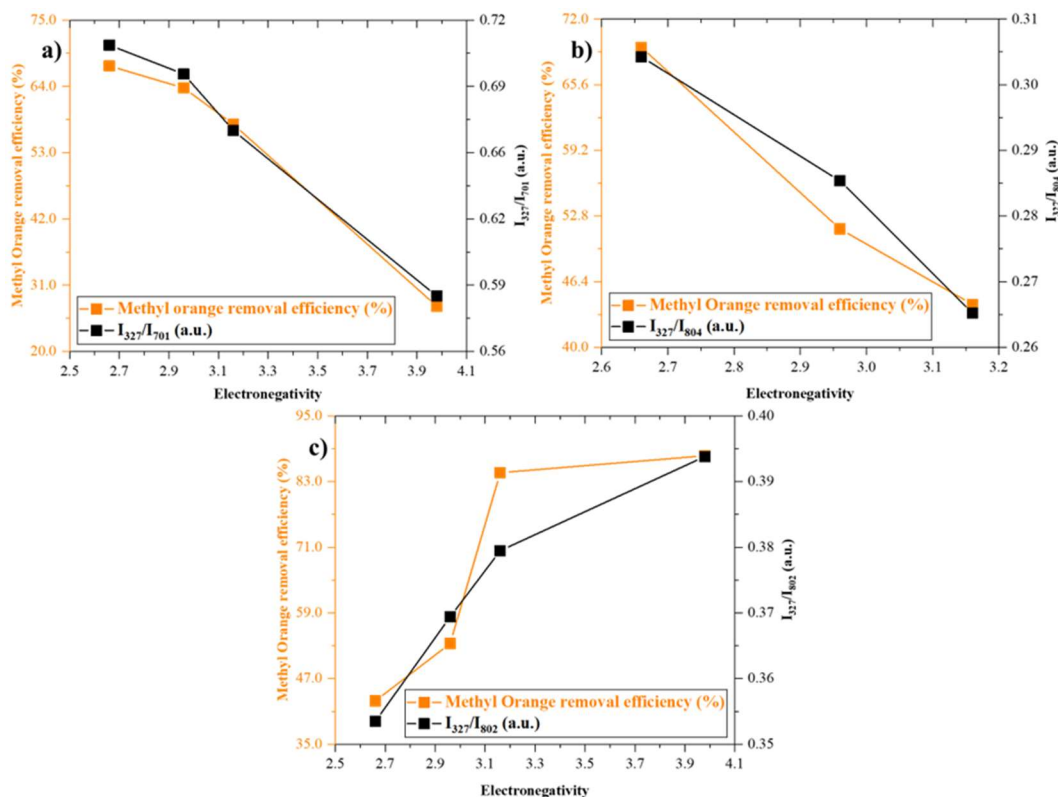


Figura 6. Influența defectelor de suprafață asupra activității fotocatalitice a compozitelor de TiO_2/WO_3 în funcție de electronegativitate în seriile: a) $\text{WO}_3\text{-NWH-NaX}$; b) $\text{WO}_3\text{-NWH-KX}$; și c) $\text{WO}_3\text{-AMT-HX}$.

Optimizarea raportului dintre TiO_2 și WO_3 în heterostructurile de TiO_2/WO_3 pentru o eficiență fotocatalitică îmbunătățită sub iradierea cu lumină UV

T4. Un procentaj mai mare de WO_3 în heterostructurile de TiO_2/WO_3 influențează proprietățile optice și structurale ale compozitelor.

Adăugarea a 1, 10 și 24% de WO_3 în heterostructurile de TiO_2/WO_3 au redus pseudo-liniar valorile energiei benzii interzise a compozitelor, cu toate acestea un procent mai mare de WO_3 (33% sau 50%) nu a influențat valorile energiei benzii interzise a heterostructurilor de TiO_2/WO_3 în mod asemănător (Figura 7, b). Banda interzisă a TiO_2 a fost deplasată de la 3.2 eV la 3.14 eV prin prepararea compozitelor de TiO_2/WO_3 cu 1% WO_3 ; la 2.99 eV cu 10% WO_3 ; la 2.76 eV cu 24% WO_3 ; la 2.77 eV cu 33% WO_3 , respectiv la 2.74 eV cu 50% WO_3 [48]. Spectrele FT-IR ale

compozitelor au evidențiat faptul că benzile vibraționale direct asociate cu hidrofilicitatea de suprafață, atribuite vibrațiilor legăturii O—H și situate la 1630 și 3427 cm^{-1} au fost alterate în funcție de procentajul de WO_3 din compozite. Aceste benzi au prezentat o intensitate relativ crescută pentru compozitele care au un conținut de 24% de WO_3 -AMT-HCl și o ușoară tendință de scădere pentru probele care conțin un procentaj mai scăzut de WO_3 .

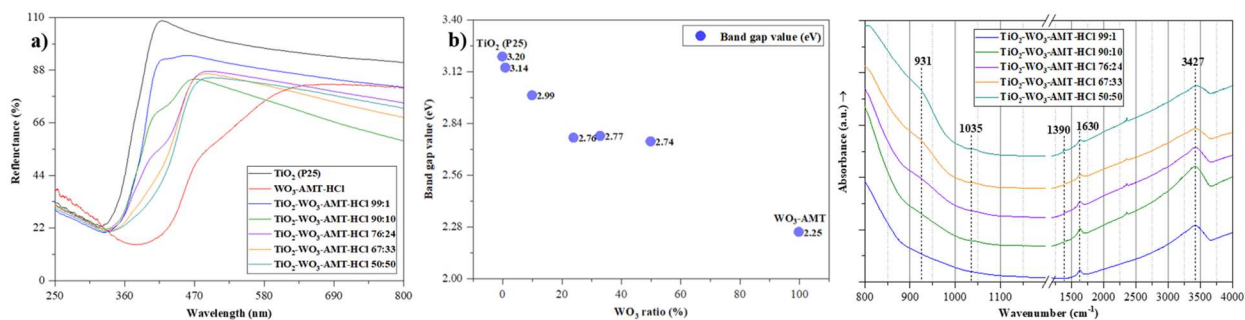


Figura 7. Proprietățile optice și structurale ale heterostructurilor de TiO_2/WO_3 cu diferite rapoarte de TiO_2 și WO_3 .

T5. Randamentul fotocatalitic al TiO_2 comercial poate fi îmbunătățit prin cuplarea acestuia cu semiconductori de WO_3 în procentaje variate.

TiO_2 comercial este un fotocatalizator eficient în condiții de expunere la lumină UV, însă activitatea sa fotocatalitică poate fi îmbunătățită prin cuplarea cu oxizi metalici, în acest caz particular cu oxizi metalici de tip WO_3 . Raportul dintre TiO_2 și WO_3 în compozitele pe bază de oxizi metalici este un factor esențial, deoarece anumite rapoarte vor inhiba performanța fotocatalitică (Figura 8, stânga). Compozitul TiO_2 - WO_3 -AMT-HCl 76:24 a surclasat eficiența fotocatalitică a fotocatalizatorului de referință (TiO_2 a eliminat 73,3%), întrucât a îndepărtat 99,0% din poluantul OA. Raportul 76:24 a TiO_2 la WO_3 s-a dovedit a fi foarte eficient în eliminarea OA în diferite concentrații, deoarece au fost atinse rate de fotodegradare de peste 95,0% în toate cazurile, cu excepția cazului în care concentrația de OA a fost cea mai mare (5 mM), în acest caz rata de fotodegradare a fost de 64,7% (Figura 8, dreapta). Rezultatele obținute confirmă faptul că eficiența fotocatalitică a TiO_2 comercial poate fi îmbunătățită în compozitele binare pe bază de oxizi metalici.

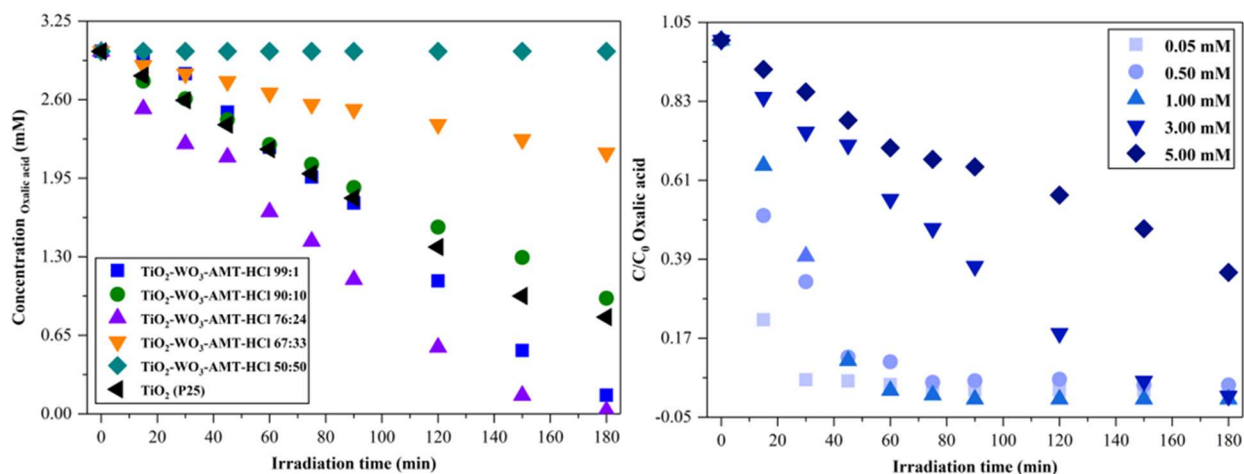


Figura 8. Degradarea fotocatalitică a OA utilizând heterostructuri de TiO₂/WO₃ cu rapoarte variate de TiO₂ și WO₃ (stânga); respectiv eficiența fotocatalitică a compozitului TiO₂-WO₃-AMT-HCl 76:24 în degradarea fotocatalitică OA în diferite concentrații (dreapta).

T6. Compozitele de TiO₂/WO₃ au abilitatea de a detecta și elimina poluanți simultan.

Sensibilitatea de detecție (colorarea în albastru a suspensiei) a heterostructurilor de TiO₂-WO₃-AMT-HCl depinde de concentrația de poluant (OA) și de proprietățile fizice (culoarea) ale heterostructurilor. Concentrații mai mari ale OA au dus la un răspuns de detecție mai pronunțat. Detectarea calitativă a poluantului model OA în soluțiile apoase poate fi o opțiune fezabilă atunci când concentrația poluantului este de cel puțin 5,00 mM, întrucât, în acest caz, se poate observa cu ochiul liber colorarea în albastru a suspensiei (Figura 9). Informațiile prezentate în Figurile 8 și 9 dovedesc că heterostructurile de TiO₂-WO₃-AMT-HCl au abilitatea de a depista și elimina simultan poluantul model OA.

