

Universitatea "Babeş-Bolyai" Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică Cluj-Napoca



Ecaterina Bica

MATERIALE NECONVENȚIONALE DIN TRIOXID DE WOLFRAM CU PROPRIETĂȚI OPTICE ȘI ELECTRICE SPECIALE

Rezumatul tezei de doctorat

Conducător științific Prof.Dr.Ionel Cătălin Popescu

> Cluj-Napoca 2011

Universitatea "Babeş-Bolyai" Cluj-Napoca Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică Catedra Chimie-Fizică

Ecaterina Bica

MATERIALE NECONVENȚIONALE DIN TRIOXID DE WOLFRAM CU PROPRIETĂȚI OPTICE ȘI ELECTRICE SPECIALE

Rezumatul tezei de doctorat

Conducător științific

Prof.Dr.Ionel Cătălin Popescu

<u>Comisie</u>:

Președinte:

Conf. Dr. Cornelia Maydik, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca

<u>Referenți</u>:

Prof. Dr. Anca Duță Capră, Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor, Universitatea Transilvania, Brașov

CS I Dr. Elisabeth-Jeanne Popovici, Institutul de Cercetări în Chimie "Raluca Ripan", Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca

CS I Dr. Emil Indrea, Institutul de Tehnologie Izotopică și Moleculară, Cluj-Napoca

Susținere publică: 28 septembrie 2011

Cuprinsul tezei

			P	ag.					
Listă	de abre	vieri	i						
INTR	ODUC	ERE							
DAT	E DIN I	JTERATU	KA 4						
1.	Materia	lle din WO	³ cu proprietăți optice și electrice speciale						
	1.1.	Generalită	ţi 4						
	1.2.	Filme de V	NO ₃						
		1.2.1.	Tehnici de depunere 8						
		1.2.2.	Proprietățile filmelor de WO ₃ 1	0					
		1.2.3.	Utilizarea filmelor de WO ₃ 1	5					
			1.2.3.1. Celule fotoelectrochimice 1	5					
			1.2.3.2. Dispozitive electrocromice 1	8					
	1.3.	Pulberi de	WO ₃ 2	1					
		1.3.1.	Metode de preparare a pulberilor de WO ₃ 2	1					
			1.3.1.1. Sinteza pulberilor de WO ₃ 2	1					
			1.3.1.2. Doparea pulberilor de WO_3	5					
		1.3.2.	Proprietătile pulberilor WO ₃	6					
		1.3.3.	Utilizarea pulberilor de WO_3 ca fotocatalizatori 2	9					
	1.4.	Concluzii	3	4					
2	Motiva	tia cercetări	ilor din cadrul tezei de doctorat 3	6					
II.	CON	TRIBUTII	ORIGINALE 3	7					
1	Metodo	logia util	izată în prepararea și investigarea materialelor pe bază de	,					
1.	WO	nogia atii	azutu in proputateta și investigareta inaternateror pe buzu de	7					
	11	Metode de	obtinere 3	7					
	1.1.	Metode de	calcul si anaratura de investigatie	\hat{r}					
2	1.2. Cercetă	ri privind f	ilmele subtiri de WO.	∠ 2					
۷.	21	Objectivel	a correctărilor	∠ つ					
	2.1.	Obtinarea filmalar subtiri da WO							
	2.2.		$\begin{array}{cccc} \text{Initiation Subject of WO_3} \\ \text{Metado ashimbului ionis} \\ \end{array} $	2					
		2.2.1.	Metoda schimbului ionic	2					
	a a	2.2.2.	Metoda sol-gel	3					
	2.3.	Caracteriza	area filmelor subțiri de WO_3 obținute prin metoda schimbului	1					
		10111C	Comportementul termia al produzzarilar	4 1					
		2.3.1.	Evaluarea gradului de conversie al precursorilor	4 5					
		2.3.2.	Evaluatea gradului de conversie al precursornor	5					
		2.3.3.	Proprietațiie optice	0					
		2.3.4.	Caracteristicile morio-structurale	ð					
	2.4	2.3.3.	Proprietațile electrochimice	0					
	2.4.	Caracteriz	area filmelor subțiri de WO_3 obținute prin metoda sol-gel	2					
		2.4.1.	Influența aditivilor	2					
			2.4.1.1. Comportamentul termic al precursorilor	2					
			2.4.1.2. Evaluarea gradului de conversie al precursorilor	3					
			2.4.1.3. Supratața specifică și porozitatea	5					
			2.4.1.4. Caracteristicile morfo-structurale	5					
			2.4.1.5. Proprietățile optice	9					
		2.4.2.	Influența tratamentului termic 7	1					
			2.4.2.1. Proprietățile optice	2					
			2.4.2.2. Caracteristicile morfo-structurale	2					
		2.4.3.	Influența suportului	3					
			2.4.3.1. Evaluarea gradului de conversie al precursorilor	4					
			2.4.3.2. Caracteristicile morfo-structurale	5					
			2.4.3.3. Proprietățile optice	7					
			2.4.3.4. Proprietățile electrochimice	9					
	2.5.	Concluzii	8	5					
3.	Cercetă	ri privind n	pulberile mezo-poroase de WO ₃	8					
	3.1.	Obiectivel	e cercetărilor	8					

