

Raport Științific

Membrane ultrafiltrante foto-active pentru decontaminarea apei

Cod proiect PN-III-P1-1.1-TE-2021-0836, Contract de Finanțare nr. TE 120/ 2022

Perioada de Raportare: 02.05.2022-31.12.2022

Etapa I. Heterostructuri magnetice de tipul ZnO-MFe₂O₄ cu activitate fotocatalitică îmbunătățită sub acțiunea luminii vizibile

Pentru îndeplinirea obiectivelor propuse, în cadrul Etapei I de implementare am desfășurat, în conformitate cu planul de lucru al proiectului următoarele activități:

- A1.1 Sinteza prin metode chimice a heterostructurilor de tipul ZnO-MFe₂O₄ - partea I
- A1.2 Caracterizarea structurala și morfologica a heterostructurilor sintetizate -partea I
- A1.3 Evaluarea proprietăților optice și magnetice ale heterostructurilor de tipul ZnO-MFe₂O₄ - partea I
- A1.4 Evaluarea activității fotocatalitice a heterostructurilor de tipul ZnO-MFe₂O₄ - partea I
- A1.5 Coordonarea - gestionarea proiectului și diseminarea rezultatelor-partea I

Fotocataliza este o metodă utilizată în diverse aplicații cum ar fi: tratamentul apelor uzate, generarea de hidrogen și sinteza organică. Printre materialele utilizate ca și fotocatalizatori amintim: oxizii, sulfurile, azotații, etc [J. Wang, G. Wang, X. Wei, G. Liu, J. Li, Appl. Surf. Sci. 456 (2018) 666–675.]. Oxidul de zinc este unul dintre fotocatalizatorii cei mai cunoscuți pentru descompunerea poluanților organici datorită naturii sale ne-toxice, capacității sale redox, stabilității sale chimice și fizice și costului scăzut. [W.L. Yu, J.F. Zhang, T.Y. Peng, Appl. Catal. B: Environ. 181 (2016) 220–227.]. Din nefericire, datorită benzii sale interzise largi, acesta are răspuns optic doar în domeniul UV. Pentru a avea răspuns în domeniul vizibil, cercetătorii utilizează diferite strategii pentru a-i extinde răspunsul, dintre acestea amintim dopajul, sensibilizarea suprafeței și combinarea cu alți semiconductori de bandă îngustă. [J. Zhang, X. Xu, W. Zhang, Y. Huang, P. Zhang, SpectrochimicaActa Part A 274 (2022) 121103; Z. Youssef, L. Colombeau, N. Yesmurzayeva, F. Baros, R. Vanderesse, T. Hamieh, J. Toufaily, C. Frochot, T. Roques-Carmes, S. Acherar, Dyes and Pigments, 159 (2018) 49-71.]. Un alt neajuns al ZnO este că procesul de recombinare al sarcinilor fotoexcitate are loc rapid, conducând la performanțe fotocatalitice scăzute. O strategie utilizată pentru a îmbunătăți eficiența de separare este dezvoltarea de heterojoncțiuni, în special de tip II. În acest caz, ambele sarcini fotoexcitate se deplasează spre stări de energie mai joase: electronii se deplasează spre semiconductorul cu potențialul de bandă mai pozitiv, în timp ce golurile se deplasează spre semiconductorul cu potențialul de bandă mai negativ. [J. Wang, G. Wang, X. Wei, G. Liu, J. Li, Appl. Surf. Sci. 456 (2018) 666–675.]. Prin

urmare, abilitatea de oxidare a golurilor și de reducerea electronilor este mai slabă decât în materialele originale.

În ultimii ani, heterojuncțiunile de tipul schemă Z au atras un interes considerabil deoarece acestea pot menține proprietățile de oxidare și reducere puternice, decât cele convenșionale de tipul II. În acest caz electronii din banda de conducție mai puțin negativă ai unui semiconductor se combină cu golurile din banda de valență mai puțin pozitivă a celuilalt semiconductor rezultând potențiale redox mai ridicate pentru reacțiile fotocatalitice [S. Chen, Y. Hu, L. Ji, X. Jiang, X. Fu, Appl. Surf. Sci. 292 (2014) 357-366; F. Guo, J. Chen, J. Zhao, Z. Chen, D. Xia, Z. Zhan, Q. Wang, Chem. Eng. J. 386 (2020),]. Schema Z există în două variante: (i) heterojuncțiune în schema Z-directă și (ii) heterojuncțiune în schema Z asistată de un mediator de electroni. În cazul schemei Z directe, prin intermediul interfaței, electronii fotogenerați de un semiconductor se combină direct cu golurile celuilalt semiconductor. În cazul schemei Z asistată de un mediator de electroni, un strat intermediar conductiv reprezintă suportul pentru un transfer mai ușor de la un semiconductor la altul [M.S. Khan, F. Zhang, M. Osada, S. S. Mao, S. Shen, Graphitic Carbon Nitride-Based Low-Dimensional Heterostructures for Photocatalytic Applications, Sol. RRL 2019, 1900435. DOI: 10.1002/solr.201900435.]. De obicei, ca și strat intermediar sunt utilizate metalele nobile. De asemenea și structurile de carbon au fost utilizate cu succes pentru a crește performanțele fotocatalitice prin îmbunătățirea răspunsului optic și separarea sarcinilor. Recent, poly-dopamine (PDA) a fost utilizată ca și strat intermediar conductiv datorită proprietăților sale bune de transport electric și a celor fotoconductoare [N. Celebi, F. Arlı, F. Soysal, K. Salimi, Materials Today Energy 21 (2021) 100765.].

Ferita de zinc (ZnFe_2O_4) este un semiconductor de tip p de bandă îngustă (~ 1.9 eV) care prezintă capacitate puternică de absorbție în domeniul vizibil. Datorită benzii interzise înguste, recombinarea perechilor electron-gol are loc foarte rapid, rezultând conversie fotoelectrică slabă. De asemenea, acest material are proprietăți magnetice interesante datorită structurii de spinel-invers, în care ionii de Zn^{2+} ocupă jumătate din pozițiile octaedrale, în timp ce cealaltă jumătate, precum și pozițiile tetraedrale sunt ocupate de ionii Fe^{3+} [N. Guskos, S. Glenis, J. Typek, G. Zolnierkiewicz, P. Berczynski, K. Wardal, A. Guskos, D. Sibera, D. Moszynski, W. Lojkowski, U. Narkiewicz, Cent. Eur. J. Phys. 10(2) (2012) 470-477.]. Gradul de inversie și în consecință comportamentul magnetic depinde de dimensiunea particulelor, prin urmare de metoda de sinteză. Se știe că în stare bulk ZnFe_2O_4 este un antiferomagnet cu temperatura Neel $T_N=10.5$ K, iar forma sa nanostructurată prezintă

comportament ferromagnetic sub temperatura de blocaj, T_B [Y. Yamada, K. Kamazawa, Y. Tsunoda, Phys. Rev. B 66 (2002) 064401. 10.1103/PhysRevB.66.064401].

CoFe_2O_4 este un material ferimagnetic având formula generală $\text{Co}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ și o structură cubică cu fața centrată (fcc). În structura spinelului CoFe_2O_4 , cationii sunt distribuiți în două tipuri de rețele, și anume structura spinelului normal și structura spinelului invers. În structura normală de spinel, ionii de Co^{2+} au coordonare tetraedrică iar cei de Fe^{3+} au coordonare octaedrică, în timp ce, în structura de spinel invers, Fe^{3+} se găsește pe poziții cu coordonate tetraedrică, iar Co^{2+} și Fe^{3+} se regăsesc în rețea pe poziții cu coordonare octaedrică. CoFe_2O_4 se comportă ca ferimagnetic sub temperatura Curie, $T_C = 860$ K. O altă caracteristică importantă a feritei de cobalt (CoFe_2O_4) este capacitatea mare de transfer de electroni și stabilitatea ridicată care o face un candidat ideal ca material fotocatalizator în combinație cu alți semiconductori.

Având în vedere cele prezentate mai sus în această etapă ne-am propus să obținem două tipuri de heterostructuri cu performanțe fotocatalitice ridicate sub acțiunea luminii vizibil de tipul: $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{PDA-ZnO}$, în care stratul de PDA de la interfața celor doi semiconductori să aibă rolul de mediator al transferului de electroni și $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ în diferite rapoarte masice.

