



RAPORT ȘTIINȚIFIC

Etapa 2: ianuarie-decembrie 2021

Titlul proiectului: Noi membrane composite nanostructurate cu proprietăți fotocatalitice îmbunătățite pentru purificarea apei

Cod proiect: PN-III-P1-1.1-TE-2019-0594; Acronim: CleanH2O; Contract: TE164 din 22/10/2020

ECHIPA DE LUCRU:

Dr. Petronela Pascariu – **Director de proiect**
Dr. Corneliu Cojocaru, **Cercetator cu experienta**
Dr. Petrisor Samoila, **Tanar cercetator**
Dr. Mihaela Homocianu, **Tanar cercetator**
Drd. Ionela Grecu, **Doctorand**

Rezumatul Etapei 2 (2021)

Etapa 2, anul 2021 a avut drept **obiective O1. Prepararea de noi material hibride nanostructurate bazate pe TiO₂ dopat/polimer prin metoda electrofilării și O2. Includerea grafenei în materialele compozite noi dezvoltate în scopul îmbunătățirii proprietăților mecanice și fotocatalitice**, bazandu-se pe urmatoarele activități:

A.2.1.-A.1.1. Prepararea de nanostructuri bazate pe TiO₂ cu diferite metale (Ag, Cu, Sn, La, Er, Sm, Mo etc).

A.2.2.-A.1.2. Caracterizarea morfologică, structurală și fotocatalitică a materialelor compozite noi sintetizate.

Act 2.3 - A.1.3. Integrarea componentelor anorganice în diferite matrici polimerice (PVDF, PSU, etc.) utilizând metoda electrofilării.

Act 2.4 - A.1.4. Caracterizarea morfologică și structurală a membranelor noi dezvoltate utilizând tehnici adecvate de investigare (XRD, TEM/SEM, spectrometrie Raman, spectrometrie UV-VIS, testarea proprietatilor mecanice și fotocatalitice).

Act 2.5 - A.2.1. Obținerea membranelor compozite hibride TiO₂:Mn⁺ în care sunt incluse cantități controlate de grafenă.

Act 2.6 - A.2.2. Caracterizarea complexă a materialelor compozite hibride astfel dezvoltate.

Act 2.7 - A.2.3. Evaluarea activității fotocatalitice în degradarea diferiților coloranți organici din apele reziduale, testarea rezistenței mecanice pentru fiecare material sintetizat (în raport cu morfologia, tipul de dopant, cantitatea de grafenă) urmată de optimizarea materialului în ceea ce privește eficiența fotocatalitică.

În **Obiectivul 1** a proiectului *CleanH2O* raportăm prepararea, caracterizarea morfologică și structurală a cinci componente anorganice bazate pe TiO₂ dopat cu Cu, Ag, La, Er, Sm, utilizând o varietate de tehnici de investigare, precum și evaluarea activității fotocatalitice. Pe baza optimizărilor realizate pentru fiecare material în parte s-a ales din aceste serii TiO₂ dopat cu Sm ca fiind componenta anorganică cu cel mai bun răspuns fotocatalitic. În cadrul aceluiași obiectiv am integrat componenta anorganică cu performanțe fotocatalitice remarcabile (TiO₂:Sm (0.1%) în diferite rapoarte (10, 15, 18 %) cu matricea polimerică de PVDF utilizând metoda electrofilării.

Materialele astfel obținute au fost caracterizate morfologic, structural și din punct de vedere al performanțelor mecanice și fotocatalitice utilizând tehnici adecvate de investigare.

Obiectivul 2 al acestei etape a continuat cu obținerea de membrane compozite hibride bazate pe polimeri (PVDF) în care au fost înglobate nanostructuri de TiO₂ dopat cu Sm și cantități controlate de grafenă și grafenă oxidată. Rolul grafenei și al grafenei oxidate a fost acela de a îmbunătăți performanțele mecanice și fotocatalitice. Toate materialele au fost atent caracterizate și evaluate din punct de vedere al activității fotocatalitice. Pe baza tuturor rezultatelor obținute s-au stabilit relații structură-proprietăți funcționale, s-au ales cele mai bune condiții de testare și optimizare.