3.2.	Obținere	ea pulberilor d	e WO ₃
	3.2.1.	Metoda pro	ecipitării
	3.2.2.	Metoda so	l-gel
33	Caracter	izarea pulberi	lor de WO ₂ obtinute prin metoda precipitării
0.0.	3 3 1	Evaluarea	gradului de conversie al precursorilor
	5.5.1.	3 3 1 1	Comportamentul termic
		3.3.1.1.	Duritatea pulharilar
	222	5.5.1.2. Same fata	
	3.3.2.	Supratața s	specifica și porozitatea
	3.3.3.	Proprietați	le optice
	3.3.4.	Caracterist	icile morfo-structurale
3.4.	Caracter 3.4.1.	izarea pulberi Influenta a	lor WO ₃ obținute prin metoda sol-gel
		3411	Evaluarea gradului de conversie al precursorilor
		0	3 4 1 1 1 Comportamentul termic
			3 / 1 1 2 Puritatea pulberilor
		2 4 1 2	Suprofeto especifică și perozitatea
		5.4.1.2. 2.4.1.2	Suprarață specifică și poroznatea
		3.4.1.3.	Proprietațile optice
		3.4.1.4.	Carcteristicile morfo-structurale
	3.4.2.	Influența t	ratamentului termic
		3.4.2.1.	Suprafața specifică și porozitatea
		3.4.2.2.	Proprietățile optice
3.5.	Concluz		• · · •
Cerce	tări privinc	d pulberile de	WO ₂ dopate
41	Objectiv	ele cercetăril	r
4.2	Pulberi	de WO ₂ donat	te cu metale tranzitionale
ч .2.	1 0 0 0 1 0	orilor	
	4.2.1.		
	4.2.2.	Caracteriza	area pulberilor
		4.2.2.1.	Analiza elementala
		4.2.2.2.	Suprafața specifică și porozitatea
		4.2.2.3.	Proprietățile optice
		4.2.2.4.	Caracteristicile morfologice
		4.2.2.5.	Caracteristicile structurale
4.3.	Pulberi (de WO ₃ dopa	te cu metale nobile
	431	Obtinerea	pulberilor
	432	Caracteriz	area nulherilor
	1.3.2.	A 3 2 1	Analiza elementală
		4222	Suprofeto especifică și perezitatea
		4.3.2.2.	Suprarața specifică și poroznatea
		4.3.2.3.	Proprietațile optice
		4.3.2.4.	Caracteristicile morfologice
		4.3.2.5.	Caracteristicile structurale
4.4.	Concluz	ii	
Cerce	tări privinc	d potențialul a	plicativ al filmelor și pulberilor de WO ₃
5.1.	Obiectiv	ele cercetările)ř
52	Filme su	ubtiri de WO ₂	
0.2.	5 2 1	Prezentare	generală a filmelor testate electrocromic
	5.2.1.	Evoluoroo	alastromismului
	5.2.2.		Influente europtului electric equare preprietățiler
		5.2.2.1.	influența curentului electric asupra proprietaților
		5.2.2.2.	Eficiența colorării
		5.2.2.3.	Stabilitatea
5.3.	Pulberi 1	mezoporoase	de WO ₃
	5.3.1.	Prezentare	generală a pulberilor testate fotocatalitic
	5.3.2.	Teste foto	catalitice preliminare
		Evolution	activității fotocatalitica
	533	Evamarea	
	5.3.3.	5331	Degradarea albastrului de metilen
	5.3.3.	5.3.3.1.	Degradarea albastrului de metilen

