

DISS. ETH. No. 30357

**SMART ENGINEERED NANOMATERIALS
FOR WATER CLEANING APPLICATIONS:
FROM ADSORPTION TO CATALYSIS**

A thesis submitted to attain the degree of:

DOCTOR OF SCIENCES
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

ANDREA VECIANA
MSc. Micro and Nanosystems, ETH Zurich
born on October 7th, 1994

accepted on the recommendation of:

Prof. Dr. Salvador Pané i Vidal, examiner
Prof. Dr. Bradley J. Nelson, co-examiner
Prof. Dr. Josep Puigmartí-Luis, co-examiner

2024

ABSTRACT

Water scarcity and pollution pose a significant global challenge, demanding innovative solutions for sustainable water management and reuse. However, the presence of emerging contaminants, such as persistent organic pollutants (POPs), necessitates advanced treatment technologies for safe water reuse. This thesis explores the potential of smart nanomaterials for advanced water treatment technologies, particularly focusing on the removal of POPs.

Engineered nanomaterials offer unique advantages to address these challenges due to their exceptional properties. Their high surface area-to-volume ratio compared to bulk materials translates to a significantly greater number of active sites available for interaction with pollutants. This enhanced interaction allows nanomaterials to efficiently adsorb contaminants or act as catalysts for degradation. Additionally, the ability to precisely control the size, shape, and surface chemistry of nanomaterials during synthesis enables them to be tailored for specific target pollutants or treatment processes. Furthermore, the small size of nanomaterials allows for their integration into microrobotic systems or the development of nanocomposites.

For instance, porous nanomaterials like covalent organic frameworks (COFs) can be designed with specific pore sizes and functionalities to selectively capture contaminants. Chapter 2 investigates the growth mechanism of COF-300, controlling its size, structure, and consequently its processability. The successful nanoscale synthesis of COF-300 enabled their integration into a microrobotic system through biotemplating techniques.

Piezocatalysis, a technique utilizing mechanical stress to activate catalysts, presents another promising avenue for water remediation using piezoelectric nanoparticles like barium titanate (BaTiO_3). This research explores the

ability of these nanoparticles to degrade POPs through piezocatalysis. The effectiveness of piezocatalysis against various pollutants, including methyl orange, bisphenol A (BPA), bisphenol S (BPS), and per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS), is investigated in Chapter 3.

Building on these concepts, Chapter 4 proposes a novel core-shell composite nanoparticle for enhanced water treatment. This design integrates a piezoelectric core with a highly porous metal-organic framework (MOF) to create a "concentrate-and-destroy" system for low-concentration pollutant scenarios.

Finally, recognizing the importance of reliable data acquisition, Chapter 5 delves into best practices for conducting piezocatalytic experiments. It explores experimental procedures, practical considerations (mechanical energy sources, temperature control), and the influence of sonocatalysis, tribo-catalysis, and adsorption on piezocatalytic processes. A case study involving transition metal dichalcogenide (TMDC) nanoflowers (NFs) is presented to illustrate how ultrasound facilitates adsorption during piezocatalysis and how to distinguish these phenomena.

ZUSAMMENFASSUNG

Wasserknappheit und -verschmutzung stellen eine große globale Herausforderung dar und erfordern innovative Lösungen für eine nachhaltige Wasserbewirtschaftung und -wiederverwendung. Das Vorhandensein neuartiger Verunreinigungen wie persistenter organischer Schadstoffe (POPs) erfordert jedoch fortschrittliche Aufbereitungstechnologien für die sichere Wiederverwendung von Wasser. In dieser Arbeit wird das Potenzial intelligenter Nanomaterialien für fortschrittliche Wasseraufbereitungstechnologien untersucht, wobei der Schwerpunkt auf der Entfernung von POPs liegt.

Speziell entwickelte Nanomaterialien bieten aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften einzigartige Vorteile bei der Bewältigung dieser Herausforderungen. Im Vergleich zu grösseren Partikeln weisen sie ein höhere Oberfläche im Verhältnis zum Volumen auf, was zu einer wesentlich größeren Anzahl an aktiven Stellen führt, die für die Interaktion mit Schadstoffen zur Verfügung stehen. Dank dieser verbesserten Wechselwirkung können Nanomaterialien Schadstoffe effizient adsorbieren oder als Katalysatoren für den Abbau fungieren. Darüber hinaus lassen sich Größe, Form und Oberflächenchemie von Nanomaterialien während der Synthese genau steuern, so dass sie für bestimmte Schadstoffe oder Behandlungsverfahren maßgeschneidert werden können. Zudem ermöglicht die geringe Größe von Nanomaterialien ihre Integration in mikrorobotische Systeme oder die Herstellung von Nanokompositen.

So können beispielsweise poröse Nanomaterialien wie kovalente organische Gerüstverbindungen (COF) mit spezifischen Porengrößen und Funktionalitäten entwickelt werden, um Schadstoffe selektiv zu binden. In Kapitel 2 wird der Wachstumsmechanismus von COF-300 untersucht, der seine Größe, Struktur und folglich seine Verarbeitbarkeit kontrolliert. Die erfolgreiche Synthese von COF-300 im Nanomaßstab ermöglichte ihre Integration in ein mikrorobotisches System durch Biotemplating-Verfahren.

Die Piezokatalyse, ein Verfahren, bei dem mechanische Energie zur Aktivierung von Katalysatoren genutzt wird, ist ein weiterer vielversprechender Ansatz für die Wasseraufbereitung unter Verwendung piezoelektrischer Nanopartikel wie Bariumtitanat (BaTiO_3). Diese Forschungsarbeit untersucht die Fähigkeit dieser Nanopartikel, POPs durch Piezokatalyse abzubauen. Die Wirksamkeit der Piezokatalyse gegen verschiedene Schadstoffe, darunter Methylorange, Bisphenol A (BPA), Bisphenol S (BPS) sowie Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS), wird in Kapitel 3 untersucht.

Basierend auf diesen Konzepten wird in Kapitel 4 ein neuartiges Kern-Schale-Verbundnanopartikel für eine verbesserte Wasseraufbereitung vorgestellt. Dieses Design integriert einen piezoelektrischen Kern mit einer hochporösen metallorganischen Gerüstverbindung (MOF), um ein "Kon

zentrationen- und Zerstörungssystem für Szenarien mit geringer Schadstoffkonzentration zu schaffen.

Um der Bedeutung einer zuverlässigen Datenerfassung Rechnung zu tragen, befasst sich das Kapitel 5 mit bewährten Verfahren zur Durchführung piezokatalytischer Experimente. Es werden experimentelle Verfahren, praktische Überlegungen (mechanische Energiequellen, Temperaturkontrolle) und der Einfluss von Sonokatalyse, Tribokatalyse und Adsorption auf piezokatalytische Prozesse untersucht. Eine Fallstudie mit Übergangsmetall-dichalcogenid (TMDC)-Nanoblumen (NFs) wird vorgestellt, um zu veranschaulichen, wie Ultraschall die Adsorption während der Piezokatalyse erleichtert und wie man diese Phänomene unterscheiden kann.