1.1 Heterostructuri de tipul $\text{ZnO-ZnFe}_2\text{O}_4$

1.1.1 Sinteza prin metode chimice a heterostructurilor de tipul $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@L\text{-DOPA-ZnO}$

Heterostructurile au fost preparate prin combinarea tehnicilor solvothermal și a coprecipitării. Inițial a fost preparată ferita de zinc ZnFe_2O_4 prin tehnica solvothermal. S-a pornit de la un amestec de $\text{FeCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$, acetat de zinc ZnAc , acetat de sodiu NaAc , DEG și citrat de sodiu. Amestecul a fost introdus într-o autoclavă la 200°C pentru 16h. Nanoparticulele magnetice $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ au fost separate magnetic și utilizate în continuare în procesul de polimerizare al dopaminei. În urma acestei reacții am obținut $\text{polyL-DOPA}@Zn_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Compusul obținut a fost amestecat cu acetat de zinc ZnAc , KOH și metanol și utilizat în continuare în reacția de precipitare a ZnO . Heterostructura obținută a fost notată cu $\text{ZF}@PD\text{-ZnO}$. Pentru comparație am preparat același tip de heterostructură fără stratul intermediar de polyL-DOPA , aceasta probă am notat-o $\text{ZF}@ZnO$. De asemenea tot pentru comparație am utilizat ZnFe_2O_4 și $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{polyL-DOPA}$ care au fost notate cu ZF și respectiv $\text{ZF}@PD$. Schema de preparare a probelor este prezentată în Fig. 1.1.1.

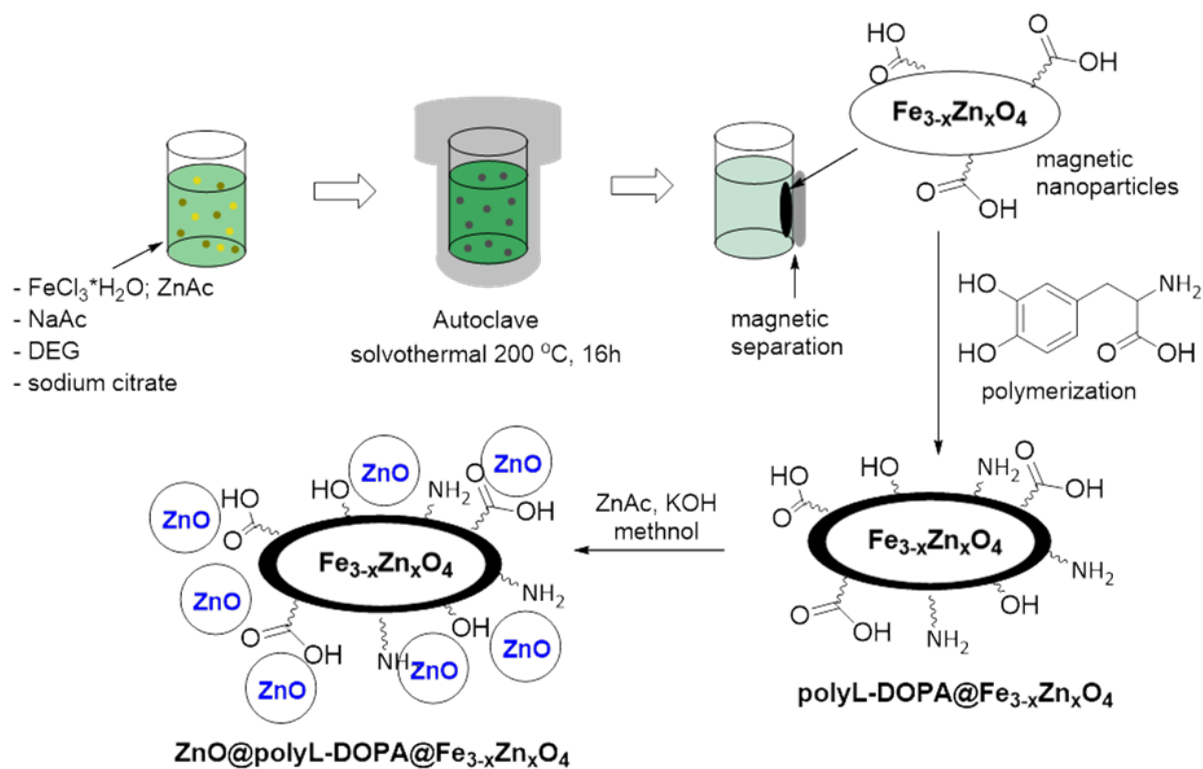


Fig. 1.1.1 Shema de preparare a probelor.

AI.1.2 Caracterizarea structurală și morfologică a heterostructurilor de tipul ZnFe₂O₄@PDA-ZnO

Pentru a verifica structura cristalină și fazele cristaline ale probelor obținute am apelat la difracția de raze X. Difractogramelor obținute sunt prezentate în Fig.1.1.2. În cazul probei ZF, picurile de difracție centrate la 29.96°, 35.56°, 42.90°, 56.75° și 62.22° pot fi indexate cu planele cristaline (220), (311), (400), (511) și (440) ale spinelului cubic ZnFe₂O₄. Picurile de difracție sunt largi indicând că nanoparticulele au dimensiune foarte mică. În cazul probelor compozite, picurile devin puțin mai înguste, de unde rezultă că, cristalinitatea crește, iar picurile de difracție pot fi atribuite ZnO în structura hexagonală și anume: 31.72°, 34.40°, 36.37°, 47.55°, 56.64°, 62.0° și 68.27° pot fi indexate cu planele cristaline (100), (002), (101), (102), (110), (103) și respectiv (112). De asemenea prezența feritei de zinc în probele compozite este indicată de un umăr la 29.96°, de picul larg și slab centrat la 42.90° și de picurile de la 56.75° și 62.22°, care pot fi datorate suprapunerii picurilor celor două faze cristaline. Se observă o deplasare ușoară spre unghiuri mai mici a planelor cristaline specifice ZnO datorită interacției dintre ionii de Fe³⁺ și atomii de oxigen. Dacă ionii de Fe³⁺ ar fi intrat în rețeaua ZnO atunci planele cristaline s-ar fi deplasat spre unghiuri mai mari deoarece raza ionică a Zn²⁺ (0.074 nm) este mai mare decât a Fe³⁺ (0.064 nm) [L. Sun et al. Journal of Alloys and Compounds 564 (2013) 55-62].

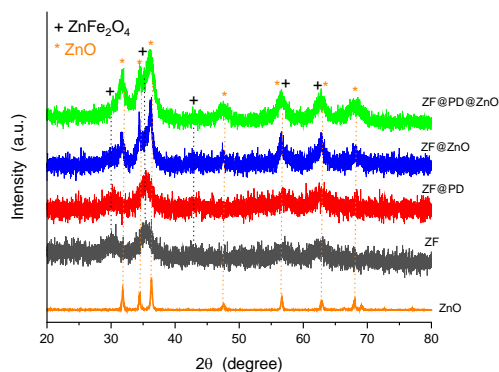


Fig.1.1.2 Difractogramele heterostructurilor de tipul $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{PDA-ZnO}$

Dimensiunea medie a cristalitelor a fost calculată prin utilizarea ecuației lui Scherrer și aceasta este de 6 nm în cazul ZnFe_2O_4 și de 8 nm în cazul ZnO. Dimensiunea particulelor în fotocataliză este un factor important în dinamica procesului de recombinare a purtătorilor de sarcină, de aceea este de așteptat ca nanoparticulele ultrafine să dețină proprietăți fotocatalitice foarte bune.

Caracterizarea morfologică a probelor s-a realizat prin microscopie TEM. Fig. 1.1.3 prezintă imaginile TEM ale probelor ZF (a) și respectiv $\text{ZF}@\text{PD}@\text{ZnO}$ (b). Dimensiunea nanoparticulelor este de aproximativ 6 nm.

