

# 2010



UNIVERSITATEA BABES-BOLYAI  
FACULTATEA DE FIZICA

Doctorand: Oana PONTA

Coordonator stiintific: Prof. Dr. Simion SIMON

Rezumatul tezei de doctrat

## CARACTERIZAREA STRUCTURALA A UNOR XEROGELURI SI MIROSFERE SILICATICE

CLUJ NAPOCA, 2010

## Cuprins

### Introducere

1. Xerogeluri bismut-silicatice amorfice si nanostructurate din zona de concentratii mari de siliciu

    1.1 Sintetiza sol gel a sistemului bismut-silicat

    1.2 Caracterizarea structurala obtinuta prin difractie de raze X

    1.3 Caracterizarea structurala obtinuta prin rezonanta electronica de spin

    1.4 Caracterizarea structurala obtinuta prin rezonanta magnetica nucleara

2. Microsfere titano-silicatice

    2.1 Sintetiza microsferele titano-silicatice prin metoda uscarii prin pulverizare

    2.2 Rezultatele obtinute prin analize termice

    2.3 Caracterizarea structurala obtinuta prin difractie de raze X

    2.4 Caracterizarea morfologica obtinuta prin microscopie electronica de baleaj

    2.5 Caracterizarea morfologica prin microscopie de forta atomica

    2.6 Caracterizarea structurala obtinuta prin spectroscopie cu fotoelectroni de raze X

    2.7 Caracterizarea structurala obtinuta prin rezonanta electronica de spin

    2.8 Caracterizarea structurala obtinuta prin spectroscopie Raman

3. Microsfere Si-Ti-Ga

    3.1 Sintetiza microsferele Si-Ti-Ga prin metoda uscarii prin pulverizare

    3.2 Caracterizarea structurala obtinuta prin difractie de raze X

    3.3 Caracterizarea morfologica obtinuta prin microscopie electronica de baleaj

    3.4 Caracterizarea structurala obtinuta prin spectroscopie cu fotoelectroni de raze X

    3.5 Caracterizarea structurala obtinuta prin rezonanta electronica de spin

    3.6 Caracterizarea structurala obtinuta prin spectroscopie Raman

Concluzii

Bibliografie selective

Multumiri

*Cuvinte cheie:* sol gel, uscare prin pulverizare, microsfere, analize termice, difractie de raze X, microscopie electronica de baleaj, microscopie de forta atomica, spectroscopie cu fotoelectrini de raze X, rezonanta electronica de spin, rezonanta magnetica nucleara, spectroscopie Raman.

## Introducere

Teza de doctorat se bazeaza pe sinteza prin metoda sol gel a unor sisteme oxidice de interes stiintific, teoretic si aplicativ.

In general studiile asupra transformarii sistemelor dezordonate in sisteme cristaline contin rezultatele obtinute dupa procese de tratament termic relativ indelungate, fara a se acorda atentie proceselor care au loc in faza initiala a acestor transformari, cand se produce de fapt dezvoltarea germanilor nanocrystalini primari. Etapa initiala a procesului de cristalizare este esentiala pentru obtinerea materialelor nanostructurate. De aceea, elucidarea fenomenelor ce au loc in aceasta tranzitie si a modalitatilor prin care ele pot fi controlate conduce la posibilitatea obtinerii unor compusi cu proprietati optoelectrice remarcabile, stabili in conditiile utilizarii lor industriale. Interesul pentru oxidul de bismut este amplificat de capacitatea neobisnuita a oxidului de bismut de a forma retele dezordonate in sisteme oxidice binare, stiindu-se ca acesta nu are calitatile formatorilor clasici de retele vitroase cum sunt oxizii de siliciu, bor sau fosfor. Oxidul de bismut se poate afla intr-o matrice vitroasa nu numai intr-o singura coordonare stabila, avand posibilitatea de a genera mai multe tipuri de unitati structurale. In ciuda faptului ca oxidul de bismut nu este un formator clasic de retea vitroasa, datorita polarizabilitatii sale inalte, in prezena formatorilor conventionali de sticla, poate construi o retea vitroasa de unitati piramidale [BiO<sub>3</sub>]. Sticlele silico-bismutate prezinta un interes considerabil in primul rand pentru potențialele lor aplicatii in fibre optice cu pierderi reduse, medii cu transmisie ridicata in infrarosu, medii laser active, dar isi pot gasi aplicatii si ca sisteme cu cedare controlata de agenti antibacterieni. Sticlele oxidice dopate cu pamanturi rare au durabilitate chimica ridicata, stabilitate termica si proprietati optice deosebite. Prin adaugare metalelor de tranzitie si a pamanturilor rare proprietatile electrice si magnetice pot fi schimbatate adevarat pentru a fi folosite ca si dispozitive electronice.

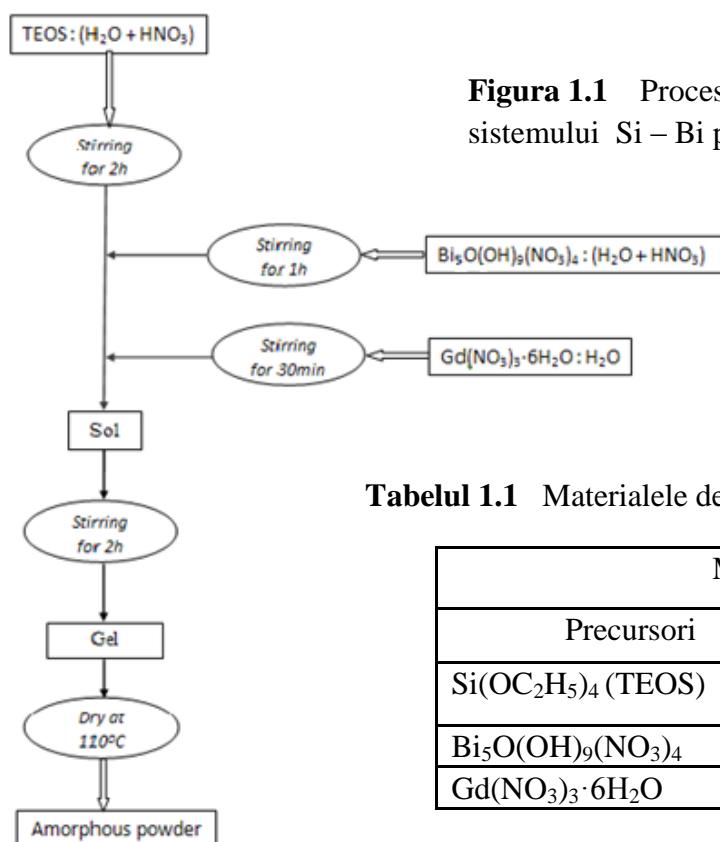
Sistemele silico-titanate au atras atentia cercetatorilor in special pentru aplicatii ca si catalizatori si suporti catalitici, mai ales ca nanocompozitele silico-titanate au o fotoactivitate mai mare decat cea a titanului pur. Pentru prepararea probelor a fost aleasa metoda sol gel deoarece, fata de metoda traditionala a subracirii topiturii, confera materialelor preparate o mai buna omogenitate, foloseste o temperatura scazuta pentru preparare si permite controlarea porozitatii inca din preparare. Pentru uscarea sistemelor silico-titanate a fost aleasa metoda uscarii prin pulverizare, cu scopul de a obtine microsfere goale in interior, a caror proprietati (densitate scazuta, suprafata mare in raport cu materialul utilizat, stabilitate, permeabilitate) favorizeaza folosirea lor in aplicatii catalitice.

Teza este structurata pe cinci capitole, urmate de concluzii, directii pentru cercetari viitoare si bibliografie. Primul capitol trateaza aspecte fundamentale legate de sistemele silicatice si aplicatiile acestora (in particular sistemele bismut-silicate si titanosilicate), subliniindu-se rolul galiului si cel al doparii cu pamanturi rare. Tot in acest capitol este discutata natura defectelor retelei  $TiO_2$ , cat si rolul important pe care il au acestea in aplicatii photocatalitice. In capitolul al doilea sunt descrise metodele sol gel si de uscare prin pulverizare, cat si motivele pentru care au fost alese pentru sinteza sistemelor investigate. Metodele experimentale utilizate pentru caracterizarea morfologica si structurala a sistemelor sintetizate sunt prezentate pe scurt in capitolul al treilea: microscopie electronica de balaj, de forta atomica, analiza termica, difracii de raze X, spectroscopie fotoelectronica cu radiatie X, spectroscopie Raman, spectroscopie de rezonanta electronica paramagnetica si de rezonanta magnetica nucleara. In capitolul patru sunt prezentate echipamentele utilizate pentru sinteza si analiza. Ultimul capitol, structurat pe trei subcapitole, cuprinde sinteza si rezultatele experimentale obtinute pentru trei sisteme investigate. Primul subcapitol este dedicat xerogelurilor bismut-silicatice din zona de concentratii mari de siliciu. Scopul propus in celelalte doua subcapitole este acela de a sintetiza, prin metodele sol gel si uscare prin pulverizare, miosfere (apartenind sistemelor: Si – Ti si Si – Ti – Ga) cu suprafata activa, cu diametrul mai mic de 10  $\mu m$ ; activarea se produce prin intermediul nanocrystalitelor care se dezvolta pe suprafata dupa tratamentul termic.

## 1. Xerogeluri bismut-silicatice amorse si nanostructurate din zona de concentratii mari de siliciu

### 1.1 Sinteza sol gel a sistemului bismut-silicat in zona de concentratii mari de siliciu

Pentru prepararea probelor s-a optat pentru metoda sol-gel, fiind un proces care permite sinteza unor compusi cu omogenitate si puritate ridicata comparativ cu metoda clasica a subracirii topiturii [1]. Procesul de preparare si materialele de start sunt prezentat schematic in Figura 1.1 si Tabelul 1.1.



**Figura 1.1** Procesul de preparare al sistemului Si – Bi prin metoda sol gel.

**Tabelul 1.1** Materialele de start in obtinerea sistemului Si – Bi.

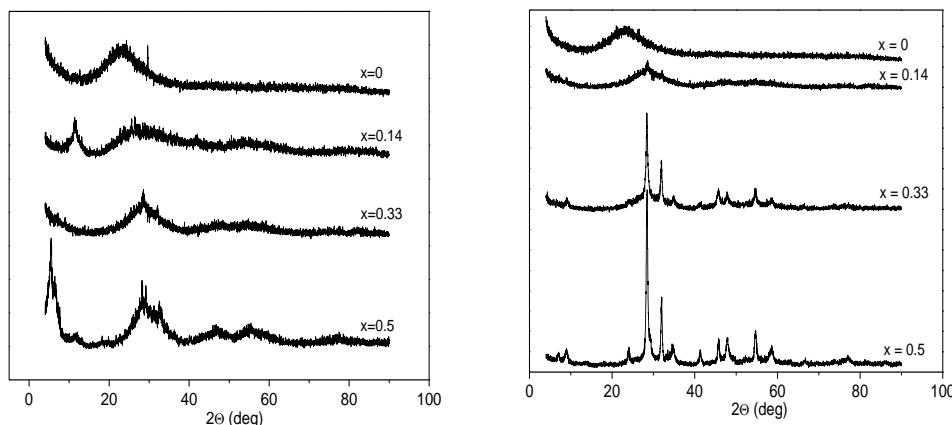
Materialele de start	
Precursori	Solventi
Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> (TEOS)	- acid azotic
Bi <sub>5</sub> O(OH) <sub>9</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	- apa distilata
Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	

Intreg procesul de preparare a fost realizat in aer la temperatura camerei, iar gelul obtinut a fost uscat in etuva la temperatura de 110 °C.

### 1.2 Caracterizarea structurala obtinuta prin difractie de raze X

Xerogelurile obtinute (Figura 1.2a) s-au dovedit a fi preponderent necristaline, cu usoare urme de precursori cristalini (faze cvasicristaline hidrate [2]) care insa au fost eliminati prin tratamente termice efectuate la temperaturi relativ joase. In probele cu continut ridicat de bismut s-au dezvoltat, in urma unui tratament termic la 400°C, timp de 30 de minute,

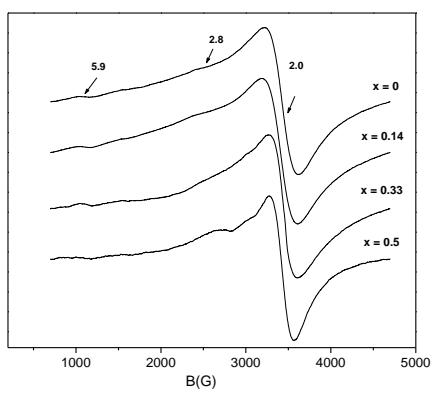
nanocristale din faza  $\text{Bi}_{5.6}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{9.4}$  [3]. Compozitia acestei faze, departe de compozitia probelor, arata faptul ca in matricea silicatica are loc separarea unor faze bogate in bismut, fapt demonstrat si de rezultatele MASNMR pe  $^{29}\text{Si}$ .



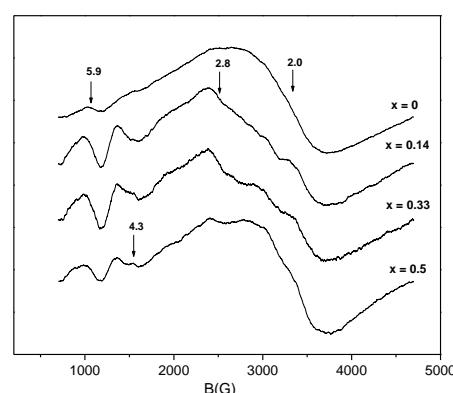
**Figura 1.2** Difractogramele de raze X ale probelor (a) preparate prin metoda sol gel; (b) tratate termic la  $400^\circ\text{C}$ , 30 de minute..

### 1.3 Caracterizarea structurala obtinuta prin rezonanta elecronica de spin

Analizele de rezonanta paramagnetica electronica au pus in evidenta compozitii diferite ale ionilor de gadoliniu in probe cu continut mai mare de bismut (Figura 1.3). Astfel, daca in probele cu  $x = 0$  si  $x = 0.14$  spectrele RPE ale ionilor de  $\text{Gd}^{3+}$  sunt similare si reflecta o vecinatate relaxata a acestora in matricea amorfa, odata cu cresterea continutului de bismut, pe langa asemenea pozitii, gadoliniul ocupa pozitii in regiuni cvasicristaline in acord cu modificarea difractogramelor acestor probe. Dupa tratamentul termic la  $400^\circ\text{C}$  ionii de gadoliniu ocupă pozitii in interiorul fazei cristaline de tip  $\text{Bi}_{5.6}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{9.4}$  (Figura 1.4).



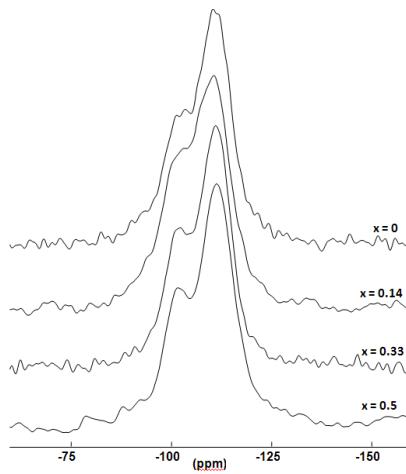
**Figura 1.3** Spectrele RPE ale probelor preparate prin metoda sol-gel



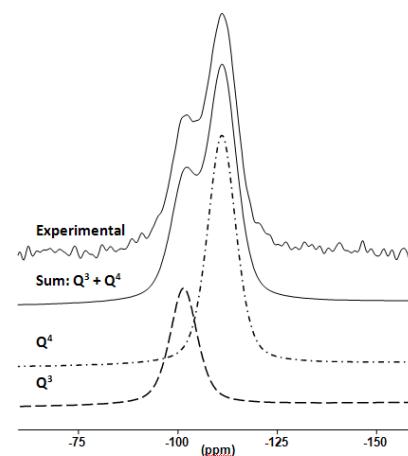
**Figura 1.4** Spectrele RPE ale probelor tratate termic 30 minute la  $400^\circ\text{C}$

## 1.4 Caracterizarea structurala obtinuta prin rezonanta magnetic nucleara

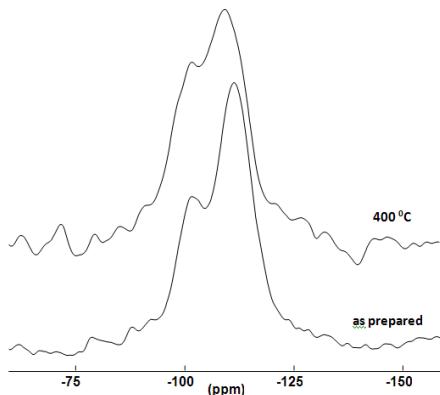
Spectrele  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR ale probelor obtinute prin metoda sol-gel indica prezenta majoritara a unitatilor  $\text{Q}^4$  precum si a unitatilor  $\text{Q}^3$  (in concordanta cu notatia  $\text{Q}^{(n)}$ , unde  $n \leq 4$  reprezinta numarul oxigenilor legati [4]). Odata cu cresterea continutului de bismut creste si ponderea unitatilor  $\text{Q}^3$ . Dupa tratamentul termic de la  $400^\circ\text{C}$  nu se modifica substantial ponderea acestor unitati prin comparatie cu cele din probele obtinute prin metoda sol-gel, nici in proba ce ramane necristalina ( $x = 0$ ), nici in cele ce sunt preponderent cristaline ( $x = 0.5$ ). Unitatile structurale de tip  $\text{SiO}_4$  se pastreaza ca forma la tranzitia spre faza cristalina. Deconvolutia spectrelor RMN a fost facuta utilizand programul DmFit [5].