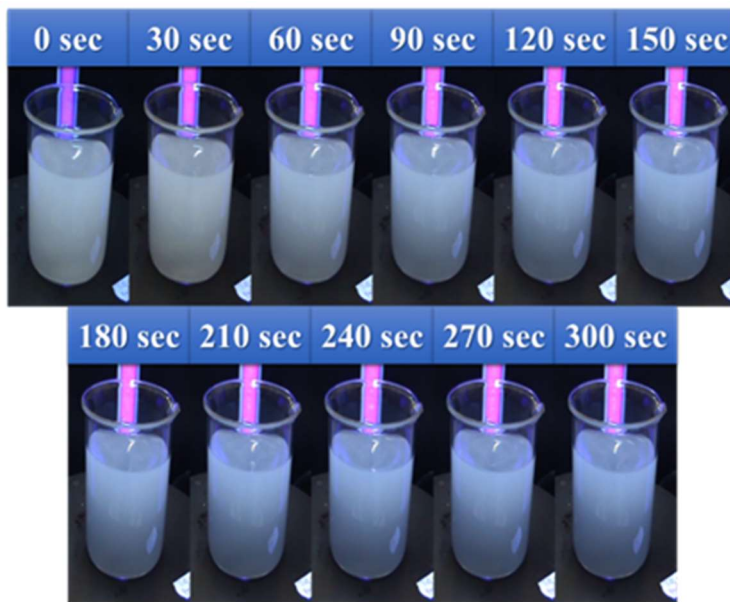


Figura 9. Detectarea/ Detecția OA cu o concentrație de 5 mM sub iradiere cu lumină UV utilizând heterostructurile de $\text{TiO}_2/\text{WO}_3\text{-AMT-HCl}$.

Optimizarea heterostructurilor de TiO_2/WO_3 prin ajustarea pH-ului compozitelor ternare de $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-AMT-HCl-WO}_3\text{-HW}$ pentru îmbunătățirea eficienței fotocatalitice

T7. Investigațiile structurale confirmă prezența fiecărui component în compozitele ternare cu pH ajustat.

Investigațiile anterioare au dovedit că raportul optim între TiO_2 și WO_3 este de 76:24, și din această cauză a fost utilizat același raport pentru prepararea noilor heterostructuri ternare de TiO_2/WO_3 , însă în acest caz au fost utilizate două tipuri de oxizi de wolfram ($\text{WO}_3\text{-HW}$ și $\text{WO}_3\text{-AMT-HCl}$) în procentaj de 12%-12% [49]. Întrucât din imaginile SEM nu a fost posibilă identificarea fiecărui component al compozitelor ternare, au fost efectuate investigații structurale. Difractogramele de raze X precum și spectrele Raman ale compozitelor ternare au demonstrat prezența fiecărui component în toate probele (Figura 10). Cristalinitatea heterostructurilor a fost deteriorată pe măsură ce mediul suspensiei a fost alterat de la puternic și moderat protonat la neutru

și moderat deprotonat. Deteriorarea cristalinității a fost probabil cauzată de formarea compusului Na_2WO_4 amorf pe suprafața WO_3 , respectiv de intercalarea Na^+ în structurile cristaline [50,51].

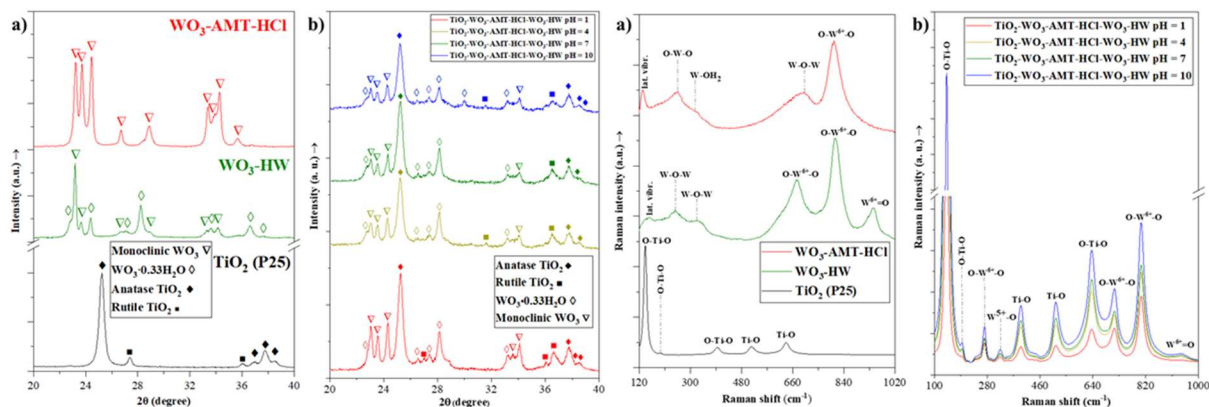


Figura 10. Proprietățile structurale ale semiconductorilor individuali și ale heterostructurilor ternare cu pH ajustat.

T8. Metoda de ajustare a pH-ului utilizată pentru obținerea heterostructurilor ternare de TiO_2/WO_3 va duce la obținerea de compozite cu o fotoactivitate îmbunătățită.

În ceea ce privește degradarea fotocatalitică a OA, compozitele cu pH ajustat la 1 și 4 s-au dovedit a fi mai eficiente decât TiO_2 (eficiență de 47,9%), deoarece au atins o rată de eliminare a OA de 95,9% și 72,2% (Figura 11, stânga). Ajustarea pH-ului a influențat în mod benefic eficiența fotocatalitică a celor două compozite în cazul fotodegradării OA. Referitor la rata de decolorare a MO (Figura 11, dreapta), performanța fotocatalitică a fiecărui compozit ternar cu pH ajustat a fost îmbunătățită. Acestea au eliminat eficient: 97,0% din MO la $\text{pH} = 1$, 89,7% la $\text{pH} = 4$, 89,7% la $\text{pH} = 7$ și 98,7% la $\text{pH} = 10$ iar TiO_2 (P25) a eliminat cu succes 82,8% din MO.

Integrarea a două tipuri de oxizi de wolfram, în loc de unul, în compozitele de TiO_2/WO_3 prin metoda de ajustare a pH-ului, s-a dovedit a fi o opțiune fezabilă pentru prepararea heterostructurilor de TiO_2/WO_3 cu performanțe fotocatalitice îmbunătățite. Integrarea semiconductorilor de WO_3 -AMT-HCl și WO_3 -HW cu faze cristaline MC, respectiv HPH în heterostructurile de TiO_2/WO_3 a avut un efect sinergic asupra fotoactivității compozitelor datorită separării mai eficiente a purtătorilor de sarcină, inhibiției ratei de recombinare a acestora și prelungirea duratei de viață a purtătorilor de sarcină.

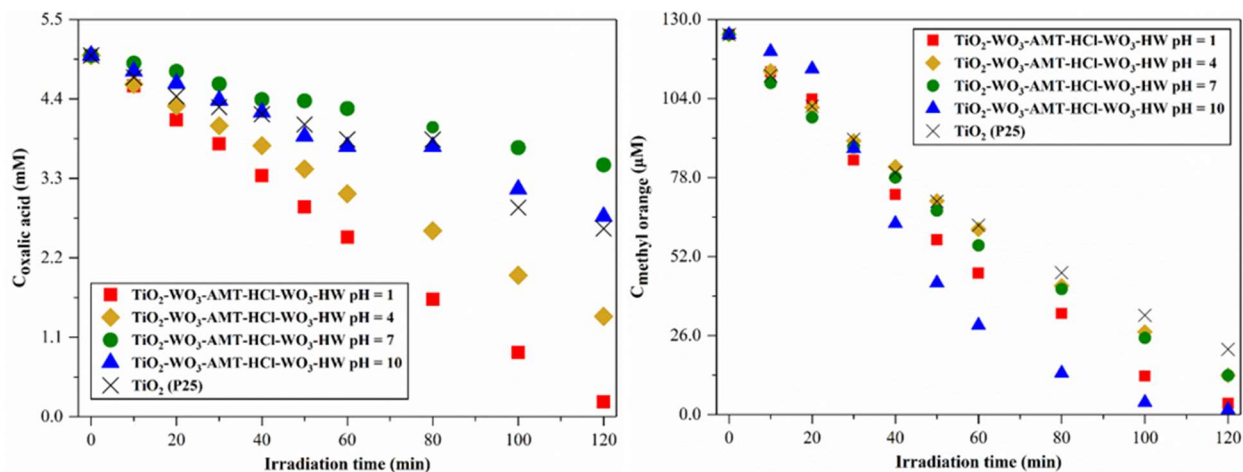


Figura 11. Curbe de degradare fotocatalitică a eliminării OA (stânga) și MO (dreapta) prin utilizarea compozitelor ternare cu pH ajustat sub expunere la lumină UV.

T9. Corelațiile stabilite între parametrii structurali și optici ai compozitelor ternare cu pH ajustat și randamentul fotocatalitic al acestora.

A fost observat faptul că proprietățile optice, structurale și de suprafață ale heterostructurilor ternare cu pH ajustat influențează randamentul lor fotocatalitic (Figura 12). Metoda de ajustare a pH-ului a provocat protonarea sau deprotonarea selectivă a fațetelor semiconductorilor de TiO_2 și WO_3 . Protonarea sau deprotonarea selectivă a fațetelor a afectat, la rândul său, cristalinitatea heterostructurilor ternare, valorile benzilor interzise și abundența defectelor de suprafață. Raportul fațetelor WO_3 -AMT-HCl (200) și TiO_2 -A (101) și, în mod corespunzător, raportul fațetelor WO_3 -AMT-HCl (200) și WO_3 -HW (220) a influențat performanța fotocatalitică a heterostructurilor în același mod (Figura 12): valori mai scăzute ale rapoartele au rezultat în eficiențe fotocatalitice mai reduse, în timp ce rapoartele mai mari au rezultat în eficiențe fotocatalitice îmbunătățite. Defectele de suprafață ale semiconductorilor de WO_3 au influențat, de asemenea, performanța fotocatalitică a heterostructurilor: abundența defectelor de suprafață a diminuat activitatea fotocatalitică a compozitelor. Conform informațiilor prezentate, se poate concluziona faptul că eficiența fotocatalitică a heterostructurilor de TiO_2/WO_3 poate fi îmbunătățită substanțial prin integrarea a doi oxizi metalici de WO_3 cu geometrii și faze cristaline diferite, respectiv prin utilizarea metodei de ajustare a pH-ului pentru a obține heterostructurile ternare de TiO_2/WO_3 .

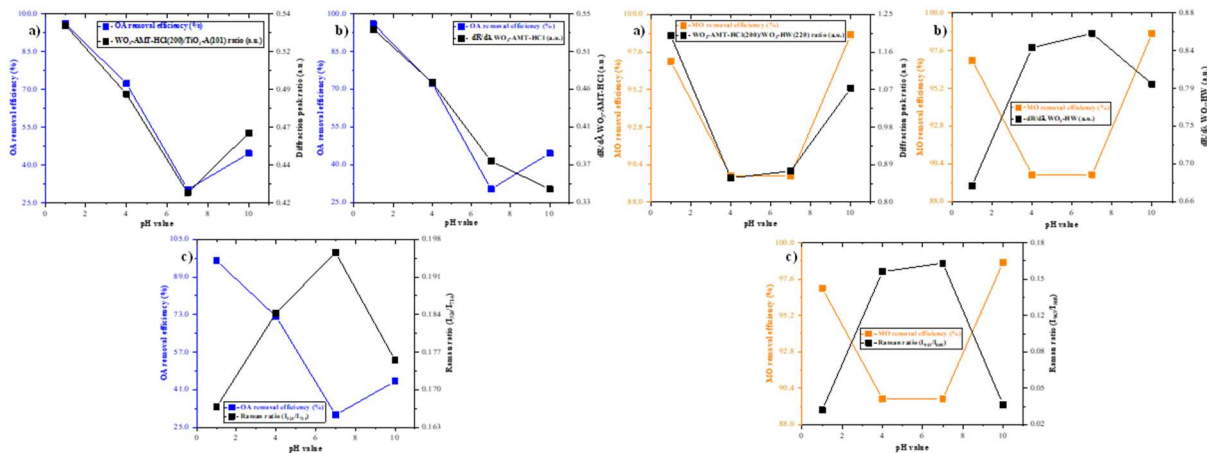


Figura 12. Corelațiile stabilite între parametrii structurali și optici ai compozitelor ternare cu pH ajustat și randamentul acestora în ceea ce privește eliminarea fotocatalitică a OA (stânga) și MO (dreapta).