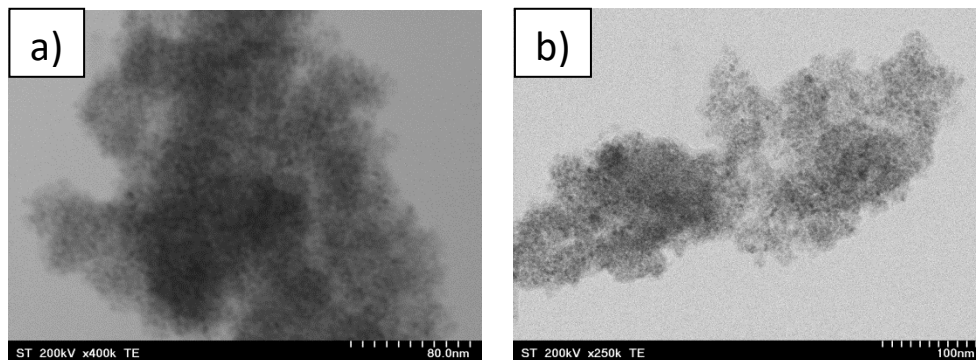


Fig. 1.1.3 Imaginile TEM ale probelor ZF (a) și respectiv $\text{ZF}@\text{PD}@\text{ZnO}$ (b).

Analiza vibrațională a probelor s-a efectuat prin spectroscopie FT-IR. Spectrele FT-IR sunt prezentate în Fig. 1.1.4. Atribuirea benzilor este prezentată în Tabelul 1.1.1. Prezența feritei de zinc este dovedită de banda centrată la 581 cm^{-1} specifică $\nu_1(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)$, legătura Zn-O (Zn coordonat octaedral). Banda centrată la 464 cm^{-1} se datorează vibrației de întindere a legăturii Zn-O și atestă formarea ZnO. Prezența LDOPA este dovedită de banda centrată la 3416 cm^{-1} specifică modurilor de întindere ale legăturii N-H și O-H a grupării catechol. Pe lângă cele trei benzi menționate anterior există benzi specifice diferitelor funcțiuni de pe

suprafața particulelor cum ar fi: grupări hidroxil - OH, grupări COOH, modurile lor vibraționale fiind prezentate în tabel.

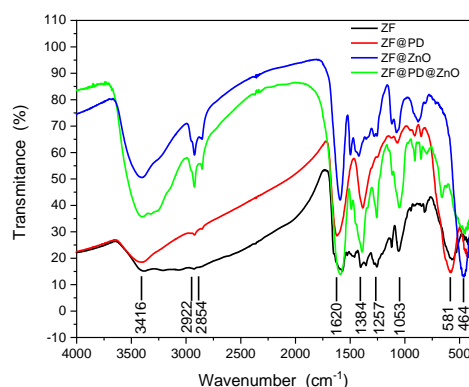


Fig.1.1.4 Spectrele FT-IR ale heterostructurilor ZnFe₂O₄-ZnO.

Tabelul 1.1.1. Poziția și atribuirea benzilor vibraționale.

Poziția picurilor (cm ⁻¹)	Atribuire
464	Zn-O stretching vibration of ZnO
581	$\nu_1(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)$, Zn-O bond (octahedrally coordinated)
1053	C-O stretching vibration
1257	C=C stretching vibration
1384	C=C stretching vibration
1620	C-H stretching vibrations
2854	C-H stretching vibrations
2922	Hydroxylgroup OH
3416	N-H and O-Hstretching modes of catechol group from L-DOPA

A1.1.3 Evaluarea proprietăților optice și magnetice ale heterostructurilor de tipul ZnO-ZnFe₂O₄

Proprietățile optice ale heterostructurilor de tipul ZnO-ZnFe₂O₄ au fost investigate prin spectroscopie UV-Vis. Spectrele de absorbție UV-Vis sunt prezentate în Fig. 1.1.5a. Ferita de zinc are răspuns în tot domeniul vizibi, maximul fiind în regiunea 400-500 nm. Odată ce peste ferită am adăugat stratul de L-DOPA, răspunsul optic se lărgește, maximul fiind în regiunea 400-600 nm. Adăugarea ZnO peste ferita de zinc acoperită cu L-DOPA, îngustează răspunsul optic al acesteia, maximul fiind la 400-500 nm, astfel influența ZnO este foarte vizibilă. Pe baza spectrelor de absorbție utilizând ecuația lui Tauc s-a determinat energia

benzii interzise a probelor, valorile obținute fiind inserate în Fig. 1.1.5b. Se observă că adăugarea L-DOPA peste ferită îngustează foarte mult banda interzisă a acesteia de la 1.60 eV la 1.31 eV, pe de altă parte ZnO, așa cum este de așteptat, crește energia benzii interzise a heterostructurii obținute.

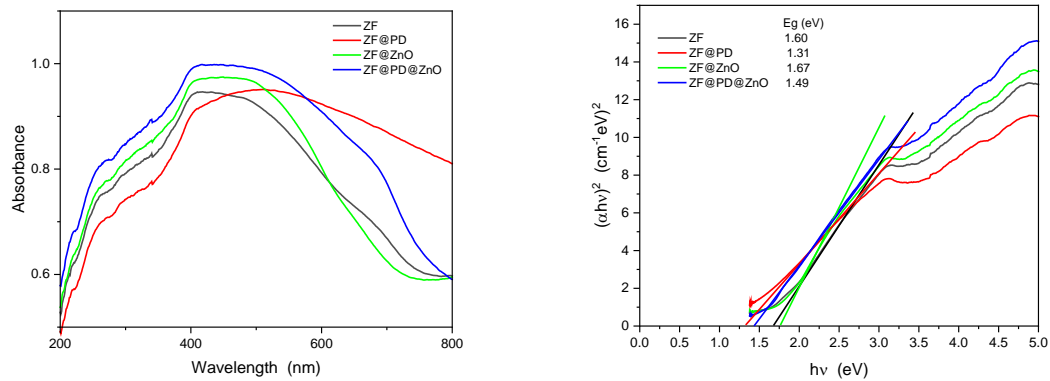


Fig. 1.1.5 Spectrele de absorbție UV-Vis (a). Curbele lui Tauc's (b).

Proprietățile magnetice ale probelor au fost investigate prin magnetometrie cu proba vibrantă VSM. Curbele de histerzis obținute sunt prezentate în Fig. 1.1.6.

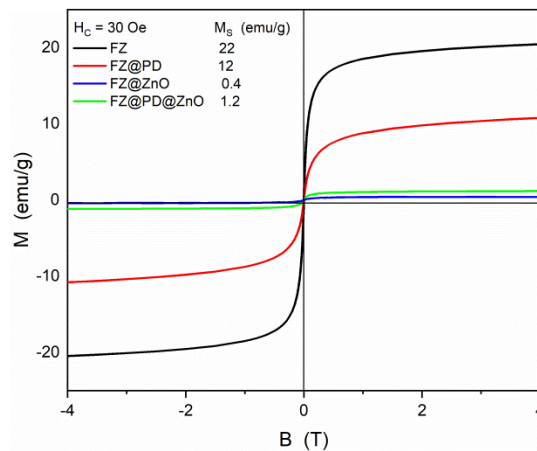


Fig. 1.1.6 Curbele de histerzis ale probelor ZnFe₂O₄-ZnO.

Toate probele au același câmp coercitiv și anume 30 Oe. Magnetizarea la saturație a scăzut pe măsură ce a fost adăugat L-DOPA și ZnO. Valorile magnetizării la saturație obținute sunt prezentate în insetul Fig. 1.1.6. Valorile obținute pentru magnetizarea la saturație permit manipularea acestora cu un magnet pentru a putea fi extrase din soluție și reutilizate.

Pentru a afla mai multe informații legate de interacțiile magnetice și comportamentul magnetic al probelor am apelat la Rezonanța Feromagnetică (FMR). Probele au fost analizate la temperatura camerei și în domeniul 300-500 K cu un spectrometru RPE, ELEXYS E 500.

Spectrele obținute la temperatura camerei sunt prezentate în Fig. 1.1.7. Toate cele patru spectre FMR au forma similară dar câmpurile de rezonanță diferă de la o probă la alta.

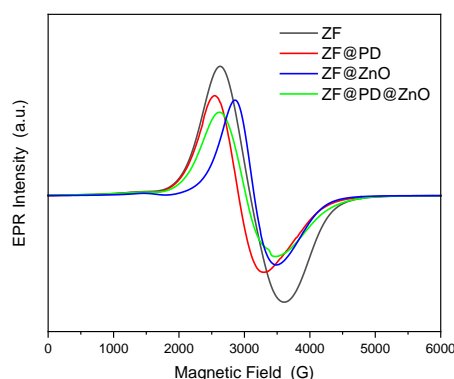


Fig. 1.1.7 Spectrele FMR la temperatura camerei.