**Figura 1.5** Spectrele RMN pentru probele preparate prin metoda sol gel.



**Figura 1.6** Deconvolutiile spectrului RMN al probei  $x = 0.33$ , preparata prin metoda sol gel.



**Figura 1.7** Spectrul RMN al probei  $x=0.5$  preparata prin metoda sol gel si tratata termic la  $400^\circ\text{C}$ , 30 de minute.

**Tabelul 1.2** Deplasarea chimica ( $\delta_{\text{ICS}}$ ) si fractiile relative (f) ale unitatilor  $\text{Q}^n$  in functie de continutul de bismut.

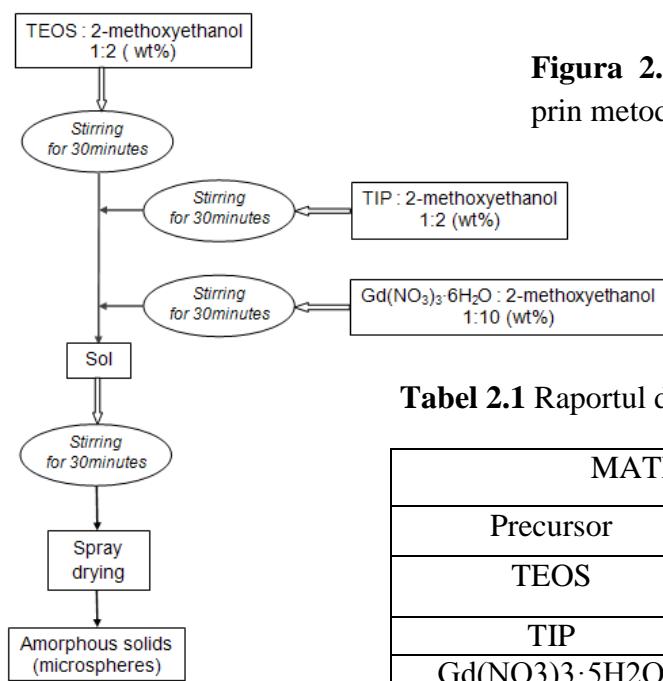
$x$	$\text{Q}^n$	$\delta_{\text{ICS}}$ ppm	f %
0	$\text{Q}^4$	-101.6	37.7
	$\text{Q}^3$	-111.2	62.3
0.14	$\text{Q}^4$	-101.2	42.1
	$\text{Q}^3$	-110.7	57.9
0.33	$\text{Q}^4$	-101.7	37.9
	$\text{Q}^3$	-111.4	62.1
0.5	$\text{Q}^4$	-101.4	36.9
	$\text{Q}^3$	-111.6	63.1

Rezultatele RMN sugereaza faptul ca zona bogata in siliciu ramane amorfa si numai o mica parte din siliciu este incorporat in faza cristalina  $\text{Bi}_{5.6}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{9.4}$ , prea mica pentru a putea fi evidențiată în spectrele RMN [6].

## 2. Microsfere titano-silicatice

### 2.1 Sinteza microsferelor titano-silicatice prin metodele sol-gel si uscarii prin pulverizare

Au fost preparate microsfere titano-silicatice dopate cu gadoliniu mai mici de  $10 \mu\text{m}$  în diametru, combinând metoda sol-gel cu metoda uscării prin pulverizare (folosind aparatul Buchi-290 Mini Spray-dryer).



**Figura 2.1** Preparare microsferelor amorfe prin metoda sol-gel (sistemu Ti – Si).

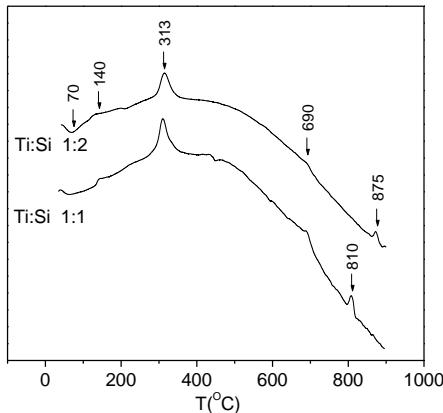
**Tabel 2.1** Raportul de masa dintre precursori și solvent

MATERIALE		Raport (masa%)
Precursor	Solvent	
TEOS	2-methoxyethanol	1:2
TIP		1:2
Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O		1:10

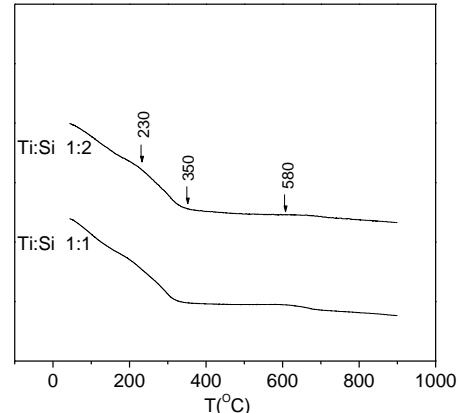
### 2.2 Rezultatele analizei termice

Picul exotermic din jurul temperaturii de  $690^\circ\text{C}$  (Figura 2.2) poate fi atribuit tranzitiei de la starea amorfa la anatas observat și în difractograma de raze X (Figura 2.6). Efectul exotermic în jurul temperaturii de  $810^\circ\text{C}$  pentru sistemul Ti:Si 1:1 și de la  $875^\circ\text{C}$  pentru sistemul Ti:Si 1:2 acompaniat cu o mică pierdere de masa pe curba TGA este atribuit unui proces de cristalizare și descompunere a produselor reziduale care formează un invelis pe suprafața particulelor [7,8]. Aceste procese endotermice corespund tranzitiei anatas-rutil cum se observă și în difracția de raze X (Figura 2.7). În sistemul Ti:Si 1:2 tranzitia anatas-rutil are loc

la o temperatura mai ridicata care evidentaiza faptul ca o concentratie mai mare de titan duce la scaderea acestei temperaturi de tranzitie.



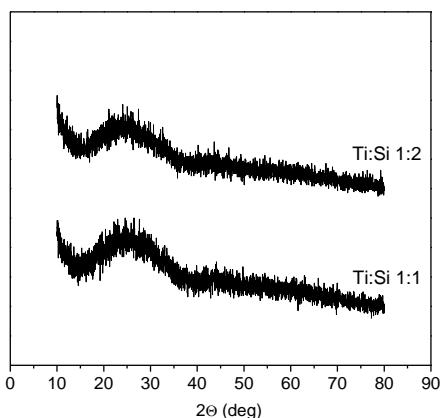
**Figura 2.2** Curbele DTA pentru sistemele Ti:Si 1:2 si 1 :1



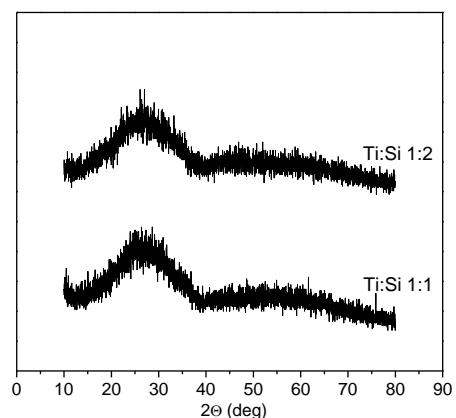
**Figura 2.3** Curbele TGA pentru sistemele Ti:Si 1:2 si 1 :1

### 2.3 Caracterizarea structurala prin difractia de raze X

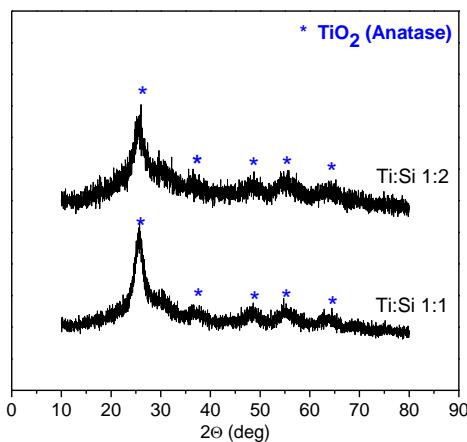
Difractogramele de raze X pentru probele netratate si pentru cele tratate termic la temperatura de 350°C pun in evidenta structura amorfa caracterizata prin picul de difractie larg caracteristic, dintre  $2\theta \sim 20^\circ$  and  $30^\circ$  (Figurile 2.4 si 2.5). Acest pic este mult mai larg si creste in intensitate pentru microsferele tratate termic la temperatura de 350°C sugerand ca un alt tip de aranjament exista in interiorul starii amorfne care apare din cauza cresterii temperaturii.



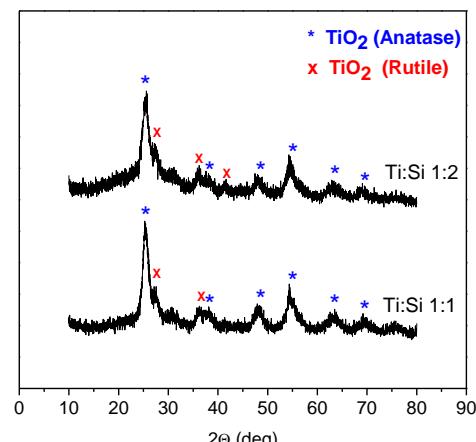
**Figura 2.4** Difractogramele de raze X pentru microsferele preparate prin metoda sol gel.



**Figura 2.5** Difractogramele de raze X pentru microsferele tratate termic la temperatura de 350°C, 30 minute.



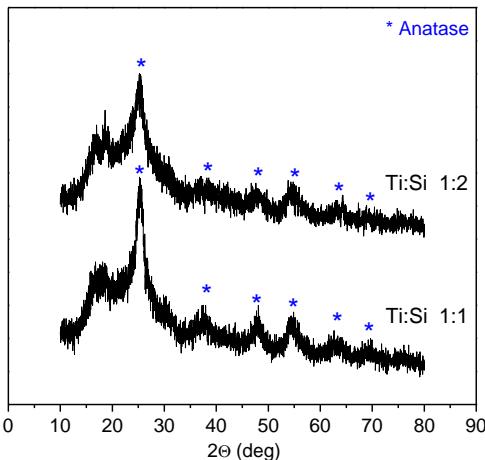
**Figura 2.6** Difractogramele de raze X pentru microsferele tratate termic la temperatura de 700°C, 30 minute.



**Figura 2.7** Difractogramele de raze X pentru microsferele tratate termic la temperatura de 900°C, 30 minute.

Nanocristalele au fost evidențiate numai după tratamentul termic de la 700°C. Difractograma de raze X a microsferelor titanio-silicatice dopate cu gadolinium obținute prin tratament termic la 700°C timp de 30 de minute, arată că în matricea sticlei, fază cristalina identificată este  $\text{TiO}_2$  – anatas [9] (Figura 2.6). Primele nanocrystalite de  $\text{TiO}_2$  – rutile apar în urma tratamentului termic de la 900°C [10]. S-au stabilit de asemenea două temperaturi de tratament termic 1100°C (Figura 2.9) și 1400°C (Figura 2.10) : prima temperatură deoarece este temperatura la care cristalinarea rutilului ar trebui să se încheie și la care cristalinarea fazei cristobalit încă nu a inceput și a doua temperatură deoarece este temperatura la care cristalinarea cristobalitului ar trebui să se încheie. S-au facut deasemenea masurări de raze X pentru microsfere tratate termic la 900°C dar care nu au fost lăsate în cuptor timp pentru 30 de minute, cum s-a procedat anterior (Figura 2.8). Se poate observa că tranziția la fază de rutil nu a avut loc încă și încă se mai observă fază de anatas la această temperatură, ceea ce este foarte important pentru aplicații în cataliza. Pe de altă parte siliciul este încă în fază amorfa, fapt demonstrat în picul larg dintre  $20 \sim 15^\circ$  și  $22$ . Difractogramele de raze X evidențiază clar că prin creșterea temperaturii de tratament are loc în jurul valorii de 700°C tranziția de la starea amorfa la cea de anatas, apoi tranziția de la anatas la rutil (la temperatura de 900°C cele două faze coexista) care se încheie la tratamentul termic de la 1100°C unde s-a identificat numai fază de rutil (Figurile 2.7 și 2.9). Aceste tranziții au loc după tratamentul termic timp de 30 de minute al acestei temperaturi.

In intervalul  $20\text{--}15 - 25^\circ$  se observa ca, la temperatura de  $1100^\circ\text{C}$ , silicatii sunt inca in stare amorfă si incepe procesul de nucleatie pentru sistemul cu cel mai mare continut de siliciu (Figura 2.9).

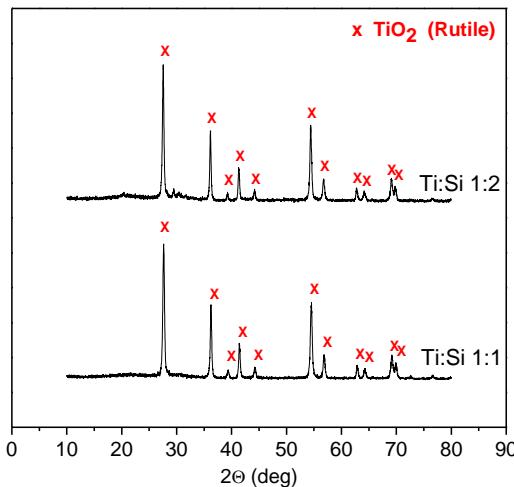


**Figura 2.8** Difractogrammele de raze X pentru microsferele tatare termic la  $900^\circ\text{C}$ , fara sa fie lasate in cupor dupa atingerea temperaturii de  $900^\circ\text{C}$ .

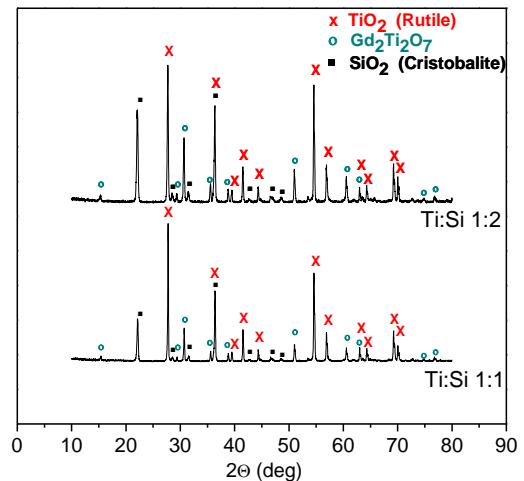
**Tabel 2.2** Dimensiunile cristalitelor pentru fazele cristaline dezvoltate dupa tratament termic, pentru ambele sisteme (in sistemele tratate termic la  $900^\circ\text{C}$  regasim faza rutil, dar proportia ei in sistem este prea mica pentru un calcul corect).

sample	Heat treat. ( $^\circ\text{C}$ )	Phase	Crystallite size (nm)
Ti:Si 1:1, 1%Gd	700	Anatase ( $\text{TiO}_2$ )	4-5
	900	Anatase ( $\text{TiO}_2$ )	5
	1100	Rutile ( $\text{TiO}_2$ )	94
		Rutile ( $\text{TiO}_2$ )	150
	1400	Cristobalite ( $\text{SiO}_2$ )	38
		$\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	107
Ti:Si 1:2, 1%Gd	700	Anatase ( $\text{TiO}_2$ )	4
	900	Anatase ( $\text{TiO}_2$ )	4-5
	1100	Rutile ( $\text{TiO}_2$ )	28
		Rutile ( $\text{TiO}_2$ )	48
	1400	Cristobalite ( $\text{SiO}_2$ )	32
		$\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	48

Dupa tratamentul termic de la  $1400^\circ\text{C}$  (Figura 2.10) toate fazele amorse cristalizeaza si apar doua noi faze identificate ca  $\text{SiO}_2$  (cristobalit) si  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (o faza mult investigata ca fiind o structura de piroclor).



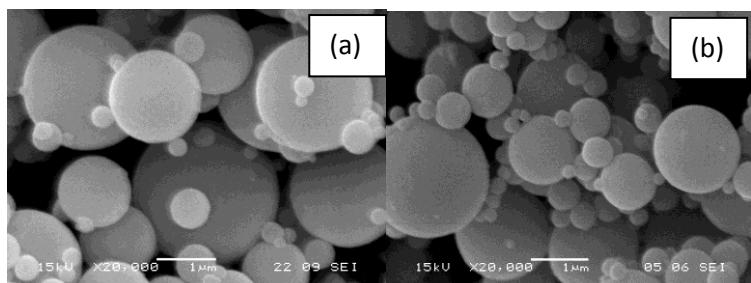
**Figura 2.9** Difractogrammele de raze X ale microsfereelor tratate termic la  $1000^\circ\text{C}$ , 30 minute.



