

RAPORT ȘTIINȚIFIC FINAL

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: 02.05.2022-01.05.2024

Filtrarea membranară este considerată o tehnologie verde pentru tratamentul apelor. Ultrafiltrarea este un proces de filtrare bine stabilit pentru tratarea unei game largi de surse de apă contaminată datorită necesității reduse de energie, automatizării ușoare și calității optime a apei tratate. Unul dintre polimerii cei mai utilizați este poliviniliden fluorid PVDF, un polimer semicristalin cu următoarea unitate repetitivă $-(CH_2CF_2)_n-$. Acesta prezintă rezistență mecanică ridicată, rezistență la degradarea chimică și fizică, oxidarea biologică și deteriorare prin iradiere, care sunt foarte importante pentru aplicarea membranelor de separare. În plus, poate fi prelucrat ușor PVDF și se pot obține membrane plate, fibre goale sau membrane tubulare. Neajunsul lui este hidrofobicitatea care duce la foulingul membranei. Hidrofobicitatea ridicată nu necesită doar o presiune mai mare a membranei în timpul utilizării, dar și poluanții hidrofobi adsorbiți pe suprafața membranei sau în interiorul porilor membranei duc la încărcarea severă a membranei. Foulingul membrane conduce la scăderea fluxului de apă și scurtarea duratei de viață a acesteia. Aceste probleme limitează aplicațiile membranelor de PVDF în domeniul tratării apelor. Prin urmare este foarte important să creștem hidrofilicitatea membranelor prin prepararea de membrane slab poluatoare sau nepoluatoare. O metodă facilă de a evita foulingul este utilizarea de membrane modificate cu nanoparticule semiconductoare fotoactive, prezența lor vor modifica proprietățile chimice ale suprafeței membranei oferindu-i un caracter hidrofil, mai mult nanoparticulele fiind fotoactive ii vor transmite membranei proprietăți de autocurățare. Astfel, moleculele de poluant de pe suprafața membranei și din apă vor putea fi degradate prin procesul de fotocataliză.

Membranele de PVDF au o suprafață inertă și funcționalizarea ei nu este ușoară, de aceea în literatură au fost abordate mai multe metode prin care s-au încercat modificarea cu nanoparticule a suprafeței membranei. În cadrul acestui proiect ne-am propus obținerea de membrane de PVDF prin metoda de inversie a fazelor asistată de câmp magnetic, capabil să asigure o distribuție omogenă a nanoheterostructurilor fotoactive pe suprafața membranei. Astfel, au fost prevăzute **două obiective care au fost în întregime realizate** și anume:

O1. Obținerea de heterostructuri magnetice de tipul $ZnO-MFe_2O_4$ cu activitate fotocatalitică îmbunătățită sub acțiunea luminii vizibile.

O2. Dezvoltarea de membrane de PVDF modificate cu heterostructuri magnetice de tipul $ZnO-MFe_2O_4$ pentru decontaminarea apei utilizând procese de oxidare avansată și de separare.

Pentru realizarea primului obiectiv am obținut trei tipuri de heterostructuri și anume: $ZnFe_2O_4-ZnO$, $CoFe_2O_4 - ZnO$ și $Co_xNi_{1-x}Fe_2O_4-ZnO$. Heterostructurile obținute au fost caracterizate structural și morfologic, și de asemenea au fost investigate proprietățile optice, magnetice, și fotocatalitice. Rezultatele obținute sunt prezentate în cele ce urmează.

Heterostructuri de tipul $ZnO-ZnFe_2O_4$

A1.1.1 Sinteza prin metode chimice a heterostructurilor de tipul $ZnFe_2O_4@ZnO$

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 $FeCl_3 \cdot x H_2O$, 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 $Zn_xFe_{3-x}O_4$ au fost separate magnetic și utilizate în continuare în procesul de polimerizare al dopaminei. În urma acestei reacții am obținut $polyL-DOPA@Zn_xFe_{3-x}O_4$. 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 $ZF@PD-ZnO$. Pentru comparație am preparat același tip de heterostructură fără stratul

intermediar de polyL-DOPA, aceasta proba am notat-o ZF@ZnO. De asemenea tot pentru comparație am utilizat ZnFe_2O_4 și ZnFe_2O_4 @polyL-DOPA care au fost notate cu ZF și respectiv ZF@PD.

A1.1.2 Caracterizarea structurală și morfologică a heterostructurilor de tipul ZnFe_2O_4 @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.

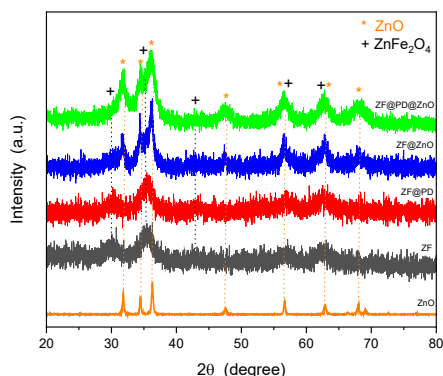


Fig.1.1.2 Difractogramele obținute.

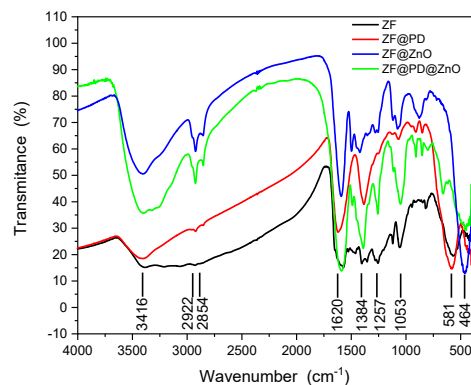


Fig.1.1.3 Spectrele FT-IR ale probelor obținute.

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 ZnFe_2O_4 . 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 hexagonal 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 Fe^{3+} și atomii de oxigen. Dacă ionii de Fe^{3+} ar fi intrat în rețeaua ZnO atunci planele cristaline s-ar fi deplasat spre unghiuri mai mari deoarece raza ionică a Zn^{2+} (0.074 nm) este mai mare decât a Fe^{3+} (0.064 nm) [L. Sun et al. Journal of Alloys and Compounds 564 (2013) 55-62]. 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.

Analiza vibrațională a probelor s-a efectuat prin spectroscopie FT-IR. Spectrele FT-IR sunt prezentate în Fig. 1.1.3. 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. În cazul ZF, banda de frecvență ν_1 , asociată cu interacțiunea între oxigen și cationi în poziții tetraedrice, se împarte în două benzi: una centrată la 544 cm^{-1} și un umăr la 626 cm^{-1} . Banda ν_2 , caracteristica interacțiunii dintre oxigen și cationi în poziții octaedrice, apare la 383 cm^{-1} . Într-o structură „normală” a spinelului, cationii M^{2+} ocupă pozițiile tetraedrice, iar cationii Fe^{3+} ocupă poziții octaedrice. Separarea benzii ν_1 și deplasarea spre numere de undă mai mici ar putea fi explicate prin prezența a două constante de forță (două mase ionice diferite) care acționează în cazul frecvenței de vibrație a cationului-O. Astfel, pozițiile tetraedrice sunt ocupate de două tipuri de ioni:

Zn^{+2} și fier, acesta din urmă aflându-se într-una dintre ionizările sterile sale ionizate. Pozițiile octaedrice sunt ocupate doar de ioni de fier, banda datorată u2 nefiind splitată. Aceste observații sunt în concordanță cu inversarea parțial a spinelului cubic.

Morfologia probelor a fost analizată prin utilizarea tehnicii BFTEM. În Figura 1.1.4. (a-d) sunt prezentate imaginile corespunzătoare probelor ZF și ZF@PD@ZnO.

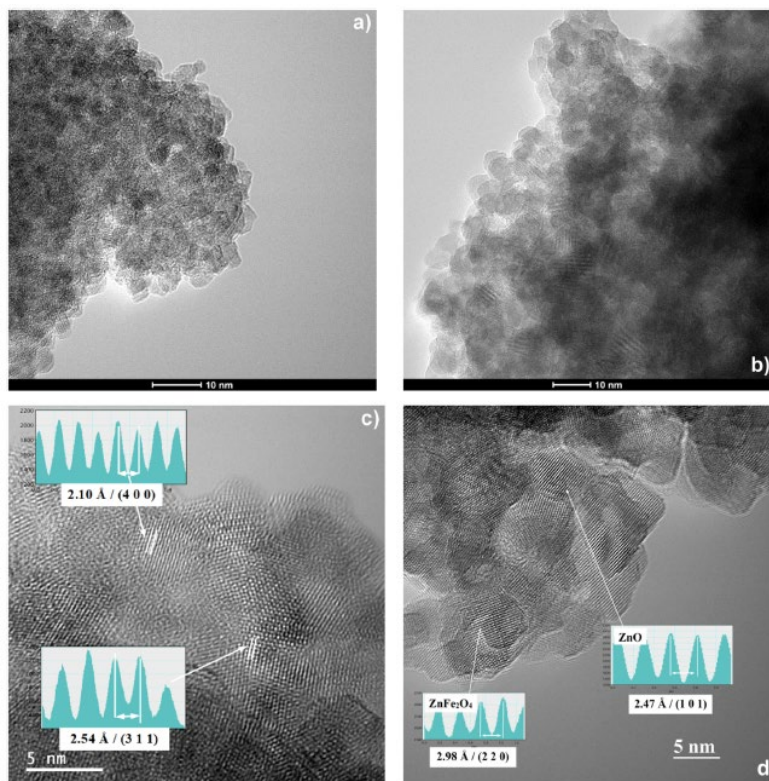


Fig. 1.1.4 Imaginile TEM și HRTEM ale probelor ZF (a, c) și respectiv ZF@PD@ZnO (b, d).

În ambele cazuri, particulele prezintă predominant formă poliedrală cu o tendință ușoară de aglomerare, dimensiunea particulelor variind între 4 și 10 nm fiind în corelare cu dimensiunea cristalitelor evaluate din XRD. Particulele ZF@PD@ZnO au dimensiuni puțin mai mari. Imaginile HRTEM ale probei ZF prezintă același tip de nanocristalite ca și cele ale probei ZF@PD@ZnO. Se observă plane clare, care au permis identificarea prin măsurarea indicilor Miller a ZnFe_2O_4 în proba ZF și a ZnFe_2O_4 și ZnO în proba ZF@PD@ZnO. În această probă cele două faze cristaline sunt amestecate.

A1.1.3 Evaluarea proprietăților optice și magnetice ale heterostructurilor de tipul $\text{ZnO-ZnFe}_2\text{O}_4$

Proprietățile optice ale heterostructurilor de tipul $\text{ZnO-ZnFe}_2\text{O}_4$ 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 vizibil, maximul fiind în regiunea 400-500 nm. Odată ce peste ferită am adăugat stratul de L-DOPA, răspunsul optic se lărgeste, 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.

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

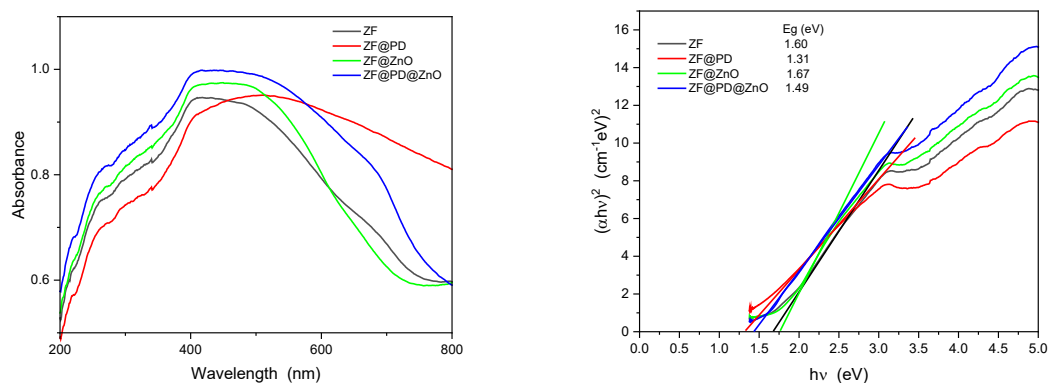


Fig. 1.1.5 Spectrele de absorbție UV-Vis (a). Curbele lui Tauc's (b).

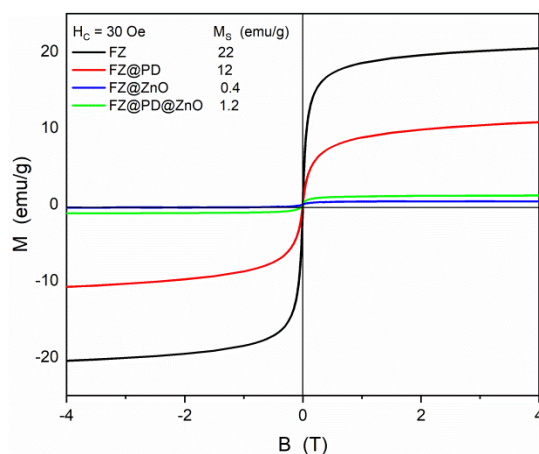


Fig. 1.1.6 Curbele de histerezis ale probelor ZnFe_2O_4 -ZnO.

1.1.4 Evaluarea activității fotocatalitice a heterostructurilor de tipul $\text{ZnO-ZnFe}_2\text{O}_4$

Evaluarea activității fotocatalitice s-a realizat pe soluții de Rhodamină B (RhB) sintetică de concentrație 1×10^{-5} M sub acțiunea luminii vizibile.