Condiția de rezonanță este: $h\nu = g\mu_B H_R$, unde $H_R = H_{\text{eff}} - H_{\text{int}}$; $H_{\text{int}} = H_{\text{dip}} + H_{\text{dem}} + H_{\text{dip}0}$, $H_{\text{int}} = H_{\text{dem}} + H_{\text{dip}}(\text{nanoparticles}) + H_{\text{dip}}(\text{agglomerates})$; unde h — constanta lui Planck, ν — frecvența de microunde, μ_B — magnetonul Bohr, H_R — câmpul magnetic aplicat, H_{int} — câmpul magnetic intern indus de procesele de reorientare ale sistemului de spini, H_{dip} — interacțiunea magnetică dipolară în interiorul nanoparticulei, H_{dem} — câmpul de demagnetizare și $H_{\text{dip}0}$ — interacțiunea magnetică dintre conglomerate. H_{int} este anisotropic când avem o dependență puternică de temperatură.

Prin adăugarea L-DOPA peste ZnFe_2O se observă o deplasare a câmpului de rezonanță spre câmpuri mici, de unde rezultă că, H_{dip} crește, adică L-DOPA favorizează formarea de conglomerate de nanoparticule. Creșterea ZnO atât peste proba de ferită de zinc cât și peste cea pe care s-a depus un strat de L-DOPA, conduce la deplasarea câmpului de rezonanță spre câmpuri mai mari, prin urmare rezultă că, H_{dip} scade, adică crește distanța dintre nanoparticule, iar interacția dipolară scade [N. Guskos, S. Glenis, G. Zolnierkiewicz, J. Typek, D. Sibera, U. Narkiewicz, *Acta Physica Polonica A* 120 (2011) 1070-1073].

Pentru a înțelege mai bine fenomenele legate de interacțiunile magnetice din sistem am efectuat dependența de temperatură a semnalului FMR în domeniul 300-500 K. Figura 1.1.8a prezintă comparativ spectrele probei ZF@PD-ZnO la temperaturile 300K, 400K și 500K. Spectrul la temperatura camerei este unul larg și asimetric fiind probabil datorat mai multor contribuții. Pentru a soluționa acest lucru am decurs la simularea spectrului experimental ținând cont de două contribuții și anume: o componentă largă tipică contribuțiilor anizotropice (Specia 1) și o componentă mai îngustă datorată contribuțiilor anizotropice de pe suprafața particulelor (Specia 2). În Fig. 1.1.8c este prezentată dependența de temperatură a

lărgimii liniei de rezonanță feromagnetică. Se observă în cazul ambelor probe că pe măsură ce temperatura crește linia de rezonanță se îngustează deci interacțiunile dipolare scad.

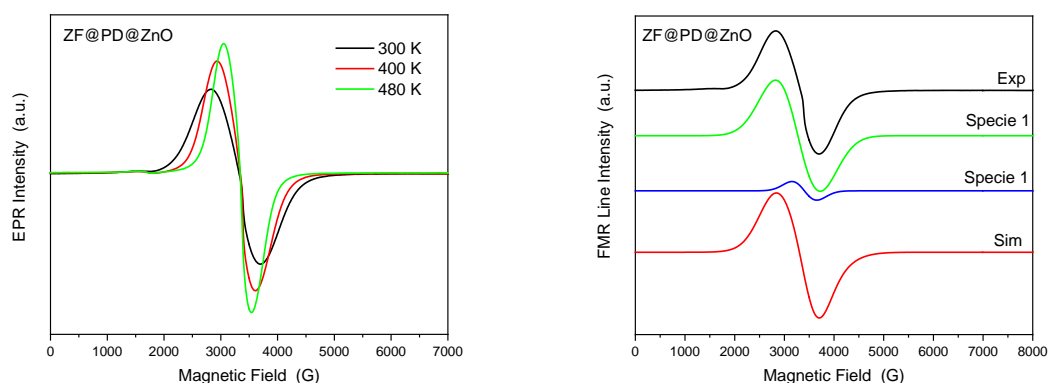


Fig. 1.1.8 Spectrele FMR ale probei ZF@PD-ZnO la temperaturile 300K, 400K si 500K (a). Simularea spectrului de la 300K cu două componente (b).

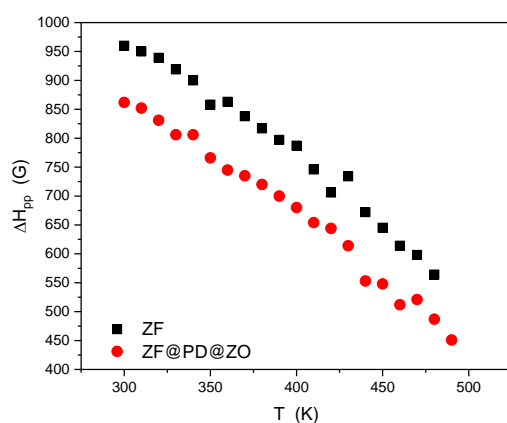


Fig. 1.1.8c Dependența de temperatură a lărgimii liniei de rezonanță feromagnetică pentru proba ZF@PD@ZnO comparativ cu cea corespunzătoare ZF.

AI.1.4 Evaluarea activității fotocatalitice a heterostructurilor de tipul ZnO-ZnFe₂O₄

Evaluarea activitatii fotocatalitice s-a realizat pe soluții de Rhodamină B (RhB) sintetică de concentrație 1×10^{-5} M sub acțiunea luminii vizibile. Pentru iradiere am utilizat o lampa cu halogen. Am preparat o dispersie a 6 mg fotocatalizator la 15 ml soluție RhB. Inainte de iradiere probele au fost ținute la întuneric pentru a se atinge echilibrul de adsorbție. Activitatea fotocatalitică s-a determinat prin monitorizarea la intervale regulate de timp a maximului de absorbție a RhB la 554 nm. In Fig. 1.1.9a este prezentat spre exemplificare absorbbanțele soluției de RhB în prezența probei ZF@PD-ZnO în urma acțiunii luminii vizibile timp de 6 ore. Măsurătorile s-au făcut din oră în oră.

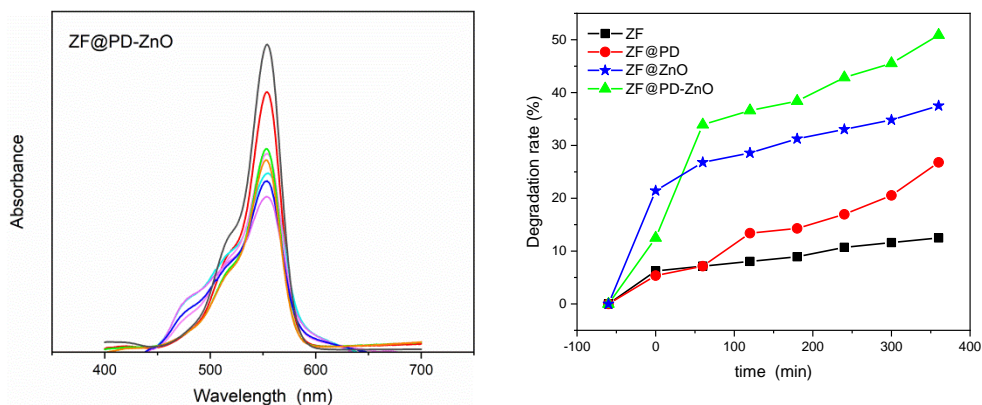


Fig. 1.1.9 Absorbanțele soluției de RhB în prezența probei ZF@PD-ZnO în urma acțiunii luminii vizibile timp de 6 ore (a). Rata de degradare a soluției de RhB (b).

Probele ZF și ZF@PD prezintă aceeași rată de adsorbție a moleculelor de RhB în jur de 5%. Adăugarea ZnO crește rata de adsorbție, proba ZF@ZnO adsoarbe aproximativ 20% din moleculele de poluant, în timp ce proba ZF@PD-ZnO adsoarbe în jur de 12%. Pe baza absorbanțelor determinate la intervale de timp am determinat rata de degradare cu următoarea formulă: Rata de degradare = $\frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100$, unde A_0 reprezintă absorbanța la timpul 0, iar A_t reprezintă absorbanța la timpul t. După 6h de iradiere, moleculele de RhB au fost degradate în proporție de 50% de către proba ZF@PD-ZnO, 35% de către ZF@ZnO, 20% și 10% în cazul utilizării ZF@PD și respectiv a ZF.