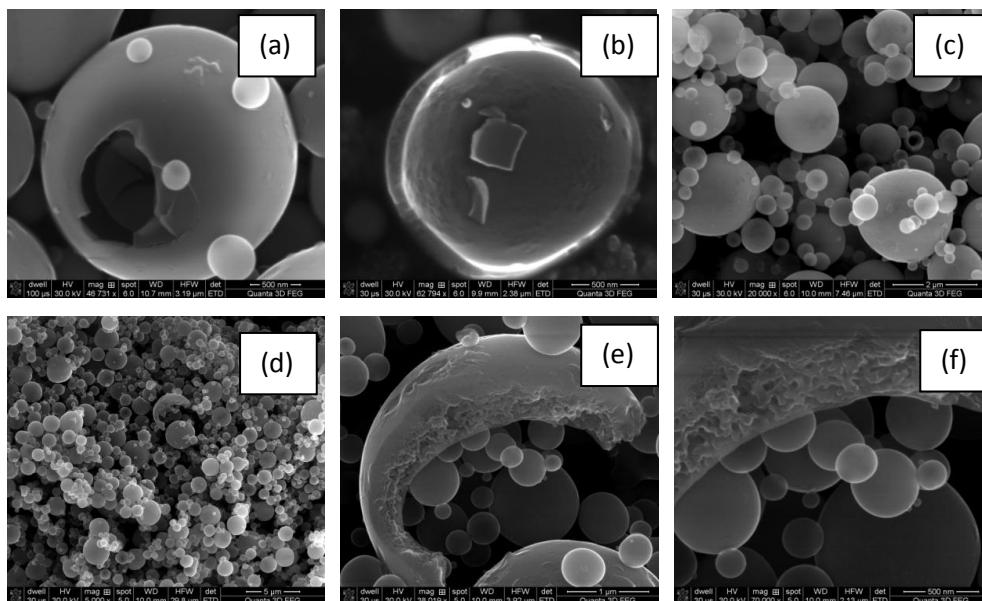
**Figura 2.10** Difractogrammele de raze X ale microsfereelor tratate termic la  $1400^\circ\text{C}$ , 30 minute.

## 2.4 Caracterizarea morfologica prin SEM

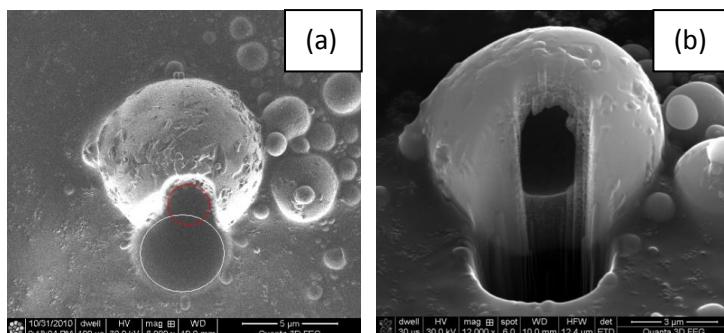
Dupa cum se observa in Figurile 2.11 – 2.13, probele preparate prin metoda sol gel, apartinand ambelor sisteme, sunt microsfere goale. Rezultatele SEM arata ca particulele obtinute sunt bine definite si au forma sferica cu diametrul mai mic de 10  $\mu\text{m}$ , cu o suprafata neteda, fara pori vizibili la suprafata. Microsferele sparte, ca urmare a ciocnirilor, demonstreaza ca acestea sunt goale in interior si ca peretii prezinta grosimi diferite (Fig. 5.25, Fig. 5.25) cu o porozitate mare la interior care descreste spre suprafata nedeta (Fig. 5.24e, Fig. 5.25e, f), datorita tensiunii superficiale care este mult mai mare la suprafata microsferei decat in interiorul ei in timpul procesului de sprayere. In timpul uscarii, temperatura si evaporarea solventului sunt diferite la suprafata microsferelor fata de interiorul lor. Cantitatea de microsfere sparte este nesimificativa in comparatie cu cele intregi. Cavitatea microsferelor si porozitatea peretilor au fost de asemenea confirmate cu ajutorul procedeului de taiere cu fasciculul de ioni in timpul masuratorii SEM (Figura 2.13).



**Figura 2.11** Imaginele AFM ale probelor preparate prin metoda sol gel, apartinand sistemelor Ti:Si (a) 1:2, (b) 1:1.

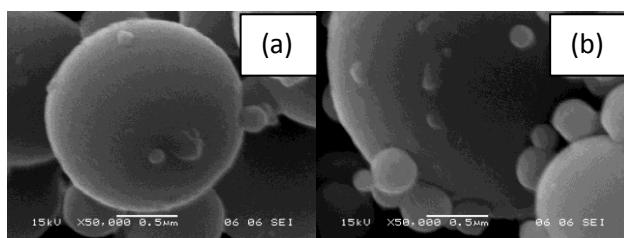


**Figura 2.12** Imaginele AFM ale microsfereelor praparate prin metoda sol gel, apartinand sistemului Ti :Si 1 :1, la diferite magnificatii: (a), (b), (c), (d), (e), (f).



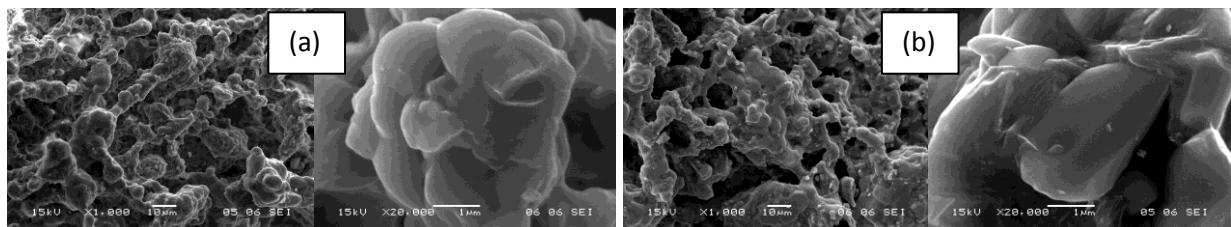
**Figura 2.13** Imaginea SEM a microsfereelor netratate termic pentru sistemul Ti:Si 1:1, obtinute cu ajutorul (a) fasciculului de ioni, (b) fasciculului de electroni dupa taierea si scanarea cu fasciculul de ioni.

Taierea s-a realizat dupa cum urmeaza: prima data am ales o zona circulara (Figura 2.13a: cercul alb) si am inceput tarierea folosind un fascicul de ioni (30 pA). Deoarece microsfera are un perete destul de gros aceasta prima tarietura nu a dezvaluit cavitatea microsferei. De aceea a fost necesara a doua tariere dupa o arie mai mica (Figura 2.13b: cercul rosu). Unghiul dintre fasciculul de ioni si cel de electroni este de 52° din aceasta cauza imaginea microsferei este observata in Figura 2.13a dintr-un unghi diferit in comparatie cu imaginea din Figura 2.13b. Difractogramele de raze X ale microsferelor tratate termic la 350°C arata ca sistemele sunt inca amorfe (Figura 2.5) ceea ce inseamna ca suprafata microsferelor nu se modifica si nu se observa nici o diferență in imaginile SEM. Dupa tratamentul de la 700 si 900°C doua noi faze apar, conform difractogramelor de raze X (Figurile 2.6 si 2.7): anatas – pentru tratamentul de la 700°C si atat anatas cat si rutil pentru tratamentul de la 900°C, dar nu pot fi observate in imaginile SEM datorita dimensiunii lor. Imaginile SEM ale probelor tratate termic la 1100°C (Figura 2.9) arata o suprafata usor aspra a microsferelor in comparative cu cea a microsferelor tratate la temperature mai mici, dar numai in cazul sistemului Ti:Si 1:1. Acest lucru se datoreaza dimensiunii nanocrystalitelor de rutil care sunt de trei ori mai mari in cazul sistemului Ti:Si 1:1 (Tabelul 2.2). Un alt motiv pentru care nu se observa clar nanocrystalitele de rutil poate fi faptul ca acestea se dezvolta in interiorul peretilor microsferelor sau pot fi acoperite de faza amorfa a siliciului care nu a atins temperatura de cristalizare.



**Figura 2.14** Imaginile SEM ale microsfereelor din sistemul Ti:Si (a) 1:2, (b) 1:1 tratate termic la 1100°C (30 minute).

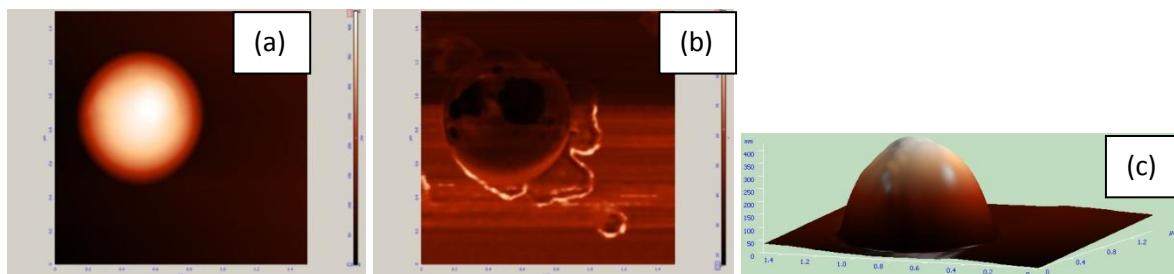
Tratamentul termic de la 1400°C distrug forma sferica a probelor, microsferele par sa fie topite (se pot vedea fragmente de microsfere) si se dezvolta pe langa rutil si fazele cristaline cristobalit si  $Gd_2Ti_2O_7$ , conformu difractogramelor de raze X (Figura 2.10)



**Figura 2.15** imaginile SEM ale microsferelor tratate termic la  $1400^{\circ}\text{C}$ , apartinand sistemelor Ti :Si (a) 1 :2, respectiv (b) 1 :1 (la magnificari diferite).

## 2.5 Caracterizarea morfologica prin AFM

Nu am fost neaparat interesati de imaginile de topografie deoarece compusii sferici au nevoie de deconvolutia tipului pentru a indeparta artefactele induse de catre aberatia varfului. Acest inconvenient apare numai la imaginile 3D. In imaginile de faza se poate observa ca microsferele sunt omogene. Suprafetele intunecate din imaginile de faza sunt de la alte microsphere care sunt atasate de cea principală (Figura 2.16b). In imaginea de faza, microsferele mici au culori diferite fata de cea principală deoarece au raze diferite care implica forte diferite, si nu pentru ca au componitii diferite.



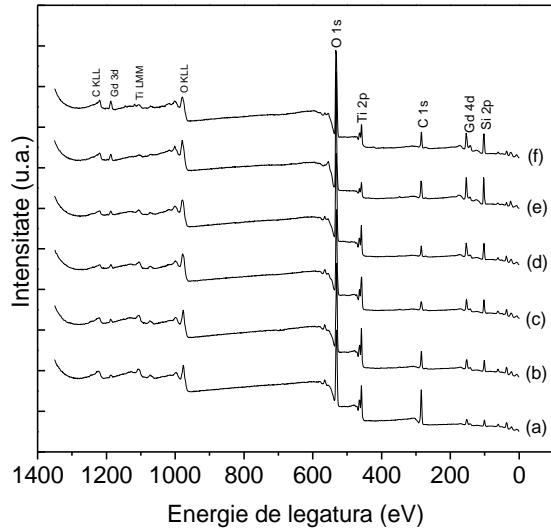
**Figura 2.16** Imaginile AFM ale microsferelor netratate termic din sistemul Ti:Si 1:2 (a) 2D, (b) faza (c) 3D.

## 2.6 Caracterizarea structurala obtinuta prin spectroscopie cu fotoelectroni de raze X

Rezultatele XPS obtinute pentru sistemul Ti:Si 1:2 indica prezenta oxigenului si a carbonului, impreună cu titanul si gadoliniul, după cum se poate observa si din Figura 2.17 și Tabelul 2.3. In studiile XPS pe diferite sticle, energia de legatura a oxigenului O 1s in cazul oxigenului legat de diferiti cationi, pare a reprezenta masuratoarea care furnizează cele mai multe informații cu privire la structura sticlei [11]. Analiza fotopicului corespunzător Si 2p (102 eV) identifică formarea  $\text{SiO}_2$  (Figura 2.18A). Spectrul de inalta rezolutie corespunzator Ti 2p pentru substratul de Ti:Si 1:2 (Figura 2.18B), indica prezenta  $\text{TiO}_2$  evidnetiat prin picul de

la 459.0 eV ( $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ ) si 464.5 eV ( $\text{Ti}2\text{p}_{1/2}$ ) [12-14]. Formarea  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  este de asemenea confirmata si de picul O 1s (Figura 2.18C).

**Tabelul 2.3** Distribuitia energiei de legatura a O 1s



Temperatura de tratament termic (°C)	Energia de legatura a O 1s (eV)
Netratat termic	530.85
350	530.93
700	531.93
900	532.47
1100	532.74
1400	532.83

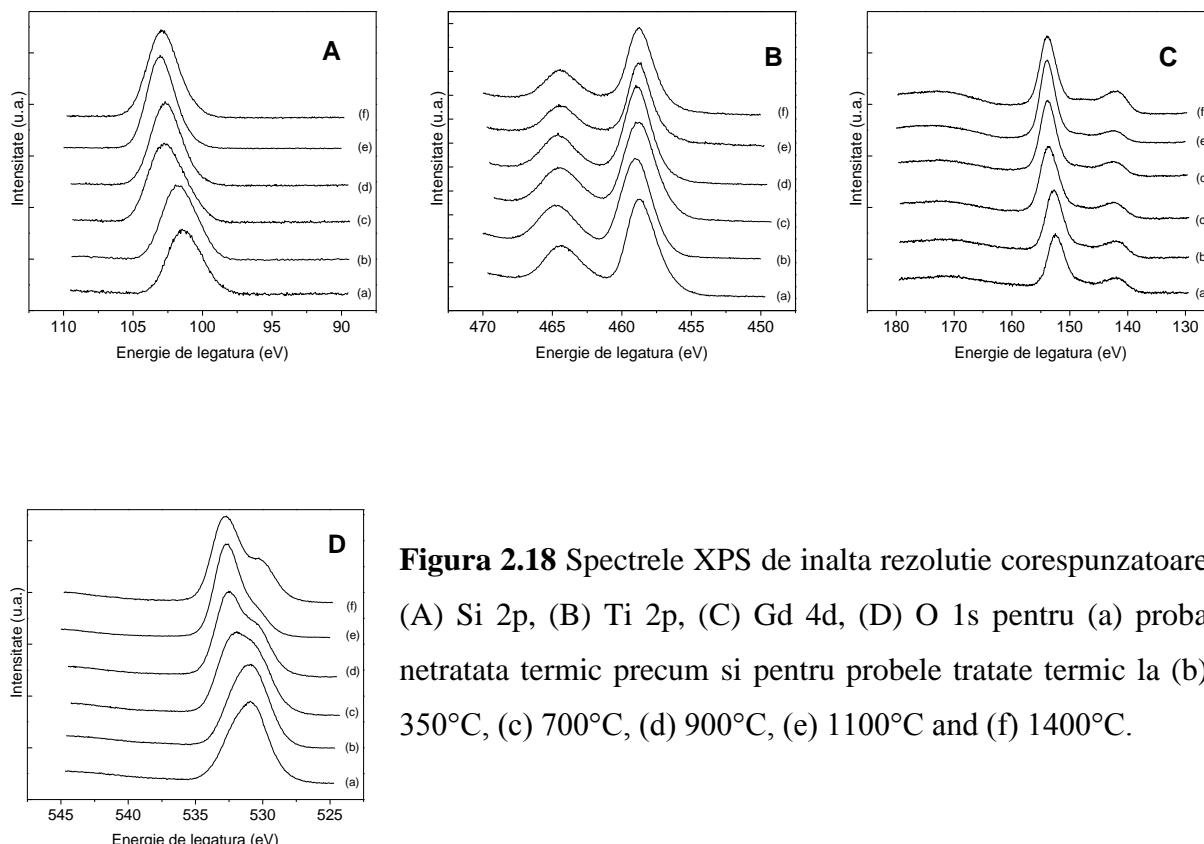
**Figura 2.17** Spectrele XPS survey pentru sistemul Ti:Si 1:2 (a) netratat termic, respectiv tratat termic la (b) 350°C, (c) 700°C, (d) 900°C, (e) 1100°C si (f) 1400°C.

Picul O 1s prezinta o forma largita si complicata datorita suprapunerii mai multor componente specifice oxigenului din structura sistemului investigat (Figura 2.18D). Prin cresterea temperaturilor de tratament termic, picul O 1s se deplaseaza de la 530.84 eV la 532.83 eV indicand cresterea numarului de puncti de oxigen ca dovada a cresterii stabilitatii sistemului (Tabelul 2.3) [15]. Cantitatea de oxigen la suprafata probelor descreste o data cu cresterea temperaturii de tratament, fapt datorat indepartarii oxigenului specific compusilor organici sau gruparilor OH. Incepand cu proba tratata termic la 900°C, picul corespunzator oxigenului din reteaua  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ ) prezent in jurul valorii de 530.5 eV si cel corespunzator oxigenului in reteaua  $\text{SiO}_2$  ( $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ) observat la 532.8 eV sunt separate (Figura. 2.18A), indicand o segregare a celor doua faze, in concordanta cu difractogramele DRX.

**Tabelul 2.4** Concentratia relativă a principalelor componente, înainte și după tratamentul termic pentru sistemul Ti:Si 1:2.

Temperatura de tratament (°C)	Compozitia elementala (at. %)			
	O 1s	Ti 2p	Si 2p	Gd 3d
Netratat termic	70.688	12.281	16.875	0.156
350	64.428	11.260	24.164	0.148
700	62.684	9.367	27.76	0.18
900	62.640	7.549	29.653	0.15
1100	58.829	2.894	38.057	0.22
1400	59.331	5.498	34.798	0.37

Spectrele corespunzatoare Si 2p (Figura 2.18A) sunt de asemenea deplasate spre energii de legatura mai mari, de la 101.43 eV pentru proba ne tratata termic la 102.9 eV pentru proba tratata termic la 1400°C. Motivul acestei deplasari este corelat cu deplasarea picurilor de oxygen.