Captarea electronilor în heterostructurile de $\text{TiO}_2/\text{WO}_3\text{-NWH-NaCl}$ și $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-AMT-HCl}$ pentru aplicații în AOP și detecție de poluanți chimici

T10. Transferul de sarcină în compozitele de $\text{TiO}_2/\text{WO}_3\text{-NWH-NaCl}$ (detectarea vaporilor EtOH sub iradiere cu lumină UV de scurtă durată).

Aplicabilitatea oxizilor de wolfram ca senzori, în special a tipurilor hidratate de oxizi de wolfram în compozitele de TiO_2/WO_3 , este legată de capabilitatea speciilor de W^{6+} de a fi reduse la W^{5+} . Această reducere este rezultatul transferului de electroni de la TiO_2 la $\text{WO}_3\text{-NWH-NaCl}$ (Figura 13). În prezența atomilor de oxigen molecular, speciile reduse de W^{5+} vor fi oxidate și vor reveni la starea lor inițială W^{6+} [52].

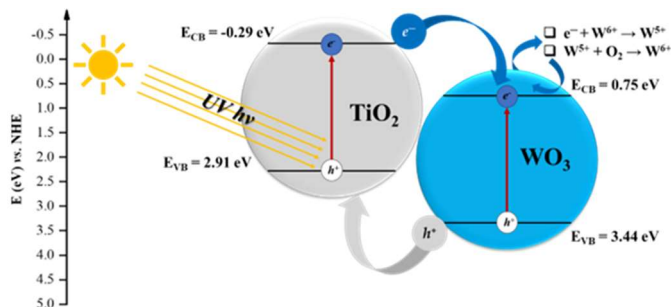


Figura 13. Mecanismul de transfer a purtătorilor de sarcină în heterostructurile de $\text{TiO}_2/\text{WO}_3\text{-NWH-NaCl}$.

T11. Eficiența fotocatalitică a heterostructurilor de TiO_2/WO_3 poate fi îmbunătățită utilizând metoda de preparare a suspensiei simple.

Heterostructurile de TiO_2/WO_3 -NWH-NaCl și TiO_2/WO_3 -AMT-HCl au fost obținute prin metoda suspensiei simple în raportul bine stabilit de 76:24 între TiO_2 și WO_3 . Activitatea fotocatalitică a compozitelor a fost evaluată prin eliminarea poluanților model OA și MO sub iradiere cu lumină UV. În ceea ce privește fotodegradarea OA, heterostructurile de TiO_2/WO_3 -NWH-NaCl și TiO_2/WO_3 -AMT-HCl obținute nu au fost mai eficiente decât fotocatalizatorul de referință (TiO_2), deoarece au atins rate de eliminare a OA de 75,5% și 77,2%, în timp ce TiO_2 a atins o eficiență de 95,7% (Figura 14, stânga).

Referitor la rata de decolorare a MO, metoda suspensiei simple a rezultat în eficiențe fotocatalitice îmbunătățite în cazul ambelor materiale compozite. TiO_2 comercial a atins o rată de decolorare de 82,8%, iar heterostructurile de TiO_2/WO_3 -AMT-HCl și TiO_2/WO_3 -NWH-NaCl au atins rate de decolorare de 88,9% și 96,7% (Figura 14, dreapta). Rezultatele prezentate aici demonstrează că performanța fotocatalitică a compozitelor de TiO_2/WO_3 poate fi îmbunătățită în mod eficient prin utilizarea unei metode de preparare simple și directe. Randamentul fotocatalitic îmbunătățit al compozitelor de TiO_2/WO_3 a fost atribuit unui efect sinergic între TiO_2 și oxizii metalici WO_3 , care a dus la o separare mai eficientă a purtătorilor de sarcină și la o rată de recombinare mai scăzută a acestora.

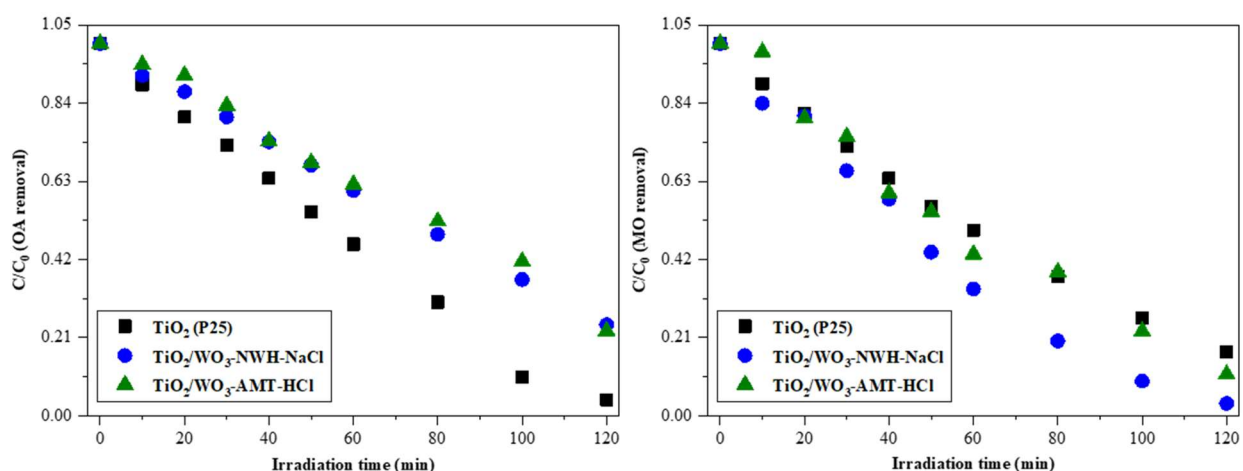


Figura 14. Degradarea fotocatalitică a soluțiilor de OA (stânga) și MO (dreapta) în condiții de expunere la lumină UV utilizând compozitele de TiO_2/WO_3 și TiO_2 comercial.

T12. Aplicabilitatea compozitelor de TiO_2/WO_3 ca senzori în sisteme închise și deschise (detectarea OA sub iradiere cu lumina solară)

Aplicabilitatea ca senzori în sisteme închise a heterostructurilor de TiO_2/WO_3 a fost demonstrată prin evaluarea capacității heterostructurilor de a detecta vaporii de EtOH după o scurtă (15 minute) expunere la lumină UV (Figura 15). Pentru a determina capacitatea de detecție a heterostructurilor, au fost înregistrate spectrele de reflexie ale acestora înainte de expunerea la lumina UV și după aceea, timp de 70 de minute. Diferența de 73,7% de reflectanță relativă între compozitul de $\text{TiO}_2/\text{WO}_3\text{-NWH-NaCl}$ neexpus și cel expus la lumină UV, poate fi atribuită procesului de reducere directă a speciilor W^{6+} la W^{5+} (Figura 15, dreapta). În schimb, în cazul compozitelor de $\text{TiO}_2/\text{WO}_3\text{-AMT-HCl}$, această diferență de reflexie relativă a fost determinată ca fiind de 37,9% (Figura 15, stânga). Răspunsul senzorial mai pronunțat manifestat de heterostructurile de $\text{TiO}_2/\text{WO}_3\text{-NWH-NaCl}$, în comparație cu cel al heterostructurilor de $\text{TiO}_2/\text{WO}_3\text{-AMT-HCl}$, poate fi atribuit procentului mai mare a speciilor W^{5+} prezente în oxizii metalici de $\text{WO}_3\text{-NWH-NaCl}$ (4,1%) decât în oxizii metalici de $\text{WO}_3\text{-AMT-HCl}$ (2,4%). Informațiile prezentate indică faptul că heterostructurile de $\text{TiO}_2/\text{WO}_3\text{-NWH-NaCl}$ pot funcționa ca senzori eficienți pentru detectarea vaporilor EtOH în sisteme închise datorită răspunsului lor rapid și pronunțat.

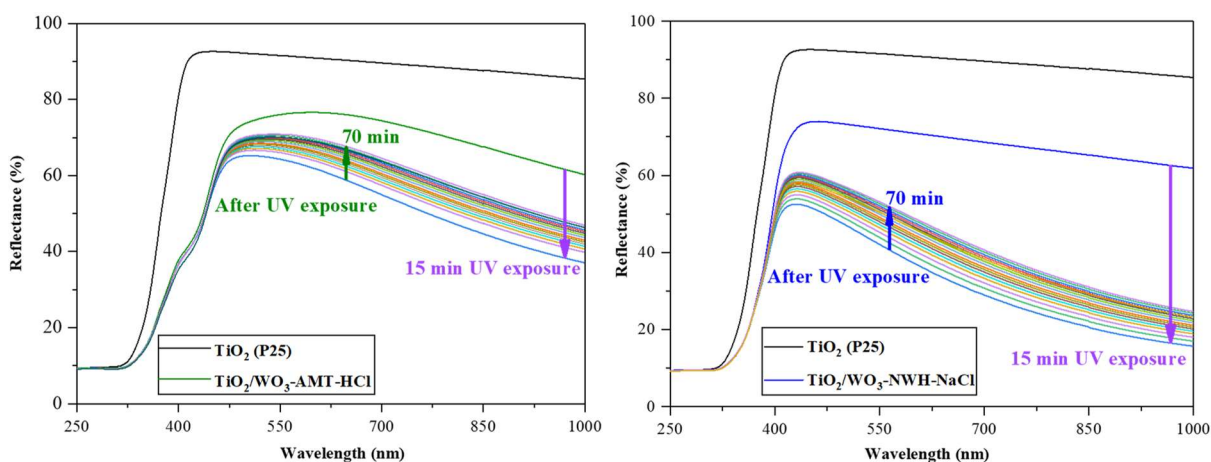


Figura 15. Spectrele de reflectanță ale compozitelor de $\text{TiO}_2/\text{WO}_3\text{-AMT-HCl}$ și $\text{TiO}_2/\text{WO}_3\text{-NWH-NaCl}$ înainte și după expunerea la lumină UV (detectarea vaporilor de EtOH).