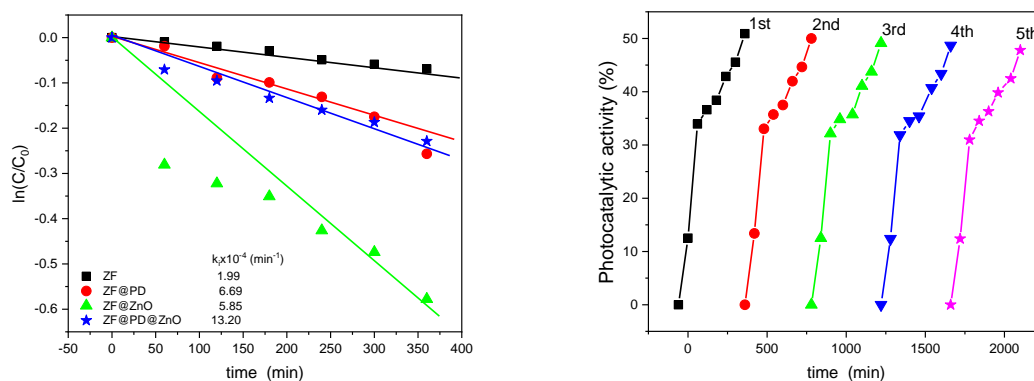


Fig. 1.1.9 Cinetica de fotodegradare (c). Teste de reutilizare (d).

Pentru a descrie procesul de degradare a RhB, a fost aplicat modelul cinetic de ordinul întâi: $-\ln(A_t/A_0) = k_i * t$, unde k_i reprezintă constanta aparentă a vitezei de reacție iar A_t și A_0 reprezintă absorbanța RhB la momentul t și, respectiv, în întuneric. Fig 1.1.9c ne arată o dependență liniară $\ln(A_t/A_0)$ în timpul t pentru toate probele. Valorile obținute pentru constanta aparentă a vitezei de reacție de ordinul întâi (k_i) sunt introduse în insetul Fig 1.1.9c.

Rezultatele obținute indică faptul că proba ZF@PD@ZnO prezintă cele mai bune performanțe fotocatalitice.

Fotocoroziunea oxidului de zinc este adesea considerată un dezavantaj al fotosabilității acestuia pentru aplicațiile fotocatalitice. De aceea am efectuat teste de reutilizare pentru proba ZF@PD@ZnO. Pentru fiecare test de reutilizare, proba a fost extrasă din soluție cu ajutorul unui magnet, spălată cu alcool etilic și apă și uscată peste noapte. Profilele obținute după 5 cicluri de utilizare sunt prezentate în Fig. 1.1.9d. Așa cum se poate observa în figură rata de degradare rămâne practic constantă în urma celor 5 cicluri de reutilizare indicând o bună stabilitate a fotocatalizatorului.

Generarea speciilor reactive de oxigen (ROS). Generarea speciilor reactive de oxygen implicate în procesul de fotocataliză prin iradiere s-a evaluat prin spectroscopia RPE cuplată cu tehnica capcanelor de spin. Ca și capcana de spin a fost utilizat DMPO (5,5-dimetil-1-pirolină-N-oxid) iar ca solvent DMSO. Molecula DMPO formează un aduct stabil cu speciile ROS care poate fi detectat prin EPR și identificat datorită structurii hiperfine specifice.

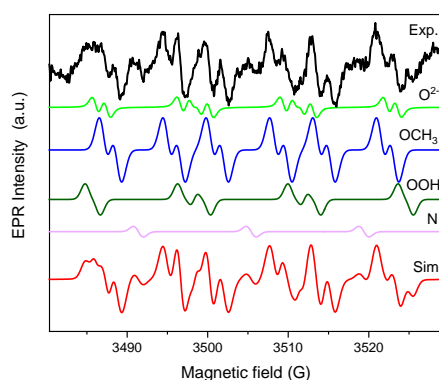


Fig. 1.1.10 Spectrele experimentale și simulate al spinilor aducți ai DMPO generate de proba ZF@PD@ZnO în urma iradierii timp de 30 min cu lumină vizibilă.

În general, în timpul procesului fotocatalitic se formează următoarele specii ROS: radicali hidroxil ($\bullet\text{OH}$) în urma interacțiunii dintre golurile fotogenerate și moleculele de apă și superoxid ($\bullet\text{O}_2^-$) ca urmare a interacțiunii dintre electronii fotogenerați cu O_2 adsorbit. Spectrul experimental obținut (Fig. 1.1.10) este unul complex, ceea ce sugerează că este format din contribuția mai multor specii. Pentru a identifica spinii aducți care contribuie la acest spectru am simulat spectrul obținut. Rezultatele simulării sugerează prezența următoarelor spin aducți: $\bullet\text{DMPO-OCH}_3$ ($a_N = 13.2$ G, $a_H = 7.8$ G, $a_H = 1.5$ G, concentrație relativă 58,7%), $\bullet\text{DMPO-OOH}$ ($a_N = 14.2$ G, $a_H = 11.8$, $a_H = 0.9$ G, $g = 2.0098$, concentrație

relative 18.17%) and $\bullet\text{DMPO-O}_2^-$ ($a_N = 12.8$ G, $a_H = 10.58$ G, $a_H = 1.22$ G, concentrație relative 21%). Spinul aduct $\bullet\text{DMPO-OCH}_3$ apare ca urmare a interacțiunii dintre solventul utilizat (DMSO) și radicalii hidroxil ($\bullet\text{OH}$) iar $\bullet\text{DMPO-OOH}$ este format prin reacția de protonare a $\bullet\text{O}_2^-$ [S.J. Alyani, A.E. Pirbazari, F.E. Khalilsaraei, N.A. Kolar, N. Gilani, J. Alloys Compd. 799 (2019) 169–182]. Rezultatele simulării ne indică faptul că radicalii hidroxil sunt speciile ROS majoritare formate, prin urmare golurile fotogenerate au cel mai important rol în procesul de degradare a poluantului prin fotocataliză.

1.2 Heterostructuri de tipul CoFe_2O_4 - ZnO

1.2.1 Sinteza prin metode chimice a heterostructurilor de tipul CoFe_2O_4 - ZnO

Obținerea nanocompozitelor CoFe_2O_4 - ZnO . Obținerea nanocompozitelor CoFe_2O_4 - ZnO s-a realizat în două etape pornind de la sinteza nanoparticulelor de CoFe_2O_4 , urmată de decorarea acestora cu ZnO . CoFe_2O_4 s-a obținut printr-un proces de precipitare, iar nanoparticulele de ZnO s-au format direct pe nanoparticulele de CoFe_2O_4 printr-un proces sol-gel.

Obținerea nanoparticulelor de CoFe_2O_4 . Pentru sinteza nanoparticulelor de CoFe_2O_4 , cantități stoechiometrice de azotat de fier nonahidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) și azotat de cobalt hexahidrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) s-au dizolvat în câte 100 ml apă distilată. După dizolvare cele două soluții s-au amestecat și s-au ultrasonat încă o jumătate de oră până la obținerea unui amestec omogen. Ulterior, acestui amestec s-a adăugat în picături și la o viteză de agitare constantă o soluție de hidroxid de sodiu $\text{Na}(\text{OH})$ 2M până la $\text{pH} = 12$, obținându-se un precipitat brun. După terminarea procesului de precipitare, acesta s-a mai agitat încă 1h pentru a asigura transformarea completă a reactanților. Precipitatul obținut s-a spălat de mai multe ori cu apă bidistilată, după care s-a uscat în etuvă la 70°C , timp de 12 ore. În final, pulberea obținută s-a calcinat la 550°C timp de 2h.

Decorarea nanocompozitelor CoFe_2O_4 cu ZnO . Procesul de decorare s-a realizat prin atașarea directă a ZnO pe CoFe_2O_4 printr-un proces sol-gel. Într-un pahar Berzelius s-au dispersat o cantitate stabilită de acetat de zinc hexahidrat $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%) în 50 ml dietilenglicol (DEG) sub agitare magnetică. După dizolvarea reactanților se adaugă 1 ml apă. Amestecul se încălzește la 160 - 180°C timp de 10 min, după aceea se lasă în aer 4h pentru a se forma un sol. Ulterior acestui amestec s-au adăugat nanoparticulele de CoFe_2O_4 dispersate în prealabil prin ultrasonare procesul continuând sub agitare magnetică, timp de 4h la 160 - 180°C . Produsul obținut s-a spălat prin centrifugări repetate cu etanol după care s-a uscat în etuvă la 65°C , timp de 24 ore.