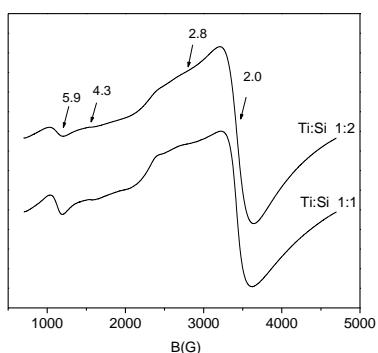


**Figura 2.18** Spectrele XPS de inalta rezolutie corespunzatoare (A) Si 2p, (B) Ti 2p, (C) Gd 4d, (D) O 1s pentru (a) proba ne tratata termic precum si pentru probele tratate termic la (b) 350°C, (c) 700°C, (d) 900°C, (e) 1100°C and (f) 1400°C.

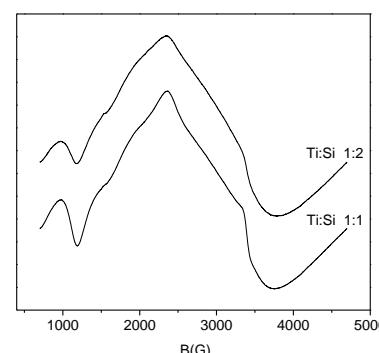
Dupa cum se poate observa din Tabelul 2.4 cantitatea procentuala de Ti 2p la suprafata descreste de la 12.28 %, pentru proba ne tratata termic, la 2.89 % pentru proba tratata termic la 1100°C, in timp ce cantitatea de Si 2p creste de la 16.87 % la 38.05 %. Acest fapt poate fi explicat printr-o migrare a titanului de la suprafata spre bulk si a siliciului din bulk spre suprafata (segregarea  $\text{SiO}_2$  la suprafata), reflectandu-se astfel o substitutie a atomilor de Ti de catre atomi cu o electronegativitate mai mare si polarizabilitate mai mica cum sunt atomii de Si in reteaua  $\text{SiO}_2$ . Spectrele de inalta rezolutie corespunzatoare Gd 4d (Fig.5.41) nu scot in evidenta aspecte importante, concentratia si energia de legatura raman aproximativ constanta cu cresterea temperaturii de tratament [16]. Se observa totusi o usoara crestere a concentratiei de gadoliniu la suprafata in probele tratate termic la 1400°C, fapt care sugereaza difuzia Gd din interior spre suptafata microsferelor pentru a forma faza cristalina  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [17].

## 2.7 Caracterizarea structurala prin EPR

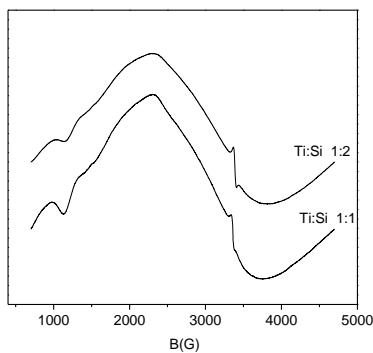
Spectrele microsferelor nefiltrate termic sunt dominate de o linie largă centrata la  $g \approx 2.0$  care reflectă o vecinătate relaxată în matricea amorfa, dar se observă și linii mici la  $\approx 5.9$  și  $2.8$ . Acestea indică faptul că există poziții în matricea amorfa unde ionii de  $Gd^{3+}$  se află în camp intermediar. Lărgimea liniei de la  $g \approx 2.0$  din spectrele EPR, care reflectă în mod direct schimbările în rata de relaxare spin-retete și cel mai important în dinamica medie a anizotropiei factorului  $g$ , se modifică în intervalul de temperatură investigată. Linia de la  $g \approx 4.3$  este atribuită fierului (III) și apare datorită tuburilor de sticlă în care se pune proba pentru a efectua masurarea EPR. Modificările structurale induse în probele titan-silicatice amorfe prin tratamentele termice sunt bine puse în evidență în spectrele EPR ale probelor parțial și total cristaline (Figurile 2.19-2.26). Linia largă de la  $g \approx 2.0$  din spectrele probelor tratate termic la  $350$ ,  $700$  și  $900^{\circ}C$  ne indică că ionii de  $Gd^{3+}$  sunt preponderent dispuși în fază reziduală necristalină, în camp cristalin slab, rezultat în urma relaxării structurale dar încă cu un grad mare de dezordine în jurul lor. Se observă și spectrul în "U" cu linii la  $g \approx 5.9$ ,  $g \approx 2.8$ ,  $g \approx 2.0$ , specific matricilor policristalini dezordonate care contin ioni de  $Gd^{3+}$  destul de omogen distribuiți. Spectrele EPR pentru microsferele tratate termic în intervalul  $350 - 1400^{\circ}C$  sunt caracterizate printr-un semnal îngust, suprapus peste componenta spectrală, la  $g \approx 2$ , care crește în intensitate odată cu creșterea temperaturii de tratament. În conformitate cu literatura [18] am atribuit aceste linii vacanțelor de oxigen la titan ( $V_{Ti}$ ) cu spin electronic neimperecheat. Spectrele EPR prezintă o usoară asimetrie a liniei rezonante (se abat de la o funcție pur Lorentziană) care poate fi explicată prin prezența unei anizotropii usoare și/sau a unui fundal de rezonanță relativ larg de o foarte joasă amplitudine. Lărgimea liniei spectrelor EPR, care reflectă în mod direct schimbările în rata de relaxare spin-retete și cel mai important în dinamica medie a anizotropiei factorului  $g$ , se modifică în intervalul de temperatură investigată [19].



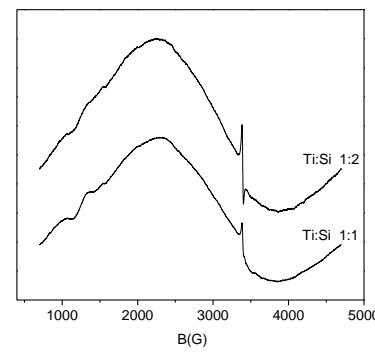
**Figura 2.19** Spectrele EPR ale microsferelor preparate prin metoda sol gel



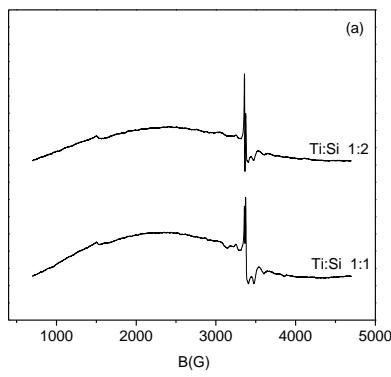
**Figura 2.20** Spectrele EPR ale microsferelor tratate termic la  $350^{\circ}C$ , 30 minute.



**Figura 2.21** Spectrele EPR ale microsferelor tratate termic la  $700^{\circ}\text{C}$ , 30 minute.

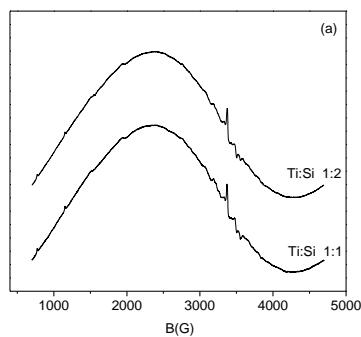
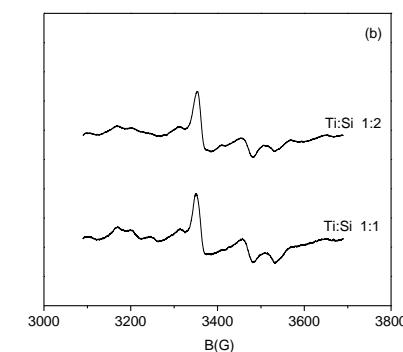


**Figura 2.22** Spectrele EPR ale microsferelor tratate termic la  $900^{\circ}\text{C}$ , 30 minute.



**Figura 2.23** Spectrele EPR ale microsferelor tratate termic la  $1100^{\circ}\text{C}$ , 30 minutes, utilizand un baleaj de (a) 4000 G, (b) 600 G.

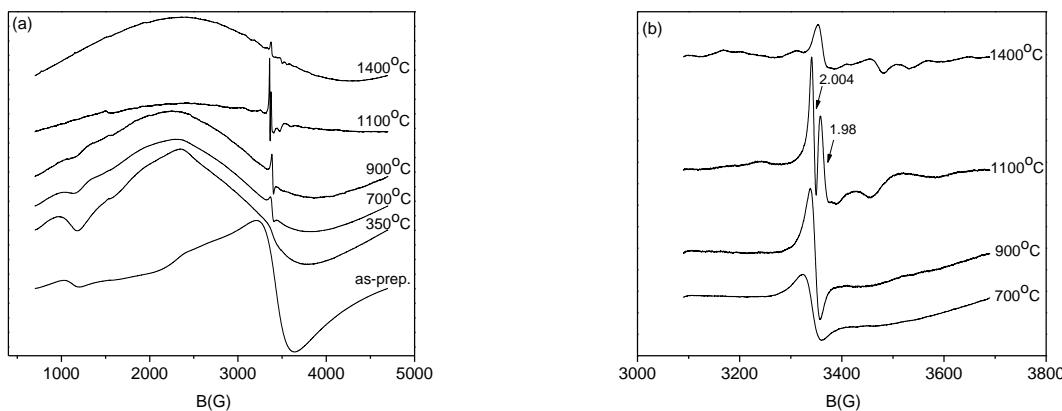
Prin aplicarea tratamentului termic oxigenul difuzeaza din interior spre suprafata si se formeaza in regiunea de sub-suprafata vacante de oxygen, in timp ce titaniul difuzeaza de la suprafata spre interior, unde se formeaza ionii de  $\text{Ti}^{3+}$ . In timp ce atomul de O difuzeaza el genereaza doi atomi de titan cu configuratie incomplete, legati anterior de atomul de oxigen. Unul dintre acestei atomi de Ti capteaza un electron si ramane in configuratia tetraedrala, iar celalalt atom de Ti se relaxeaza intr-o configuratie planar trigonală.



**Figura 2.24** Spectrele EPR ale microsferelor tratate termic la 1400°C, 30 minutes, utilizand un balaj de (a) 4000 G, (b) 600 G.

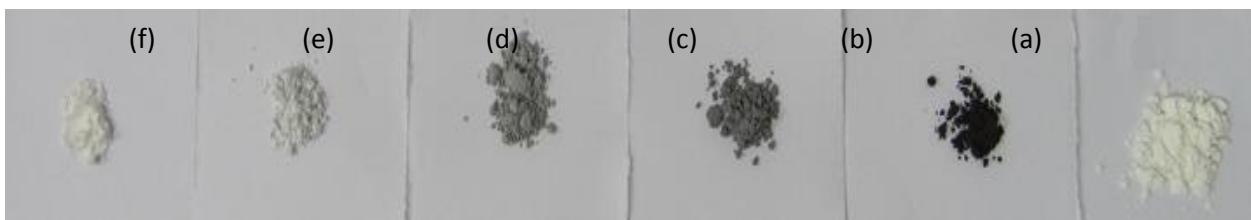
Spectrele EPR ale probelor tratate termic la 1400°C sunt caracterizate doar prin semnalul din jurul valorii  $g \sim 1.98$ , atribuit ionilor de  $Ti^{3+}$ , neexistand vacante de O din cauza atmosferei reducatoare. Centrii de  $Ti^{3+}$  sunt de obicei detectati la temperature sub 120K [20,21], dar au mai fost detectati in literatură de specialitate [22] la temperatură camerei.

Din spectrele RES prezentate in Figurile 2.25, 2.26 se observa faptul ca tratamentul termic joaca un rol important in formarea de centri paramagneticii aditionali, ambele sisteme avand o dependenta oarecum similara in raport cu tratamentul termic.



**Figura 2.25** Spectrele RES ale sistemului Ti:Si 1:2 preparate prin metoda sol si supuse diferitelor tratamente termice, utilizand un baleaj de (a) 4000 G si respectiv (b) 600 G.

In Figura 2.25 este evidențiată evoluția vacanțelor de oxigen (pentru  $g \sim 2.004$ ) și  $Ti^{3+}$  (pentru  $g \sim 1.98$ ), în urma tratamentelor termice. În cazul microsferelor preparate prin metoda sol gel, semnalul RES provine numai de la ionii de  $Gd^{3+}$ . În cazul microsferelor tratate termic la 350, 700, 900 și 1100°C, picul de la  $g \sim 2.004$  poate fi atribuit vacanțelor de oxigen, în bună concordanță cu literatura de specialitate și rezultatele obținut prin spectroscopie Raman unde a fost obținut un semnal de fluorescență în cazul probelor tratate termic până la temperatură de 900°C. Semnalul RES de la  $g \sim 2.003 - 2.005$  poate fi atribuit [23-30] unui defect, cel mai probabil un electron captat la o vacanță de oxigen.



**Figura 2.26** Imaginea foto a microsfereelor (a) preparate prin metoda sol gel, cat si tratate termic la (b) 350°C, (c) 700°C, (d) 900°C, (e) 1100°C, (f) 1400°C.

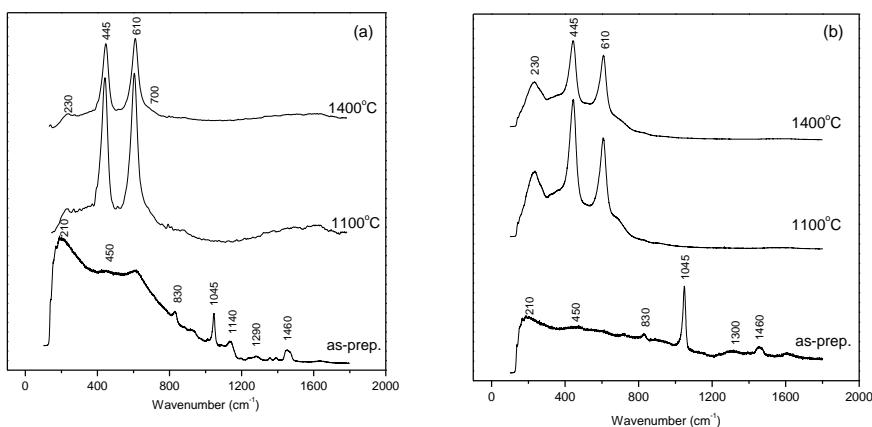
Rezultatele obtinute prin RES se coreleaza cu coloratura microsfrelor. Se stie din literatura de specialitate faptul ca, cristalele de  $TiO_2$  colorate, datorita vacantelor de oxigen, prezinta fluorescenta. Microsferele tratate termic la 1100°C nu sunt colorate si, prin urmare, nu au semnal fluorescent in spectroscopia Raman. In cazul tratamentului termic la 1400°C microsferele nu prezinta vacante de oxigen, datorita atmosferei reducatoare. La probele tratate termic la 1100°C and 1400°C spectrele RES prezinta un pic la  $\lambda \sim 1.98$ , atribuit ionilor de  $Ti^{3+}$ . T.Sekiya and S. Kurita [31] au raportat faptul ca la tratament termic in atmosfera de oxigen si hidrogen se observa o schimbare a culorii cristalului de anatase, iar la un tratament termic la 800°C timp de 60 de ore cristalele nu mai sunt colorate.

Defectele pot fi controlete prin tratamente termice in atmosfera de oxigen si hidrogen. Cristalele astfel rezultate pot fi clasificate in functie de absorbtie in cinci categorii: fara culoare, albastru pal, albastru inchis, gri inchis si galben. Cristalele fara culoare sunt considerate a avea putine defecte [31]. Clasificarea pe culori descrisa mai sus este specifica anatasului pur si poate varia in cazul sistemelor cu mai multe componente. Coloratura microsfereelor preparate prin metoda sol gel si tratate termic ale sistemelor studiate in aceasta lucrare este diferita, incepand cu alb (fară culoare) in cazul probelor preparate prin metoda sol gel si continuand cu gri inchis pentru tratament termic la 350°C, gri la 700°C, gri deschis la 900°C si din nou alb la 1100°C si 1400°C. Clasificarea facuta anterior se refera la cristalul pur de anatase, iar, in cazul ambelor sisteme analizate, poate varia datorita faptului ca pe langa titan microsferele contin si siliciu si gadoliniu.

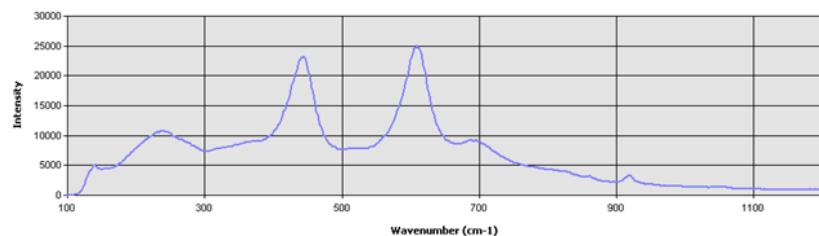
Studii de specialitate au discutat modul de absorbtie al luminii vizibile in cazul probelor care contineau defecte de oxigen [32-35]. Kuznetsov and Serpone [25] au raportat importanta vacantelor de oxigen si a centrilor de culoare in absorbtia radiatiei vizibile pentru aplicatii photocatalitice. Limitarea rezonantei electronice de spin pentru sisteme diamagnetice este inlaturata de exstenta acestor defecte care sunt paramagnetice.