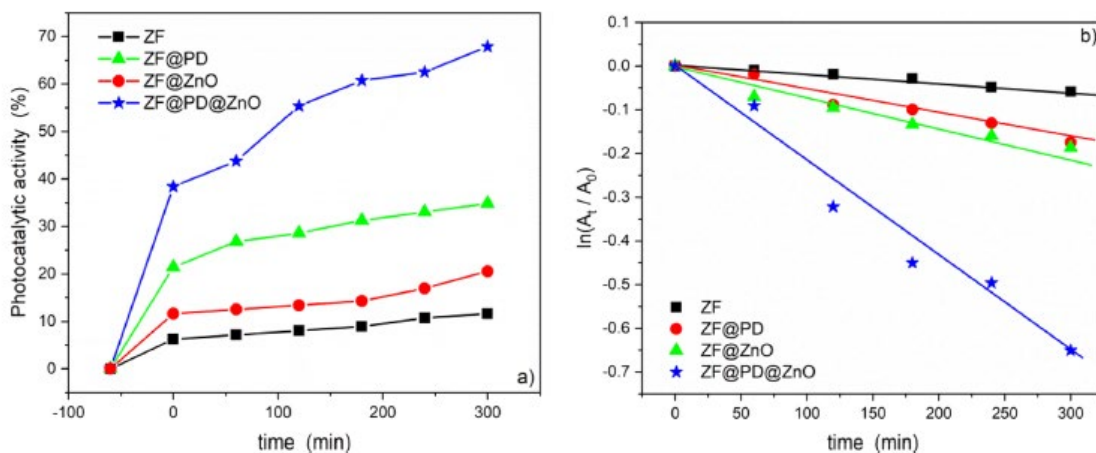


Fig. 1.1.7 Activitatea fotocatalitica (a); evaluarea cineticii de fotodegradare (b).

Pentru iradiere am utilizat o lampa cu halogen. Am preparat o dispersie a 6 mg fotocatalizator la 15 ml soluție RhB. Înainte 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. Activitatea fotocatalitică obținută este prezentată în figura 1.1.7 a. Capacitatea de adsorbție a probei ZF a fost de aproximativ 6%. Atât PD cât și ZnO crește capacitatea de adsorbție a feritei de Zn. Capacitatea de adsorbție crescută poate fi explicată prin creșterea grupărilor funcționale de pe suprafața compozitelor. Procesul de fotocataliză poate fi exprimat prin modelul cinetic de ordinul I relativ la absorbanta RhB. Dependențele obținute prin aplicarea acestui model sunt prezentate în Figura 1.1.7 b. Rata de fotodegradare obținută, constanta cineticii de reacție și coeficientul de corelație sunt prezentate în Tabelul 1.1.1.

Tabelul 1.1.1 Rata de fotodegradare, constanta cineticii de reacție, k_i și coeficientul de corelație R^2 .

Sample	Photodegradation rate (%)	$k_i \times 10^{-4} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
ZF	11	1.99	0.989
ZF@PD	21	5.66	0.965
ZF@ZnO	35	6.69	0.957
ZF@PD@ZnO	68	21.90	0.973

Pentru a înțelege mecanismul de fotodegradare am identificat prin rezonanță electronică de spin cuplată cu tehnica capcanelor de spin speciile de oxigen generate de probe prin iradiere. Figura 1.1.8a prezintă ca și exemplu spectrul experimental și cele simulate pentru proba ZF@PD@ZnO. De asemenea am efectuat experimente de scavengeri pt a determina speciile responsabile de degradarea RhB (Figura 1.1.8b). Rezultatele din Tabelul 1.1.2 indică faptul că ambele compozite generează atât radicali hidroxil cât și superoxid, dar proba ZF@PD@ZnO generează un număr mai mare de radicali hidroxil decât proba ZF@ZnO. Experimentele de scavenger indică faptul că radicalii hidroxil și golurile sunt speciile majoritare responsabile de activitatea fotocatalitică.

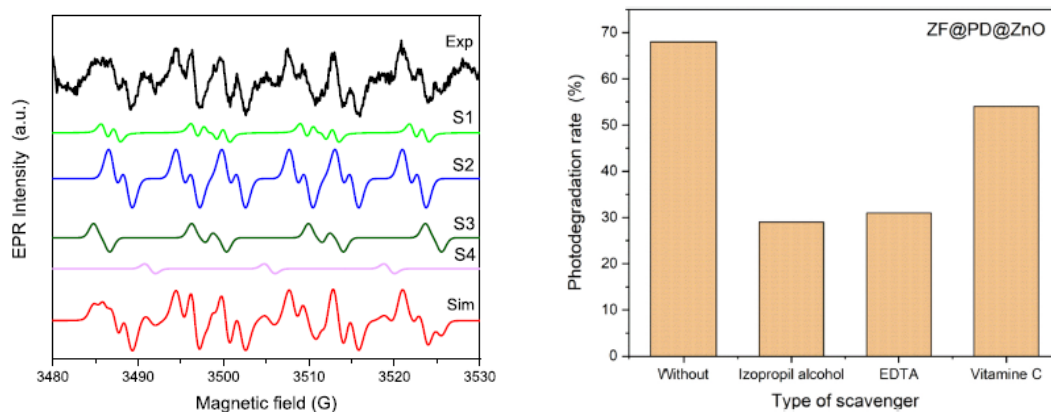


Fig. 1.1.8a Spectrul experimental și cele simulate ale spin aducților generați de proba ZF@PD@ZnO după 25 min de iradiere cu lumină vizibilă (a). Efectul scavengerilor asupra degradării RhB (b).

Tabelul 1.1.2 prezintă speciile reactive obținute în urma analizei spectrelor experimentale.

Sample	$\bullet \text{OCH}_3$ (%)	$\bullet \text{OOH}$ (%)	$\bullet \text{O}_2^-$ (%)	$\bullet \text{NO}$ (%)
ZF@ZnO	45	35	16	4
ZF@PD@ZnO	59	18	21	2

Pentru a determina aliniamentul de benzi în cazul celor două compozite am determinat din UPS poziția maximului benzii de valență și energia de ionizare. Iar cunoscând energia benzii interzise am determinat poziția minimului benzii de conducție. Aliniamentul de benzi obținut în cazul celor două compozite este prezentat în Figura 1.1.9.

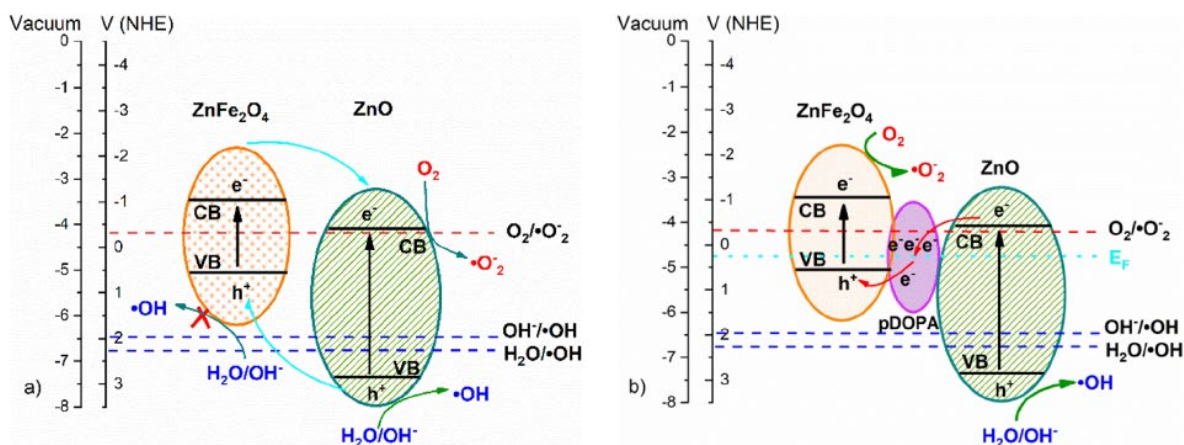


Fig. 1.1.9 Aliniamentul de benzi al probelor ZF@ZnO și ZF@PD@ZnO.

Mecanismul de fotocataliză poate fi explicat pe baza aliniamentului de benzi obținut și fenomenele care apar la interfața dintre ferita de zinc (care are o structură inversată) și ZnO. Astfel, în cazul ZF@ZnO s-a demonstrat formarea unei heterostructuri de tip II capabilă să genereze perechi electron-gol când este expusă la lumină vizibilă. Astfel, electronii fotogenerați cu polarizare de spin din banda de conducție a feritei de zinc sunt transferați în banda de conducție a oxidului de zinc, unde ei interacționează cu moleculele de O_2 adsorbite pe suprafață generând radicali superoxid. Simultan, golurile din banda de valență a oxidului de zinc migrează spre banda de valență a feritei de zinc. Din nefericire, deoarece potențialul benzii de valență a feritei este mai scăzut decât potențialul de oxidare al perechilor redox $OH^\bullet/\bullet OH$ și $H_2O/\bullet OH$, aceste reacții nu pot avea loc. Prin urmare, doar golurile rămase în banda de valență a oxidului de zinc participă la reacțiile de oxidare. În cazul probei ZF@PD@ZnO, s-a format o heterostructură de tip Z cu stratul de poly(L-DOPA) ca și strat intermediar. Aici, electronii foto-generați din banda de conducție a oxidului de zinc se recombina cu golurile din banda de valență a feritei de zinc prin intermediul stratului intermediar de poly(L-DOPA). În plus, electronii fotogenerați spin-polarizați din ferita de zinc nu sunt capabili să treacă în banda de conducție a oxidului de zinc, fiind prinși la nivelul fermi prin intermediul polimerului. În ceea ce privește golurile fotogenerate, cele din banda de valență a oxidului de zinc, inițial sunt prinse în stratul de poly(L-DOPA), formând un dipol electric local, care blochează trecerea golurilor în banda de valență a feritei de zinc. Prin urmare, aceste goluri rămân în banda de valență a oxidului de zinc, generând un număr mai mare de radicali hidroxil comparativ cu proba ZF@ZnO.

1.2 Heterostructuri de tipul $CoFe_2O_4$ - ZnO

A1.2.1 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 stoichiometrice 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 $160\text{--}180^\circ\text{C}$ 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 $160\text{--}180^\circ\text{C}$. 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). 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 cubica aparținând grupului spațial $\text{Fd}3\text{m}$ (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.

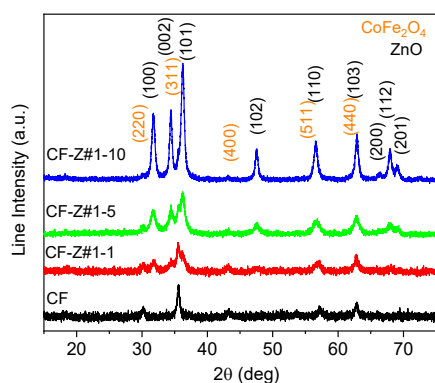


Fig. 1.2.1 Difractogramele probelor.

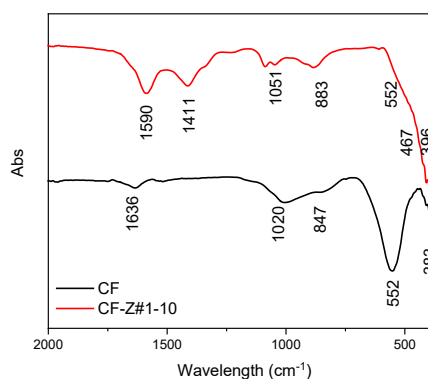


Fig. 1.2.2 Spectrele FT-IR.

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 ($385\text{--}450\text{cm}^{-1}$). Benzile observate la 847cm^{-1} și 1020cm^{-1} sunt caracteristice pentru vibrația de deformare a

modurilor OH și compusului FeOOH residual. 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- . 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 . 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 de 12 nm.