Evaluarea capacității senzoriale a heterostructurilor de TiO_2/WO_3 în sisteme deschise a fost realizată prin picurarea unei soluții de 1 ml de OA (5 mM) pe partea de folie de aluminiu care a fost acoperită cu TiO_2 . După aplicarea straturilor de TiO_2 și WO_3 pe folia de aluminiu, suprafața foliei acoperită cu TiO_2 a fost expusă la lumina solară (Figura 16). În consecință, suprafața acoperită cu WO_3 a prezentat prompt o nuanță albastră distinctă. Informațiile prezentate în această secțiune dovedesc că heterostructurile de TiO_2/WO_3 cu diferite geometrii și faze cristaline pot fi utilizate cu succes pentru degradarea fotocatalitică a mai multor poluanți, respectiv că pot fi folosite cu succes ca senzori în sisteme închise și deschise, fiind expuse la lumină UV sau solară.

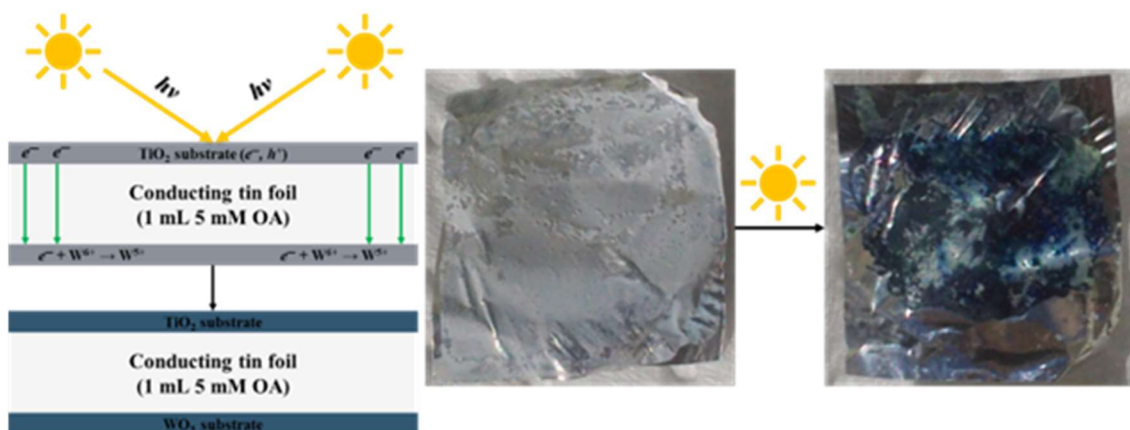


Figura 16. Utilizarea ca senzori a heterostructurilor de TiO_2/WO_3 pentru detecția OA în sisteme deschise.

Aplicații ale compozitelor de $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ dependente de morfologia WO_3 și $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ în fotocataliza eterogenă și spectroscopia Raman amplificată de suprafață

T13. Sinteza și investigațiile morfologice ale heterojoncțiunilor de $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$.

Pentru sinteza heterojoncțiunilor de $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ au fost selectate trei geometrii diferite de WO_3 : prismatică ($\text{WO}_3\text{-HW}$), în formă de tijă ($\text{WO}_3\text{-NWH}$) și în formă de sferulite ($\text{WO}_3\text{-AMT}$). Nanoparticulele de aur au fost depuse pe suprafața heterostructurilor de TiO_2/WO_3 prin metoda Turkevich-Frens ușor modificată. Nanoparticulele de aur au fost depuse fie prin metoda

de sinteza la temperatură ridicată prescurtată HA fie prin metoda de sinteză la temperatura camerei desfășurată într-un interval de timp lung și notată TA . În ambele cazuri, dimensiunea medie a nanoparticulelor de aur a fost de aproximativ 20 nm (Figura 17). Metoda de obținere TA a nanoparticulelor de aur a dus la depunerea cu succes a lor nanoparticulelor de aur în procentaje mai semnificative, indiferent de morfologia WO₃ [53]. Geometria nanoparticulelor de Au depuse a fost sferică, indiferent de metoda de depunere utilizată sau de morfologia WO₃. Heterojoncțiunile de Au/TiO₂/WO₃ au fost obținute cu succes utilizând metode Turkevich-Frens ușor modificate (Figura 17).

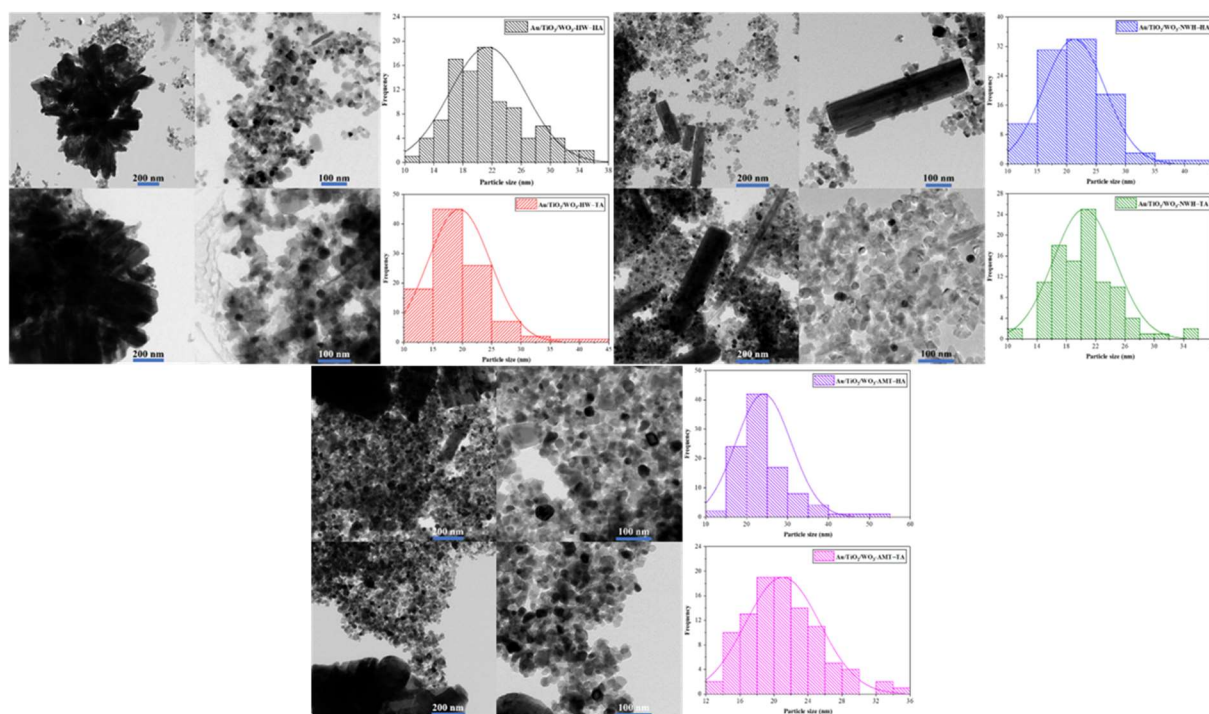


Figura 17. Imagini TEM ale heterojoncțiunilor de Au/TiO₂/WO₃ și histogramele de distribuție a nanoparticulelor de Au depuse.

T14. Reciclabilitatea și stabilitatea fotocatalitică a heterojoncțiunilor de Au/TiO₂/WO₃.

Stabilitatea și reciclabilitatea heterojoncțiunilor de Au/TiO₂/WO₃ au fost investigate pe parcursul a trei cicluri de fotodegradare pentru fiecare poluant model în parte (Figura 18, stânga). Compozitele care au demonstrat cele mai eficiente activități fotocatalitice au fost evaluate pentru potențialul lor de reciclare.

Stabilitatea compozitelor de Au/TiO₂/WO₃ a fost evaluată prin înregistrarea spectrelor FT-IR ale probelor înainte și după ce au fost supuse procesului de fotodegradare. Analizând spectrele FT-IR ale fotocatalizatorilor în urma a trei cicluri de reutilizare, nu au fost observate diferențe semnificative, cu excepția unor modificări minore ale benzilor de absorbție asociate vibrațiilor moleculelor de apă adsorbite pe suprafața compozitelor (Figura 18, dreapta).

Heterojuncțiunile de Au/TiO₂/WO₃ sintetizate s-au dovedit a fi foarte stabile chiar și după mai multe cicluri de reciclare și s-au dovedit a fi fotocatalizatori fezabili, deoarece performanța lor fotocatalitică a fost diminuată nesemnificativ după trei etape de reciclare.

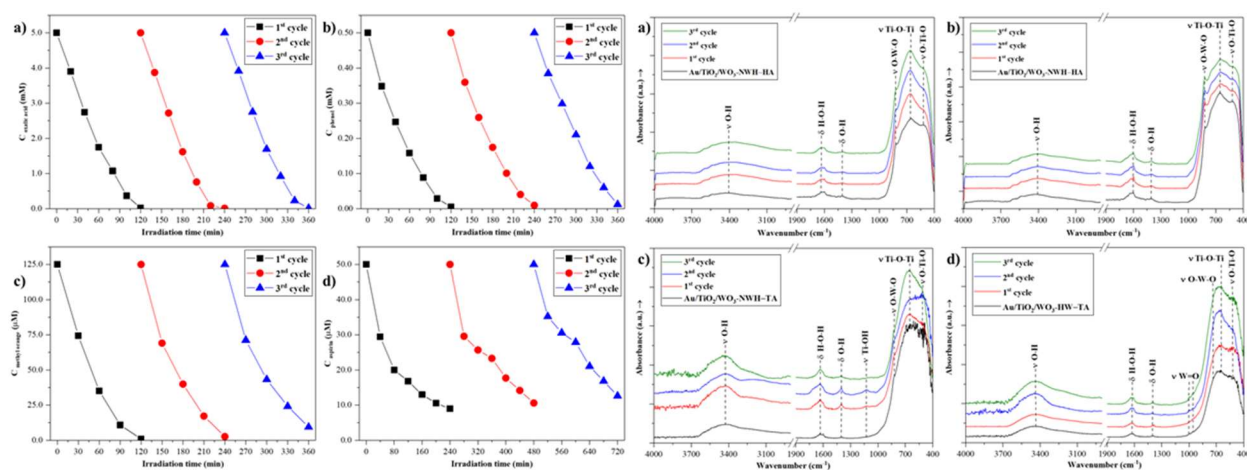


Figura 18. Reciclabilitatea compozitelor de Au/TiO₂/WO₃ până la trei etape de fotodegradare (stânga); și stabilitatea compozitelor de Au/TiO₂/WO₃ (dreapta) după multiple runde de reciclare.