## 2.8 Caracterizarea structurala obtinuta prin spectroscopie Raman

Microsferele preparate prin metoda sol gel (Figura 2.27) prezinta o banda intensa in jurul valorii  $1045\text{cm}^{-1}$  atribuita vibratiei  $v_{as}(\text{Si-O-Si})$  [36-39]. Banda din jurul valorii  $210\text{ cm}^{-1}$  poate fi atribuita modului  $F_{2g}$  [40-41], in timp ce benzile de la  $450$  si respective  $610\text{ cm}^{-1}$  corespund vibratiei  $\text{Ti} - \text{O}$  [7, 40, 42], iar cela din jurul valorilor de  $830$  si respective  $1140\text{ cm}^{-1}$  sunt atribuite vibratiei  $v_s(\text{Si-O-Si})$  [36-39,43,44]. Benzile de la  $1300$  si  $1460\text{ cm}^{-1}$  pot fi asociate cu  $\delta(\text{CH}_3)$  [36], respectiv  $\delta_a(\text{HCH})$  [45] (reziduri organice ramase neconsumate din precursori si solvent [46,47]), iar cea din jurul valorii  $1630\text{ cm}^{-1}$  se datoreaza legaturii OH (apa adsorbita) [42,44,48].



**Figura 2.27** Spectrele Raman ale microsferelor preparate prin metoda sol gel si tratade termic, apartinand sistemelor  $\text{Ti:Si}$  (a) 1:2, respectiv (b) 1:1.



**Figura 2.28** Spectrul Raman al rutilului pur.

Microsferele tratate la  $350$ ,  $700$  and  $900^\circ\text{C}$  prezinta spectru de fluorescenta deoarece la aceste tratamente termice microsferele prezinta coloratura datorata vacantelor de oxigen. La  $1100^\circ\text{C}$  s-a obtinut semnal prin spectroscopie Raman deoarece microsferele chiar daca contin vacante de oxigen, nu prezinta coloratura. La  $1400^\circ\text{C}$  atmosfera este reducatoare si probele nu prezinta vacante de oxigen. Benzile centrate in jurul valorilor de  $230$ ,  $445$ ,  $610\text{ cm}^{-1}$  si umarul de la  $700\text{cm}^{-1}$ , in cazul microsferelor tratate la  $1100^\circ\text{C}$  si  $1400^\circ\text{C}$  pot fi atribuite rutilului. In aceste spectre Raman nu apar vibratii caracteristice fazei  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $311$  si  $518\text{ cm}^{-1}$  [45]) si nici fazei cristobalit. Spectrele Raman pentru ambele sisteme scad in intensitate cu tratamentul termic aplicat. Acest fenomen are loc deoarece la  $1100^\circ\text{C}$  titanul este in intregime incorporat in

faza rutile ale carui vibratii sunt singurele care apar in spectrele Raman. Pentru tratamentul termic la 1400°C titanul se gaseste incorporat si intr-o alta faza ( $Gd_2Ti_2O_7$ ) ale carei baze nu se regasesc in spectrele Raman.

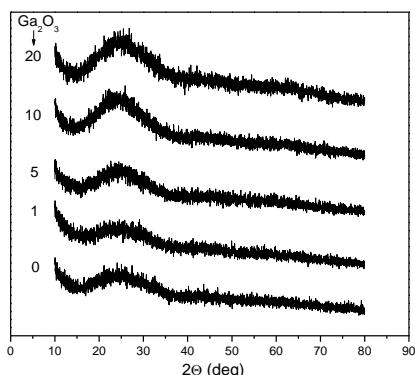
### 3. Microsfere titano-silicatice cu continut de galiu

#### 3.1 Sinteza microsferelor Si – Ti – Ga prin metoda uscarii prin pulverizare

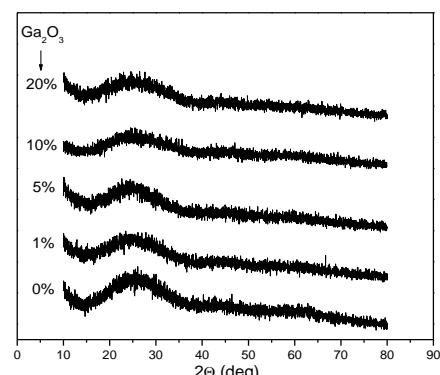
Metoda de sinteza este similara cu cea precedenta, pentru sistemul slico-titanat, singura diferenta constand in introducerea nitratului de galiu, dizolvat in acelasi solvent, 2-metoxietanol.

#### 3.2 Caracterizarea structurala obtinuta prin difractie de raze X

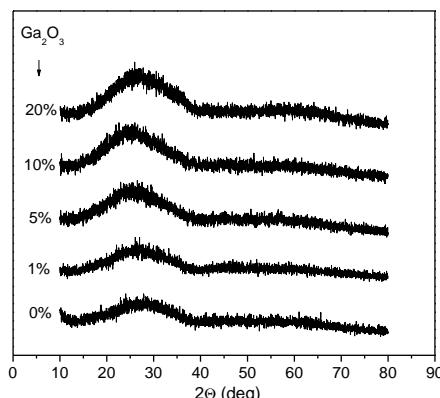
Difractiile de raze X pentru microsferele preparate prin metoda sol gel, cat si pentru cele tratate termic la 350°C au evideniat o structura vitroasa.



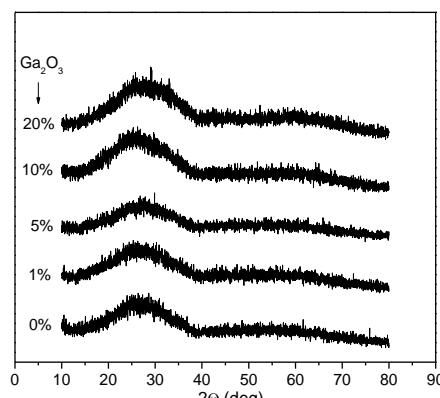
**Figura 3.1** Difractogrammele de raze X pentru probele preparate prin metoda sol gel, apartinand sistemului Ti:Si 1:2, cu continut de galiu..



**Figura 3.2** Difractogrammele de raze X pentru probele preparate prin metoda sol gel, apartinand sistemului Ti:Si 1:1, cu continut de galiu.



**Figura 3.3** Difractogrammele de raze X



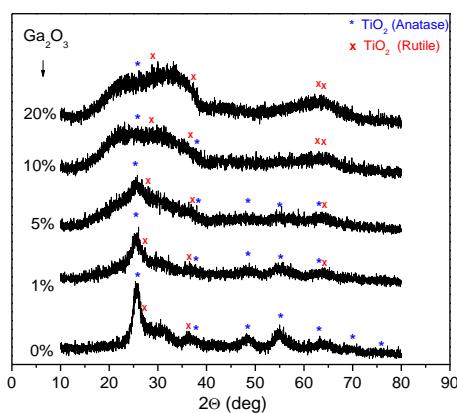
**Figura 3.4** Difractogrammele de raze X pentru

pentru probele tratate termic la 350°C, 30 minute, apartinand sistemului Ti:Si 1:2, cu continut de galiu.

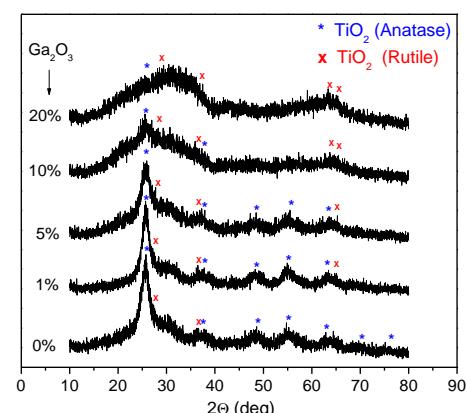
probele tratate termic la 350°C, 30 minute, apartinand sistemului Ti:Si 1:1, cu continut de galiu.

In cazul microsferelor cu continut de galiu, tratate termic la 700°C, structura amorfa se dezvolta spre o alta strucura dezordonata cu doua picuri largi la  $20 \sim 22^\circ$  and  $33^\circ$ . Primul pic se dezvolta dupa tratament termic inalt (1400°C) in cristobalit, iar cel de-al doilea in rutil, (dar la o temperatura mai putin ridicata: 900°C), sugerand existenta unei segregari a siliciului de titan in momentul formarii germanilor.

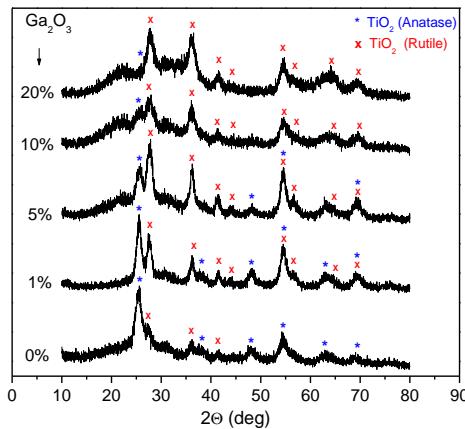
Din difractogramele de raze X se poate observa faptul ca oxidul de galiu are un efect de stabilizare a matricii vitroase, (Figurile 3.5-3.10). Alta explicatie pertinenta poate fi accea ca se formeaza nanocrystalite de dimensiuni mai mici pe masura ce se introduce oxidul de galiu in matrice. Odata cu introducere oxidului de galiu se obtin microsfera cu dimensiuni mai mici, iar din imaginile de microscopie electronica de baleaj se observa ca nanocristalele se dezvoltă initial pe suprafata microsferelor de dimensiuni mai mari. Ca si directii de cercetare viitoare ne-am propus sa facem o filtrare a microsferelor in functie de dimensiune. Obtinerea unor cristale de dimensiuni mai mici este un fenomen important in procesul de cataliza. In cazul tratamentului termic la 900°C se observa picul larg corespunzator siliciului deoarece temperatura de tratament nu e suficient de ridicata pentru obtinerea fazei cristobalite, dar este suficienta dezvoltarii anatasului si rutilului. Se observa de asemenea ca introducerea galiului in sistem favorizeaza dezvoltarea spre faza de rutile, in detrimentul fazei anatase.



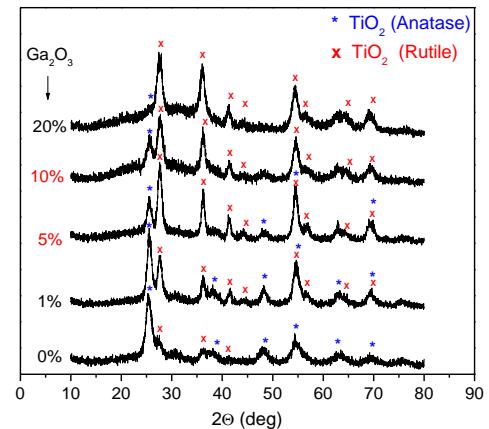
**Figura 3.5** Difractogramme de raze X pentru probele tratate termic la 700°C, 30 minute, apartinand sistemului Ti:Si 1:2, cu continut de galiu.



**Figura 3.6** Difractogramme de raze X pentru probele tratate termic la 700°C, 30 minute, apartinand sistemului Ti:Si 1:1, cu continut de galiu.

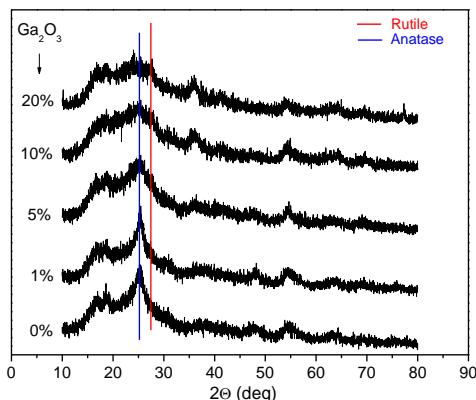


**Figura 3.7** Difractogramele de raze X pentru probele tratate termic la 900°C, apartinand sistemului Ti:Si 1:2, cu continut de galiu.

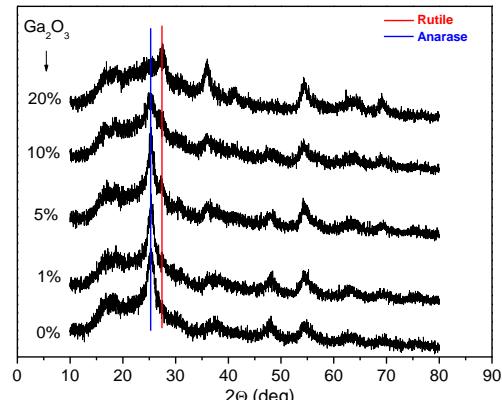


**Figura 3.8** Difractogramele de raze X pentru probele tratate termic la 900°C, apartinand sistemului Ti:Si 1:1, cu continut de galiu.

Un rezultat important il constituie descrierea proceselor de difuzie care au loc în perioada imediat premergatoare formării de nanocristale pe suprafața microsferelor (Figurile 3.9, 3.10).



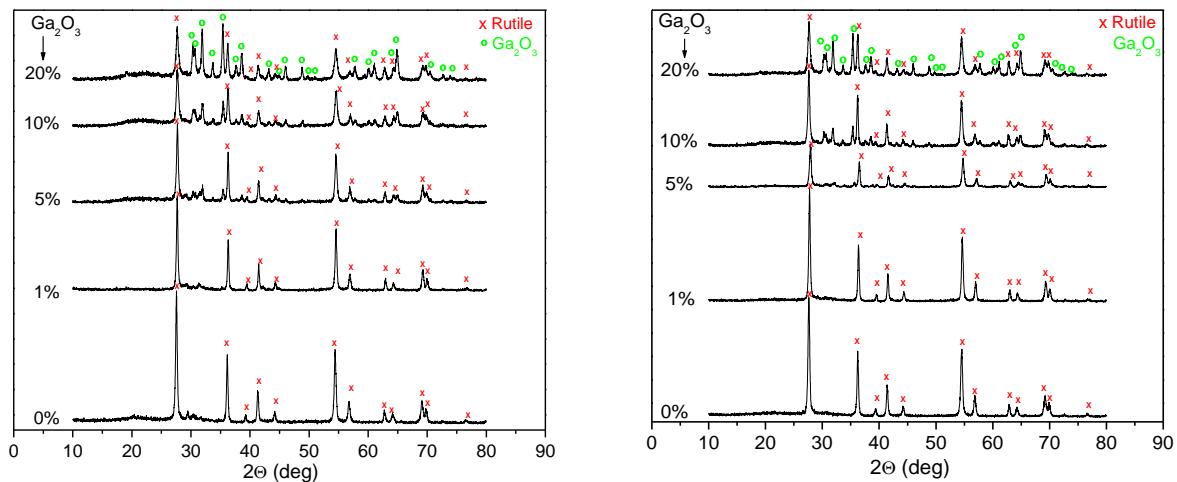
**Figura 3.9** Difractogramele de raze X pentru probele tratate termic la 900°C și scoase din cuptor imediat ce ating această temperatură, apartinând sistemului Ti:Si 1:2, cu continut de galiu.



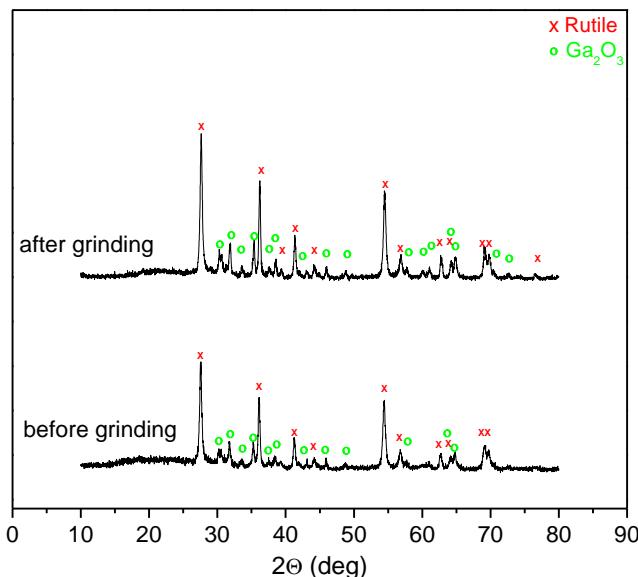
**Figura 3.10** Difractogramele de raze X pentru probele tratate termic la 900°C și scoase din cuptor imediat ce ating această temperatură, apartinând sistemului Ti:Si 1:1, cu continut de galiu.

După 30 de minute de tratament termic la 1100°C se dezvoltă pe lângă rutil și faza cristalina Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [49]. În domeniul 2θ~15 – 25° se poate observa începutul procesului de nucleație pentru oxidul de siliciu, confirmat de prezența picului de foarte mică intensitate la 2θ~21°. Coreland imaginile obținute prin microscopie electronice de baleaj cu analizele XPS,

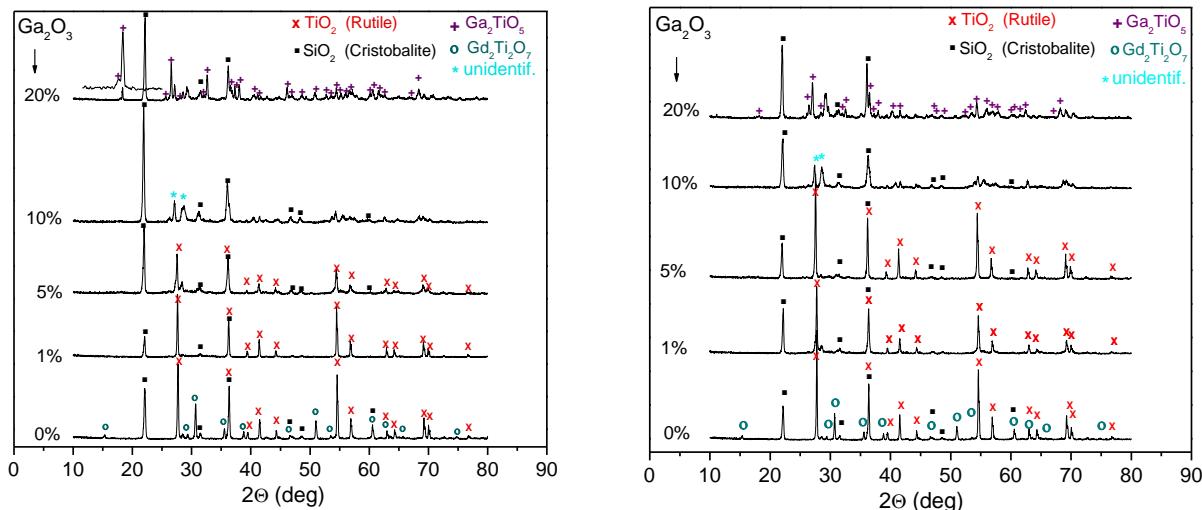
putem presupune faptul ca zona bogata in siliciu care ramane dezordonata la 1100°C poate acoperi nanocristalele de galiu si titan care se formeaza la aceasta temperatura. Pentru a elucida aceasta presupunere am eliminat mecanic, prin mojarare, un strat de pe suprafata sferelor si am efectuat analize de difractie de raze X care confirmă presupunerea facuta (Figura 3.12).