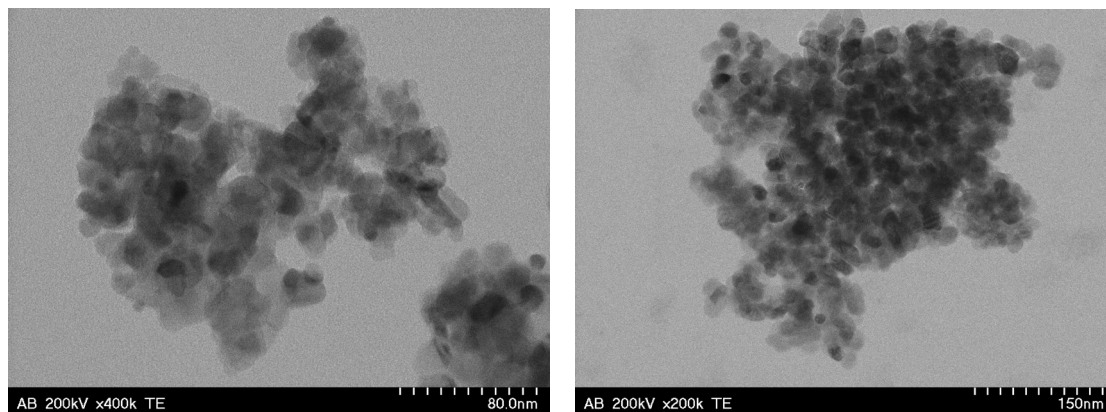


Fig. 1.2.3 Imaginile TEM ale probelor (a) CF și (b) CF-Z#1-20

A1.2.3 Evaluarea proprietăților optice și magnetice ale heterostructurilor de tipul $\text{ZnO-CoFe}_2\text{O}_4$

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

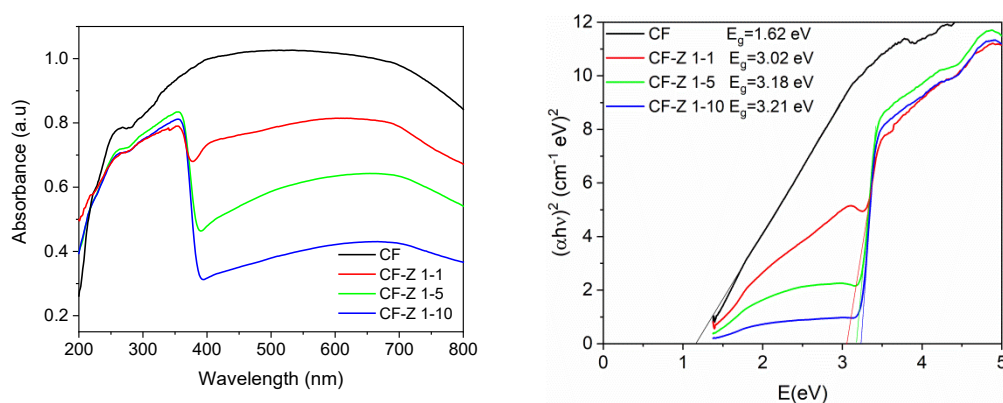
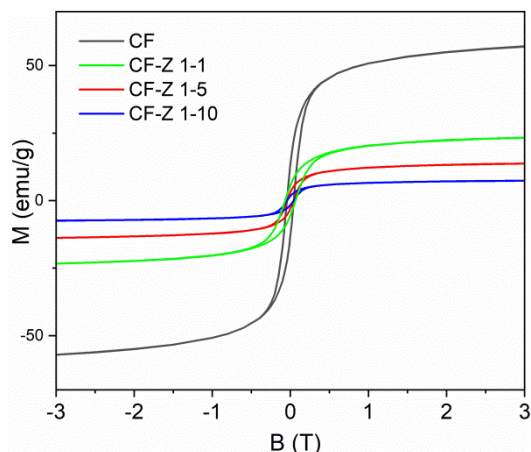


Fig. 1.2.4 (a) Spectrele UV-VIS ale materialelor sintetizate. (b) Estimarea energiei benzii interzise.

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 ($\sim 3,3$ 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.



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

Fig. 1.2.5. Curbele de histerezis ale CF și CF-Z#1- x ($x=1, 5, 10$) măsurate la temperatura camerei. Tabelul 1.2.1 Parametrii magnetici ai probelor,

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 . Această magnetizare la saturație mai mică este o consecință a dezordinii de spin la suprafața materialelor nanostructurate. 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.

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

Capacitatea probelor 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.

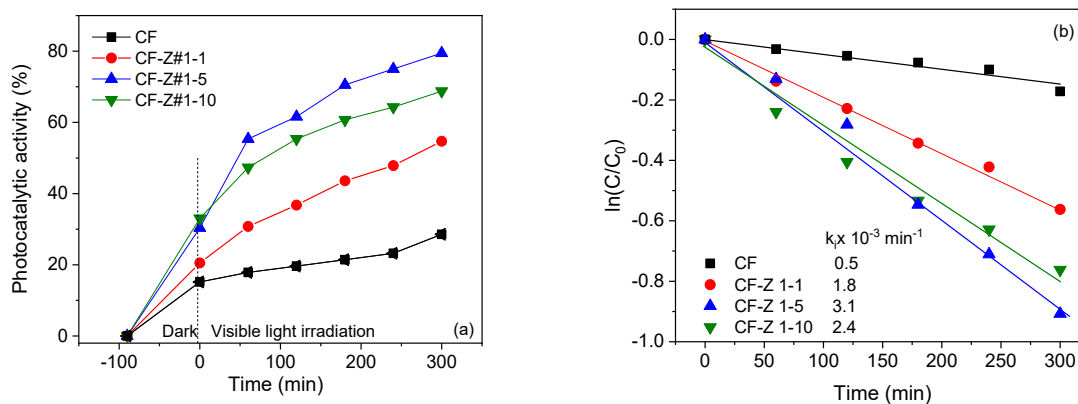


Fig. 1.2.6(a) Degradarea fotocatalitică a RhB în prezența probelor preparate și sub acțiunea luminii vizibile; (b) Cinetica de fotodegradare.

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 arată o dependență liniară $\ln(A_t/A_0)$ în timpul t pentru toate probele. Constanta aparentă a vitezei de reactive de ordinul întâi (k_t) este inserată în Figura 1.2.6(b).

Pentru a explica mecanismul de fotocataliză au fost efectuate experimente de spin trapping prin RES și experimente de scavengeri. În urma analizei rezultatelor obținute putem concluziona că radicalii hidroxil sunt generați în mare majoritate de către probe, dar rolul cel mai important în degradarea RhB îl au radicalii superoxid. Pe baza rezultatelor obținute din UPS am determinat aliniamentul de benzi la interfața celor două componente, iar acesta este prezentat în Figura 1.2.7., împreună cu mecanismul propus pentru procesul de fotocataliză. Pe scurt mecanismul de fotocataliză poate fi sintetizat în cele ce urmează: în timpul iradierii, electronul spin-up din CB al ZnO poate fi transferat prin interfața compozitului la nivelul inferior asociat cu această orientare de spin în CB al feritei de Co, reducând astfel recombinarea lor în ZnO. Electronii polarizați rămași în CB al ZnO pot participa, de asemenea, la generarea ROS având potențialul necesar de a oxida moleculele de oxigen din apă. Mai mult, câmpul magnetic local a favorizat atașarea moleculelor de oxigen la suprafața ZnO. Golurile rămase din BV a ZnO nu pot conduce direct la generarea de hidroxil datorită potențialului redox semnificativ mai scăzut. În consecință, formarea lor este mediată de golurile de oxigen din ZnO.

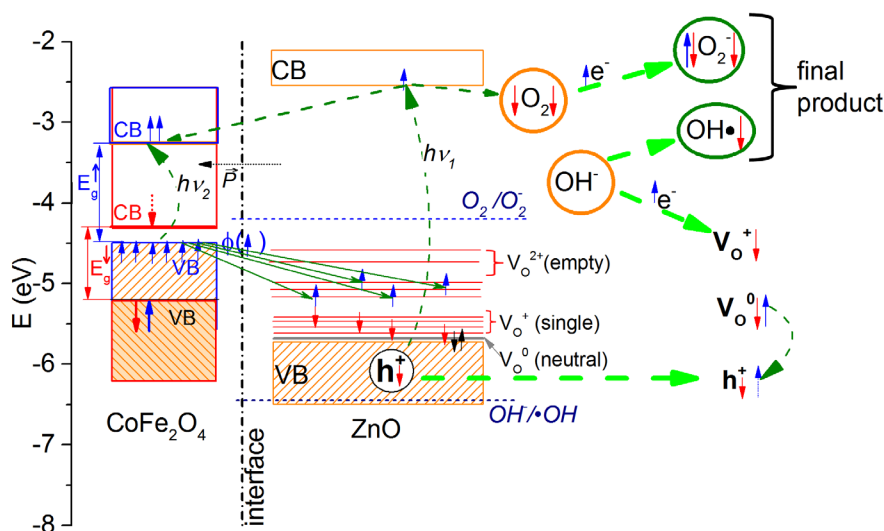


Figura 1.2.7. Schema mecanismului de fotocataliză.

1.3 Heterostructuri de tipul $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ - ZnO

A1.3.1 Sinteza prin metode chimice a heterostructurilor de tipul $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -ZnO

A1.3.1a Sinteza $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Nanoparticulele de NiFe_2O_4 substituite cu cobalt s-au format în urma reacției de precipitare. Cantități stoichiometrice de azotat de fier nonahidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), azotat de nichel hexahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 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, iar 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. Pentru studiu s-au preparat o serie de probe care diferă între ele prin concentrația de dopant, astfel: NiFe_2O_4 , $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, CoFe_2O_4 . Pentru început s-a realizat analiza structurală, morfologică, optică și fotocatalitică a nanoparticulele de ferita de nichel substituită cu ioni de cobalt, iar proba cu performanțele fotocatalitice cele mai mari a fost utilizată pentru a obține heterostructurile de tipul: $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$.

A1.3.2a Caracterizarea structurală și morfologică a nanoparticulelor de $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Informații legate de fazele structurale obținute au fost obținute prin difracție de raze X. Difractogramele probelor investigate sunt prezentate în Figura 1.3.1. Toate picurile de difracție sunt indexate cu structura cristalină specifică feritelor care este cubică cu fete centrate (fcc) și aparține grupului spațial $\text{Fd}3\text{m}$ (JCPDS card No.00-010-0325 & 00-022-1086). Picul caracteristic $2\theta=35.7^\circ$, corespunzător planului cristalin (311) a fost utilizat pentru a calcula dimensiunea de cristalite sizes $D_{(311)}$ pentru toate probele. În cazul feritei de nichel (NF) aceasta este de 4.5 nm și crește prin dopajul cu ioni de Co ajungând la 12 nm pentru ferita de Co (CF). De asemenea parametrul de rețea a crește cu dopajul și creșterea concentrației de Co de la 8.3335 Å for NF to 8.3663 Å for CF, acest lucru se datorează faptului că raza ionică a Co^{2+} (0.78 Å) este mai mare decât cea a Ni^{2+} (0.69 Å).

Pentru a obține mai multe informații despre variația microstructurii, au fost efectuate măsurători Raman. Figura 1.3.2 prezintă spectrele Raman ale probelor investigate. După cum s-a menționat mai sus, structura cristalină a feritelor Ni-Co aparține simetriei cubice, iar analiza teoretică prezice cinci moduri optice active în Raman, cunoscute ca A_{1g} , E_g și trei T_{2g} . Diferențele dintre aceste moduri se datorează mișcării oxigenului atât în pozițiile tetraedrice, cât și în cele octaedrice.

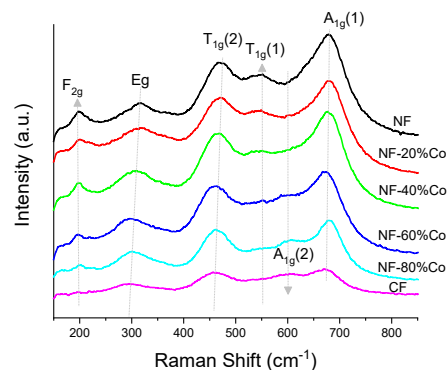
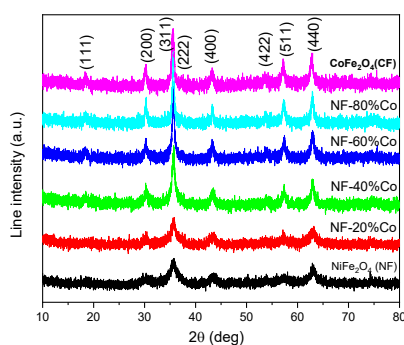


Fig. 1.3.1 Difractogramele Xp de $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Fig. 1.3.2 Spectrele Raman ale $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Spectrul Raman al feritei de Co constă în patru benzi. Prima la 677 cm^{-1} atribuită modului $A_{1g}(1)$ datorită întinderii simetrice a atomilor de oxigen de-a lungul ionilor metalici localizați în poziții tetraedrice și o bandă la 600 cm^{-1} atribuită modului $A_{1g}(2)$ reprezentând vibrația de întindere a Fe–O în poziția tetraedrică. Prezența ambelor moduri $A_{1g}(1)$ și $A_{1g}(2)$ înseamnă că ionii de Co^{2+} înlocuiesc parțial ionii de Fe^{3+} în pozițiile tetraedrice. Două benzi centrate la 468 cm^{-1} și 198 cm^{-1} atribuite modului $T_{2g}(2)$ și, respectiv, $T_{2g}(3)$, și o bandă la 317 cm^{-1} atribuită modului E_g . Aceste benzi se datorează îndoirii simetrice și anti-simetrice a atomului de oxigen cu ionii metalici (M-O) la locurile octaedrice. Prin înlocuirea ionilor de Ni^{2+} cu Co^{2+} și prin creșterea conținutului de Ni, se poate observa o schimbare sistematică a poziției benzii. Banda datorată $A_{1g}(2)$ este în scădere și dispare și două benzi noi sunt mai bine rezolvate una la 550 cm^{-1} atribuită lui $T_{2g}(1)$, iar cealaltă la 200 cm^{-1} atribuită lui $T_{2g}(3)$. Modificările în poziția și intensitatea benzilor cu creșterea conținutului de Ni se datorează probabil unei rearanjări a cationilor în pozițiile octaedrice.

Morfologia probelor a fost evidențiată prin STEM. O selecție a imaginilor obținute este prezentată în Figura 1.3.3. Așa cum se poate observa nanoparticulele prezintă formă poliedrală cu o mică tendință de aglomerare. Dimensiunea nanoparticulelor crește cu creșterea concentrației de Co de la 5 nm în cazul feritei de nichel la 12 nm în cazul feritei de cobalt.