T15. *Detecția colorantului cristal violet adsorbit pe substraturi de Au/TiO₂/WO₃ utilizând SERS, și durabilitatea compozitelor de Au/TiO₂/WO₃ ca substraturi SERS.*

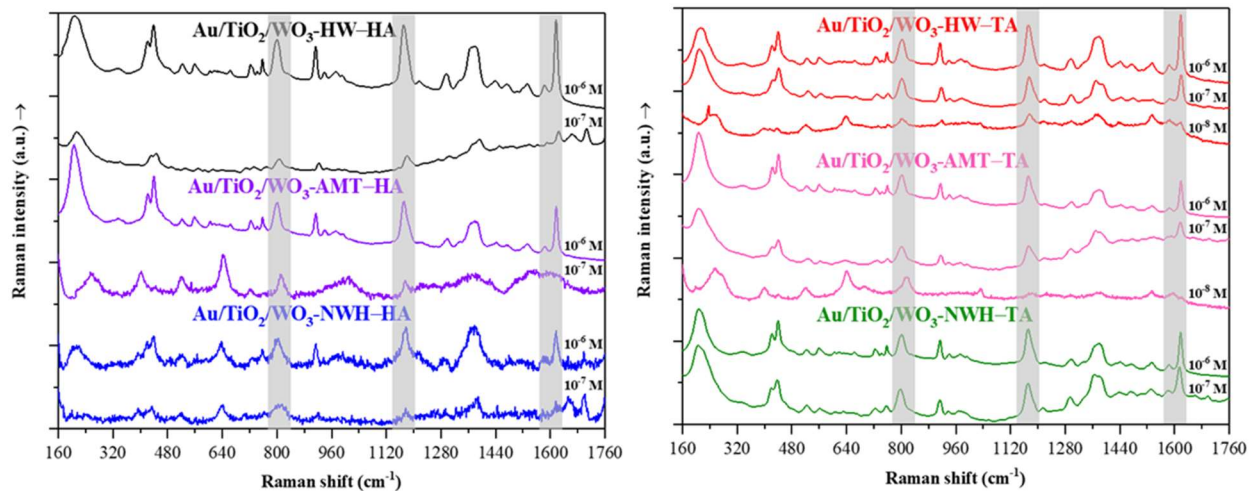


Figura 19. Limita de detecție a colorantului cristal violet adsorbit pe diferite substraturi de Au/TiO₂/WO₃.

Cristalul violet a fost detectat cu succes pe substraturile de Au/TiO₂/WO₃ la concentrații de până la 10⁻⁶ M, 10⁻⁷ M și 10⁻⁸ M. Au fost observate benzi SERS specifice colorantului cristal violet în fiecare spectru SERS înregistrat (Figura 19).

Analizând spectrele SERS, se poate observa că anumite heterojoncțiuni prezintă o amplificare superioară a semnalului Raman în comparație cu altele. Această diferență a fost atribuită morfologiei și dimensiunii nanoparticulelor de Au [54]. În urma analizei spectrelor SERS ale cristalului violet adsorbit pe substraturile de Au/TiO₂/WO₃, s-a ajuns la concluzia că heterostructurile de Au/TiO₂/WO₃-HW-TA și Au/TiO₂/WO₃-AMT-TA au fost cele mai promițătoare, deoarece limita lor de detecție pentru cristal violet a ajuns până la 10⁻⁸ M (Figura 19). Pentru a evalua stabilitatea heterojoncțiunilor de Au/TiO₂/WO₃ ca substraturi SERS au fost înregistrate spectrele SERS ale moleculei de cristal violet adsorbite pe substraturile de Au/TiO₂/WO₃-HW-TA și Au/TiO₂/WO₃-AMT-TA cu diferite concentrații (cuprinse între 10⁻⁶ și 10⁻⁸ M), din nou după 4 ani (Figura 20).

Intensitatea puternică a semnalului SERS și testele de reciclare fotocatalitică dovedesc stabilitatea extraordinară a heterojoncțiunilor de Au/TiO₂/WO₃.

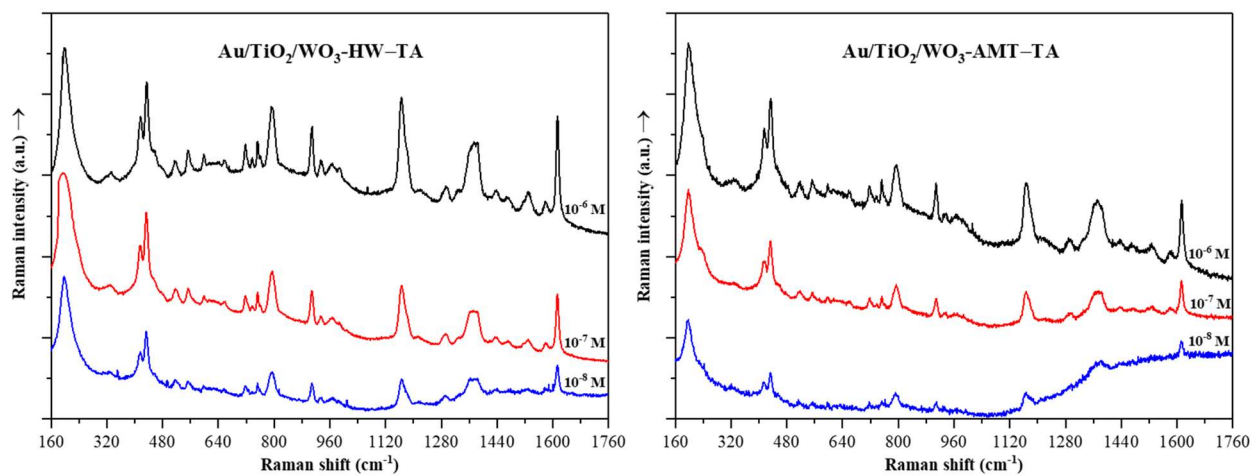


Figura 20. Spectre SERS ale cristalului violet adsorbit pe substraturile de Au/TiO₂/WO₃-HW-TA (stânga) și Au/TiO₂/WO₃-AMT-TA (dreapta) la diferite concentrații înregistrate după 4 ani.

5. Concluzii

Scopul tezei de doctorat a fost obținerea semiconductorilor de oxid de wolfram cu diferite geometrii și faze cristaline prin cristalizare hidrotermală precum și evaluarea eficienței lor fotocatalitice pentru eliminarea mai multor poluanți model și a capacității lor de a fi utilizați ca senzori pentru detecția unor contaminanți chimici. Proprietățile morfo-structurale ale semiconductorilor de WO_3 au fost de asemenea investigate. A fost prezentat cu succes un model de sinteză folosind metode de cristalizare hidrotermală pentru a obține semiconductorii de WO_3 cu geometrii diferite. A fost investigată influența parametrilor de sinteză asupra morfologiei, structurii și proprietăților optice ale semiconductorilor de WO_3 .

Semiconductorii de WO_3 obținuți au fost inactivi în experimentele fotocatalitice, cel mai probabil datorită recombinației rapide a purtătorilor de sarcină. Problema inactivității fotocatalitice a fost remediată prin prepararea heterostructurilor de TiO_2/WO_3 și prin utilizarea lor ca fotocatalizatori pentru eliminarea poluanților model sub iradiere cu lumină UV. Compozitele de TiO_2/WO_3 au fost preparate prin amestecare mecanică a fotocatalizatorului TiO_2 comercial și a semiconductorilor de WO_3 -AMT-HCl (cu fază cristalină monoclinică, respectiv cu geometrie de sferulite). Raportul optim între TiO_2 și WO_3 a fost de 76:24. Heterostructurile de TiO_2/WO_3 -AMT-HCl conținând 76% TiO_2 , 24% WO_3 , au eliminat eficient 99% din soluția de OA de 3 mM, în timp ce fotocatalizatorul de referință (TiO_2 comercial) a eliminat eficient 73,3% din poluant după trei ore de iradiere cu lumină UV.

Performanța fotocatalitică a compozitelor a fost asociată cu afinitatea față de apă a heterostructurilor, demonstrând o corelație între hidrofilicitate și activitatea fotocatalitică. Probele de TiO_2/WO_3 -AMT-HCl au fost utilizate ca senzori pentru detectarea OA în concentrații cuprinse între 0,05 și 5,00 mM. Aplicabilitatea senzorială a TiO_2/WO_3 a fost cauzată de reducerea speciilor W^{6+} la W^{5+} în WO_3 și de mecanismul transferului de sarcină între TiO_2 și WO_3 .

Pentru a studia efectul combinat a semiconductorilor de WO_3 cu forme diferite și a ajustării pH-ului asupra performanței fotocatalitice a compozitelor de TiO_2/WO_3 , au fost preparate heterostructuri de TiO_2/WO_3 folosind o procedură alternativă. Raportul dintre TiO_2 și WO_3 a rămas neschimbat (76:24), însă două tipuri de oxizi metalici de WO_3 au fost încorporate în materialele compozite în proporție de 12-12%. Metoda de ajustare a pH-ului suspensiilor a fost utilizată pentru a obține heterostructurile inovatoare și s-a constatat că ajustarea pH-ului a afectat cristalinitatea

heterostructurilor. Astfel, condițiile alcaline/bazice au avut un efect negativ, în timp ce condițiile protonate/acide au avut un efect pozitiv asupra cristalinității semiconductorilor. Prin această metodă de preparare a compozitelor de TiO_2/WO_3 au fost induse defecte de suprafață. Speciile W^{5+} au fost identificate în spectrele Raman ale probelor și au avut un impact direct asupra performanței fotocatalitice a heterostructurilor. Metoda de ajustare a pH-ului a îmbunătățit performanța fotocatalitică a compozitelor pentru anumiți poluanți, dovedind efectul sinergic al celor două tipuri de semiconductori de WO_3 în sistemele TiO_2/WO_3 .

De asemenea, au fost preparate heterostructuri de TiO_2/WO_3 prin metoda suspensiei simple. Raportul componentelor compozitelor a fost de 76:24 și în acest caz. Materialele compozite de TiO_2/WO_3 au eliminat 77,2% din OA după două ore de expunere la lumină UV. TiO_2/WO_3 -AMT-HCl a obținut o rată decolorare a MO de 88,9% după două ore, în timp ce TiO_2/WO_3 -NWH-NaCl a obținut o rată de decolorare a MO de 96,7%. Heterostructurile precedente de TiO_2/WO_3 -AMT-HCl au fost utilizate pentru a detecta OA. Au fost investigate abilitățile de detecție ale heterostructurilor de TiO_2/WO_3 -AMT-HCl și TiO_2/WO_3 -NWH-NaCl pentru a detecta vaporii de EtOH într-o fiolă sigilată sub expunere la lumină UV. Ambele compozite au detectat eficient vaporii de EtOH, dar compozitul de TiO_2/WO_3 -NWH-NaCl a manifestat o mai intensă colorație albastră. Răspunsul senzorial mai evidențiat al heterostructurilor de TiO_2/WO_3 -NWH-NaCl se datorează fazei cristaline HPH a semiconductorilor de WO_3 -NWH-NaCl, abundenței grupărilor OH de suprafață, și procentajului mai mare de specii W^{5+} (4,0%) în proba bulk comparativ cu semiconductorii de WO_3 -AMT-HCl (2,4%).