Rezultatele obținute în cadrul **Obiectivului 1** fac parte din conținutul a **5 articole științifice** - **3 articole publicate** (*Catalysts* → *FI=4.146 – Q2*, *Ceramics International* → *FI= 4.527 – Q1*, *Nanomaterials* → *FI= 5.076 – Q1*) și **2 în curs de redactare**, iar o altă parte a fost diseminată sub forma a **4 prezentări la manifestări științifice internaționale și naționale**.

O parte din rezultatele obținute în cadrul **Obiectivului 2** au fost publicate în **2 lucrări științifice cotate ISI** (*Materials Research Bulletin* → *FI = 4.641 – Q2*, *Journal of Molecular Liquids* → *FI=6.165 – Q1*), iar o altă parte a fost diseminată sub forma a **3 prezentări la manifestări științifice internaționale și naționale**.

Toate activitățile prevăzute în Etapa II a proiectului au fost îndeplinite cu succes având ca scop final dezvoltarea domeniului științific propus în cererea de finanțare, iar acestea vor fi prezentate mai jos în acest raport.

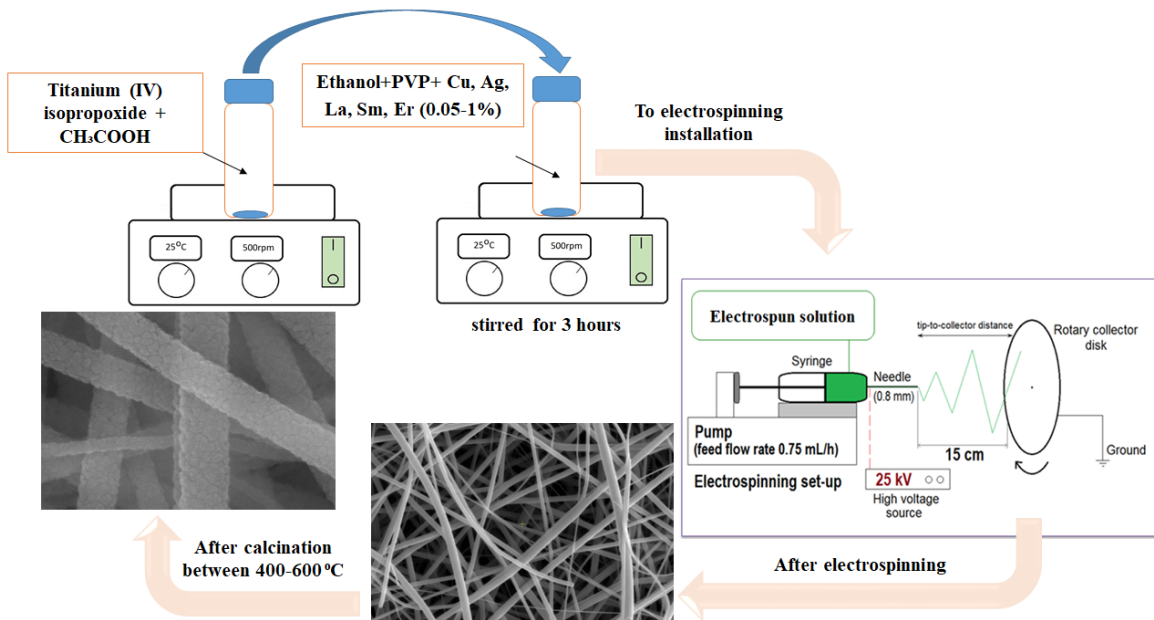
Descrierea științifică și tehnică a Etapei 2

A.2.1.-A.1.1. Prepararea de nanostructuri bazate pe TiO₂ cu diferite metale (Ag, Cu, Sn, La, Er, Sm, Mo etc)

Prima activitate a obiectivului I face referire la prepararea de nanostructuri pe bază de TiO₂ dopat cu diferite metale, caracterizarea morfologică, structurală și optică utilizând tehnici de investigare precum XRD, SEM/EDS, Raman, FTIR, spectroscopie optică. Rezultatele obținute în această etapă se bazează pe prepararea și caracterizarea nanostructurilor unidimensionale TiO₂ dopate cu Ag, Cu, La, Sm și Er. Sistematizarea materialelor noi sintetizate se regasesc în tabelul 1 și figura de mai jos.