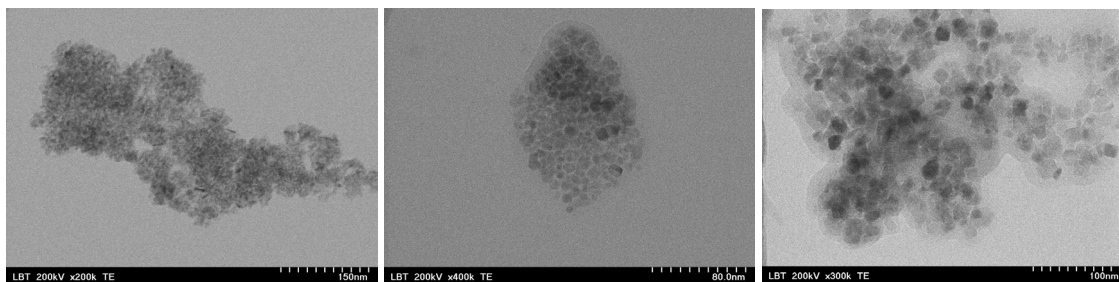


Fig.1.3.3 Imagini STEM ale nanoparticulelor $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

A1.3.3a Evaluarea proprietăților optice și magnetice a nanoparticulelor de $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Răspunsul optic al probelor a fost analizat prin spectroscopie UV-Vis. Spectrele obținute sunt prezentate în Fig. 1.3.4 și se poate observa că acestea au un răspuns optic în tot domeniul vizibil. În plus, ferita de Ni are o bandă intensă centrată la 745 nm datorată tranziției $\text{Ni} (3d-t_{2g})$ la $\text{Ni} (3d-e_g)$. Informații legate de comportamentul magnetic al probelor au fost obținute din spectroscopie EPR. Spectrele măsurate în banda Q la temperatura camerei sunt prezentate în Figura 1.3.5a. Nanoparticulele de ferita de nickel prezintă un semnal de rezonanță simetric reflectând interacțiunea de supercimb dintre momentele magnetice și ionii metalici vecini. Prin dopajul cu ioni de Co semnalul devine mai larg și asimetric datorită interacției dipolare și naturii anizotropice a cobaltului conducând la anizotropie puternică de suprafață. Asimetria se datorează orientării aleatoare a momentelor magnetice având direcții diferite a axelor de anizotropie. Nanoparticulele de ferită de Ni, prezintă un semnal de rezonanță simetric care reflectă interacțiunea de superscimb.

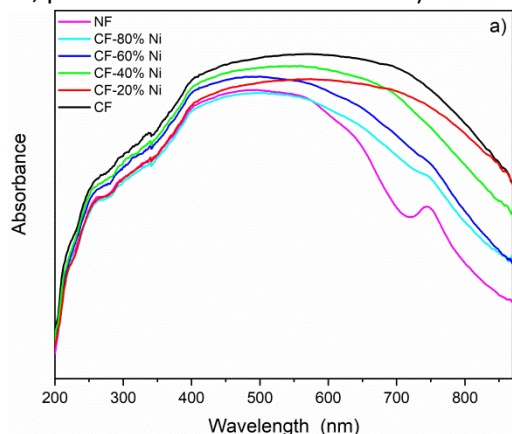


Fig. 1.3.4 Spectrele de absorbție UV-Vis.

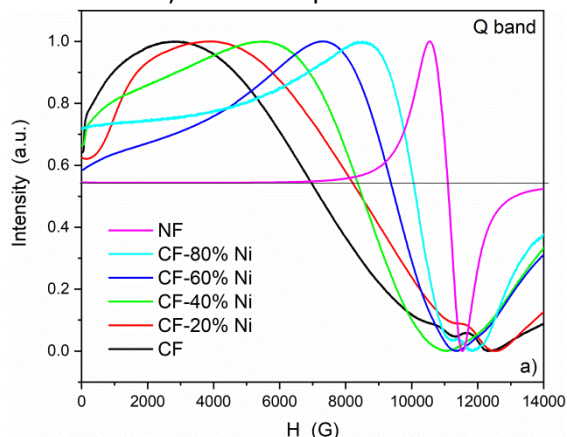


Fig. 1.3.5a Spectrele EPR în banda Q.

Fig.1.3.5 Spectrele FMR ale NF, CF and NF-40%Co at 230K (b). Dependența de temperatură a H_R (c).

Prin înlocuirea ionilor de Ni^{2+} cu ioni de Co^{2+} , semnalul de rezonanță devine mai larg și asimetric datorită interacțiunii dipolare și a naturii anizotrope a cobaltului care conduce la o anizotropie puternică de suprafață. Asimetria se datorează orientării aleatorii a momentelor magnetice având direcții diferite ale axelor de anizotropie. Câmpul de rezonanță H_R scade liniar datorită înlocuirii cu ioni de Co^{2+} . Prezența ionilor de Co^{2+} determină o creștere a momentului magnetic, ceea ce are ca rezultat o creștere a momentului magnetic total, ceea ce este în concordanță cu o creștere a câmpurilor interne. Faptul că toate probele sunt feromagnetice la temperatura camerei înseamnă că pot fi ușor manipulate în soluție.

A1.3.4a Evaluarea activității fotocatalitice a nanoparticulelor de $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Activitatea fotocatalitică a fost evaluată sub acțiunea luminii vizibile împotriva unei soluții de RhB. Experimentul a avut loc într-un reactor de laborator echipat cu o lampă de halogen de 400 W și o baie de ultrasunete. 10 mg soluție au fost imersate în 10 ml soluție apoasă de RhB având concentrația de 1×10^{-5} M. Distanța dintre lampă și vasul de reacție a fost fixat la 50 cm. Fiecare experiment de degradare s-a efectuat continuu timp de 5h. Înainte de a fi supuse iradierii, probele au fost ținute în suspensie la întuneric pentru a se atinge echilibrul de adsorbție/desorbtie. Rezultatele

obținute sunt prezentate în Figura 1.3.6a. Capacitatea de adsorbție a feritei de nichel și a probelor având conținut mic de ioni de Co este la aproximativ 38%, iar pe măsură ce conținutul de Co crește și se ajunge la ferita de cobalt capacitatea de adsorbție scade fiind în intervalul 10-15%. Acest comportament poate fi explicat prin scăderea suprafeței specifice a nanoparticulelor prin creșterea dimensiunii lor, așa cum s-a observat din STEM. Astfel cu cât suprafața este mai mare cu atât interacțiunea dintre grupările funcționale de pe suprafață și moleculele de RhB este mai mare fiind favorabil procesului de adsorbție. Rata de îndepărtare a RhB după 5 h de iradiere este prezentată în Figura 1.3.6a. Dintre toate probele cea cu conținut de 20% Co prezintă eficiența cea mai bună. Modelul cinetic de ordinul întâi a fost aplicat pentru a descrie procesul de fotocataliză. Valorile experimentale au fost fitate cu ecuația descrisă anterior, iar dependențele corespunzătoare în funcție de timpul de iradiere sunt prezentate în Figura 1.3.6b. În insetul acestei figuri sunt prezentate valorile constantei cinetice de fotocataliză obținute în urma fitării. În urma analizei rezultatelor obținute rezultă că performanțele fotocatalitice ale probei cu conținut de 20% Co sunt net superioare celorlalte probe fiind de aproape 4 ori și respective 8 ori îmbunătățite comparative cu cele ale feritei de nichel, respective cobalt. Astfel această probă a fost aleasă pentru a forma o heterostructură cu oxidul de zinc.

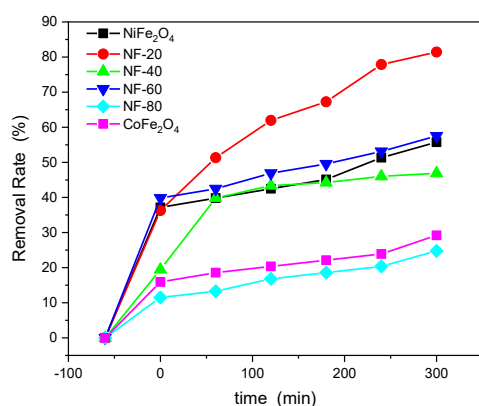


Fig. 1.3.6a Rata de îndepărtare a RhB.

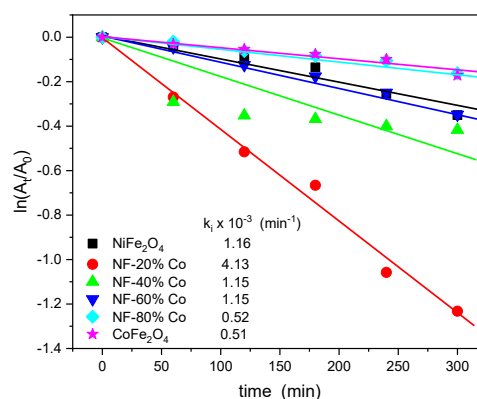


Fig. 1.3.6b Cinetica de fotodegradare.

A1.3.1b Sinteza heterostructurilor de tipul $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$. Procesul de decorare s-a realizat prin atașarea directă a ZnO pe nanoparticulele de $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_2\text{O}_4$ printr-un proces sol-gel. Într-un pahar Berzelius s-a 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 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 $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 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. Am obținut trei probe în care s-a variat raportul masic între $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_2\text{O}_4$ și ZnO și anume: 1:1, 1:5, 1:10, probele obținute au fost notate: NF-20%Co-ZnO_1:1, NF-20%Co-ZnO_1:5, NF-20%Co-ZnO_1:10.

A1.3.2b Caracterizarea structurală și morfologică a heterostructurilor de tipul $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$.

Figura 1.3.1b prezintă difractogramele heterostructurilor obținute, picurile de difracție sunt indexate cu picuri de difracție specifice planelor cristaline aparținând structurii de tip spinel cu simetrie cubică aparținând grupului spațial Fd3m (PDF 00-003) -0864) și cu cele specifice ZnO cu structură de tip wurtzită (PDF 01-075-9742). Difractogramele obținute confirmă formarea nanomaterialului compozit. Pe măsură ce conținutul de ZnO din probe crește, picurile de difracție corespunzătoare acestuia sunt mai bine evidențiate și cresc în intensitate.

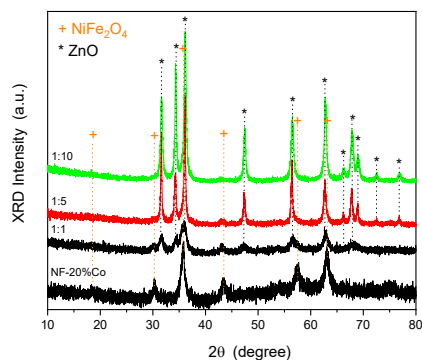


Fig. 1.3.1b Difractogramele probelor investigate.

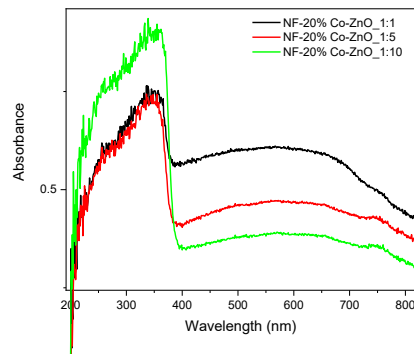


Fig. 1.3.2b Spectrele de absorbție UV-Vis.

A1.3.3b Evaluarea proprietăților optice și magnetice a heterostructurilor de $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$.

Proprietățile optice au fost analizate prin spectroscopie de absorbție UV-Vis. Spectrele obținute sunt prezentate în Figura 1.3.2b. Se observă că acestea prezintă o bandă de absorbție în domeniul UV specific ZnO cu maximum de absorbție la 345 nm. De asemenea toate probele prezintă răspuns în domeniul vizibil (400-800 nm) datorat feritei de nichel substituită cu ioni de cobalt. Acest răspuns scade pe măsură ce conținutul de ZnO crește. Toate probele având răspuns optic în domeniul vizibil acestea vor fi potrivite pentru a fi testate ca și fotocatalizatori în lumină vizibilă.

A1.3.4a Evaluarea activității fotocatalitice a heterostructurilor de tipul $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$.

Activitatea fotocatalitică a fost evaluată sub acțiunea luminii vizibile împotriva unei soluții de RhB. Fiecare experiment de degradare s-a efectuat continuu timp de 5h. Înainte de a fi supuse iradierii, probele au fost ținute în suspensie la întuneric pentru a se atinge echilibrul de adsorbție/desorbtie. Rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 1.3.3b. Capacitatea de adsorbție a probelor compozite a scăzut pe măsură ce cantitatea de ZnO a crescut, acest lucru datorându-se scăderii suprafeței specifice a feritei pe măsura ce au crescut nanoparticulele de ZnO. Rata de îndepărtare a RhB după 5 h de iradiere este prezentată în Figura 1.3.3b(a). Dintre toate probele cea cu raportul dintre ferita și ZnO de 1:1 având eficiența de îndepărtare a RhB cea mai bună. Acest lucru fiind confirmat și din cinetica de fotodegradare prezentată în Figura 1.3.3b.

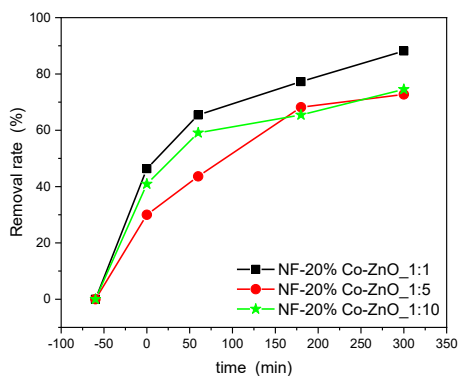


Fig. 1.3.3b Rata de îndepărtare a RhB(a).

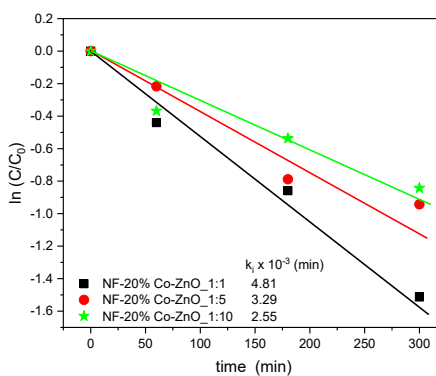


Fig. 1.3.3b Cinetica de fotodegradare (b).