A1.2.2. Caracterizarea structurală și morfologică a heterostructurilor de tipul $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$

Informațiile structurale ale materialelor compozite pe bază de CoFe_2O_4 și ZnO au fost obținute prin difracție de raze X. Figura 1.2.1 prezintă difractogramele nanoparticulelor $\text{CoFe}_2\text{O}_4(\text{CF})$ și ale probelor compozite $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ (CF-Z#1-x, x=1,5,10).

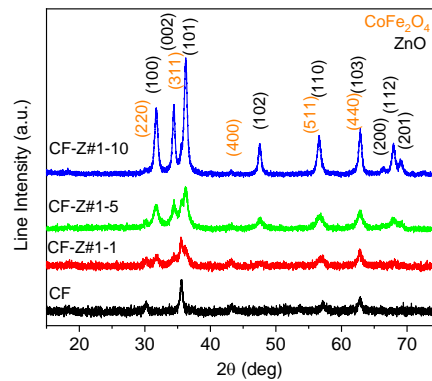


Fig. 1.2.1 Difractogramele corespunzătoare materialelor compozite sintetizate

Difractograma nanoparticulelor de CF conține picuri de difracție specifice planelor cristaline (220), (311), (400), (511) și (440) prezente într-o structură de tip spinel cu simetrie cubică aparținând grupului spațial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (PDF 00-003) -0864). În cazul probelor compozite picurile de difracție specifice ZnO cu structură de tip wurtzită (PDF 01-075-9742) coexistă cu cele specifice CoFe_2O_4 . Structura cristalină a CoFe_2O_4 nu este modificată prin adăugarea de ZnO , dar intensitatea picurilor scade odată cu creșterea cantității de ZnO . Dimensiunea medie a cristalitelor a fost estimată folosind formula Sherrer aplicată celui mai intens pic de difracție corespunzător planului (311) în cazul CoFe_2O_4 și (101) în cazul ZnO . Rezultatele obținute indică în cazul nanoparticulelor de CF o dimensiune medie a cristalitelor de 13 nm iar a celor de ZnO de aproximativ 14 nm pentru toate probele analizate.

Nanocompozitele au fost analizate prin FT-IR pentru a confirma formarea structurii de tip spinel și pentru a obține informații structurale suplimentare. Spectrele FT-IR înregistrate pentru CF și CF-Z#1-10 sunt prezentate în Fig. 1.2.2. După cum se poate observa, spectrul CF este caracterizat de două benzi de absorbție la lungimi de undă scăzute (sub 1000cm^{-1}) datorate vibrațiilor de întindere ale legăturii metal - oxigen din pozițiile tetraedrice ($600\text{--}550\text{ cm}^{-1}$) și, respectiv, octaedrice ($385\text{--}450\text{ cm}^{-1}$). [E. Ferdosi, H. Bahiraei, D. Ghanbari, Separation and Purification Technology 211 (2019) 35–39; M. Long, D. Li, H. Li, X. Ma, Q. Zhao, Q. Wen, F. Song, RSC Adv., 2022, 12, 20946–20955].

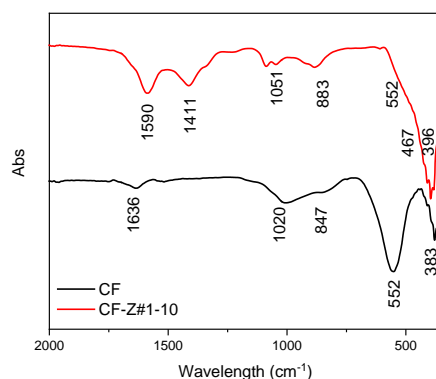


Fig. 1.2.2 Spectrele FT-IR ale probelor CF si CF-Z#1-10

Benzile observate la 847 cm^{-1} și 1020 cm^{-1} sunt caracteristice pentru vibrația de deformare a modurilor -OH și compusului FeOOH residual [M. Amini, Y. Mousazade, Z. Zand, M. Bagherzadeh, M. M. Najafpour, Scientific Reports 11 (2021) 6642]. Banda de intensitate redusă situată la $\sim 1635\text{ cm}^{-1}$ este asociată cu vibrația de deformare a moleculelor de apă. În cazul probelor compozite, deoarece benzile de ZnO sunt situate în același interval de lungime de undă $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ cu cele specifice pentru CF este dificilă separarea lor. Totuși o bandă de mică intensitate este observabilă la aproximativ 467 cm^{-1} fiind caracteristică vibrațiilor legăturii Zn-O [J. Wu, X. Shen, L. Yang, K. Wang, K. Chen, Applied Surface Science 256 (2010) 2826-2830]. Benzi suplimentare specifice grupării carboxil (COO-) pot fi identificate la 1411 cm^{-1} și 1590 cm^{-1} . De asemenea, mai pot fi observate benzi mai slabe situate la 881 cm^{-1} și 1051 cm^{-1} asociate cu vibrațiile CH_2 și respectiv C-OH . [A. Punnoose, K. Dodge, J. W. Rasmussen, J. Chess, D. Wingett, C. Anders, ACS Sustainable Chem. Eng. 2014, 2, 1666–1673]. Aceste grupări de carbon legate pe suprafața nanoparticulelor sunt probabil reziduuri ale precursorilor utilizați în sinteză.

Analiza morfologiei probelor s-a realizat prin TEM. Fig.1.2.3 a, b prezintă imaginile TEM pentru probele CF și respectiv CF-Z#1-20. Particulele au formă poliedrală cu dimensiunea medie în jur de 12 nm . Analiza compoziției probei CF-Z#1-20 s-a realizat prin EDX. Spectrul EDX obținut este prezentat în Fig. 1.2.3 c. Procentele atomice sunt cele prezentate în insetul figurii.

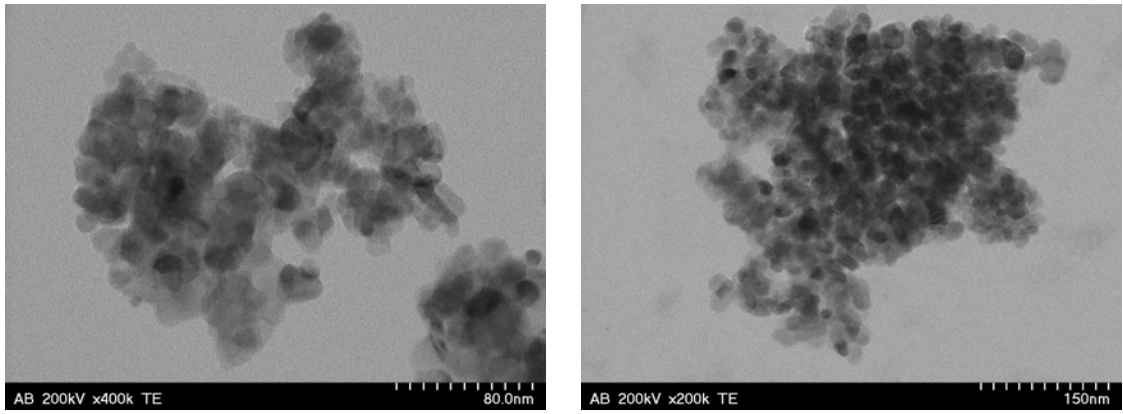


Fig. 1.2.3 Imaginile TEM ale probelor (a) CF si (b) CF-Z#1-20

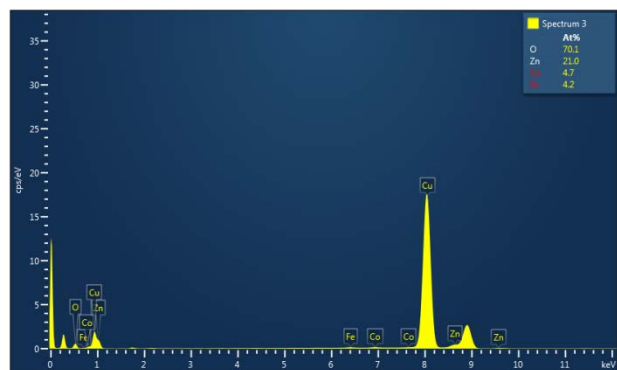


Fig. 1.2.3 c Spectrul EDX al probei CF-Z#1-20

A1.2.3 Evaluarea proprietăților optice și magnetice ale heterostructurilor de tipul ZnO-ZnFe₂O₄

Domeniul spectral în care compozitele preparate absorb lumina a fost determinat prin spectroscopie UV-VIS.