Heterostructurile de Au/ TiO_2/WO_3 au fost obținute prin metoda Turkevich-Frens adaptată: HA și TA - compoziția heterojuncțiunilor a fost: 1% Au, 24% WO_3 și 75% TiO_2 . A fost evaluată performanța fotocatalitică a heterojuncțiunilor în eliminarea poluanților OA, PHE, MO sub iradiere cu lumină UV și a medicamentului ASP sub iradiere cu lumină Vis. Cele mai eficiente heterojuncțiuni au fost Au/ TiO_2/WO_3 -NWH—HA, Au/ TiO_2/WO_3 -NWH—TA și Au/ TiO_2/WO_3 -HW—TA. Acestea au eliminat 96,6 % din OA, 99,0 % din PHE și 97,9 % din colorantul MO sub iradiere cu lumină UV. Sub expunere la lumină Vis, acestea au eliminat 82,1% din ASP. Heterojuncțiunile au fost utilizate ca substraturi SERS pentru detectarea colorantului cristal violet până la concentrații nanomolare. Heterojuncțiunile au fost reciclabile și stabile după mai multe serii de reutilizare. Heterojuncțiunile de Au/ TiO_2/WO_3 -HW—TA și Au/ TiO_2/WO_3 -AMT—TA au avut cel mai ridicat procentaj de Au și au atins o limită de detecție a cristalului violet de 10^{-8} M.

În cadrul acestei teze au fost obținute variante multiple de semiconductori de WO_3 cu diferite geometrii și proprietăți structurale și optice. Semiconductorii de WO_3 obținuți prin cristalizare hidrotermală nu au prezentat activitate fotocatalitică sub iradiere cu lumină UV sau Vis, indiferent de poluantul model studiat. Compozitele de TiO_2/WO_3 obținute prin diverse metode, cum ar fi amestecarea mecanică, ajustarea pH-ului sau prin metoda suspensiei simple, au fost mai eficiente decât TiO_2 în degradarea poluanților model sub expunerea la lumină UV. Compozitele de TiO_2/WO_3 pot detecta soluțiile de OA în sisteme deschise și pot detecta vaporii de EtOH în sisteme închise. Heterojoncțiunile de $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ au evidențiat o activitate fotocatalitică superioară (comparativ cu TiO_2) pentru diferiți poluanți sub iradiere cu lumină UV sau Vis. În plus, aceste heterojoncțiuni de $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$, pot să detecteze colorantul cristal violet până la o concentrație de 10^{-8} M putând fi utilizați ca substraturi SERS extrem de stabile, oferind un semnal Raman puternic amplificat și după 4 ani de la prepararea lor.

6. Activitatea științifică

Lucrări publicate în domeniul tezei de doctorat

Jurnale indexate ISI

1. B. Boga, **I. Székely**, Z. Pap, L. Baia, M. Baia, “*Detailed Spectroscopic and Structural Analysis of TiO₂/WO₃ Composite Semiconductors*”, Journal of Spectroscopy, 2018, (Web of Science, IF: 1.376, AIS: 0.249); 19 citations (Google Scholar);
2. **I. Székely**, M. Baia, K. Magyar, B. Boga, Z. Pap, “*The effect of the pH adjustment upon the WO₃-WO₃·0.33H₂O-TiO₂ ternary composite systems' photocatalytic activity*”, Applied Surface Science, 2019, (Web of Science, IF: 6.182, AIS: 0.772); 12 citations (Google Scholar);
3. **I. Székely**, E.Z. Kedves, Z. Pap, M. Baia, “*Synthesis Design of Electronegativity Dependent WO₃ and WO₃·0.33H₂O Materials for a Better Understanding of TiO₂/WO₃ Composites' Photocatalytic Activity*”, Catalysts, 2021, (Web of Science, IF: 4.501, AIS: 0.615); 7 citations (Google Scholar);
4. B. Boga, **I. Székely**, M. Focșan, M. Baia, T. Szabó, L. Nagy, Z. Pap, “*Sensor surface via inspiration from Nature: The specific case of electron trapping in TiO₂/WO₃(·0.33H₂O) and reaction center/WO₃(·0.33H₂O) systems*”, Applied Surface Science, 2022, (Web of Science, IF: 6.70, AIS: 0.865); 3 citations (Google Scholar);
5. **I. Székely**, Z. Kovács, M. Rusu, T. Gyulavári, M. Todea, M. Focșan, M. Baia, Z. Pap, “*Tungsten oxide morphology-dependent Au/TiO₂/WO₃ heterostructures with applications in heterogenous photocatalysis and surface-enhanced Raman spectroscopy*”, Catalysts, 2023, (Web of Science, IF: 3.9, AIS: 0.591); no citations (Google Scholar).

Lista prezentărilor la conferințe în domeniul tezei de doctorat

Conferințe internaționale

1. **I. Székely**, B. Boga, G. Kovács, Z. Pap, K. Hernádi, L. Baia, M. Baia, “*Assessment of photocatalytic and organic pollutant detection properties of TiO₂-WO₃ nanocomposite systems*”, Poster presentation, 5th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP5), Prague, Czech Republic, 2017.

2. M. Baia, L. Baia, **I. Székely**, Z. Pap, “*Ionic strength upon the structure and morphology of WO_3 semiconductors. Study of WO_3 and WO_3 - TiO_2 composites photoactivity*”, Poster presentation, 3rd World Congress on Materials Science & Engineering, Barcelona, Spain, 2017.
3. **I. Székely**, M. Baia, Z. Pap, K. Hernádi, “*The effect of the pH adjustment upon the WO_3 - $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ - TiO_2 ternary composite systems’ photocatalytic activity*”, Oral presentation, **Augustin Maior Prize for Best Oral presentation**, 12th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-12), Heraklion, Crete, Greece, 2018.
4. **I. Székely**, M. Baia, Z. Pap, K. Hernádi, “*Inducing surface defects in WO_3 - $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ - TiO_2 ternary composites and their photocatalytic efficiency for model pollutants removal*”, Poster presentation, 6th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP6), Portoroz, Slovenia, 2019.
5. **I. Székely**, E.Z. Kedves, M. Baia, Z. Pap, “*The impact of different anions and cations electronegativity on WO_3 ’s morphological, structural and photocatalytic properties*”, Poster presentation, 2021 Spring Meeting of the European Materials Research Society (EMRS), Virtual Conference, Strasbourg, France, 2021.
6. **I. Székely**, M. Rusu, M. Baia, Z. Pap, “*Applications of $Au/TiO_2/WO_3$ ternary composite systems as SERS materials and photocatalysts*”, Oral presentation, 11th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS 11), Online Conference, Kraków, Poland, 2021.
7. **I. Székely**, K. Saszet, M. Rusu, T. Gyulavári, M. Baia, Z. Pap, “ *$Au/TiO_2/WO_3$ composites’ multiple applicability as photocatalysts and SERS materials*”, Oral presentation, 13th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-13), Hybrid Conference, Sant Feliu de Guixols, Spain, 2021.
8. **I. Székely**, M. Rusu, M. Baia, Z. Pap, “*Synthesis of a multifunctional $Au/TiO_2/WO_3$ composite with multiple applications in heterogeneous photocatalysis*”, Mini-oral presentation, 5th EuChemS Conference on Green and Sustainable Chemistry (5th EuGSC), Virtual Conference, Thessaloniki, Greece, 2021.
9. **I. Székely**, K. Saszet, Zs-R. Tóth, T. Gyulavári, K. Magyar, M. Baia, “*Synergistic effect of monoclinic and partially hydrated WO_3 in $Au/TiO_2/WO_3$ - $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ heterostructures for applications in heterogenous photocatalysis and SERS*”, Oral presentation, 14th

International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-14), Hybrid Conference, Dubrovnik, Croatia, 2022.

Conferințe naționale

1. **I. Székely**, B. Boga, A. Csavdári, G. Kovács, Z. Pap, M. Baia, K. Hernádi, “*A Novel WO₃-TiO₂ Based Composite Semiconductors: Synthesis, Morpho-structural Analysis and Photocatalytic Activity Assessment*”, Oral presentation, XXII. International Conference on Chemistry, Timișoara, Romania, 2016.
2. **I. Székely**, B. Boga, A. Csavdári, G. Kovács, Z. Pap, M. Baia, K. Hernádi, “*Application of WO₃-TiO₂ based semiconductor nanomaterials as photocatalysts for the removal of dyes*”, Oral presentation, Transylvanian Museum Association, ETK-17, Cluj-Napoca, Romania, 2017.

Lista cu alte publicații

Jurnale indexate ISI

1. N. Sharma, Z. Pap, **I. Székely**, M. Focșan, G. Karacs, Z. Nemeth, S. Garg, K. Hernádi, “*Combination of iodine-deficient BiOI phases in the presence of CNT to enhance photocatalytic activity towards phenol decomposition under visible light*”, Applied Surface Science, 2021, (Web of Science, IF: 7.392, AIS: 0.848); 20 citations (Google Scholar);
2. K. Magyari, A. Dreancă, **I. Székely**, A. Popescu, A. Feraru, E. Páll, T. Gyulavári, M. Suci, M. Cenariu, E. Bobu, L. Baia, M. Baia, “*How does the structure of pullulan alginate composites change in the biological environment?*” Journal of Materials Science, 2022, (Web of Science, IF: 4.50, AIS: 0.627); 1 citation (Google Scholar);
3. Zs-R. Tóth, D. Debreczeni, T. Gyulavári, **I. Székely**, M. Todea, G. Kovács, M. Focșan, K. Magyari, L. Baia, Z. Pap, K. Hernádi, “*Rapid Synthesis Method of Ag₃PO₄ as Reusable Photocatalytically Active Semiconductor*”, Nanomaterials, 2023, (Web of Science, IF: 5.30, AIS: 0.707); 3 citations (Google Scholar);
4. A. G. Mihiș, L. C. Coteș, C. Cadar, L. C. Pop, M. Todea, M. M. Rusu, A. Vulpoi, **I. Székely**, C. A. Sălăgean, K. Magyari, M. Mureșan-Pop, O. Cadar, M. Baia, I. E. Sofran, G. Lisa, I. Anghel, M. Baibarac, V. Danciu, L. Baia, “*Structural and flame retardancy*

- properties of GO-DOPO-HAK composite*”, Journal of Materials Science, 2023, (Web of Science, IF: 4.50, AIS: 0.627); 0 citations (Google Scholar);
5. B. Boga, V-M. Cristea, **I. Székely**, F. Lorenz, T. Gyulavári, L. C. Pop, L. Baia, Z. Pap, N. Steinfeldt, J. Strunk, “*Experimental data-driven and phenomenological modeling approaches targeting the enhancement of CaTiO₃ photocatalytic efficiency*”, Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2023, (Web of Science, IF: 6.00, AIS: 0.640); 1 citation (Google Scholar);
 6. E-Z. Kedves, C. Fodor, Á. Fazekas, **I. Székely**, Á. Szamosvölgyi, A. Sápi, Z. Kónya, L. C. Pop, L. Baia, Z. 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, (Web of Science, IF: 6.70, AIS: 0.865); 3 citations (Google Scholar).