În continuare proba NF-20%Co-ZnO_1:1 va fi utilizată pentru a modifica membrana de PVDF, în scopul creșterii hidrofilicității acesteia și a-i oferi capacitate de autocurățare.

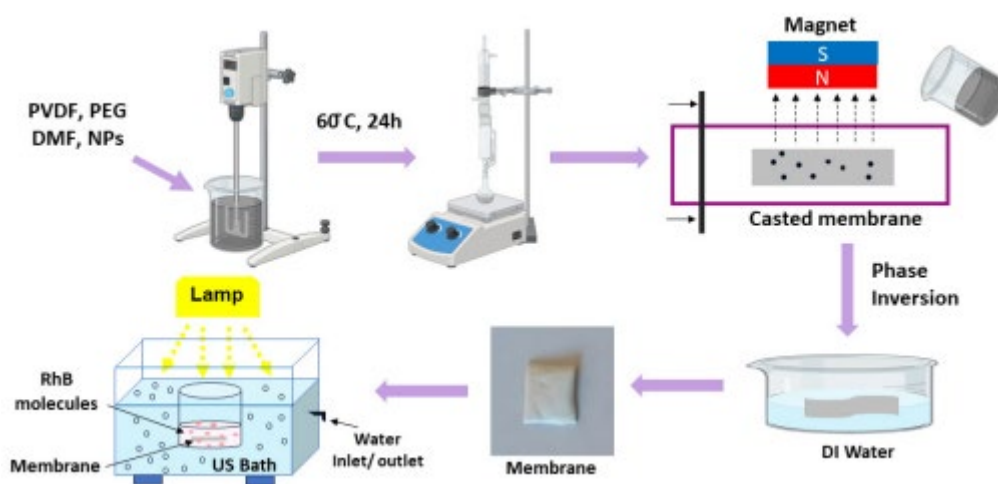
Pentru realizarea obiectivului doi am obținut trei tipuri de membrane si anume: PVDF- CoFe_2O_4 @ZnO, PVDF- $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ și PVDF- $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ @ZnO. Membranele obținute au fost caracterizate structural si morfologic, a fost estimat fluxul de apa și proprietăților de antifouling si de asemenea au fost investigate proprietatile fotocatalitice. Rezultatele obținute sunt prezentate în cele ce urmează.

Membrane de PVDF modificate cu heterostructuri magnetice $\text{ZnO-MFe}_2\text{O}_4$ pentru decontaminarea apei

Membrane de PVDF modificate cu heterostructuri magnetice de CoFe_2O_4 @ZnO

A2.1.1 Fabricarea membranelor de PVDF modificate cu CoFe_2O_4 @ZnO

Obținerea membranelor hibride de PVDF- CoFe_2O_4 -ZnO. Membranele hibride s-au preparat prin metoda de inversie a fazelor.



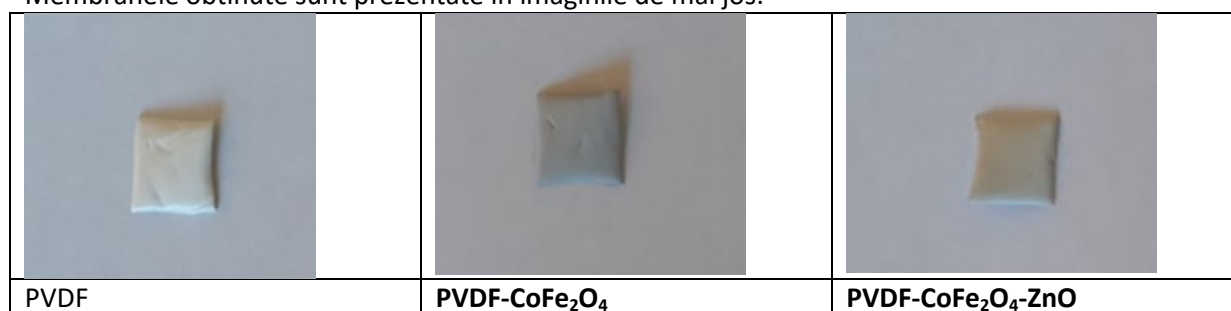
Schema1. Ilustrarea schematică a preparării membranelor.

15% pulbere de PVDF si 5% polyethylene glycol (PEG-400) au fost dizolvate în N, N-demethylformamide (DMF). Soluția obținută a fost amestecată magnetic la 60 °C pentru 24 h pentru a asigura dizolvarea complete a polimerului. După aceea au fost adăugate nanoparticulele și amestecate mecanic până ce s-a obținut o soluție omogenă. În următorul pas, s-a oprit amestecarea a fost oprită, iar soluția a fost menținută la 60 °C pentru ca bulele de aer produse în timpul agitației să dispară. Soluția degazată a fost întinsă pe un substrat din folie de aluminiu utilizându-se un aplicator de filme de grosime ajustabilă (MSK-AFA-III). Viteza de întindere folosită a fost de 0.15 mm/s, grosimea filmului obținut este de 160μm, lungimea filmului ajustabilă între 10-250mm iar lățimea e de max 150mm. După întindere s-a aplicat perpendicular pe suprafața membranei un câmp magnetic de 1.4 T pentru a asigura migrarea nanoparticulelor pe suprafața membranei. Membrana a fost imersată într-o baie de coagulare conținând apă bidistilată la temperatură de 4°C pentru a se detașa de către substrat. La o ora după imersare apa a fost schimbată deoarece apar diverse reziduri din procesul de polimerizare. Schema de preparare a membranelor este ilustrată în Schema 1. Membrana se păstrează în apă bidistilată până la utilizare. Au fost preparate 3 membrane, iar conținutul lor este prezentat în Tabelul 1 de mai jos.

Tabelul 1. Conținutul probelor,

Proba	PVDF	DMF	PEG	nanoparticule
PVDF	15 % 2.7 g	80% 22880 μl	5% 1202 μl	-
PVDF- CoFe_2O_4	15 % 2.7 g	79.3% 15429 μl	5% 801 μl	0.77% 140 mg
PVDF- CoFe_2O_4 -ZnO	15 % 2.7 g	79.3% 15429 μl	5% 801 μl	0.77% 140 mg

Membranele obtinute sunt prezentate in imaginile de mai jos:



A2.2.1 Caracterizarea morfo-structurală a membranelor de PVDF modificate cu CoFe₂O₄@ZnO

Structura cristalină a membranelor de PVDF modificate cu CoFe₂O₄-ZnO a fost analizată prin difracție de raze X. PVDF-ul este un polimer semicristalin care cristalizează în câteva faze polimorfice α , β , γ [doi.org/10.1016/j.cherd.2017.03.023], în mare majoritate fiind raportată un amestec de faze. Figura 1 prezintă difracțiile probelor obținute. Difractograma membranei de PVDF este caracterizată de un pic intens la $2\theta = 20.7^\circ$ atribuit planului de reflexie (110)/(220) a fazei β . Pe lângă acest pic, apar picuri de intensitate mai redusă situate la 18.8° , 41.7° specific planurilor (020) and (111) ale fazei α și la 36.4° caracteristic planului de reflexie (020) al fazei β , apariția acestor plane susțin natura cristalină a membrane de PVDF. Prin adăugarea nanoparticulelor se observă o scădere a intensității și o lărgire a liniilor de difracție sugerând că interacția dintre polimer și nanoparticule există și influențează structura cristalină a PVDF-ului. Liniile de difracție specifice nanoparticulelor de CoFe₂O₄ și ZnO nu se observă probabil datorită concentrației lor scăzute. Pentru a obține mai multe informații legate de fazele polimorfice formate în PVDF în timpul procesului de sinteză s-au efectuat măsurători FT-IR. Spectrele obținute sunt prezentate în Figura 2. O inspecție vizuală a spectrelor relevă prezența a benzi similare atât în proba de PVDF nemodificată cu particule cât și în cea modificată. În acord cu rezultatele XRD, două faze polimorfice sunt identificate în probe prin prezența a benzilor specifice de la 761 cm^{-1} și 613 cm^{-1} , caracteristice fazei α , și a benzii de la 1277 cm^{-1} caracteristice fazei β . Nu s-a observat o deplasare a benzilor prin adăugarea nanoparticulelor. Membrane PVDF-CF prezintă o bandă de absorbție suplimentară de intensitate mică la 550 cm^{-1} asociată vibrațiilor de întindere ale legăturii metal-oxigen în poziții tetraedrale datorat nanoparticulelor de CoFe₂O₄. Când compozitul CoFe₂O₄-ZnO este adăugat în membrane apare o nouă bandă de absorbție la 386 cm^{-1} datorată vibrațiilor de întindere ale legăturii Zn-O [doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.11.034]. În adăugă, toate spectrele prezintă benzi de absorbție datorate grupării CF₂ la 1400 , 1070 și 876 cm^{-1} . O altă bandă intensă se poate observa la 1180 cm^{-1} , care de obicei este atribuită vibrației de întindere a legăturii C-F [doi.org/10.1016/j.cherd.2017.03.023]. Pe lângă benzile prezentate, apar și benzi specifice grupărilor CH₂ la 1340 , 3016 și 2978 cm^{-1} .

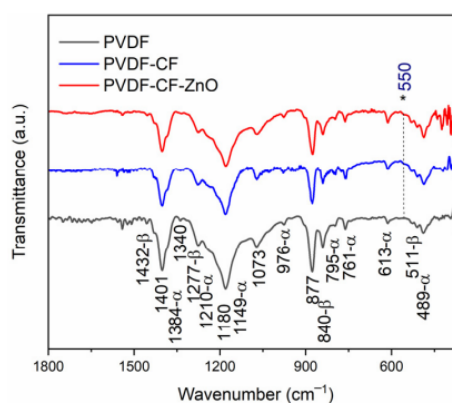
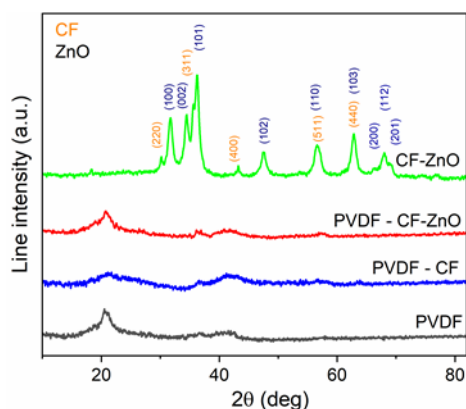


Fig.1 Difractogramele membranelor obținute. Fig. 2. Spectrele FT-IR.

Pentru a evalua morfologia membranelor s-a utilizat microscopia SEM. În Figura 3 sunt prezentate imaginile membranelor de PVDF: fața superioară, partea de jos și în secțiune

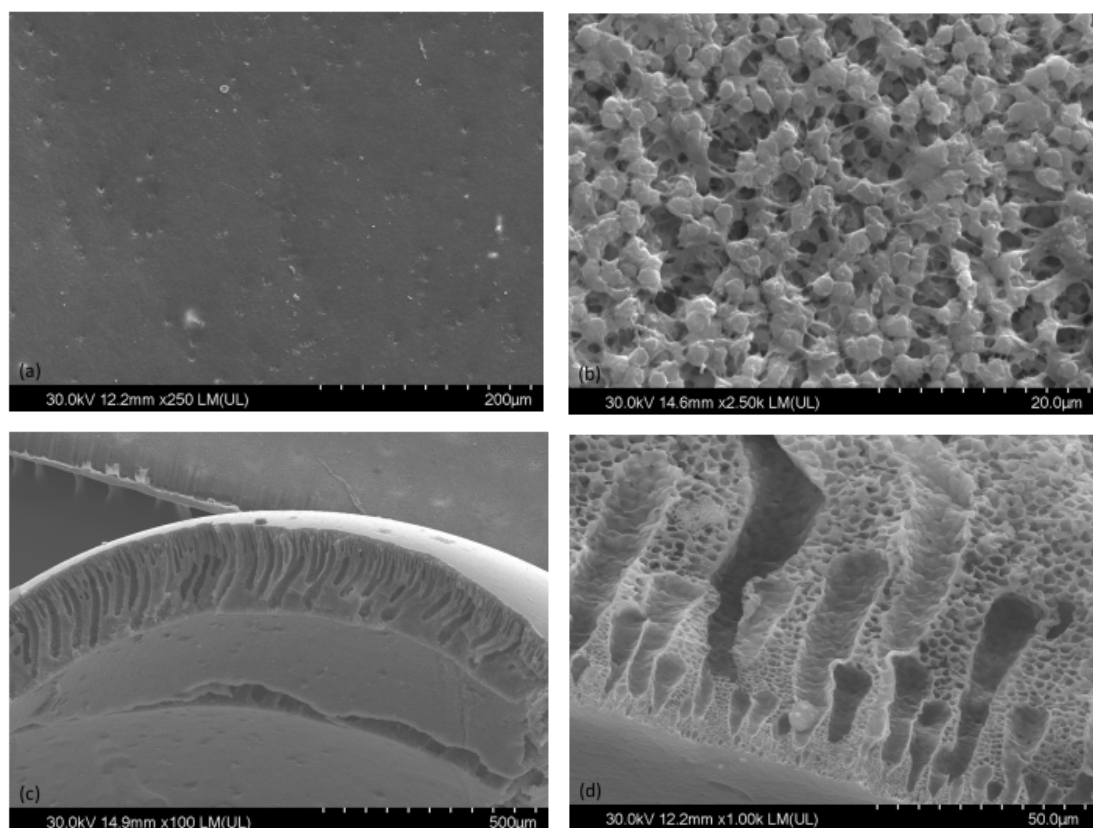


Fig. 3 Imagini SEM ale membranei de PVDF.