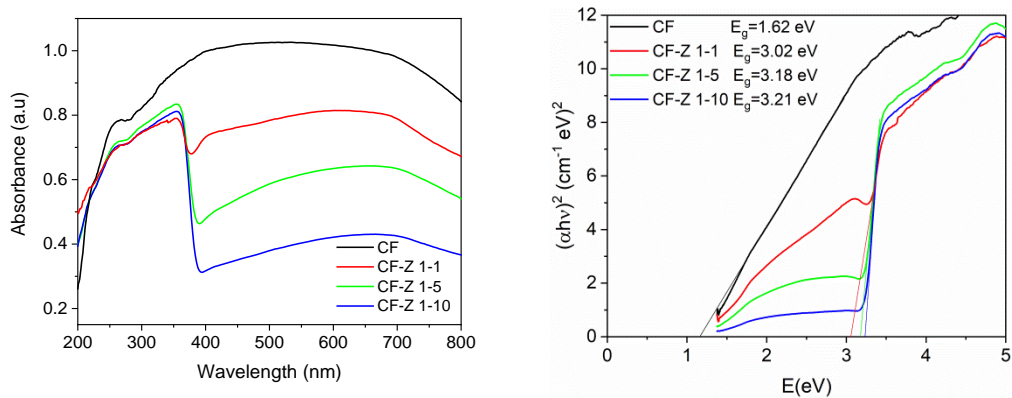


Fig. 1.2.4 (a) Spectrele UV-VIS ale materialor sintetizate. (b) Estimarea energiei benzii interzise.

După cum se poate observa în Fig. 1.2.4 (a), CF prezintă o absorbție largă în intervalul 300-800 nm. În ceea ce privește probele compozite acestea au absorbție intensă în domeniul UV datorită nanoparticulelor de ZnO dar și în domeniul vizibil. În consecință, prezența componentei CoFe_2O_4 extinde absorbția luminii și în spectrul vizibil în cazul probelor compozite. Din spectrele UV-Vis, s-a estimat energia benzii interzise (Fig. 1.2.4 b). Astfel, valoarea E_g pentru CF este de 1,62 eV în conformitate cu rezultatele din literatura [M. Ismael, M. Wark, FlatChem 32 (2022) 100337]. Valoarea E_g pentru proba compozită crește odată cu creșterea conținutului de ZnO, apropiindu-se de valoarea specifică pentru ZnO bulk (~3,3 eV).

Proprietățile magnetice ale nanoparticulelor CF și ale compozitelor CF-Z au fost analizate prin VSM la temperatura camerei. Curbele de histerezis obținute sunt prezentate în Fig. 1.2.5. După cum se poate observa, toate probele prezintă un comportament feromagnetic.

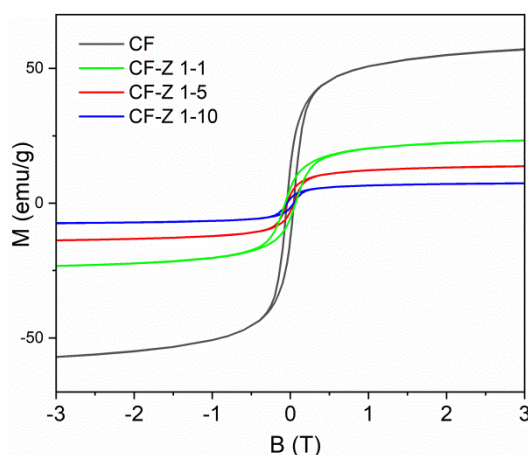


Fig. 1.2.5. Curbele de histerezis ale CF and CF-Z#1-x ($x=1,5,10$) măsurate la temperatura camerei.

Parametrii ce caracterizează comportamentul magnetic precum magnetizarea de saturație (M_s), magnetizarea remanentă (M_r) și câmpul coercitiv (H_c) au fost determinați pentru fiecare probă din curbele de histerezis și prezentați în tabelul de mai jos. Magnetizarea de saturație a CF este mai mică în comparație cu valoarea raportată pentru bulk (80 emu/g) și similară cu valorile raportate în literatură pentru nanoparticule de CoFe_2O_4 [T. Boobalan, N. Suriyanarayanan, S. Pavithradevi, Mater. Sci. Semicond. Process. 16 (2013) 1695–1700]. Această magnetizare la saturație mai mică este o consecință a dezordinii de spin la suprafața materialelor nanostructurate [V. Kumar, A. Rana, M.S. Yadav and R.P. Pant Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 320 (2008), p. 1729, Journal of Applied Physics 109, (2011) 093704]. Se poate observa că proprietățile magnetice ale probei compozite depind

puternic de conținutul de CoFe_2O_4 . Toți parametrii (M_s , M_r , H_c) scad odată cu creșterea conținutului de ZnO . Comportament similar a fost observat în compozitele pe bază de ferită și a fost atribuit interacțiunii la interfață dintre componentele compozitului [R. Tursun, Y. Su, J. Zhang, R. Yakefu, Journal of Alloys and Compounds 911 (2022) 165051].

Tabelul 1.2.1 Parametrii magnetici ai probelor (M_s -magnetizare la saturatie, M_r -magnetizare remanenta, H_c -camp coercitiv)

Sample	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
CF	65	12	438
CF-Z#1-1	26	10	420
CF-Z#1-5	15.3	3.04	416
CF-Z#1-10	8.1	1.62	412

A1.2.4 Evaluarea activității fotocatalitice a heterostructurilor de tipul $\text{ZnO-CoFe}_2\text{O}_4$

Capacitatea probei compozite de a degrada poluanții organici a fost testată pe Rhodamine B sub iradiere cu lumină vizibilă. Fig.1.2.6 prezintă eficiența fotocatalitică a probelor.

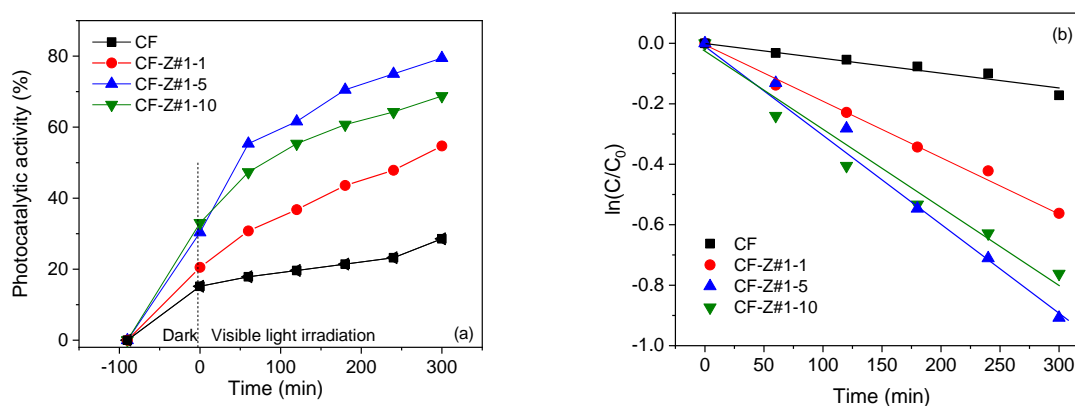


Fig. 1.2.6(a) Degradarea fotocatalitica a RhB in prezenta probelor preparate și sub acțiunea luminii vizibile; (b) Cinetica de fotodegradare.

Pentru comparație, a fost furnizată și performanța fotocatalitică a CoFe_2O_4 . Capacitatea de adsorbție a probelor a fost testată la întuneric, înainte de iradiere. Nanoparticulele de CoFe_2O_4 prezintă o adsorbție scăzută, aproximativ 15%. În cazul probelor compozite, capacitatea de adsorbție crește odată cu creșterea conținutului de ZnO , variind între 21% și 33%. După cum se poate observa în Fig 1.2.6a, activitatea fotocatalitică a probei compozite este superioară celei a CF. Cea mai bună eficiență de degradare a fost obținută pentru proba

CF-Z#1-5. Pentru a descrie procesul de degradare a RhB, a fost aplicat modelul cinetic de ordinul întâi. Fig 1.2.6b ne arata o dependență liniară $\ln(A_t/A_0)$ în timpul t pentru toate probele.

Tabel 1.2.2 Constanta aparentă a vitezei de reactive de ordinul întâi (k_i), coeficientul de corelație (R^2).