5.4. Concluzii	187
CONCLUZII GENERALE	192
BIBLIOGRAFIE	195
ANEXE	214
Lucrări științifice elaborate	214
Lucrări științifice elaborate din tematica tezei de doctorat	214
Lucrări științifice elaborate din domeniul științei materialelor	215
Lucrări științifice communicate	216
Lucrări științifice comunicate din tematica tezei de doctorat	216
Lucrări științifice comunicate din domeniul științei materialelor	217
Proiecte de cercetare științifică	218
Proiecte de cercetare științifică din tematica tezei de doctorat	218
Proiecte de cercetare științifică din domeniul științei materialelor	218
Stagii de cercetare	219

Cuvinte cheie: trioxid de wolfram, filme, schimb ionic, sol-gel, pulberi ne-dopate, pulberi dopate, fotocatalizatori, electrocromism, fotodegradare

Listă de abrevieri

- > BET măsurători de suprafață specifică prin metoda Brunauer-Emett-Teller
- **CTAB** bromură de cetil-trimetil amoniu (HCetyl trimethyl**a**mmonium bromideH)
- CV voltametrie ciclică (Cyclic Voltammnetry)
- > DTA analiză termică diferențială (Differential Thermoanalysis)
- Eg energia benzii interzise (Band Gap Energy)
- FTIR-Spectroscopie de absorbţie în infra-roşu cu Transformată Fourrier (Fourrier Transformer- Infra Red)
- ICP-OES-spectroscopie de emisie optică în plasmă cuplată inductiv (Inductively Coupled Plasma Optic Emission Spectroscopy)
- > ITO oxid de indiu-staniu (indium-tin oxide)
- > MA- acid metacrilic (metacrylic acid)
- NLS lauril sulfat de sodiu (sodium lauryl sulfate)
- > PEG- polietilenglicol
- SEM microscopie electronică de baleaj (Scanning Electronic Microscopy)
- > TEM microscopie electronică de transmisie (Transmision Electronic Microscopy)
- ➤ TGA-analiză termogravimetrică (Thermogravimetric Analysis) ⇔ TG Curbe termogravimetrice (Thermogravimetric curves) și DTG - Curbe termogravimetrice diferențiale (Differential Thermogravimetric curves)
- > UV-VIS spectroscopie de absorbție în Ultraviolet-Vizibil
- > XRD difracție de raze X (X Ray Diffraction)

INTRODUCERE

Importanța practică a trioxidului de wolfram (WO₃) este determinată de faptul că acesta este un semiconductor cu proprietăți optice, electrice, structurale și morfologice speciale, controlate prin metoda de preparare folosită, care facilitează utilizarea trioxidului de wolfram într-o gamă vastă de aplicații, atât sub formă de pulbere fină, cât și ca strat subțire (film) depus pe diferite tipuri de suport.

Interesul fundamental și aplicativ al filmelor de WO₃ se datorează proprietăților electrocromice pe care le posedă. Dintre toate materialele utilizate în dispozitive electrocromice, filmele de WO₃ prezintă cea mai bună eficiență de colorare, atât în domeniul vizibil cât și în domeniul infraroșu al spectrului^{1, 2}. Pentru stabilirea calității și eficienței acestora, o cerință obligatorie o reprezintă caracterizarea optică, electrochimică și morfo-structurală.