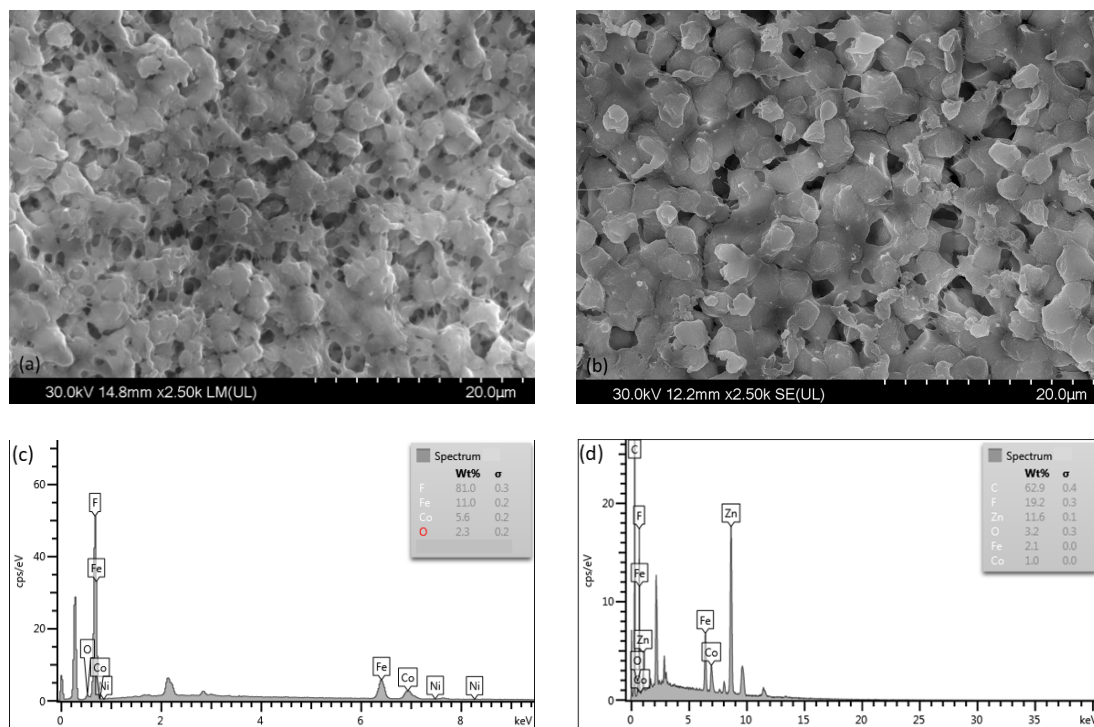


Fig4. Imaginile SEM ale membranelor PVDF-CoFe₂O₄ (a) si PVDF-CoFe₂O₄-ZnO (b). Spectrele EDX ale celor doua membrane (c, d).

Se poate observa că membrana are o structură asimetrică divizată în trei straturi. Pe fața superioară, s-a format un strat dens care se continua cu cavități având o structură de tip finger înconjurată de un strat poros. Grosimea membrane este de aproximativ 180 μm . Diametrele cavităților variază între 5 și 15 μm . În partea inferioară, s-a format un strat poros cu o structură globulară. Morfologia membranelor hibride este similară cu cea a membrane de PVDF. Prezența nanoparticulelor pe partea superioară a membrane se poate observa în Figura 4 a,b. Măsurătorile EDX confirmă prezența O, Co și a Fe în adăuga C și F specific PVDF (Figura 4c). Mai mult, Zn, O, Co și Fe observate în membrana de PVDF- CoFe_2O_4 -ZnO, dovedesc existența materialului compozit pe suprafața membrane (Figura 4d).

Prezența feritei de cobalt și a materialului compozit în membranele hibride poate fi dovedită prin spectroscopie EPR. Spectrele obținute sunt prezentate în Figura 5.

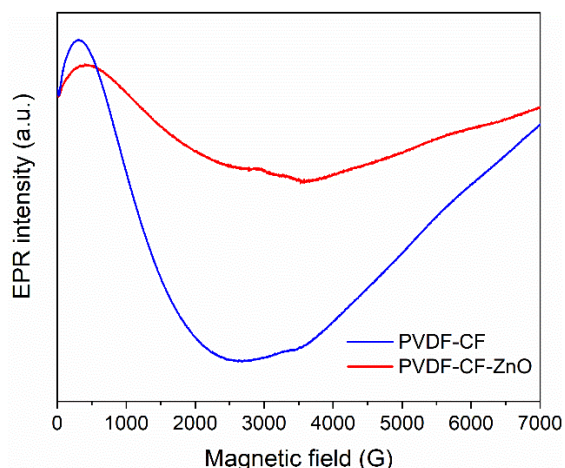


Fig.5 Spectrele EPR ale membranelor preparate.

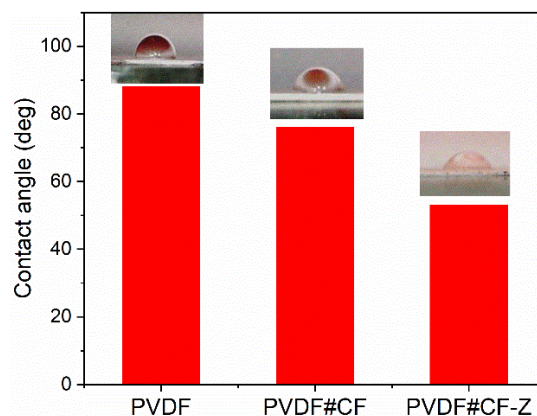


Fig. 6 Unghiul de contact al membranelor PVDF, PVDF- CoFe_2O_4 , PVDF- CoFe_2O_4 -ZnO.

Membrana PVDF-CF prezintă un semnal larg intens și asimetric specific nanoparticulelor de ferită de cobalt. Linia de rezonanță este largă datorită interacțiilor dipolare și orientării aleatoare a momentelor magnetice având diferite axe de simetrie de ușoară magnetizare și asimetria este datorată orientării aleatoare a nanoparticulelor magnetice [doi.org/10.1007/s11051-012-1156-2]. Suprapus peste acest semnal la câmpuri magnetice mai mari există un semnal mai îngust probabil datorat ionilor de Fe^{3+} situați în poziții având simetrie octaedrală în structura feritei de cobalt [doi.org/10.1063/1.1332417]. Semnalul membrane PVDF-CF-ZnO este similar cu cel al PVDF-CF, dar mai puțin intens datorită conținutului mai mic de ferită de cobalt, în plus, acest spectru prezintă un semnal la $g \sim 2$ datorat stărilor de defecte din ZnO [doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146448].

A2.3.1 Estimarea fluxului de apă și a proprietăților de antifling ale membranelor obținute

Un factor important care influențează potențialul de antifling al membranelor și implicit capacitatea de filtrare este hidrofilicitatea. Această caracteristică poate fi evaluată prin măsurarea unghiului de contact dintre apă și suprafața sa. Un unghi de contact mic asigură caracterul hidrofil și o bună capacitate de antifling a membrane. În Figura 6 sunt prezentate unghiul de contact al membranelor preparate. Unghiul de contact al membrane de PVDF este de 89° , dar după modificarea suprafeței sale cu CoFe_2O_4 and CoFe_2O_4 -ZnO acesta scade la 72° respectiv la 50° .

Un alt factor care influențează proprietățile de antifling este porozitatea membranelor și aria suprafeței specifice, de aceea acestea au fost determinate cu ajutorul analizei BJH (metoda Barrett, Joyner și Halenda) utilizând tehnica de adsorbție/desorbție. Caracteristicile generale datorate ariei suprafeței specifice (S_{BET}), volumele de pori și diametrele porilor pentru membrana de PVDF, PVDF- CoFe_2O_4 , PVDF- CoFe_2O_4 -ZnO sunt prezentate în Tabelul 1. După cum era de așteptat, aria suprafeței specifice a probelor crește de la $3.27 \text{ m}^2/\text{g}$ la $4.01 \text{ m}^2/\text{g}$ pentru proba PVDF-CF, împreună cu volumul porilor de la $0.0079 \text{ cm}^3/\text{g}$ la $0.0177 \text{ cm}^3/\text{g}$. Toate membranele prezintă o distribuție a porilor în domeniile mezo ($2 \div 50 \text{ nm}$) și macro ($>50 \text{ nm}$), după cum se poate observa în

Figura 7. Membrana de PVDF prezinta o distributie a porilor multimodala care demonstreaza prezenta neuniforma a porilor, predominand porii macro avand diametrul in jur de 100 nm. Dupa inglobarea nanoparticulelor, porii devin mai adanci, cresc in volum si sunt mai uniformi. Prin urmare, pe baza dimensiunii porilor membranele au potentialul de a fi utilizate ca si membrane microfiltrante [doi.org/10.3390/polym15051143].

Table 1. Caracteristicile texturale ale membranelor de PVDF si a celor modificate.

Sample	S_{BET} (m^2/g)	Pores Volume (cm^3/g)	D (nm)
PVDF	3.27	0.0079	15.63
PVDF-CF	4.01	0.0173	24.74
PVDF-CF-ZnO	3.94	0.0177	28.56

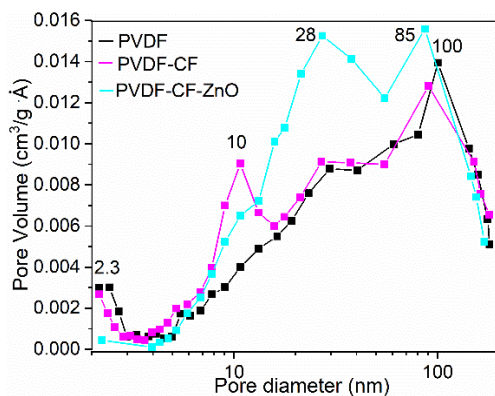


Fig. 7 Distributia volumului porilor.

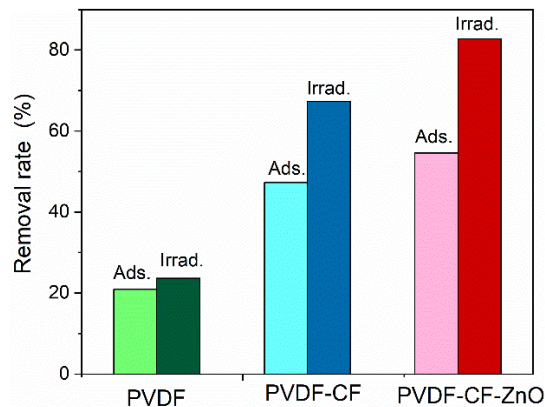


Fig. 8 Rata de indepartare a RhB.

A2.4.1 Evaluarea proprietăților fotocatalitice ale membranelor de PVDF modificate cu heterostructuri de tipul $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$

Procentul de indepartare a RhB din solutie in prezenta membranelor obtinute s-a evaluat sub actiunea luminii vizibile. Procesul de indepartare este unul complex implicand adsorbtia, fotoliza si fotocataliza. Figura 8 prezinta rata de indepartare a RhB in cazul celor trei membrane preparate. Prima coloana prezinta adsorbtia si a doua fotocataliza pentru fiecare proba dupa 5h de adsorbtie la intuneric si respective iradiere. Diferenta de aproximativ 2.7% dintre rata de indepartare in cazul iradierii si a adsorbtiei la intuneric pentru membrana de PVDF reprezinta fotoliza. In cazul membranelor hibride, rata de indepartare sub actiunea luminii vizibile creste de la 67% in cazul membranei PVDF-CF la 83 % pentru membrana PVDF-CF-ZnO. Cresterea capacitatii de adsorbtie prin adaugarea CoFe_2O_4 si $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ este sustinuta de rezultatele obtinute din masuratorile unghiului de contactcare arata cresterea hidrofilicitatii si de catre rezultatele porozitatii care dovedesc cresterea suprafetei specifice. Imbunatatirea activitatii fotocatalitice a membrane modificate cu nanocompozitul $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ poate fi datorata beneficiului heterojonctiunii, prin care se asigura o intarziere in proceul de recombinare a sarcinilor fotogenerate si de asemenea un potential redox favorabil [doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.182].

Pentru a obtine mai multe informatii care sa ajute la elucidarea mecanismului de fotocataliza am identificat speciile reactive de oxygen (ROS) care sunt generate de membranele hibride sub actiunea radiatiei vizibile cu ajutorul spectroscopiei EPR cuplata cu tehnica capcanelor de spin. Tabelul 1 prezinta spinii aducti generați de ambele membrane modificate si concentratia lor relativa. Analizand concentratia relativa a spinilor aducti generați rezulta ca membrana PVDF-CF genereaza

numai radicali superoxide, in timp ce membrana PVDF-CF-ZnO produce, pe langa radicalii superoxid si radicali hidroxil.

Tabelul 1. Spinii aducti generati de membranele PVDF-CF si PVDF-CF-ZnO.