Jurnale Non-ISI

1. 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, (Web of Science, IF: 1.134, AIS: 0.142); 8 citations (Google Scholar);
2. L.C. Coteș, C. Cadar, A. Mihiș, K. Magyari, M. Mureșan-Pop, L.C. Pop, A. Mihăilă, **I. Székely**, S. Drăgan, M. Dudescu, I. Zgura, E. Matei, M. Baia, M. Baibarac, I. Anghel, L. Baia, “*Mixture of Graphene Oxide/Phosphoric Acid/Melamine as Coating for Improved Fire Protective Performance and Enhancement of Surface Electrical Properties on Wood Chipboard*”, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2021, (Web of Science, IF: 1.134, AIS: 0.142); 4 citations (Google Scholar);
3. A. Mihiș, V. Danciu, C. A. Sălăgean, **I. Székely**, M. V. Racolța-Paina, S. C. Tripon, L. C. Coteș, K. Magyari, L. Baia, “*The effect of alkali and surfactant concentration, temperature and stirring on the cleaning efficiency of the carbon steel surface*”, Studia UBB Physica, 2021, (BDI, IF: -, AIS: -); 2 citations (Google Scholar);
4. L. C. Coteș, C. Sălăgean, A. Mihiș, **I. Székely**, Zs. Tóth, L. Baia, M. Baia, G. Olteanu, I. Olteanu, V. Danciu, “*Suspension Based on a Mixture of Titania-Silica-Functionalized*

Graphene Oxide for Surface Consolidation of Historical Andesite Stone and Mortar”, Studia UBB Physica, 2021, (BDI, IF: -, AIS: -); 0 citations (Google Scholar).

Lista cu alte prezentări la conferințe

Conferințe internaționale

1. B. Boga, I. Székely, K. Hajdu, G. Kovács, Z. Pap, M. Baia, K. Hernádi, L. Nagy, “*Bioelectronic and photocatalytic application of composite systems based on WO_3 and mathematical modelling of oxalic acid degradation using WO_3/TiO_2 composites*”, Oral presentation, *Supervisor*, 15th International Conference “Students for Students”, Cluj-Napoca, Romania, 2019.
2. N. Sharma, Z. Pap, S. Garg, K. Hernádi, I. Székely, “*Investigating role of $Bi_6O_6(OH)_3(NO_3)_3 \cdot 1.5H_2O$ as intermediate compound in $BiOBr/MWCNT$ composites with (003) facet favoring phenol degradation under visible light*”, Poster presentation, 6th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP6), Portoroz, Slovenia, 2019.
3. B. Boga, M-V. Cristea, T. Gyulavári, I. Székely, Z. Pap, “*Modeling and Optimizing the Photocatalytic Efficiency of Hydrothermally Obtained $CaTiO_3$ via Polynomial Regression and Artificial Neural Network Models*”, Oral presentation, *Supervisor*, 17th International Conference “Students for Students”, Cluj-Napoca, Romania, 2021.
4. B. Boga, M-V. Cristea, I. Székely, Z. Pap, “*Hydrothermal Synthesis of $CaTiO_3$ and Photocatalytic Performance Optimization Using Statistical Models*”, Oral presentation, *Supervisor*, 22nd Technical Scientific Student Conference, Timișoara, Romania, 2021, (1st Place Prize).
5. B. Boga, I. Székely, T. Gyulavári, M-V. Cristea, Z. Pap, “*Synthesis design of $CaTiO_3$ and the assessment of photoreactor design parameters*”, Oral presentation, *Supervisor*, 5th EuChemS Conference on Green and Sustainable Chemistry (5th EuGSC), Virtual Conference, Thessaloniki, Greece, 2021.
6. 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*”, Oral presentation, 9th European Young Engineers Conference, Online Conference, Warsaw, Poland, 2021.

7. K. Magyari, A. Dreanca, **I. Székely**, E. Bobu, E. Páll, M. Cenariu, L. Baia, M. Baia, “*In Vitro Bioactivity and Biocompatibility of Alginate-Pullulan Based Composites*”, Oral presentation, New Trends in Polymer Science: Health of the Planet, Health of the People, Turin, Italy, 2022.
8. B. Boga, N. Steinfeldt, V. Cristea, F. Lorenz, **I. Székely**, T. Gyulavári, Z. Pap, J. Strunk, “*Correlation between hydrothermal synthesis conditions – morpho-structural peculiarities – photocatalytic efficiency of CaTiO_3 and SrTiO_3* ”, Poster presentation, 55th Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, Germany 2022.

Conferințe naționale

1. B. Boga, **I. Székely**, K. Hajdu, G. Kovács, Z. Pap, M. Baia, K. Hernádi, L. Nagy, “*The Characterization and the Applicability of Composite Systems Based on WO_3* ”, Student poster presentation, *Supervisor*, XXIII. International Conference on Chemistry, Deva, Romania, 2017.
2. L.C. Pop, **I. Székely**, M. Rusu, A. Vulpoi, C.I. Fort, L. Baia, C. Coteș, “*Nanoporous Carbons Impregnated with Bi-Fe Nanoparticles and Modified with TiO_2 , Study of Their Photocatalytic Activity*”, Poster presentation, XXIII. International Conference on Chemistry, Deva, Romania, 2017.
3. B. Boga, **I. Székely**, R. Csekő, G. Kovács, Z. Pap, M. Baia, K. Hernádi, L. Nagy, “*Photogenerated Electron Transfer in Biological (WO_3/RC) and Inorganic (WO_3/TiO_2) System*”, Student poster presentation, *Supervisor*, XXIV. International Conference on Chemistry, Sovata Băi, Romania, 2018.
4. B. Boga, **I. Székely**, T. Szabó, A. M. V. Brânzanic, G. Kovács, Z. Pap, M. Baia, L. Nagy, K. Hernádi, L. Nagy, “*Computational and Experimental Study of RC/WO_3 Based Biohybrid System*”, Student poster presentation, *Supervisor*, XXV. International Conference on Chemistry, Cluj-Napoca, Romania, 2019.
5. B. Boga, **I. Székely**, M. Focșan, Z. Pap, “*The specific case of electron trapping in reaction centre/ $\text{WO}_3(\cdot 0.33\text{H}_2\text{O})$ and $\text{TiO}_2/\text{WO}_3(\cdot 0.33\text{H}_2\text{O})$ systems*”, Student poster presentation, *Supervisor*, XXVI. International Conference on Chemistry, Online Conference, Romania, 2020.

Referințe

- [1] I. Manisalidis, E. Stavropoulou, A. Stavropoulos, E. Bezirtzoglou, Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review, *Front. Public Heal.* 8 (2020) 14. doi:10.3389/fpubh.2020.00014.
- [2] L. Lin, H. Yang, X. Xu, Effects of Water Pollution on Human Health and Disease Heterogeneity: A Review, *Front. Environ. Sci.* 10 (2022). doi:10.3389/fenvs.2022.880246.
- [3] R. Fuller, P.J. Landrigan, K. Balakrishnan, G. Bathan, S. Bose-O'Reilly, M. Brauer, J. Caravanos, T. Chiles, A. Cohen, L. Corra, M. Cropper, G. Ferraro, J. Hanna, D. Hanrahan, H. Hu, D. Hunter, G. Janata, R. Kupka, B. Lanphear, M. Lichtveld, K. Martin, A. Mustapha, E. Sanchez-Triana, K. Sandilya, L. Schaefli, J. Shaw, J. Seddon, W. Suk, M.M. Téllez-Rojo, C. Yan, Pollution and health: a progress update, *Lancet Planet. Heal.* 6 (2022) e535–e547. doi:10.1016/S2542-5196(22)00090-0.
- [4] S. Dey, N. Haripavan, S.R. Basha, G.V. Babu, Removal of ammonia and nitrates from contaminated water by using solid waste bio-adsorbents, *Curr. Res. Chem. Biol.* 1 (2021) 100005. doi:10.1016/j.crchbi.2021.100005.
- [5] W.M. Draper, N. Li, G.M. Solomon, Y.C. Heaney, R.B. Crenshaw, R.L. Hinrichs, R.E.P. Chandrasena, Organic Chemical Contaminants in Water System Infrastructure Following Wildfire, *ACS Environ. Sci. Technol. Water.* 2 (2022) 357–366. doi:10.1021/acsestwater.1c00401.
- [6] P. Nowak, K. Kucharska, M. Kamiński, Ecological and health effects of lubricant oils emitted into the environment, *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 16 (2019). doi:10.3390/ijerph16163002.
- [7] M. Afzal, K. Rehman, G. Shabir, R. Tahseen, A. Ijaz, A.J. Hashmat, H. Brix, Large-scale remediation of oil-contaminated water using floating treatment wetlands, *Npj Clean Water.* 2 (2019) 3. doi:10.1038/s41545-018-0025-7.
- [8] R. Al-Tohamy, S.S. Ali, F. Li, K.M. Okasha, Y.A.G. Mahmoud, T. Elsamahy, H. Jiao, Y. Fu, J. Sun, A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 231 (2022) 113160. doi:10.1016/j.ecoenv.2021.113160.
- [9] R. Naidu, B. Biswas, I.R. Willett, J. Cribb, B. Kumar Singh, C. Paul Nathanail, F. Coulon, K.T. Semple, K.C. Jones, A. Barclay, R. John Aitken, Chemical pollution: A growing peril and potential catastrophic risk to humanity, *Environ. Int.* 156 (2021) 106616. doi:10.1016/j.envint.2021.106616.
- [10] L.R. Vieira, A.M.V.M. Soares, R. Freitas, Caffeine as a contaminant of concern: A review on concentrations and impacts in marine coastal systems, *Chemosphere.* 286 (2022) 131675. doi:10.1016/j.chemosphere.2021.131675.
- [11] Z. Zhang, Y. Zhou, L. Han, X. Guo, Z. Wu, J. Fang, B. Hou, Y. Cai, J. Jiang, Z. Yang, Impacts of COVID-19 pandemic on the aquatic environment associated with disinfection byproducts and pharmaceuticals, *Sci. Total Environ.* 811 (2022) 151409.

- doi:10.1016/j.scitotenv.2021.151409.
- [12] A.L. Srivastav, N. Patel, V.K. Chaudhary, Disinfection by-products in drinking water: Occurrence, toxicity and abatement, *Environ. Pollut.* 267 (2020) 115474. doi:10.1016/j.envpol.2020.115474.
- [13] A.A. Koelmans, N.H. Mohamed Nor, E. Hermsen, M. Kooi, S.M. Mintenig, J. De France, Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality, *Water Res.* 155 (2019) 410–422. doi:10.1016/j.watres.2019.02.054.
- [14] M. Syafrudin, R.A. Kristanti, A. Yuniarto, T. Hadibarata, J. Rhee, W.A. Al-Onazi, T.S. Algarni, A.H. Almarri, A.M. Al-Mohaimed, Pesticides in drinking water-a review, *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 18 (2021) 1–15. doi:10.3390/ijerph18020468.
- [15] Bijay-Singh, E. Craswell, Fertilizers and nitrate pollution of surface and ground water: an increasingly pervasive global problem, *SN Appl. Sci.* 3 (2021) 518. doi:10.1007/s42452-021-04521-8.
- [16] S.N. Zulkifli, H.A. Rahim, W.J. Lau, Detection of contaminants in water supply: A review on state-of-the-art monitoring technologies and their applications, *Sensors Actuators, B Chem.* 255 (2018) 2657–2689. doi:10.1016/j.snb.2017.09.078.
- [17] D.A. Gkika, A.C. Mitropoulos, D.A. Lambropoulou, I.K. Kalavrouziotis, G.Z. Kyzas, Cosmetic wastewater treatment technologies: a review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29 (2022) 75223–75247. doi:10.1007/s11356-022-23045-1.
- [18] C. Benincasa, M. Pellegrino, E. Romano, S. Claps, C. Fallara, E. Perri, Qualitative and Quantitative Analysis of Phenolic Compounds in Spray-Dried Olive Mill Wastewater, *Front. Nutr.* 8 (2022). doi:10.3389/fnut.2021.782693.
- [19] S. Schulze, H. Paschke, T. Meier, M. Muschket, T. Reemtsma, U. Berger, A rapid method for quantification of persistent and mobile organic substances in water using supercritical fluid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 412 (2020) 4941–4952. doi:10.1007/s00216-020-02722-5.
- [20] G. Alberti, C. Zanoni, L.R. Magnaghi, R. Biesuz, Disposable and low-cost colorimetric sensors for environmental analysis, *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 17 (2020) 1–23. doi:10.3390/ijerph17228331.
- [21] H. Seok, S. Son, J. Cho, S. Choi, K. Park, C. Kim, N. Jeon, T. Kim, H.U. Kim, Chromism-Integrated Sensors and Devices for Visual Indicators, *Sensors.* 22 (2022). doi:10.3390/s22114288.
- [22] D.C. Aydin, J. Zamudio Pineres, F. Al-Manji, H. Rijnaarts, T. Grotenhuis, Direct analysis of aromatic pollutants using a HPLC-FLD/DAD method for monitoring biodegradation processes, *Anal. Methods.* 13 (2021) 1635–1642. doi:10.1039/d1ay00083g.
- [23] I. Domínguez, F.J. Arrebola, J.L. Martínez Vidal, A. Garrido Frenich, Assessment of wastewater pollution by gas chromatography and high resolution Orbitrap mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1619 (2020) 460964. doi:10.1016/j.chroma.2020.460964.
- [24] Q. Liu, Z. Zhao, H. Li, M. Su, S. xuan Liang, Occurrence and removal of organic pollutants by a combined analysis using GC-MS with spectral analysis and acute toxicity, *Ecotoxicol.*