Literatura de specialitate arată că proprietățile specifice ale materialelor pe bază de trioxid de wolfram (în speță, electrocromism și fotocataliză) sunt în directă corelație cu compoziția, morfologia și dimensiunea particulelor, porozitatea și caracteristicile optice ale filmelor și pulberilor de WO₃, proprietăți determinate de procesul de obținere^{3, 4, 5, 6}. De aceea, pulberile de WO₃ au fost obținute prin metode care permit controlul proprietăților încă din faza de preparare Dopajul pulberilor crește considerabil eficiența acestora în diverse aplicații^{7, 8}.

Teza de doctorat contribuie la dezvoltarea cunoașterii într-un domeniu de mare actualitate pe plan internațional, cel al materialelor pe bază de trioxid de wolfram cu aplicații în domeniul energetic și al depoluării mediului, folosite pentru fabricarea de celule solare (fotoelectrochimice, dispozitive electrocromice) și de fotocatalizatori pentru degradarea substanțelor poluante din mediul înconjurător. Posibilitățile multiple de utilizare ale acestor materiale argumentează importanța aplicativă a cercetărilor efectuate.

 \hat{ln} prima parte a tezei au fost sistematizate datele bibliografice cu privire la prepararea, caracterizarea și utilizarea filmelor și pulberilor de WO₃. Caracteristicile specifice și diversitatea domeniilor de aplicabilitate reliefate în literatura de specialitate au determinat studierea filmelor și a pulberilor de trioxid de wolfram.

Partea a doua a lucrării cuprinde rezultatele cercetărilor originale realizate cu scopul obținerii de noi filme de WO₃ cu potențial aplicativ în domeniul materialelor electrocromice precum și de noi pulberi de WO₃ nedopate și dopate, utilizabile ca materiale fotocatalizatoare pentru degradarea coloranților.

Filmele au fost depuse pe suport de sticlă optică și sticlă conductivă, utilizând o singură tehnică de depunere – metoda dip-coating. Substratul utilizat a fost tratat prin diferite metode de asperizare care să permită o bună aderență a filmului precum și evitarea interacțiunii cu suportul.

S-a realizat o comparație între filmele de WO₃ depuse pe suport ITO din soluri obținute prin utilizarea a două materii prime diferite, fie pornind de la wolframatul de sodiu (metoda schimbului ionic), fie pornind de la wolframul metalic (metoda sol-gel). S-a evidențiat importanța condițiilor preparative: tratamentul de asperizare a substratului, metoda de obținere a solului, metoda de depunere a acestuia precum și tratamentul termic ulterior. În vederea confirmării structurii și compoziției materialelor sintetizate, acestea au fost caracterizate prin: analiză termică – TG/DTG/DTA, spectroscopie de absorbție în infraroșu (FTIR), spectroscopie de absorbție UV-Vis, difracție de raze X, microscopie electronică cu baleiaj – SEM și voltametrie ciclică (CV). S-a evidențiat potențialul aplicativ al noilor filme de WO₃ ca materiale electrocromice, prin măsurători optice (spectroscopie UV-Vis) și electrochimice (voltametrie ciclică.

Pulberi mezo-poroase și nanostructurate de WO₃ s-au preparat prin metoda precipitării și metoda sol-gel. Prin metoda sol-gel s-au obținut pulberi de WO₃ cu diferiți aditivi în scopul îmbunătățirii proprietăților acestora. S-a realizat caracterizarea structurală (analiză termică TG/DTG/DTA, spectroscopie FTIR, suprafață specifică și porozitate - BET, difracție de raze X - XRD, spectroscopie UV-Vis) și morfologică (microscopie electronică cu baleiaj SEM și de transmisie TEM) a materialelor preparate.