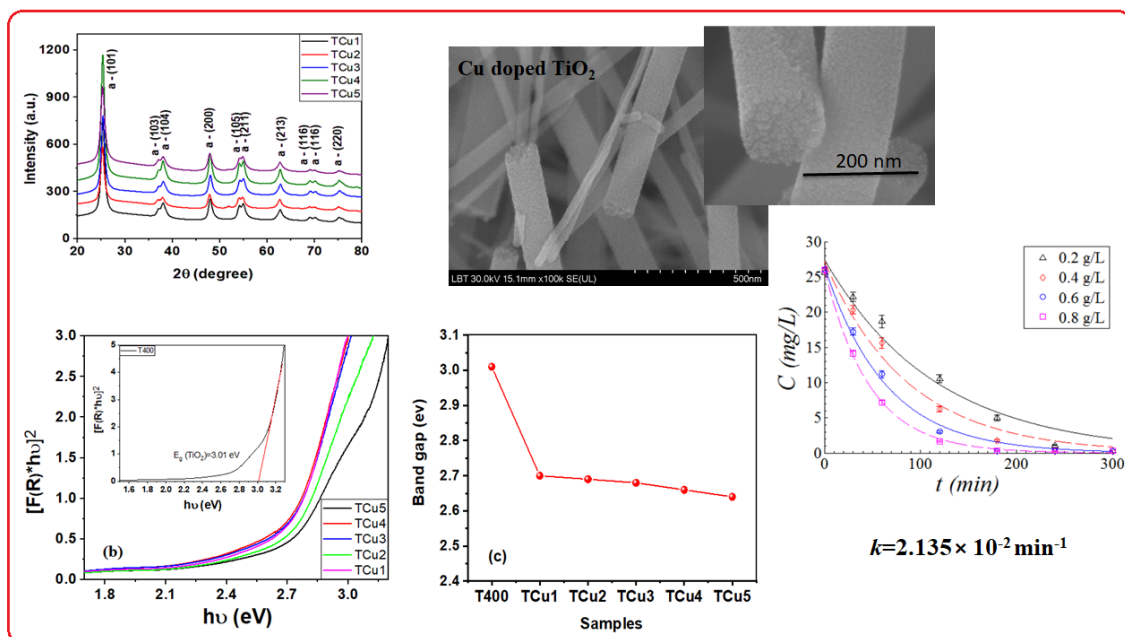
Tabelul 1: Sistematizare (coduri probe) sistemelor anorganice TiO₂ dopat cu diferite metale (Ag, Cu, La, Sm și Er).

TiO₂:Cu (Notații)	TiO₂:Ag (Notații)	TiO₂:La (Notații)	TiO₂:Sm (Notații)	TiO₂:Er (Notații)
TiO ₂ →(T400)	TiO ₂ →(T400)	TiO ₂ →M0	TiO ₂ →M0	TiO ₂ →M0
TiO ₂ :Cu (0.05%)→TCu1	TiO ₂ :Ag (0.1%)→TAg1	TiO ₂ : La (0.05%)→L1	TiO ₂ : Sm (0.05%)→S1	TiO ₂ : Er (0.05%)→E1
TiO ₂ :Cu (0.1%)→TCu2	TiO ₂ :Ag (0.5%)→TAg2	TiO ₂ : La (0.1%)→L2	TiO ₂ : Sm (0.1%)→S2	TiO ₂ : Er (0.1%)→E2
TiO ₂ :Cu (0.5%)→TCu3	TiO ₂ :Ag (1%)→TAg3	TiO ₂ : La (0.5%)→L3	TiO ₂ : Sm (0.5%)→S3	TiO ₂ : Er (0.5%)→E3
TiO ₂ :Cu (1%)→TCu4	TiO ₂ :Ag (3%)→TAg4	TiO ₂ : La (1%)→L4	TiO ₂ : Sm (1%)→S4	TiO ₂ : Er (1%)→E4
TiO ₂ :Cu (2%)→TCu5	TiO ₂ :Ag (5%)→TAg5	-	-	-