**Figura 3.11** Difractogrammele de raze X ale probelor tratate termic la 1100°C, apartinag sistemului Ti:Si (a) 1:2 si (b) 1:1 , cu continut de galiu.



**Figura 3.12** Difractogrmele de raze X pentru proba tratata 1100°C, cu 10% gontinut de galiu inainte si dupa tratamentele termice.



**Figura 3.13** Difractogramele de raze X ale probelor tratate termic la 1400°C, apartinag sistemului Ti:Si (a) 1:2 si (b) 1:1 , cu continut de galiu.

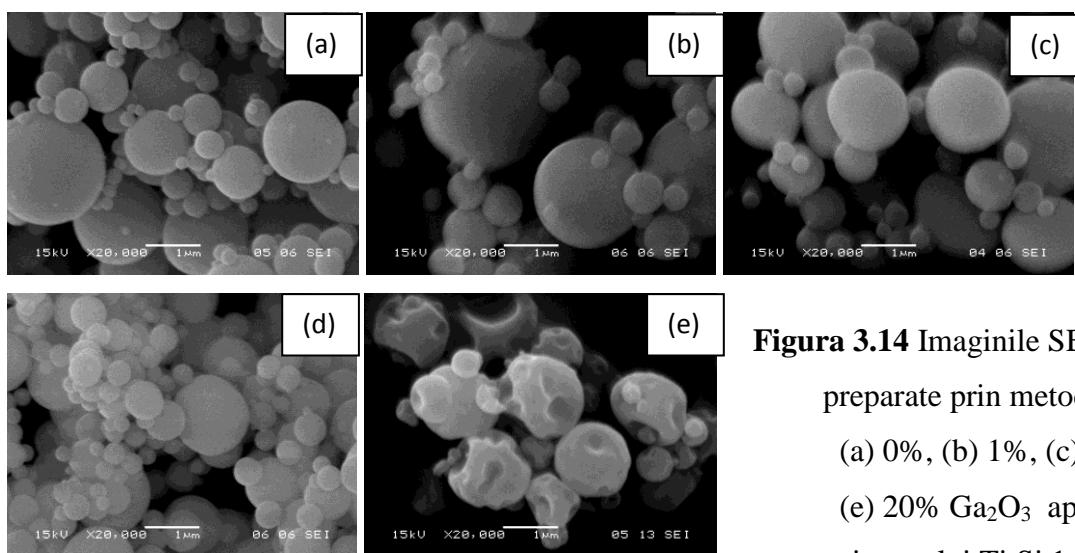
**Table 3.1** Dimensiunea nanocristicaitelor care se dezvolta dupa tratamentele termice aplicate.

System (weight %)	Heat treatment(°C)	Ga (%)	Phase	Cristallites size (nm)
Ti:Si 1:2	700	0	Anatase	4.1
		1	Anatase	4.8
		5	Anatase	-
		10	amorphous	-
		20	amorphous	-
	900	0	Anatase	3.7
		1	Anatase	4.8
		5	Rutile	9.8
			Anatase	3
		10	Rutile	6.4
		20	Rutile	6.8
	1100	0	Rutile	28
		1	Rutile	33
		5	Rutile	26
			Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31
		10	Rutile	19
			Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25
		20	Rutile	20
			Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34
	1400	0	Rutile	47.6
			SiO <sub>2</sub>	32
			Gd <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	48
		1	Rutile	78.5
			SiO <sub>2</sub>	36.7
		5	Rutile	42
			SiO <sub>2</sub>	35.7
		10	Rutile	33.4
			SiO <sub>2</sub>	34.7
		20	Rutile	43.4
			SiO <sub>2</sub>	37.2
			Ga <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	49.8
	700	0	Anatase	4.5
		1	Anatase	5
		5	Anatase	4
		10	Anatase	-
		20	amorphous	-
		0	Anatase	5.1

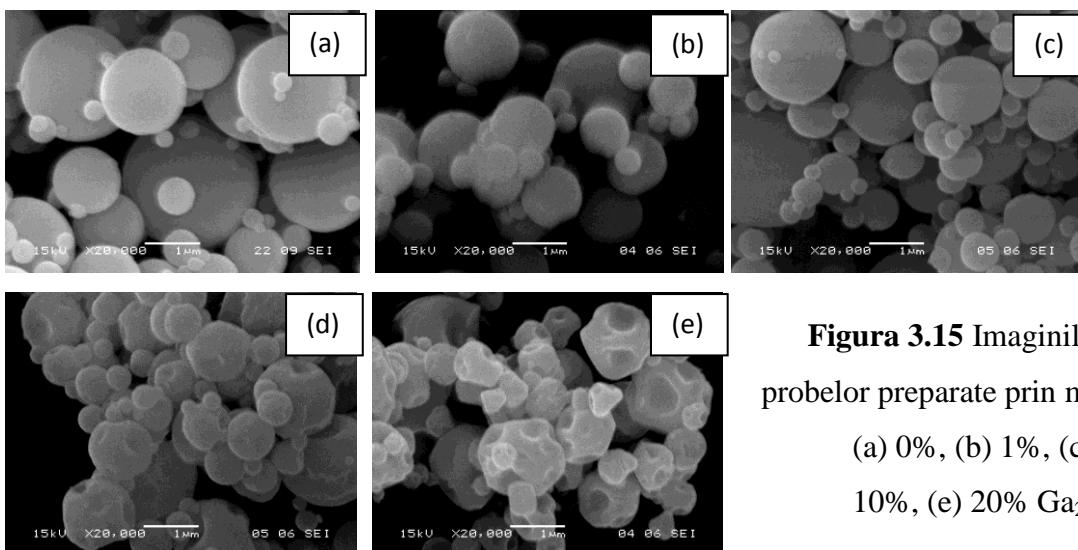
Ti:Si 1:1	900	1	Anatase	5.8
		5	Rutile	9
			Anatase	5.5
		10	Rutile	8.7
			Anatase	3.7
		20	Rutile	7
		0	Rutile	93.5
		1	Rutile	30
		5	Rutile	24.9
			Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.3
1100	1100	10	Rutile	23.5
			Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.7
		20	Rutile	19
			Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.8
		0	Rutile	150.1
	1400		SiO <sub>2</sub>	37.8
		1	Gd <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	107.2
			Rutile	70.5
		5	SiO <sub>2</sub>	39.6
			Rutile	68.7
1400	1400	10	SiO <sub>2</sub>	40
			Rutile	22.8
		20	SiO <sub>2</sub>	28.4
			Rutile	38.9
		0	SiO <sub>2</sub>	34.4
	1400		Ga <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	47.6
		1		
		5		

### 3.3 Caracterizarea morfolologica obtinuta prin microscopie electronica de baleaj

Din imaginele SEM se poate observa ca probele preparate prin metoda sol gel au forma sferica, bine definita, cu dimensiuni intre 0.1 si 10  $\mu\text{m}$ , cu suprafata neteda si fara pori vizibili. In acuzul microsferelor cu continut ridicat de galu se observa faptul ca peretii sunt deformati din cauza ciocnirilor dintre microsfere in timpul uscarii prin pulverizare, cat si datorita coliziunii microsfereelor cu peretii ciclonului. Odata cu cresterea concentratiei de galu peretii microsfereelor sunt mai putin rigizi si in consecinta mai usor de distorsionat. Se observa de asemenea faptul ca microsferele apartinand sistemului Ti:Si 1:1 au un grad mai mare de distordionare decat cele apartinang sistemului Ti:Si 1:2



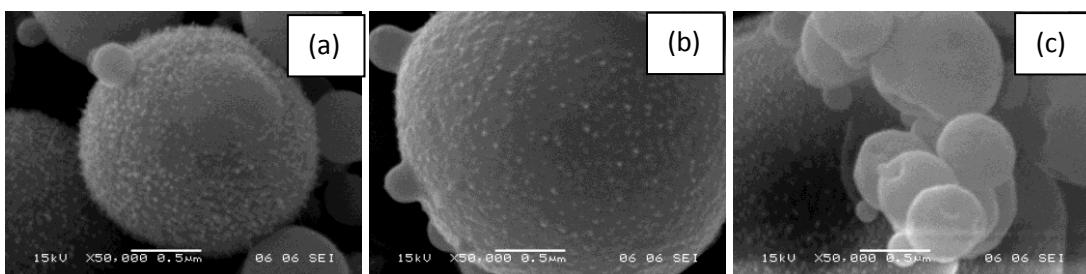
**Figura 3.14** Imaginele SEM ale probelor preparate prin metoda sol gel:  
 (a) 0%, (b) 1%, (c) 5%, (d) 10%,  
 (e) 20% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apartinand sistemului Ti:Si 1:2.



**Figura 3.15** Imaginele SEM ale probelor preparate prin metoda sol gel:  
 (a) 0%, (b) 1%, (c) 5%, (d)  
 10%, (e) 20%  $\text{Ga}_2\text{O}_3$

Difractogramele de raze X dovedesc faptul ca atat microsferele preparate prin metoda sol gel, cat si cele tratate termic la  $350^\circ\text{C}$  au o structura amorfa, pentru ambele sisteme studiate.

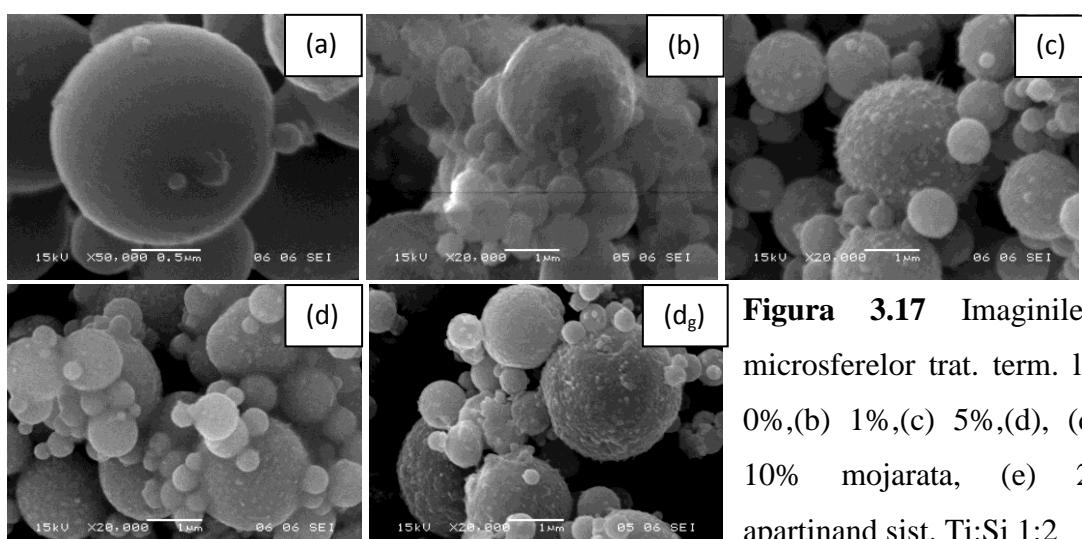
In cazul microsferelor cu continut ridicat de galiu se observa, la temperatura de tratament  $700^\circ\text{C}$  de o segregare a siliciului de titan, dar fara a avea loc cristalizare, iar in cazul celor cu continut scazut de galiu se dezvolta nanocrystalite de anatas de dimensiuni prea mici pentru a putea fi puse in evidenta prin microscopie electronica de baleaj. (Tabelul 3.1). Dupa tratamentul termic la  $900^\circ\text{C}$  se observa in imaginile SEM (Figura 3.16) dezvoltarea de nanocrystalite pe suprafata microsfereelor de dimensiuni mari. Se observa dezvoltarea nanocrystalitelor pe suprafata microsfereelor cu 5% continut de glaliu apartinand ambelor sisteme si 10% continut de galiu, apartinand sistemului Ti:Si 1:2. Prin corelarea cu difractogramele de raze X (Figurile 3.7, 3.8) se pot atribui aceste nanocrystalite fazei rutil, deoarece sunt observate in probele unde faza de rutil e predominanta.



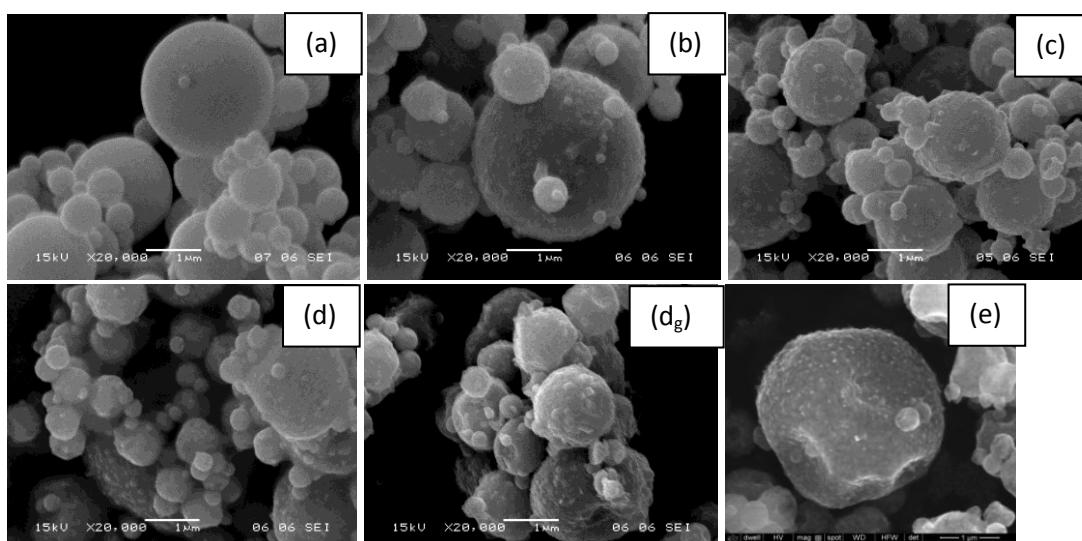
**Figura 3.16** imaginile SEM ale microsfereelor tratate la  $900^\circ\text{C}$  : (a) 5% apartinand sistemului Ti:Si 1:2, (b) 5 %, (c) 10% apartinand sistemului Ti:Si 1:1.

In imaginile SEM ale microsfereelor tratate termic la  $1100^\circ\text{C}$  se observa faptul ca dimensiunea nanocrystalitelor este mai mare decat cea calculata cu ajutorul formulei Scherrer, deoarece in imaginile SEM este foarte putin probabil sa fie observat un nanocrystal singular, ci

mai degrabă aglomerari de nanocrystalite. Presupunem ca, în cazul microsferele cu 10% continut de galu, nanocristalele se devolă în interiorul peretilor, fiind acoperite de un strat de siliciu care se găsește încă în stare amorfa. Aceasta presupunere se bazează pe trei argumente: primul îl constituie imaginile SEM ale microsferelelor cu 10% continut de galu, în care nanocrystalitele par să fie acoperite, iar după mojarare sunt expuse cler; al doilea argument îl constituie difractogrammele de raze X în care se observă segregarea siliciului și faptul că după mojarare crește în intensitate faza de rutil; al treile argument este susținut de rezultatele XPS în care se evidențiază scăderea concentrației de titan la suprafață și creșterea concentrației de siliciu, odată cu aplicarea tratamentelor termice, ceea ce poate fi urmărit și prin urmare concentrația de titan crește, în timp ce concentrația siliciului scade.