Sample	• OCH ₃ (%)	• OOH (%)	• O ₂ ⁻ (%)
PVDF-CF	0	23	77
PVDF-CF-ZnO	30	6	64

Pe baza rezultatelor prezentate mai sus, mcanismul de fotocataliza poate fi explicat in urmtorii pasi: (i) moleculele de RhB molecules aunt atasate pe suprafata si in porii membranelor; (ii) iradierea cu energie mai mare decat energia benzii interzise a feritei de Co va genera perechi electron-gol; (iii) daca perechile generate nu se recombina atunci electronii fotogenerati din banda de conductie a feritei de Co vor interactiona cu O₂ adsorbit pe suprafata rezultand radicali •O₂⁻ sau, in cazul CF-ZnO, ei vor migra in banda de conductie a ZnO si aici vor interactiona cu O₂ adsorbit rezultind radicali •O₂⁻. In acelasi timp, o parte din goluri din banda de valenta a ZnO vor migra in banda de valenta a feritei de Co, aici datorita potentialului benzii de valenta a feritei de Co, care este mai mic decat potentialul de oxidare a perechilor redox OH⁻/•OH si H₂O/•OH, aceste reactii nu pot avea loc. Astfel, doar golurile ramase in banda de valenta a ZnO pot participa in reactii de oxidare. Astfel se poate explica de ce membrana PVDF-CF nu genereaza radicali •OH⁻.

Membrane de PVDF modificate cu heterostructuri magnetice de Ni_{0.8}Co_{0.2}Fe₂O₄@ZnO

A2.1.2 Fabricarea membranelor de PVDF modificate cu Ni_{0.8}Co_{0.2}Fe₂O₄@ZnO

Membranele s-au preparat prin metoda de inversie a fazelor utilizându-se metoda descrisă anterior. A fost obinută o membrană cu ajutorul câmpului magnetic (M11), ale cărei proprietăți au fost comparate cu o membrană de PVDF fără particule încorporate (M9) și cu o membrană în care au fost încorporate aceeași cantitate de particule dar după întinderenu s-a aplicat câmp magnetic (M12).

A2.2.2 Caracterizarea morfo-structurală a PVDF modificate cu Ni_{0.8}Co_{0.2}Fe₂O₄@ZnO

Difractogramele membranelor obținute sunt prezentate în Figura 2.2.1. Membranele modificate prezintă atât picuri de difracție caracteristice fazelor policristaline ale PVDF cât și cele ale feritei de nichel.

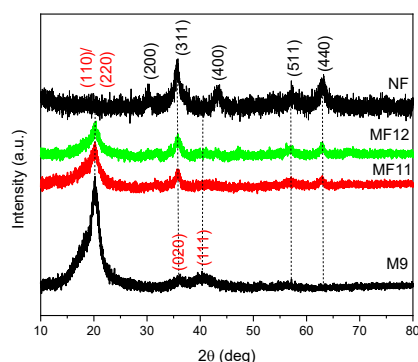
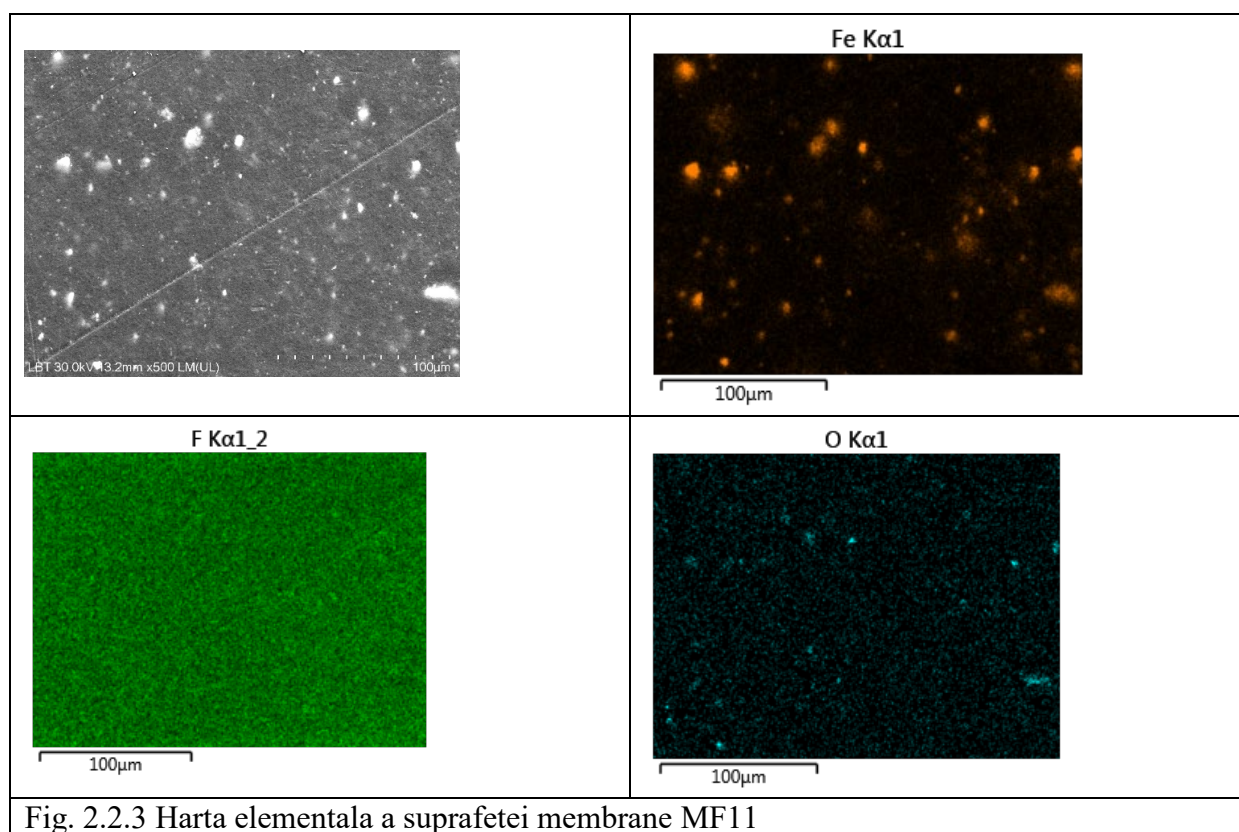
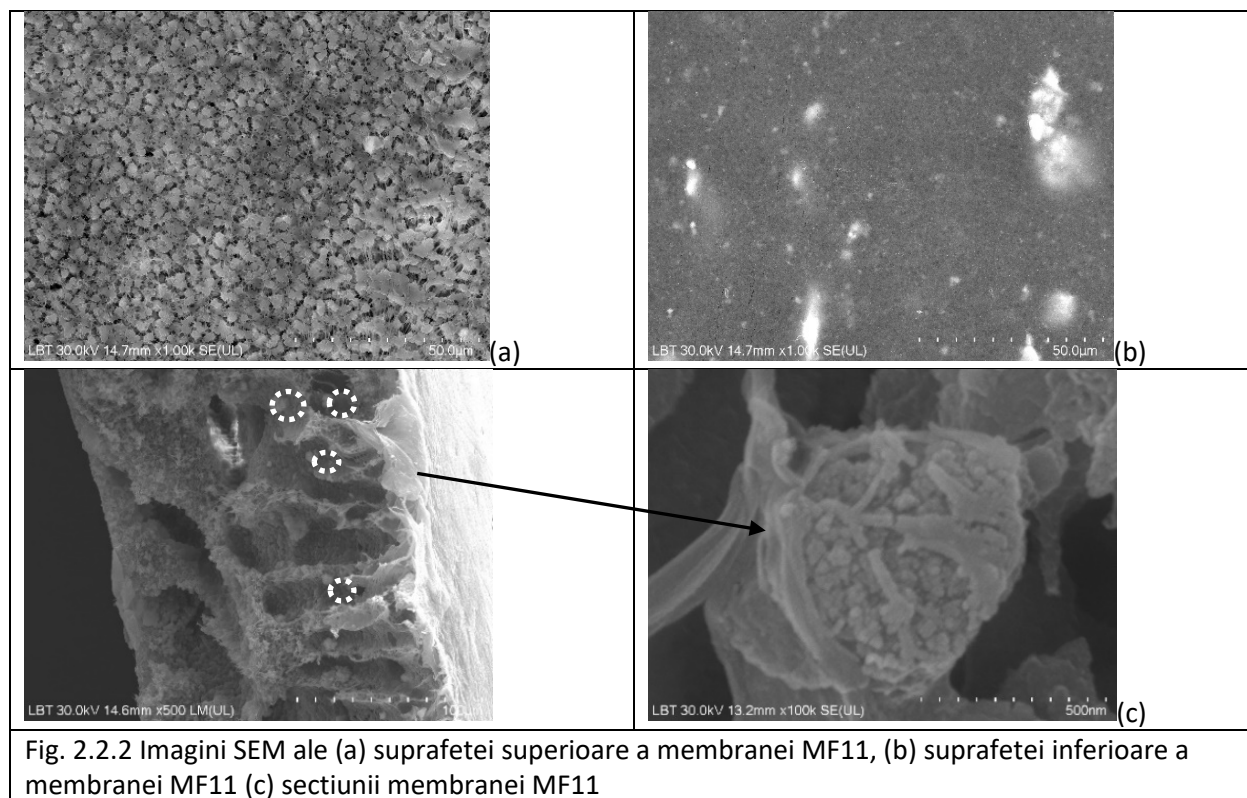


Fig. 2.2.1 Difractogramele membranelor (M9-MF12) comparativ cu cea a Ni_{0.8}Co_{0.2}Fe₂O₄@ZnO.

Morfologia membranelor obținute a fost analizată prin microscopie SEM. În Figura 2.2.2 sunt prezentate imagini ale suprafetelor membranei de PVDF-Ni_{0.8}Co_{0.2}Fe₂O₄@ZnO si ale secțiunii transversale. Pe suprafata superioara (Fig 2.2.2 a) se pot observa porii membranei, distribuiti uniform avand o dimensiune medie 4 μm. Suprafata inferioara (Fig. 2.2.2 b) este mai putin poroasa, avand pori de aproximativ 1 μm diametru, iar pe suprafața ei se observă aglomerări de nanoparticule. Secțiunea transversala (Fig. 2.2.2 c) indica formarea unei structuri asimetrice alcătuite dintr-o

succesiune de straturi. In partea superioara are un strat poros cu structura globulara. Grosimea acestui strat este in jur de 80 μm . In continuarea acestui strat, apare o structura de pori paraleli care continua pana la suprafata membranei. În porii membranei se pot observa nanoparticulele.



Diametrul acestor cavități variază între 15 și 20 μm . Cavitățile sunt înconjurate de un strat poros. Grosimea membranei măsurată din imaginea în secțiune transversală este de aproximativ 170 μm . Confirmarea prezentei nanoparticulelor pe suprafața inferioară a membranei este dată de analiza elementală realizată prin SEM. Imaginile obținute sunt prezentate în Fig. 3. Se observă prezența florului (F), respectiv a Fe și O elementele constituente ale nanoparticulelor încorporate.

A2.2.3 Estimarea fluxului de apă și a proprietăților de antifling ale membranelor PVDF modificate cu $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZnO}$

Topografia membranelor obținute a fost analizată prin **AFM**. Figura 2.2.4 prezintă imaginile AFM ale membranelor obținute. Principalele concluzii desprinse în urma analizei imaginilor obținute sunt următoarele: (i) toate membranele prezintă porozitate pe față, (ii) M9 este mai poroasă decât MF11 dar, porii MF11 sunt mai mari (extinși) decât M9, (iii) Aria expusă este mai mare la MF11 (aproximativ 74% augmentare datorită porozității), (iv) MF12 este cea mai uniformă, cu porii cei mai mici (1 μm extindere în plan) și mai puțin adânci (2.5 μm), cea mai mică augmentare datorată porilor. De asemenea rugozitatea probelor este inserată pe fiecare imagine în parte.

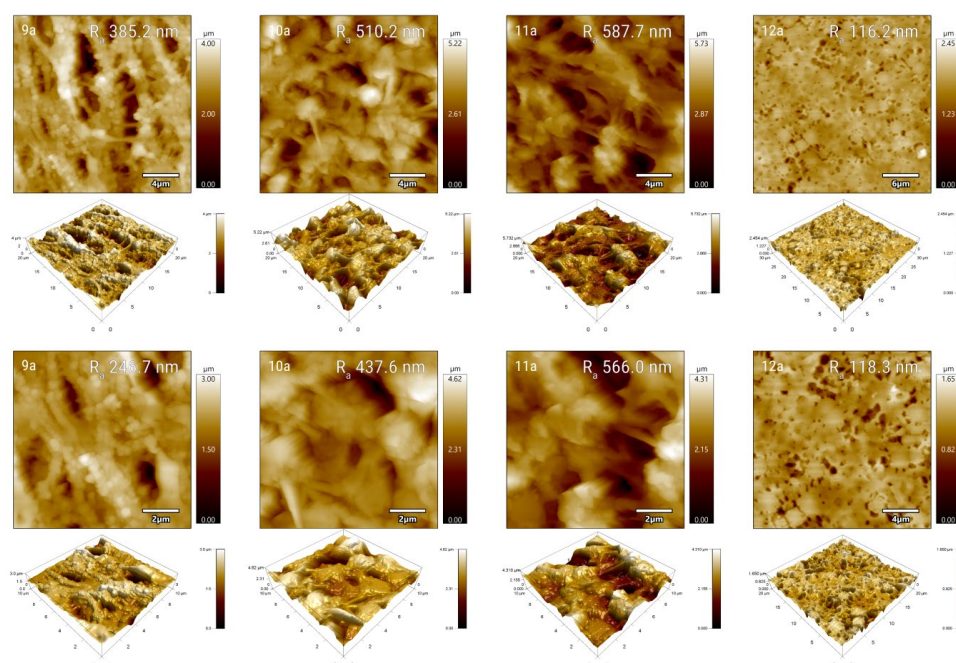


Fig. 2.2.4 Imaginile AFM ale membranelor obținute-fața mată.