A.2.2.-A.1.2. Caracterizarea morfologică, structurală și fotocatalitică a materialelor compozite noi sintetizate

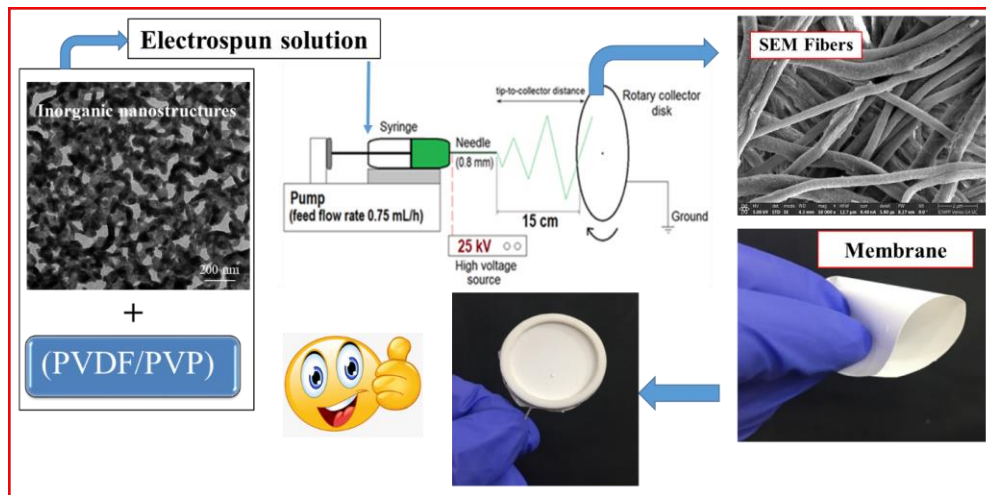
Sistemele noi obținute bazate pe TiO_2 dopat cu Cu, Ag, La, Sm și Er au fost caracterizate prin mai multe tehnici de analiză (difracția de radiații X, microscopia electronică cu baleaj și transmisie, spectrometria Raman, Spectrosopia în infrarosu și spectroscopie optică), urmând ca apoi să fie corelate cu proprietățile fotocatalitice în degradarea diferiților coloranți organici. Mai jos se va face o sistematizare a proprietăților structurale, morfologice și din punct de vedere al eficienței degradării pentru sistemele noi dezvoltate. Vom alege pentru exemplificare sistemul TiO_2 dopat cu Cu (vezi figura).



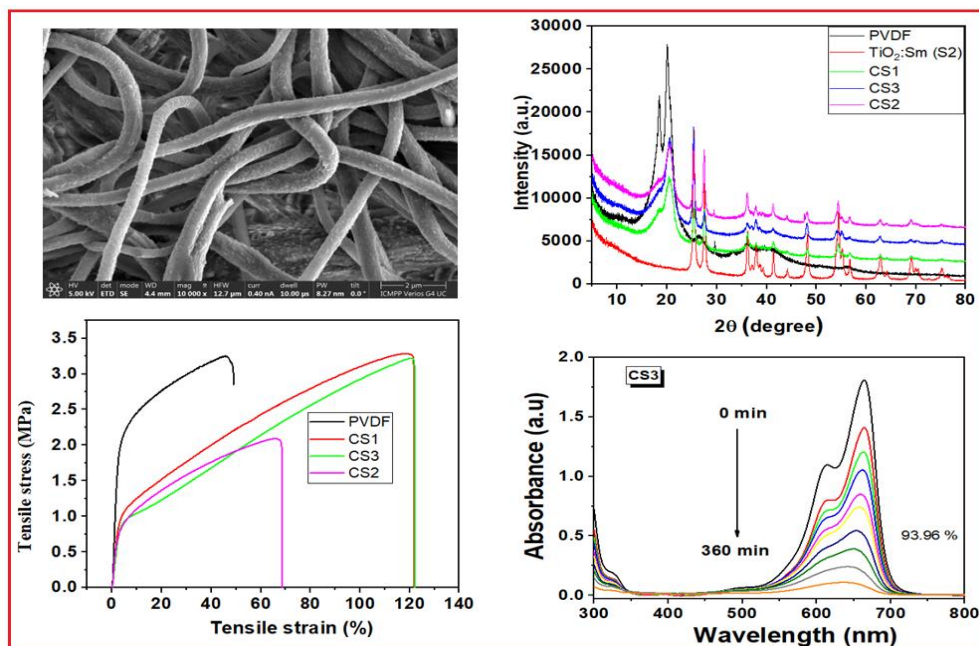
Act 2.3 - A.1.3. Integrarea componentelor anorganice în diferite matrici polimerice (PVDF, PSU, etc.) utilizând metoda electrofilării