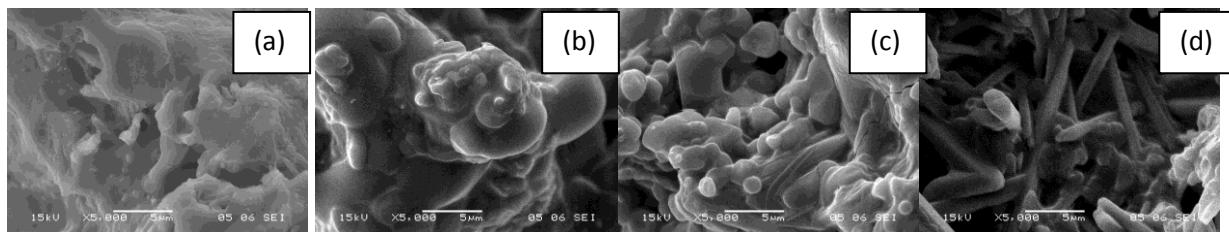


**Figura 3.17** Imaginile SEM ale microsferelelor trat. term. la 1100°C (a) 0%,(b) 1%,(c) 5%,(d), (d) 10%, (d<sub>g</sub>) 10% mojarata, (e) 20% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apartinând sist. Ti:Si 1:2



**Figura 3.18** Imaginile SEM ale microsferelelor trat. term. la 1100°C (a) 0%,(b) 1%,(c) 5%,(d), (d) 10%, (d<sub>g</sub>) 10% mojarata, (e) 20% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apartinând sist. Ti:Si 1:1

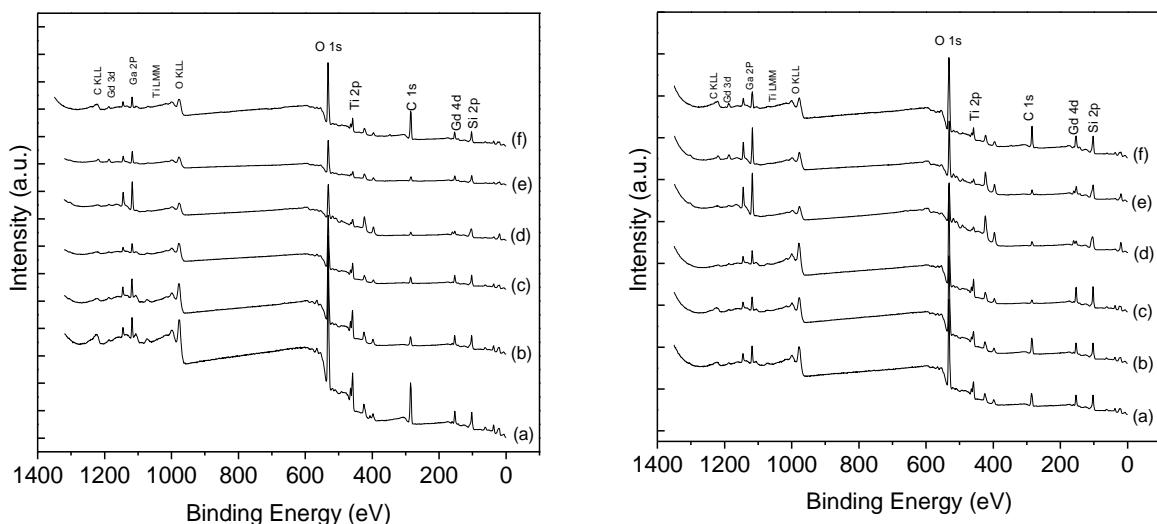
In cazul ambelor sisteme studiale se observa ca tratamentul termic la 1400°C distrug forma sferica a probelor, pare a avea loc o inmuiere care precedea procesul de topire, proces mai pronuntat in cazul microsferelor cu continut ridicat de galu, datorita faptului ca peretii probabil sunt mai putin rigizi.



**Figure 3.19** Imaginele SEM ale microsferelor trat. term. la 1100°C (a) 0%, (b) 1%, (c) 5%, (d) 10%  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  apartinand sistemului Ti:Si 1:2.

Cristalele aciforme observate in Figurile 3.17-3.19 sunt atribuite fazelor de galu. Comparand imaginile SEM ale microsferelor tratate termic la 1100°C si 1400°C cu si respectiv fara continut de galu, se observa prezenta cristalelor aciforme numai in cazul celor cu continut de galu.

### 3.4 Caracterizarea structurala prin XPS



**Figura 3.20** Spectrele XPS survey pentru sistemul cu 10% Ga Ti:Si 1:2 (A) si 1:1(B) (a) netratat termic, respectiv tratat termic la (b) 350°C, (c) 700°C, (d) 900°C, (e) 1100°C si (f) 1400°C.

Ca si in cazul probelor fara continut de Ga, prezentat mai sus, concentratia de O 1s si Ti 2p la suprafata descreste, in timp ce cantitatea de Si 2p creste o data cu cresterea temperaturii de tratament. Gd 3d isi mentine concentratia relativ constanta, in timp ce intensitatea picului

corespunzator Ga 2p creste semnificativ pentru probele tratate termic la 900°C and 1100°C, ceea ce denota faptul ca concentratia de Ga introdusa in reteaua SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> creste.

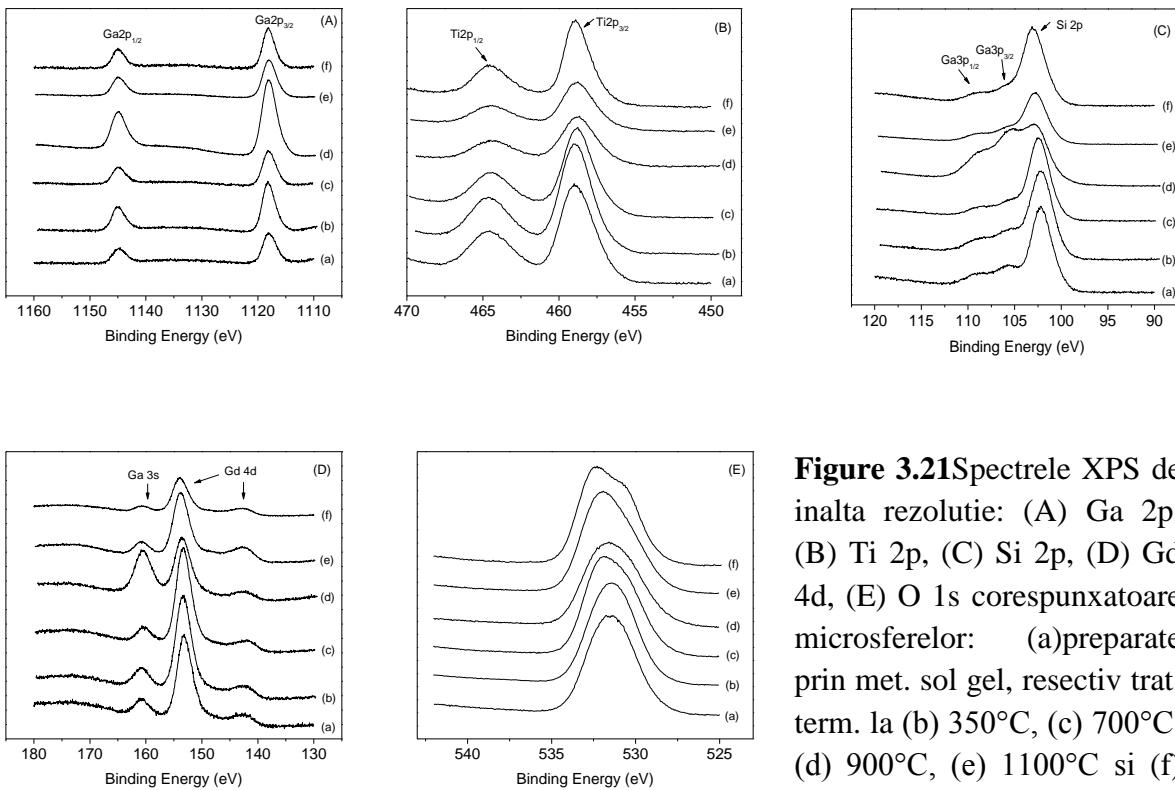
**Tabelul 3.2** Concentrația relativă a principalelor componente, înainte și după tratamentul termic pentru sistemul Ti:Si 1:2 cu 10% Ga.

Temperatura de tratament termic (°C)	Compozitia elementala (at. %)				
	O 1s	Ti 2p	Si 2p	Gd 3d	Ga 2p
<b>Neatrata termic</b>	57.547	4.879	36.366	0.064	1.144
<b>350</b>	55.330	4.604	39.068	0.063	0.935
<b>700</b>	54.808	4.222	40.213	0.060	0.697
<b>900</b>	34.541	1.963	59.766	0.058	3.672
<b>1100</b>	43.421	1.916	51.637	0.224	2.802
<b>1400</b>	54.171	3.452	41.117	0.160	1.099

**Tabelul 3.3** Concentrația relativă a principalelor componente, înainte și după tratamentul termic pentru sistemul Ti:Si 1:1 cu 10% Ga.

Temperatura de tratament termic (°C)	Compozitia elementala (at. %)				
	O 1s	Ti 2p	Si 2p	Gd 3d	Ga 2p
<b>As prepared</b>	62.377	6.967	29.731	0.061	0.864
<b>350</b>	56.051	7.544	35.119	0.074	1.211
<b>700</b>	55.653	6.197	37.230	0.063	0.857
<b>900</b>	40.427	3.514	52.576	0.073	3.411
<b>1100</b>	<b>51.368</b>	<b>3.719</b>	<b>42.934</b>	<b>0.289</b>	<b>1.690</b>
<b>1100 (mojarata)</b>	<b>53.981</b>	<b>6.040</b>	<b>38.351</b>	<b>0.160</b>	<b>1.469</b>
<b>1400</b>	58.150	5.044	35.754	0.119	0.933

In Figura 3.21 prezinta spectrele XPS de inalta rezolutie corespunzatoare Ga 2p pentru cele doua sisteme. Poate fi observat un pic la 1145 eV atribuit Ga 2p<sub>1/2</sub> si un altul in jurul valorii 1117 eV pentru Ga 2p<sub>3/2</sub> in buna concordanta cu alte valori raportate in literatura [50,51]. Acest lucru evidentieaza faptul ca ionii de Ga exista sub forma de Ga<sup>3+</sup> in reteaua SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. Pentru microsferele cu 10% Ga apartinand sistemului Ti:Si 1:1, spectre XPS au fost de asemenea inregistrate pentru proba tratata termic la 1100°C si mojarata. In acest caz, poate fi observata o crestere usoara a concentratiei de oxigen, cantitatea de titan este dublata, cantitatea de siliciu se diminueaza in timp ce gadolinium si galu isi pastreaza valorile inregistrate inaintea mojararii (Tabelul 3.3). Acest rezultat sustine ideea ca suprafata microsferelor este acoperita cu un strat de siliciu, care este indepartat prin mojarare, fiind expusi astfel peretii interiori ai sferelor.



**Figure 3.21** Spectrele XPS de inalta rezolutie: (A) Ga 2p, (B) Ti 2p, (C) Si 2p, (D) Gd 4d, (E) O 1s corespunzatoare microsferelor: (a) preparate prin met. sol gel, resectiv trat. term. la (b) 350°C, (c) 700°C, (d) 900°C, (e) 1100°C si (f) 1400°C apartinand sistemului Ti:Si 1:2.

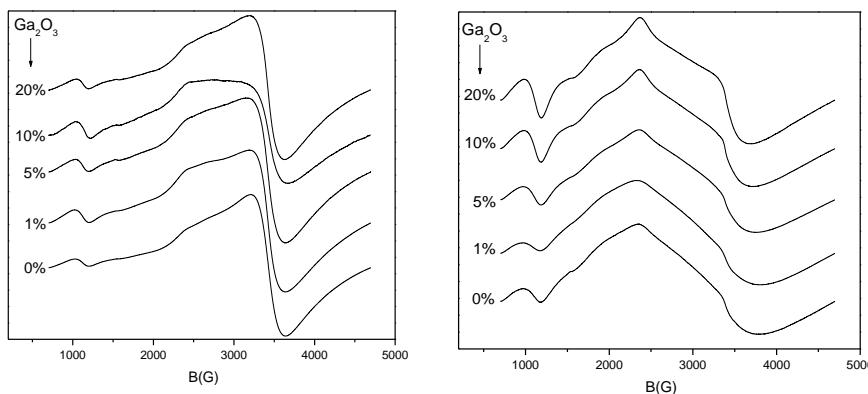
Poate fi observant din Figura 3.21 faptul ca spectrele de inalta rezolutie ale Si 2p prezinta o forma asimetrica in special in cazul probelor cu 10% Ga tratate termic la 900°C si 1100°C. Umarul de la 105.29 eV si 109 eV, apare datorita contributiei Ga 3p, a carui concentratie a fost evidențiata anterior ca fiind cea mai mare pentru proba tratata termic la 900°C. Spectrele de inalta rezolutie corespunzatoare Gd 4d evidențiaza pe langa picul de la 142.5 eV coresponzator Gd 4d, picul de la 154 eV care se suprapune peste picul coresponzator Si 2s si picul de la 160.9 eV care corespunde Ga 3s. Si in acest caz se observa intensitatea marita a picului coresponzator galiului pentru probele tratate termic la 900°C si 1100°C. Prin cresterea temperaturii de tratament, picul O 1s se deplaseaza de asemenea spre energii de legatura mai mari, indicand cresterea punctilor de oxigen. Analizele XPS confirma formarea unei retele hibride de siliciu si titan.

### 3.5 Caracterizarea structurala obtinuta prin rezonanta electronica de spin

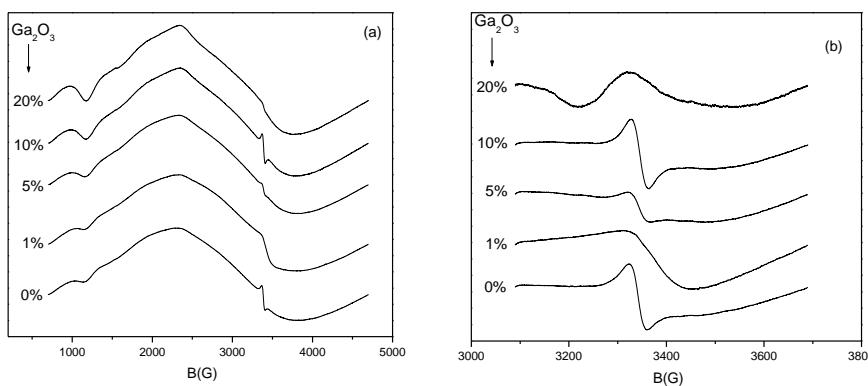
Acest capitol este focusat in special pe efectul aditiei oxidului de galiu in sisteme, deoarece evolutia defectelor: vacante de oxigen ( $g \sim 2.004$ ) si  $Ti^{3+}$  ( $g \sim 1.98$ ) este similara cu cea discutata in capitolul anterior. Pentru microsferele tratate termic la 1100°C si 1400°C se

observa efectul galiului in sensul preventiei formarii vacantelor de oxigen. In cazul microsferelor cu continut de galu se dezvolta dupa tratamentul termic la 1400°C o noua faza,  $\text{Ga}_2\text{TiO}_5$ , in concordanță cu difractile de raze X. Spectrele RES evidențiază integrarea ionilor de  $\text{Ti}^{3+}$  in aceasta faza. Vor fi prezentate doar spectrele RES ale sistemului Ti:Si 1:2, deoarece sistemul Ti:Si 1:1 nu prezinta modificari esentiale.

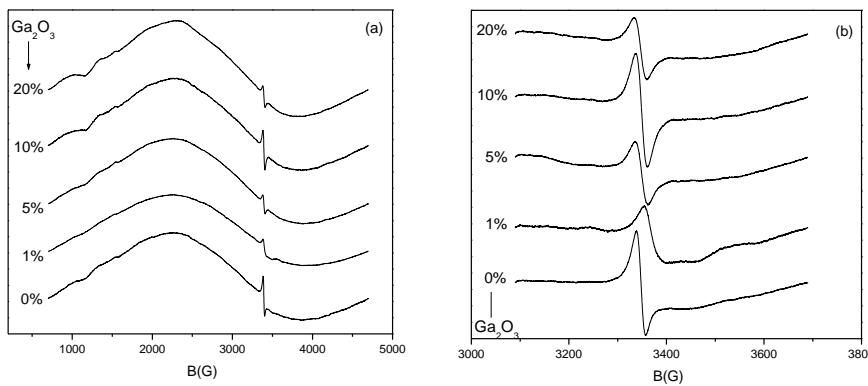
Si 1:2 system.



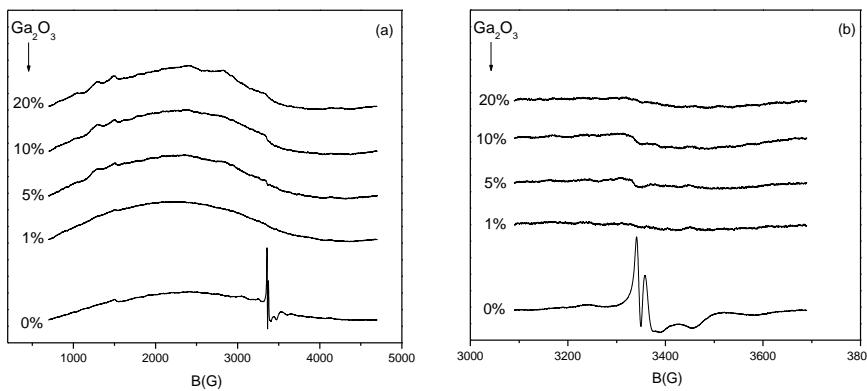
**Figure 3.22** Spectrele RES ale microsferelor (a) preparate prin met. sol gel si trat. term. la (b) 350°C (30 minute) apartinand sistemului Ti:Si 1:2 cu continut de galu.



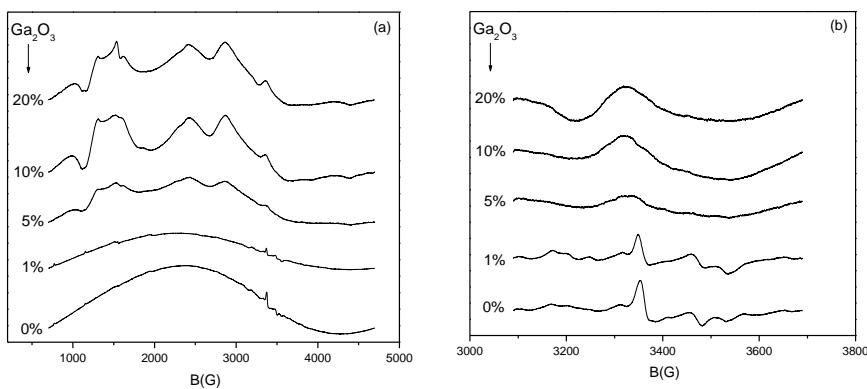
**Figure 3.23** Spectrele RES ale microsferelor trat. term. la 700°C (30 minutes) apartinand sistemului Ti:Si 1:2 cu continut de galu, utilizand un baleaj de (a) 4000 G, (b) 600 G.