Pentru a evalua caracterul hidrofil al membranei, înainte și după modificarea cu nanoparticule am determinat unghiul de contact. Un unghi de contact mai mic indică un caracter hidrofil mai mare care asigură un flux optim de apă prin membrana. Rezultatele obținute sunt prezentate în Fig. 2.2.5. Se poate observa o scădere a unghiului de contact de la 80° corespunzător membranei PVDF la 52° pentru proba de PVDF- $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZnO}$. În consecință, introducerea nanoparticulelor în membrana de PVDF și aducerea lor pe suprafața crește caracterul hidrofil. Unul dintre parametrii care caracterizează performanțele membranelor este capacitatea de filtrare, cunoscut ca și flux sau permeabilitate. Fluxul a fost evaluat utilizând apă demineralizată și acid humic (HA) ca și dizolvant în apă. Fluxul a fost evaluat utilizându-se următoarea ecuație: $J = \Delta V / (A \times \Delta t)$, unde ΔV reprezintă volumul de apă (soluție) care a trecut prin membrană în timpul Δt , A-aria membranei. Experimentul de filtrare s-a realizat la o presiune de 100 kPa. Figura 2.2.6 prezintă fluxul obținut prin utilizarea celor trei membrane preparate. În toate cele 3 cazuri în cazul aei pure s-a obținut un flux mai mare, ceea ce era de așteptat deoarece particulele de HA se prind în porii membranei reducând fluxul. Diferența de filtrare dintre cele trei membrane se datorează dimensiunii și a densității de pori, și

hidrofilicității, cu cât porii sunt mai mari și hidrofilicitatea mai mare cu atât se obține un flux mai mare.

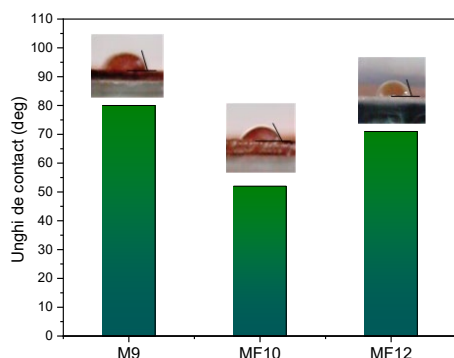


Fig. 2.2.5. Unghiul de contact

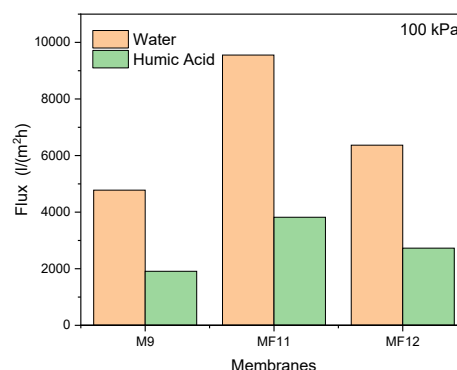


Fig. 2.2.6. Fluxul de apă pură și de soluție de HA.

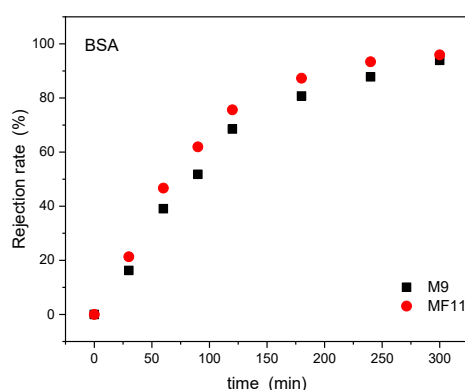


Fig. 2.2.7a. Rata de rejecție a BSA.

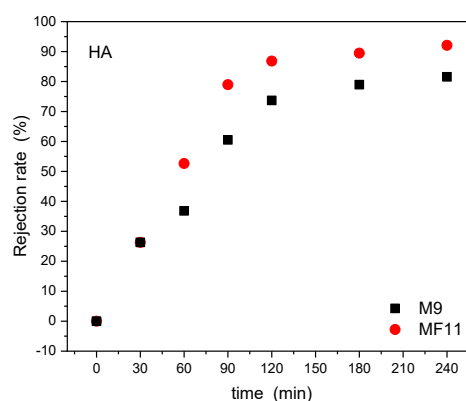


Fig. 2.2.7b. Rata de rejecție a HA.

Un alt parametru este capacitatea membranei de a îndepărta componenți sau particule din soluție, cunoscut ca și rejecție de substanțe dizolvate. Figura 2.2.7a și b prezintă rata de rejecție a bovine serum albuminei și a acidului humic de către membranele M9 și M11. În cazul rejecției de BSA, cele două membrane au capacități similare în 300 min având un coeficient de rejecție de 90%. În cazul rejecției acidului humic, diferența de rejecție este mai mare, membrana M9 având un coeficient de rejecție de 78%, pe când membrana MF11 are un coeficient de 92%, diferența dintre ele fiind datorată dimensiunii porilor și caracterului hidrofil mai mare în cazul membranei MF11.

A2.4.2 Evaluarea proprietăților fotocatalitice ale PVDF-Ni_{0.8}Co_{0.2}Fe₂O₄@ZnO

Procentul de îndepărtare a RhB din soluție în prezența membranelor obținute s-a evaluat sub acțiunea luminii vizibile. Procesul de îndepărtare este unul complex implicând adsorbția, fotoliza și fotocataliza. Figura 2.2.8 prezintă rata de îndepărtare a RhB în cazul celor trei membrane preparate. Prima coloană prezintă adsorbția și a doua fotocataliza pentru fiecare probă după 5h de adsorbție la întuneric și respective iradiere. Diferența de aproximativ 5% dintre rata de îndepărtare în cazul iradierii și a adsorbției la întuneric pentru membrana de PVDF (M9) reprezintă fotoliza. În cazul membranelor modificate, rata de îndepărtare sub acțiunea luminii vizibile crește de la 52% în cazul membranei MF12 la 70% pentru membrana MF11. Creșterea capacității de adsorbție în cazul MF11 este susținută de rezultatele obținute din măsurătorile unghiului de contact care arată creșterea hidrofilicității. În cazul membranei MF 12 cu toate că unghiul de contact arată ca membrana este mai

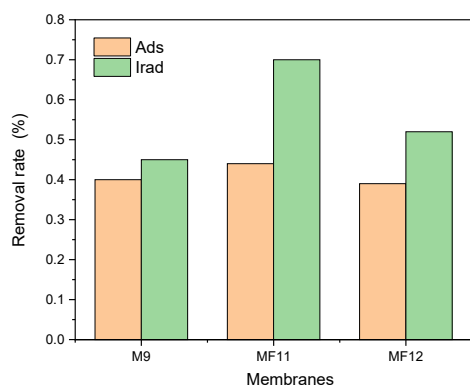


Fig. 2.2.8 Rata de îndepărtare a RhB.

hidrofilă decât M9, imaginile AFM arată că aceasta are porii mai mici, și astfel poate fi explicat faptul că această membrană adsorbe mai puțin. Activitatea fotocatalitică mai mare a membrane MF 11 comparativ cu MF 12 poate fi explicată prin existența mai multor particule pe suprafața membranei, acest lucru fiind susținut de imaginile SEM și AFM.

Indicatori de rezultat realizați:

ISI Papers:

1. D. Toloman, M. Ștefan, S. Macavei, L. Barbu-Tudoran, A. Popa, *Photocatalytic Self-Cleaning PVDF Membrane Blended with MWCNT-ZnO Nanocomposites for RhB Removal*, *Coatings*, 13 (2023) 594
2. A. Popa, M. Ștefan, S. Macavei, I. Perhaita, L. Barbu Tudoran, D. Toloman, *Facile Preparation of PVDF/CoFe₂O₄-ZnO Hybrid Membranes for Water Depollution*, *Polymers*, 15 (2023) 4547
3. O. Pana, A. Petran, A. Popa, M. Ștefan, T.D. Silipas, C. Leostean, B. S. Vasile, F. Pogacean, D. Toloman, *Zn_xFe_{3-x}O₄-ZnO heterojunction interfaced with poly(L-DOPA) electron transfer mediator layer for enhanced visible light photocatalytic activity*, *J. Alloy Compd.* 986 (2024) 174168
4. A. Popa, D. Toloman, M. Ștefan, C. Leostean, T. D. Silipas, B.S. Vasile, O. Pana, *High-efficient separation of photoinduced charge carriers in CoFe₂O₄-ZnO magnetic heterostructures mediated by oxygen vacancies*, trimis spre publicare-*Applied Surf. Sci – APSUSC-S-24-06685*
5. A. Popa, M. Ștefan, C. Himcinschi, I. Ganea, D. Silipas, L. Barbu, A. Rostas, A. Gungor, E. Erdem, D. Toloman, *Bifunctional nanoparticles based on nickel substituted cobalt-ferrite for photocatalytic and supercapacitor applications*, trimis spre publicare-*Journal of Materials Chemistry A – TA-ART-04-2024-002963*

Conferences:

1. D. Toloman, M. Ștefan, O. Pana, C. Leostean, S. Macavei, M. Suci, A. Popa, *PVDF membranes modified with Ni-Co ferrites for water treatment*, 14th Int. Conf. PIM, Cluj-Napoca 2023.
2. A. Popa, M. Ștefan, O. Pana, S. Macavei, C. Leostean, M. Suci, D. Toloman, *Facile preparation of PVDF / CoFe₂O₄-ZnO hybrid membranes for water depollution*, 14th Int. Conf. PIM, Cluj-Napoca 2023.
3. D. Toloman, A. Petran, A. Popa, M. Ștefan, D. Silipas, C. Leostean, B.S. Vasile, O. Pana, *Z-scheme ZnFe₂O₄@pDOPA-ZnO heterojunctions using polyDOPA as electron transfer layer for enhanced visible light photocatalytic activity*, EMRS–Spring Meeting, 29 mai-2 iunie, 2023, Strasbourg.
4. Toloman, A. Petran, A. Popa, M. Ștefan, D. Silipas, C. Leostean, L. Barbu, O. Pana, *Photoactive ZnO-ZnFe₂O₄ heterostructures for water depollution under visible irradiation*, 14th Int. Conf. on Physics of Adv. Mater. "ICPAM-14", September 8-15, 2022, Dubrovnik, Croatia.
5. Ștefan, A. Falamas, D. Toloman, A. Popa, C. Leostean, S. Macavei, L. Barbu, O. Pana, *ZnO based nanostructures with modulable optical properties for photocatalytic applications*, 14th Int. Conf. on Physics of Adv. Mater. "ICPAM-14", September 8-15, 2022, Dubrovnik, Croatia.
6. Popa, M. Ștefan, D. Toloman, D. Silipas, C. Leostean, L. Barbu, O. Pana, *High-efficient separation of photoinduced charge carriers in magnetic heterostructures*, 14th Int. Conf. on Physics of Adv. Mater. "ICPAM-14", September 8-15, 2022, Dubrovnik, Croatia.

Impactul estimat al rezultatelor obținute, cu sublinierea celui mai semnificativ rezultat obținut.

Proiectul s-a finalizat cu obținerea unei serii de rezultate cu impact în cadrul comunității științifice din domeniu. Ele au o relevanță științifică, contribuind la mai buna cunoaștere a mecanismului de fotocataliză în heterostructuri magneto-semiconductoare de tipul $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$, dar și tehnologică, prin dezvoltarea unei metode mai facile de funcționalizare a unei membrane polimerice de PVDF cu potențial aplicativ în filtrarea apelor uzate. Concret au fost obținute heterostructuri fotoactive de tipul $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$, care cu ajutorul câmpului magnetic au fost dispuse pe suprafața și în porii membranelor de PVDF oferindu-le acestora o hidrofilicitate mai buna și proprietăți de autocurățare sub acțiunea luminii vizibile. Rezultatele obținute au generat următoarele efecte:

- i) Au fost optimizate metodele de preparare privind heterostructurile de tipul $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$, ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$) și s-a identificat modul în care proprietățile lor fotocatalitice sunt influențate de poziția cationilor în structura feritelor de tip spinel, de raportul dintre componentele heterostructurilor și de stratul intermediar dintre ele.
- ii) A fost optimizată metoda de preparare a membranelor de tipul PVDF- $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$, astfel încât heterostructurile fotoactive să fie distribuite pe suprafața și în porii membranelor sub acțiunea câmpului magnetic.
- iii) Rezultatele obținute pe parcursul derulării proiectului au avut un impact și asupra creșterii prestigiului și vizibilității naționale/internaționale a echipei proiectului, care au dus la elaborarea unei lucrări științifice trimisă spre publicare la J. Mater. Chem A și totodată participarea la două propuneri de proiect una de tip PED și cealaltă de tip PTE în domeniul membranelor fotoactive.

Rezultatul cel mai semnificativ:

Filtrarea membranară este considerată o tehnologie verde pentru tratarea apelor, iar unul dintre polimerii utilizați în prepararea membranelor este PVDF-ul. Acesta prezintă rezistență mecanică ridicată, rezistență puternică la degradare chimică și fizică, oxidare biologică și deteriorare prin iradiere, care sunt foarte importante pentru aplicația menționată. Problema majoră a membranelor de PVDF este caracterul lor hidrofob, care conduce la acumularea de molecule de poluant pe suprafața și în interiorul porilor membranelor cauzând scăderi ale fluxului de apă și astfel scurtând durata de viață a acestora. În cadrul acestui proiect noi am reușit ca prin combinarea cu heterostructuri de tipul $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ să creștem hidrofilicitatea membranelor și în plus să le oferim capacitate de autocurățare sub acțiunea luminii vizibile.

Rezultatele obținute sunt prezentate succint pe pagina web: <https://www.itim-cj.ro/PNCDI/photomemb/>

Director proiect,

Toloman Dana