Prezenta activitate face referire la optimizarea condițiilor de obținere a membranelor compozite de tip PVDF/TiO₂-Sm, mai precis, obținerea unei membrane compozite cu performanțe fotocatalitice ridicate și integritate mecanică bună obținute prin metoda electrofilării. Plecând de la performanțele fotocatalitice raportate în activitățile A.2.2.-A.1.2. pentru componentele anorganice TiO₂ dopat cu diferite metale (Ag, Cu, La, Er, Sm), ne-am propus să alegem materialul anorganic cu cele mai bune performanțe fotocatalitice bazat pe TiO₂ dopat cu Sm și înglobarea acestuia într-o matrice polimerică (PVDF).

Mai jos este prezentată schematic metoda de obținere a membranelor fibroase astfel dezvoltate.



Act 2.4 - A.1.4. Caracterizarea morfologică și structurală a membranelor noi dezvoltate utilizând tehnici adecvate de investigare (XRD, TEM/SEM, spectrometrie Raman, spectrometrie UV-VIS, testarea proprietatilor mecanice și fotocatalitice)

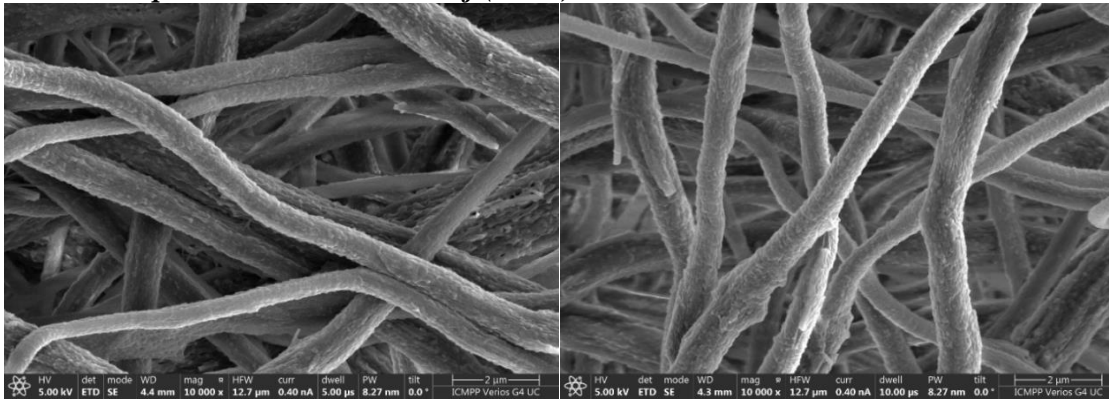


Act 2.5 - A.2.1. Obținerea membranelor compozite hibride $TiO_2:Mn^+$ în care sunt incluse cantități controlate de grafenă

Plecând de la materialele noi dezvoltate la activitatea **Act 2.4** și optimizând materialul cu cele mai bune performanțe fotocatalitice, în cadrul **Act 2.5**, ne-am propus să preparăm patru serii de membrane în care să includem grafena și grafena oxidată cu scopul îmbunătățirii proprietăților mecanice și fotocatalitice.