**Figure 3.24** Spectrele RES ale microsferelor trat. term. la 900°C (30 minutes) apartinand sistemului Ti:Si 1:2 cu continut de galu, utilizand un baleaj de (a) 4000 G, (b) 600 G.

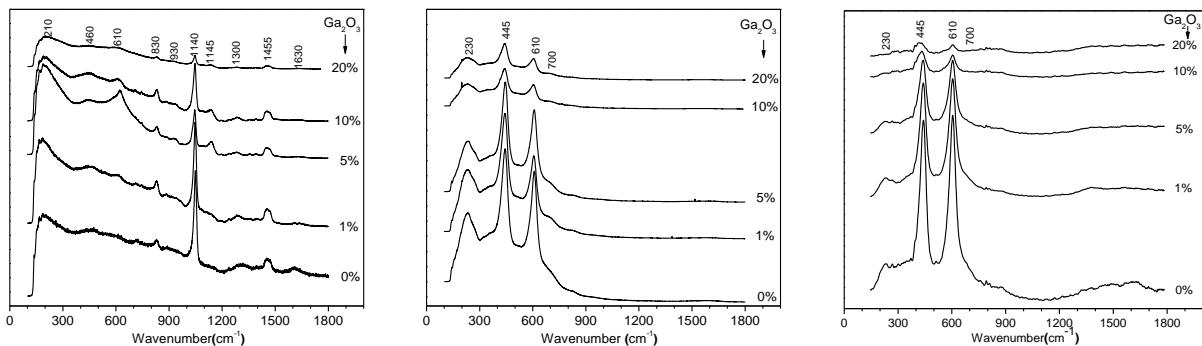


**Figure 3.25** Spectrele RES ale microsferelor trat. term. la 1100°C (30 minutesapartinand sistemului Ti:Si 1:2 cu continut de galiu, utilizand un baleaj de (a) 4000 G, (b) 600 G.



**Figure 3.26** Spectrele RES ale microsferelor trat. term. la 1400°C (30 minutesapartinand sistemului Ti:Si 1:2 cu continut de galiu, utilizand un baleaj de (a) 4000 G, (b) 600 G.

### 3.6 Caracterizarea structurala obtinuta prin spectroscopie Raman



**Figura 3.29** Spectrele Raman ale microsferelor apartinand sistemului Ti:Si 1:2, (a) preparate prin metoda sol gel,cat si tratate termic la (b) 1100°C si (c) 1400°C.

Spectrele Raman ale microsferelor preparate prin metoda sol gel, cat si tratate termic, apartinand ambelor sisteme studiate sunt similare cu sistemele fara continut de galiu si au fost discutate anterior. Odata cu cresterea concentratiei de galiu intensitatea spectrelor Raman scade, deoarece cresterea concentratiei de galiu inseamna totodata si scaderea concentratiilor de titan si siliciu din matrice. Scaderea in intensitate a spectrelor Raman este mai pronuntata in

cazul tratamentului termic la 1400°C, deoarece la aceasta temperatura o parte din titan este incorporata in faza  $\text{Ga}_2\text{TiO}_5$ , ale carei vibratii nu sunt vizibile.

## Concluzii

Au fost sintetizate prin metoda sol gel probe apartinad sistemului bismut-silicat, in zona de concentratie mare se siliciu, unde sinteza unor probe necristaline prin metoda clasica a subracirii topiturii, este dificil de realizat datorita temperaturilor ridicate la care are loc topirea probelor cu continut de oxid de siliciu. Xerogelurile obtinute s-au dovedit a fi preponderent necristaline, cu usoare urme de precursori cristalini care insa au fost eliminati prin tratamente termice efectuate la temperaturi relativ joase, in acord cu analiza termica. In probele cu continut ridicat de bismut s-au dezvoltat, in urma unui tratament termic la 400°C, timp de 30 de minute, nanocristale de  $\text{Bi}_{5.6}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{9.4}$ . Compozitia acestei faze bogate in bismut, spre deosebire de compozitia probelor preparate, arata ca in matricea silicistica are loc separarea unor faze bogate in bismut, fapt demonstrat si de rezultatele MASNMR pe  $^{29}\text{Si}$ .

Au fost sintetizate de asemenea prin metodele sol gel si uscarii prin pulverizare microsfere goale in interior, cu diametru cuprins intre 0.1 si 10  $\mu\text{m}$ , cu suprafata activa; ctivarea se face prin intermediul nanocrystalitelor care se dezvolta pe suprafata dupa aplicarea diferitelor tratamente termice. Din imaginile SEM se observa faptul ca microsferele astfel sintetizate au o suprafata neteda, fara pori vizibili pe suprafata, dar cu o porozitate ridicata in interior. In cazul microsferelor cu continut ridicat de galu se observa pe suprafata microsferelor urme rezultate in urma ciocnirii intre ele sau cu peretele ciclonului, dovedind faptul ca acestea au fost mai mai putin rigide in conditiile de uscare utilizate. Omogenitatea microsfereelor preparate prin metoda sol gel a fost evidenitata folosind microscopia de forta atomica.

Microsfrele sintetizate s-au dovedit a fi necristaline, fapt confirmat de difractia de raze X. Analizele DTA au pus in evidenta temperaturile la care se pierde apa si se descompun componente organice, respectiv la care procesul de cristalizare este maxim. Prin difractie de raze X, au fost identificate fazele cristaline (anatas, rutil, cristobalit,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{TiO}_5$  si  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , ultima avand o structura policlor, cu potentiile aplicatii tehnologice) formate in microsferele polictistaline obtinute dupa tratamentele termice, cat si faptul ca introducerea galului in matrice favorizeaza formarea nanocrystalitelor de dimensiuni mai mici, fenomen important in procesul de cataliza.

Analizele XPS au condus la concluzia ca odata cu cresterea temperaturii de tratament termic peste 700°C are loc migrare a titanului de la suprafata spre interior (fenomen confirmat si prin spectroscopie electronica de raze X) si a siliciului din interior spre suprafata, reflectandu-se astfel o substitutie a atomilor de Ti de catre atomi cu o electronegativitate mai mare si polarizabilitate mai mica cum sunt atomii de Si in reteaua  $\text{SiO}_2$ . Incepand cu proba tratata termic la 900°C, picul corespunzator oxigenului din reteaua  $\text{TiO}_2$  (Ti-O-Ti) prezent in jurul valorii de 530.5 eV si cel corespunzator oxigenului in reteaua  $\text{SiO}_2$  (Si-O-Si) observat la 532.8 eV sunt separate, indicand o segregare a celor doua faze, in concordanta cu difractogramele DRX. Cantitatea de oxigen la suprafata probelor descreste o data cu cresterea temperaturii de tratament, fapt datorat indepartarii oxigenului specific compusilor organici sau gruparilor OH.

Se constata faptul ca, in cazul microsfierelor tratate termic la 900°C si scoase din cuptor imediat ce a fost atinsa aceasta temperatura, se regaseste faza anatas, fenomen important in aplicatiile catalitice.

Prin rezonanata electronica de spin au puse in evidenta existenta a trei centri paramagnetici: vacante de oxigen,  $\text{Ti}^{3+}$  (acesti centri sunt detectati de obicei la temperaturi mai mici de 120K), si  $\text{Gd}^{3+}$ . Vacantele de oxigen sunt eliminate prin tratamente termice inalte, datorita atmosferei reucatoare.

Se constata, de asemenea, efectul galiului in sensul preventiei formarii vacantelor de oxigen. In cazul microsfierelor cu continut de galu se dezvolta dupa tratamentul termic la 1400°C o noua faza,  $\text{Ga}_2\text{TiO}_5$ , in concordanta cu difractiile de raze X. Spectrele RES evidențiază integrarea ionilor de  $\text{Ti}^{3+}$  in aceasta faza.

**Bibliografie selectiva:**

- [1]. O. Ponta, H. Mocuta, M. Vasilescu, S.Simon, submitted at Journal of Sol Gel Sci Technol.
- [2]. D. Mootz, R. Seidel, J. Incl. Phenom. Macro. Chem. 8 (1990) 139.
- [3]. G. Gattow, H. Schroeder, Z. Anorg. Allg. Chem., 318 (1962) 176.
- [4]. P. Zhang, P. J. Grandinetti, J. F. Stebbins, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 4004.
- [5]. D. Massiot, F. Fayon, M. Kapron, I. King, S. Le Calve, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, Magn. Reson. Chem. 40 (2002) 70.
- [6]. O. Ponta, L.Baia, S. Simon, submitted at Zeitschrift de Physikalischen Chemie;
- [7]. A. Garbout, S. Bouattour, A. W. Kolsi, Journal of Alloys and Compounds (469) (2009) 229.
- [8]. Y. F. Chen, C. Y. Lee, M. Y. Yeng, H. T. Chiu, J. Crist. Growth 247 (2003) 363-370.
- [9]. Nalt. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 82 (1969).
- [10]. Nalt. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 83 (1969).
- [11]. V. Simon, O.Ponta, S. Simon, M.Neumann, J. Opt. Adv. Mat., vol. 10, No. 9, (2008) 2325.
- [12]. J. D. Long, S. Xu, J. W. Cai, N. Jiang, J. H. Lu, K. N. Ostrikov, C. H. Diong, Mat. Sci. Eng. C. 20 (2002) 175.
- [13]. T. M. Lee, E. Chang and C. Y. Yang, J. Mat. Sci. Mat. Med. 9 (1998) 439.
- [14]. P. M. Kumar, S. Badrinarayanan and M. Sastry, Thin Solid Films. 358 (2000) 122
- [15]. V. Simon, M. Todea, A. F. Takacs, M. Neumann, S. Simon, Solid State Communication 141 (2007) 42-47.
- [16]. V. Simon, O. Ponta, S. Simon, D. A. Udvar, M. Neumann, Phys. Stat. Sol., 1–5 (2008)
- [17]. F.Sima, C.Ristoscu, A.Popescu, I.N.Mihaleescu, T.Kononenko, S.Simon, T.Radu, O.Ponta, R.Mustata, L.E. Sima, S.M. Petrescu, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol 11, No.9 (2009) 1170-117.
- [18]. Timothy D. Dunbar, William L. Warren, Bruce A. Tuttle, Clive A. Randall and Yoed Tsur, J. Phys. Chem. B, 108 (2004), 908-917
- [19]. N. Guskos, E. A. Anagnostakis, G. Zolnierkiewicz, J. Typek, A. Biedunkiewicz, P. Figiel, A. Guskos, K. A. Karkas, Rev. Adv. Mater. Sci. 23 (2010) 189-195.
- [20]. O. I. Micic, Y. Zhang, K. R. Cromack, A. D. Trifunac, M. C. Thurnauer, J. Phys. Chem. (1993), 97, 7277.
- [21]. M. Anpo, M. Yabuta, S. Kodama, Y. Kubokawa, Bull. Chem. Soc. Japan 59 (1986) 259.
- [22]. E. A .Konstantiniva, A. I. Kokorin, S. Sakthivel, H. Kisch, K. Lips, Chimia 12 (2007) 61.
- [23]. I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Sugihara, K. Takeuchi, J. Mol. Catal. A: Chem. 161 (2000) 205–212.
- [24]. E. Serwicka, Colloids Surf. 13 (1985) 287–293.
- [25]. Y. Li, D.S. Hwang, N.H. Lee, S.J. Kim, Chem. Phys. Lett. 404 (2005) 25–29.

- [26]. V. Gombac, L. D. Rogatis, A. Gasparotto, G. Vicario, T. Montini, D. Barreca, G. Balducci, P. Fornasiero, E. Tondello, M. Graziani, Chem. Phys. 339 (2007) 111–123.
- [27]. E. A. R. Garcia, Y. Sun, K. R. R. Gil, D. Raftery, Solid State Nucl. Mag. Reson. 35 (2009) 74–81.
- [28]. M. Fittipaldi, V. Gombac, T. Montini, P. Fornasiero, M. Graziani, Inorg. Chim. Acta 361 (2008) 3980–3987.
- [29]. C. Feng, Y. Wang, Z. Jin, J. Zhang, S. Zhang, Z. Wu, Z. Zhang, New J. Chem. 32 (2008) 1038–1046.
- [30]. V. N. Kuznetsov, N. Serpone, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 15110–15123.
- [31]. T. Sekiya, T. Yagisawa, N. Kamiya, D. D. Mulmi, S. Kurita, Y. Murakami, T. Kodaira, J.Phys.Soc.Jpn. 73 (2004) 703.
- [32]. H.Luo, T. Takata, Y. Lee, J. Zhao, K. Domen, Y. Yan, Chem. Mater. 16 (2004) 846-849.
- [33]. X. Chen, C. Burda, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 5018-5019.
- [34]. V. N. Kuznetsov, N. Serpone, J.Phys. Chem. B 110 (2006) 25203-25209.
- [35]. N. Serpone, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 24287-24293.
- [36]. G. N. Barbosa, H. P. Oliveira, Journal of Non-Crystalline Solids 352, (2006) 3009-3014
- [37]. A. Gritco, M. Moldovan, R. Grecu, V. Simon, JOAM .6 (2005) 2845-2847
- [38]. G. Liu, G. Hong, J. Wang, X. Dong, Nanotechnology 17 (2006) 3134-3138
- [39]. X. Luo, C. Zha, B. Luther-Davies, Journal of Non-Crystalline Solids 351 (2005) 29-34
- [40]. A. Garbout, S. Bouattour, A. M. Botelho do Rego, A. Ferraria, A. W. Kolsi, J. Cryst. Grow. 304 (2007) 374 – 382.
- [41]. M. T. Vanderborre, E. Husson, J. Solid State Chem. 50 (1983) 362.
- [42]. M. Saif, J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 205 (2009) 145 – 150.
- [43]. G. S. Henderson, G. M. Bancroft, M. E. Fleet, D. J. Rogers, Am. Mineral., 70 (1985) 946.
- [44]. I. Coroiu, Gh. Borodi, I. Vida Simiti, Al. Darabont, I. Bratu, E. Culea, N. Jumate, JOAM. 2(2006) 529-532.
- [45]. P. Innocenzi, Journal of Non-Crystalline Solids 316 (2003) 309-319.
- [46]. P. K. Chu, L. Li, Mater. Chem. Phys. 96 (2006) 253.
- [47]. P. H. C. Camargo, G. G. Nunes, E. L.de Sa, G. Tremiliosi- Filho, D .J. Evans, A. J. G. Zarbin, J. F. Soares, J. Braz. Chem. Soc. 8 1501-1512 2008.
- [48]. S. V. Serezhkina, E. A. Tyavlovskaya, G. P. Shevchenko, S. K. Rakhmanov, Journal of Non-Crystalline Solids 351 (2005) 35-40.
- [49]. Roy et al., J.Am Chem. Soc., 74, 719 (1952).
- [50]. M. Passlack, E. F. Schubert, W. S. Hobson, M. Hong, N. Moriya, S. N. G. Chu, K. Konstadinidis, J. P. Mannaerts, M. L. Schnoes and G. J. Zydzik, J. Appl. Phys., 1995, 77, 686–693.
- [51]. V. Bhosle, A. Tiwari and J. Narayan, J. Appl. Phys., 2006, 100, 033713–033716.

**Multumiri:**

Adresez mulțumiri domnului Prof. Dr. Simion SIMON pentru că mi-a oferit ocazia să studiez și să lucrez în grupul de cercetare condus de domnia sa. Îi mulțumesc de asemenea pentru îndrumarea științifică, ajutorul acordat, sprijinul și încurajarea continuă fără de care nu aş fi reușit să duc la bun sfârșit prezenta lucrare.

De asemenea vreau să mulțumesc doamnei Prof. Dr. Viorica SIMON pentru discuțiile fructuoase și sugestiile utile primite pe durata stagiului.

Doresc de asemenea să adresez sincere multumiri membrilor comisiei: Prof. Dr. Ing. Eugen CULEA de la Universitatea Tehnica Cluj – Napoca, Prof. Dr. Felicia IACOMI de la Universitatea Al. I. Cuza, Iasi și Prof. Dr. Romulus TETEAN de la Universitatea Babes – Bolyai, Cluj – Napoca.

Aș dori să-mi exprim recunoștința față de toți profesorii de la Facultatea de Fizică pentru că mi-au împărtășit cunoștințele lor de-a lungul anilor de studiu și fata de cercetatorii științifici care m-au ajutat în vederea realizărilor de masuratori și mi-au oferit suport științific: Conf. Dr. Ioan BURDA, Dr. Arthur TUNYAGI și Dr. Eugen DOROLTI din cadrul Facultății de Fizica și Sef Lucrari Lucian BARBU-TUDORAN de la Facultatea de Biologie și Geologie, Universitatea Babes-Bolyai.

Mulțumiri speciale adresez colegilor mei din grupul de cercetare condus de dl. Prof. dr. Simion Simon, pentru ajutorul dat la efectuarea măsurătorilor, colaborarea, prietenia și pentru momentele frumoase petrecute împreună, atât în cadrul laboratorului cât și în afara lui, în special Dr. Emilia VANEÀ, Cristina GRUIAN, Adriana VULPOI, Diana TRANDAFIR și Dr. Milica TODEA.

De asemenea doresc să mulțumesc Federatiei Mondiale a Cercetătorilor pentru suportul finanțier.

Nu în ultimul rând, îmi exprim recunoștința față de familie pentru susținerea, înțelegerea și încurajările cu care m-au înconjurat în permanență.