Probe	k_i ($\times 10^{-3}$) min^{-1}	R^2
CF	0.5	0.93
CF-Z#1-1	1.8	0.99
CF-Z#1-5	3.12	0.99
CF-Z#1-10	2.42	0.97

Rezultatele obținute au susținut concluzia că proba CF-Z#1-5 prezintă cea mai bună activitate fotocatalitică.

Profilele obținute după 5 cicluri de utilizare sunt prezentate în Fig. 1.2.7a. Așa cum se poate observa în figură rata de degradare rămâne practic constantă în urma celor 5 cicluri de reutilizare indicând o bună stabilitate a fotocatalizatorului.

Generarea speciilor de oxigen reactiv ROS. Spectroscopia EPR cuplată cu tehnica de capcane de spin a fost utilizată pentru a evalua capacitatea probei CF-Z#1-5, care a avut cea mai buna activitate fotocatalitica, de a genera specii reactive de oxigen (ROS) sub iradiere cu lumină vizibilă. În Fig. 1.2.7b este prezentat spectrul experimental al probei CF-Z#1-5. Deoarece spectrul obținut este unul complex ce conține mai multe componente, a fost efectuată o simulare pentru a evidenția contribuțiile diferiților aducți de spin. Rezultatele simulării sugerează prezența următoarelor spin aducți: $\bullet\text{DMPO-OCH}_3$ ($a_N = 13.2$ G, $a_H = 7.8$ G, $a_H = 1.5$ G, concentrație relativă 71%), $\bullet\text{DMPO-OOH}$ ($a_N = 14.2$ G, $a_H = 11.8$, $a_H = 0.9$ G, $g = 2.0098$, concentrație relativă 28%) and $\bullet\text{DMPO-O}_2^-$ ($a_N = 12.8$ G, $a_H = 10.58$ G, $a_H = 1.22$ G, concentrație relativă 1%). Spinul aduct $\bullet\text{DMPO-OCH}_3$ apare ca urmare a interacțiunii dintre solventul utilizat (DMSO) și radicalii hidroxil ($\bullet\text{OH}$) iar $\bullet\text{DMPO-OOH}$ este format prin reacția de protonare a $\bullet\text{O}_2^-$ [S.J. Alyani, A.E. Pirbazari, F.E. Khalilsaraei, N.A. Kolar, N. Gilani, J. Alloys Compd. 799 (2019) 169–182].

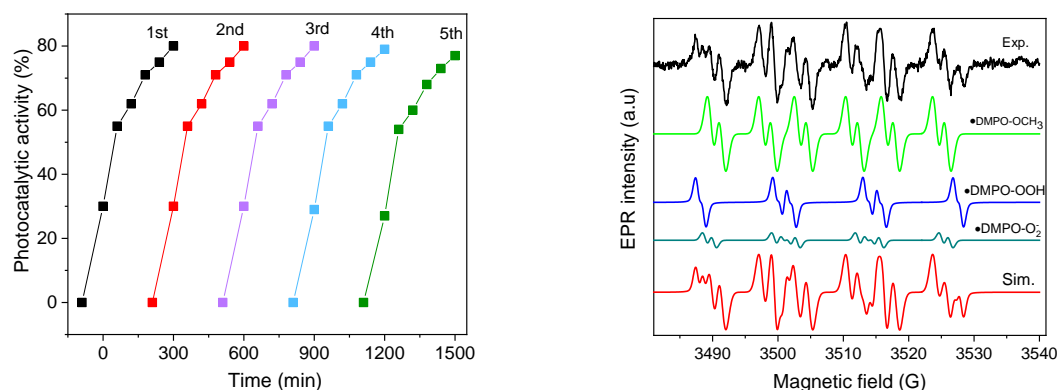


Fig. 1.2.7 Teste de reutilizare (a). Spectrele experimentale și simulate al spinilor aduși ai DMPO generate de proba CF-Z#1-5 în urma iradierii timp de 30 min cu lumină vizibilă (b).

Rezultatele simulării ne indică faptul că radicalii hidroxil sunt speciile ROS majoritare formate, prin urmare golurile fotogenerate au cel mai important rol în procesul de degradare a poluantului prin fotocataliză.

Toate activitățile prevăzute în această etapă au fost realizate integral.

Rezultatele obținute fiind următoarele:

- Raport de cercetare privind sinteza heterostructurilor de tipul ZnO-MFe₂O₄ (M=Zn, Co)
- Raport științific privind caracteristicile morfo-structurale ale heterostructurilor de tipul ZnO-MFe₂O₄ (M=Zn, Co)
- Raport științific privind proprietățile optice și magnetice ale heterostructurilor de tipul ZnO-MFe₂O₄ (M=Zn, Co)
- Raport științific privind proprietățile fotocatalitice ale heterostructurilor de tipul ZnO-MFe₂O₄ (M=Zn, Co)

Diseminarea rezultatelor s-a realizat prin:

- participarea la conferința 14th International Conference on Physics of Advanced Materials, ICPAM-14, September 8-15, 2022, Dubrovnik, Croația cu 3 comunicări științifice:
 1. D. Toloman, A. Petran, A. Popa, M. Stefan, D. Silipas, C. Leostean, L. Barbu, O. Pana, Photoactive ZnO-ZnFe₂O₄ heterostructures for water depollution under visible irradiation (p.206).
 2. M. Stefan, A. Falamas, D. Toloman, A. Popa, C. Leostean, S. Macavei, L. Barbu, O. Pana, ZnO based nanostructures with modulable optical properties for photocatalytic applications, ICPAM-14 (p.197).
 3. A. Popa, M. Stefan, D. Toloman, D. Silipas, C. Leostean, L. Barbu, O. Pana, High-efficient separation of photoinduced charge carriers in magnetic heterostructures (p.203): această lucrare a fost premiată cu cea mai bună prezentare de tip poster.

- Pagina web: <https://www.itim-cj.ro/PNCIDI/photomemb/>

Membrane ultrafiltrante foto-active pentru decontaminarea apei

Cod proiect PN-III-P1-1.1-TE-2021-0836, Contract de Finanțare nr. TE 120/ 2022

Perioada de Raportare Intermediară: 02.05.2022-31.12.2022

- Rezumatul etapei -

Etapa I. Heterostructuri magnetice de tipul ZnO-MFe₂O₄ cu activitate fotocatalitică îmbunătățită sub acțiunea luminii vizibile.

Pentru îndeplinirea obiectivelor propuse, în cadrul Etapei I de implementare am desfășurat, în conformitate cu planul de lucru al proiectului următoarele activități:

A1.1 Sinteza prin metode chimice a heterostructurilor de tipul ZnO-MFe₂O₄

În cazul acestei activități au fost sintetizate prin metode chimice două tipuri de heterostructuri: ZnO-ZnFe₂O₄ interfațate cu polyL-DOPA și ZnO-CoFe₂O₄ în diferite rapoarte masice.

A1.2 Caracterizarea structurala și morfologica a heterostructurilor sintetizate

Caracteristicile structurale au fost investigate prin difracție de raze X și spectroscopie FT-IR, iar cele morfologice prin microscopie TEM.

A1.3 Evaluarea proprietăților optice și magnetice ale heterostructurilor de tipul ZnO-MFe₂O₄

Proprietățile optice au fost evaluate cu ajutorul spectroscopiei UV-Vis iar cele magnetice prin VSM și rezonanță feromagnetică.

A1.4 Evaluarea activității fotocatalitice a heterostructurilor de tipul ZnO-MFe₂O₄

Evaluarea activității fotocatalitice s-a realizat prin teste de degradare a soluțiilor de Rhodamină B. Monitorizarea procesului de degradare s-a efectuat cu ajutorul spectroscopiei UV-Vis. Speciile de oxigen reactiv generate de către heterostructurile preparate în timpul iradierii s-au evidențiat cu ajutorul tehnicii EPR cuplată cu metoda capcanelor de spin. Ambele tipuri de heterostructuri prezintă activitate fotocatalitică sub acțiunea luminii vizibile și capacitate de manipulare ușoară sub acțiunea unui camp magnetic.

A1.5 Coordonarea - gestionarea proiectului și diseminarea rezultatelor

Diseminarea rezultatelor s-a realizat prin:

- participarea la conferința 14th International Conference on Physics of Advanced Materials, ICPAM-14, September 8-15, 2022, Dubrovnik, Croația cu 3 comunicări științifice.
- Pagina web: <https://www.itim-cj.ro/PNCIDI/photomemb/>

Director proiect

Dr. Toloman Dana