Act 2.6 - A.2.2. Caracterizarea complexă a materialelor compozite hibride astfel dezvoltate

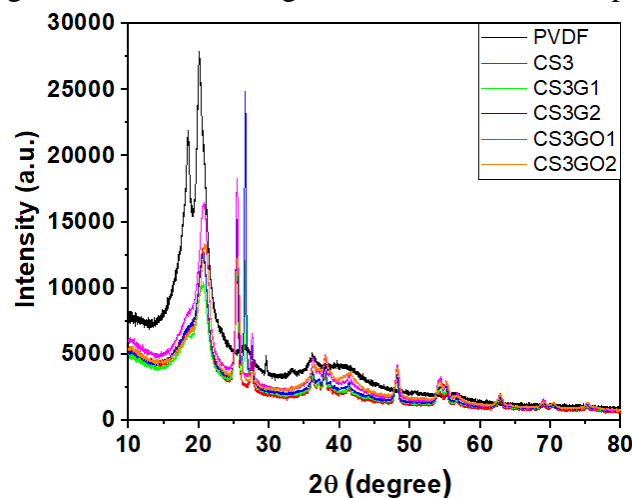
- **Microscopia electronică de baleaj (SEM)**



Micrografiile SEM ale membranelor compozite hibride $TiO_2:Sm$ în care sunt incluse cantități controlate de grafenă și grafenă oxidată.

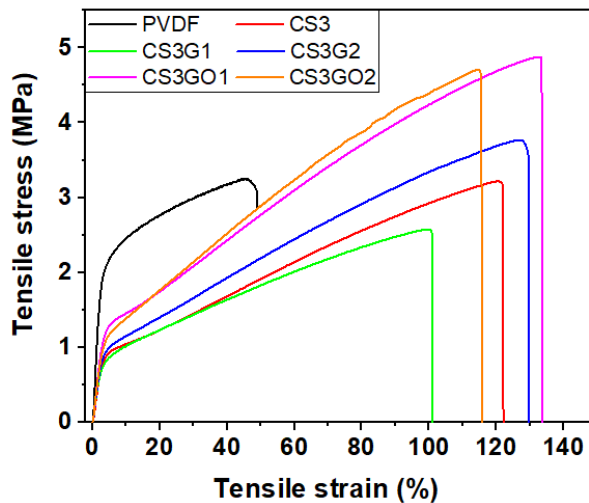
- **Difracția de raze X**

Difractogramele de raze X prezentate mai jos confirmă structura cristalină a materialelor noi dezvoltate. Toate picurile de difracție corespunzătoare materialului anorganic ($TiO_2:Sm$), polimerului, grafenei și grafenei oxidate se regăsesc în materialele compozite.



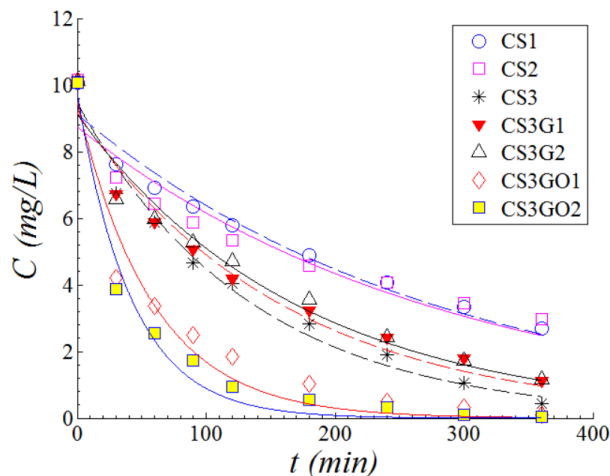
- **Proprietati mecanice**

Proprietăților mecanice evidențiate prin: rezistența la întindere, alungirea la rupere și modulul de elasticitate ale materialelor compozite flexibile sunt reprezentate în figura următoare. Proprietățile mecanice ale materialelor compozite bazate pe grafenă și grafenă oxidată suferă modificări semnificative și contribuie la îmbunătățirea acestor proprietăți.