- Environ. Saf. 207 (2021) 111237. doi:10.1016/j.ecoenv.2020.111237.
- [25] T. Fernandes, S. Fateixa, M. Ferro, H.I.S. Nogueira, A.L. Daniel-da-Silva, T. Trindade, Colloidal dendritic nanostructures of gold and silver for SERS analysis of water pollutants, *J. Mol. Liq.* 337 (2021) 116608. doi:10.1016/j.molliq.2021.116608.
- [26] M. Saini, S. Augustine, M. Ranjan, T. Som, In-plane optical anisotropy and SERS detection efficiency of self-organized gold nanoparticles on silicon nanoripples: Roles of growth angle and postgrowth annealing, *Appl. Surf. Sci.* 512 (2020) 145703. doi:10.1016/j.apsusc.2020.145703.
- [27] K. Wang, D.W. Sun, H. Pu, Q. Wei, Shell thickness-dependent Au@Ag nanoparticles aggregates for high-performance SERS applications, *Talanta*. 195 (2019) 506–515. doi:10.1016/j.talanta.2018.11.057.
- [28] N. Riswana Barveen, T.J. Wang, Y.H. Chang, In-situ deposition of silver nanoparticles on silver nanoflowers for ultrasensitive and simultaneous SERS detection of organic pollutants, *Microchem. J.* 159 (2020) 105520. doi:10.1016/j.microc.2020.105520.
- [29] P. Butmee, A. Samphao, G. Tumcharern, Reduced graphene oxide on silver nanoparticle layers-decorated titanium dioxide nanotube arrays as SERS-based sensor for glyphosate direct detection in environmental water and soil, *J. Hazard. Mater.* 437 (2022) 129344. doi:10.1016/j.jhazmat.2022.129344.
- [30] D. Singh, R.K. Goswami, K. Agrawal, V. Chaturvedi, P. Verma, Bio-inspired remediation of wastewater: A contemporary approach for environmental clean-up, *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* 5 (2022) 100261. doi:10.1016/j.crgsc.2022.100261.
- [31] G.E. Clayton, R.M.S. Thorn, D.M. Reynolds, The efficacy of chlorine-based disinfectants against planktonic and biofilm bacteria for decentralised point-of-use drinking water, *Npj Clean Water*. 4 (2021) 48. doi:10.1038/s41545-021-00139-w.
- [32] A. V. Baskar, N. Bolan, S.A. Hoang, P. Sooriyakumar, M. Kumar, L. Singh, T. Jasemizad, L.P. Padhye, G. Singh, A. Vinu, B. Sarkar, M.B. Kirkham, J. Rinklebe, S. Wang, H. Wang, R. Balasubramanian, K.H.M. Siddique, Recovery, regeneration and sustainable management of spent adsorbents from wastewater treatment streams: A review, *Sci. Total Environ.* 822 (2022) 153555. doi:10.1016/j.scitotenv.2022.153555.
- [33] R. Rashid, I. Shafiq, P. Akhter, M.J. Iqbal, M. Hussain, A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28 (2021) 9050–9066. doi:10.1007/s11356-021-12395-x.
- [34] M. Coha, G. Farinelli, A. Tiraferri, M. Minella, D. Vione, Advanced oxidation processes in the removal of organic substances from produced water: Potential, configurations, and research needs, *Chem. Eng. J.* 414 (2021) 128668. doi:10.1016/j.cej.2021.128668.
- [35] S. Dutta, J. Bhattacharjee, A comparative study between physicochemical and biological methods for effective removal of textile dye from wastewater, in: M.P. Shah, S. Rodriguez-Couto, R.T. Kapoor (Eds.), *Dev. Wastewater Treat. Res. Process.*, Elsevier, 2022: pp. 1–21. doi:10.1016/b978-0-323-85657-7.00003-1.
- [36] H. Wang, X. Li, X. Zhao, C. Li, X. Song, P. Zhang, P. Huo, A review on heterogeneous

- photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies, *Chinese J. Catal.* 43 (2022) 178–214. doi:10.1016/S1872-2067(21)63910-4.
- [37] Y. Gao, N. Yan, C. Jiang, C. Xu, S. Yu, P. Liang, X. Zhang, S. Liang, X. Huang, Filtration-enhanced highly efficient photocatalytic degradation with a novel electrospun rGO@TiO₂ nanofibrous membrane: Implication for improving photocatalytic efficiency, *Appl. Catal. B Environ.* 268 (2020) 118737. doi:10.1016/j.apcatb.2020.118737.
- [38] Q. Shang, N. Liu, D. You, Q. Cheng, G. Liao, Z. Pan, The application of Ni and Cu-MOFs as highly efficient catalysts for visible light-driven tetracycline degradation and hydrogen production, *J. Mater. Chem. C* 9 (2021) 238–248. doi:10.1039/d0tc04733c.
- [39] X. Zhao, P. Wu, Y. Lei, F. Chen, Z. Yu, P. Fang, Y. Liu, Sun-light-driven plasmonic Ag/AgCl@TNT photocatalysts for high-efficient absorption-regeneration and photocatalytic degradation, *Appl. Surf. Sci.* 529 (2020) 147010. doi:10.1016/j.apsusc.2020.147010.
- [40] D. Xiong, W. Zhao, J. Guo, S. Li, Y. Ye, L. E, X. Yang, Highly efficient and reusable BiOCl photocatalyst modulating by hydrogel immobilization and oxygen vacancies engineering, *Sep. Purif. Technol.* 277 (2021) 119628. doi:10.1016/j.seppur.2021.119628.
- [41] A.L. Patterson, The scherrer formula for X-ray particle size determination, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978–982. doi:10.1103/PhysRev.56.978.
- [42] P. Kubelka, F. Munk, A contribution to the optics of pigments, *Z. Tech. Phys.* 12 (1931) 193.
- [43] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, *Phys. Status Solidi.* 15 (1966) 627–637. doi:https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224.
- [44] N.F. Mott, E.A. Davis, K. Weiser, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, *Phys. Today.* 25 (1972) 55–55. doi:10.1063/1.3071145.
- [45] T. Menke, Molecular doping of organic semiconductors, 2013. http://www.qucosa.de/fileadmin/data/qucosa/documents/12130/Menke_qucosa.pdf.
- [46] I. Székely, E.-Z. Kedves, Z. Pap, M. Baia, Synthesis Design of Electronegativity Dependent WO₃ and WO₃·0.33H₂O Materials for a Better Understanding of TiO₂/WO₃ Composites' Photocatalytic Activity, *Catal.* 2021, Vol. 11, Page 779. 11 (2021) 779. doi:10.3390/CATAL11070779.
- [47] X. Liu, J. Zhang, T. Yang, X. Guo, S. Wu, S. Wang, Synthesis of Pt nanoparticles functionalized WO₃ nanorods and their gas sensing properties, *Sensors Actuators, B Chem.* 156 (2011) 918–923. doi:10.1016/j.snb.2011.03.006.
- [48] B. Boga, I. Székely, Z. Pap, L. Baia, M. Baia, Detailed Spectroscopic and Structural Analysis of TiO₂/WO₃ Composite Semiconductors, *J. Spectrosc.* 2018 (2018) 1–7. doi:10.1155/2018/6260458.
- [49] I. Székely, M. Baia, K. Magyari, B. Boga, Z. Pap, The effect of the pH adjustment upon the WO₃-WO₃·0.33H₂O-TiO₂ ternary composite systems' photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.* 490 (2019) 469–480. doi:10.1016/j.apsusc.2019.06.036.

- [50] F. Andrei, A. Andrei, R. Birjega, E.N. Sirjita, A.I. Radu, M. Dinescu, V. Ion, V.A. Maraloiu, V.Ş. Teodorescu, N.D. Scarisoreanu, The Influence of the Structural and Morphological Properties of WO₃ Thin Films Obtained by PLD on the Photoelectrochemical Water-Splitting Reaction Efficiency, *Nanomaterials*. 11 (2021) 1–13. doi:10.3390/nano11010110.
- [51] S. V. Chong, J.L. Tallon, Aqueous electrochemical insertion of Na⁺ into the tungsten oxide hybrid WO₃(4,4'-bipyridyl)_{0.5}, *J. Phys. Chem. Solids*. 71 (2010) 303–308. doi:10.1016/j.jpcs.2009.12.081.
- [52] B. Boga, I. Székely, M. Focşan, M. Baia, T. Szabó, L. Nagy, Z. Pap, Sensor surface via inspiration from Nature: The specific case of electron trapping in TiO₂/WO₃(·0.33H₂O) and reaction center/WO₃(·0.33H₂O) systems, *Appl. Surf. Sci.* 572 (2022) 151139. doi:10.1016/j.apsusc.2021.151139.
- [53] I. Székely, Z. Kovács, M. Rusu, T. Gyulavári, M. Todea, M. Focşan, M. Baia, Z. Pap, Tungsten Oxide Morphology-Dependent Au/TiO₂/WO₃ Heterostructures with Applications in Heterogenous Photocatalysis and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, *Catalysts*. 13 (2023) 1015. doi:10.3390/catal13061015.
- [54] R.E. Darienzo, O. Chen, M. Sullivan, T. Mironava, R. Tannenbaum, Au nanoparticles for SERS: Temperature-controlled nanoparticle morphologies and their Raman enhancing properties, *Mater. Chem. Phys.* 240 (2020). doi:10.1016/j.matchemphys.2019.122143.