Act 2.7 - A.2.3. Evaluarea activității fotocatalitice în degradarea diferiților coloranți organici din apele reziduale, testarea rezistenței mecanice pentru fiecare material sintetizat (în raport cu morfologia, tipul de dopant, cantitatea de grafenă) urmată de optimizarea materialului în ceea ce privește eficiența fotocatalitică

Albastru de metilen a fost utilizat drept colorant organic pentru degradarea în lumina vizibilă și în prezența membranelor compozite hibride PVDF/TiO₂:Sm (0.1%) în care sunt incluse cantități controlate de grafenă și grafenă oxidată. Obiectivul principal al acestui studiu a constat în evaluarea performanțelor fotocatalitice ale membranelor noi dezvoltate în funcție de cantitatea de grafenă și grafenă oxidată înglobată în structura acestora. Cinetica degradării colorantului MB a fost evaluată pentru toate materialele, urmată de optimizarea materialului cu activitatea fotocatalitică remarcabilă.



De asemenea, în cadrul obiectivului 2 au fost integrate componente anorganice (CoFe₂O₄) în matrici polimerice de alginat. Aceste materiale compozite s-au dovedit a fi eficiente în procese de adsorbție pentru ingineria protecției mediului. Rezultatele obținute în cadrul acestei activități reprezintă parte din conținutul unui articol științific publicat în *Journal of Molecular Liquids*.

Concluzii generale:

În cadrul etapei II de implementare a proiectului au fost preparate și caracterizate/testate cinci componente anorganice bazate pe TiO₂ dopat cu Cu, Ag, La, Er, Sm. Toate aceste sisteme au fost caracterizate morfologic și structural utilizând o varietate de tehnici adecvate sistemelor noi dezvoltate și apoi evaluate din punct de vedere al performanțelor fotocatalitice, iar cel mai bun material găsit a fost inclus (trei rapoarte de încărcare 10, 15, 18 %) într-o matrice polimerică de

PVDF. Sistemul compozit astfel dezvoltat a fost testat și optimizat din punct de vedere al proprietăților fotocatalitice. Pe baza acestor studii, în continuare s-a ales membrana cu cel mai bun răspuns fotocatalitic, urmând ca apoi să fie incluse cantități controlate de grafenă și grafenă oxidată. Toate activitățile au fost atent monitorizate și realizate având ca scop final dezvoltarea domeniului științific propus în cererea de finanțare.

- Au fost publicate 5 articole științifice (ISI) cu factori de impact peste 4, din care 3 în zona roșie (*Journal of Molecular Liquids* → *FI=6.165*, *Nanomaterials* → *FI=5.076*, *Ceramics International* → *FI= 4.527* și 2 în zona galbenă *Catalysts* → *FI=4.146*, *Materials Research Bulletin* → *FI = 4.641*).

- Diseminarea rezultatelor s-a realizat prin participarea la conferințe naționale și internaționale după cum urmează: **1** prezentare invitată, **5** comunicari orale și **2** postere.

- A fost organizat evenimentul științific "*The 3rd International Workshop Advances on Photocatalysis including Environmental and Energy Applications AdvPhotoCat-EE 2021 care a avut loc ONLINE, în perioada 28-29 Iunie, 2021, <https://photocatalysis-workshop.eu/>*. Evenimentul a reprezentat un real succes ținând cont de faptul că printre invitați la workshop au fost cel puțin 20 cercetători de top la nivel internațional în domeniu <https://photocatalysis-workshop.eu/invited-speakers/> și că workshopul a avut asociată publicarea lucrărilor într-un Număr Special al jurnalului "Surfaces and Interfaces" (clasat Q1-zona roșie) cu IF=4,837 <https://www.journals.elsevier.com/surfaces-and-interfaces/news/call-for-papers-special-issue-on-advances-in-photocatalysis>.

- Site-ul proiectului (<https://icmpp.ro/projects/18/about.php?id=21>) a fost actualizat cu progresul echipei pe plan științific.

Director Proiect,
Dr. Petronela Pascariu