S-au preparat noi materiale pe bază de pulberi de trioxid de wolfram dopate cu oxizi ai metalelor tranziționale (Cu, Ni, Mn, Ag) și dopate cu ioni ai metalelor nobile (Pt și Pd), metoda utilizată în ultimul caz fiind folosită pentru prima dată pentru doparea pulberii obținute prin metoda sol-gel. Doparea pulberilor de WO₃ a permis utilizarea lor cu succes ca fotocatalizatori în degradarea unor coloranți (albastru de metilen și metiloranj), datorită proprietăților optice și morfo-structurale speciale pe care le dețin aceste pulberi. Materialele obținute au fost caracterizate prin metode specifice pulberilor: suprafață specifică BET și porozitate, difracție de raze X - XRD, spectroscopie UV-Vis, microscopie electronică de baleaj SEM și de transmisie TEM, analiză elementală ICP-OES, iar evaluarea activității fotocatalitice s-a realizat în urma reacției de cataliză evidențiată prin măsurători de spectroscopie UV-Vis.

Cercetările s-au realizat la: Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Catedra de Chimie-Fizică, Cluj-Napoca (Prof. Dr. Ionel Cătălin Popescu); la Institutul de Cercetări în Chimie "Raluca Ripan" din Cluj-Napoca, Laboratorul de Chimia Stării Solide, (CSI Dr. Elisabeth-Jeanne Popovici) și la Universitatea Transilvania, Brașov (Prof. Dr. Anca Duță).

II. CONTRIBUȚII ORIGINALE

2. Cercetări privind filmele subțiri de WO₃

2. 2. Obținerea filmelor subțiri de WO₃

<u>Metoda schimbului ion</u>ic^{9, 10} se bazează pe trecerea unei soluții de wolframat de sodiu peste o rășină schimbătoare de ioni, încărcată cu H^+ prin tratare cu HCl. Pentru împiedicarea gelifierii, acidul wolframic astfel preparat a fost dizolvat în apă oxigenată, iar acidul preoxo-wolframic obținut a fost stabilizat cu alcool etilic.

Înainte de depunere, suprafața suporturilor a fost tratată cu soluție alcoolică, în amoniac sau în apă oxigenată, pentru asigurarea stabilității filmului pe suport. Pentru consolidarea structurii WO₃-ului au fost realizate câteva cicluri de depunere, scufundare în sol urmat de uscare și din nou scufundare. După depunere, conversia în WO₃ s-a realizat în urma tratamentului termic la $250-550^{0}$ C.

O altă serie de filme au fost depuse dintr-un sol de WO₃ hidratat obținut prin <u>metoda sol-</u> <u>gel</u>, pornind de la reacția dintre wolframul metalic și apa oxigenată. Metoda a permis studiul influenței anumitor factori preparativi asupra propretăților filmelor subțiri de WO₃: numărul de cicluri uscare-scufundare, adăugarea agentului polimeric (PEG400, PEG600)¹¹, tipul de asperizare (etilenglicol:NaOH pentru suportul de sticlă optică și acetonă:etanol pentru suportul de sticlă ITO), tipul substratului și temperatura de calcinare (350-550⁰C).

Analizele TGA/DTG și FT-IR ale precursorilor au indicat formarea acidului peroxowolframic, în cadrul metodei schimbului ionic, și a acidului wolframic, în cadrul metodei sol-gel, și au demonstrat că conversia acestora are loc la 350^oC, materiile organice fiind eliminate total numai la 550^oC.

2. 3. Caracterizarea filmelor subțiri de WO₃ obținute prin metoda schimbului ionic

2. 3. 3. Proprietățile optice

Filmele WO₃ monostrat și multistrat prezintă transmitanță constantă pe întreg domeniul vizibil. Transmitanța cea mai ridicată o prezintă filmul de WO₃ monostrat (R4I1) ~80%, pe întreg domeniul vizibil. După cum era de așteptat, filmele multistrat R4I2, R4I3, R4I4 și R4I5 au o transmitanță mai redusă (50-80%) comparativ cu heterostructurile monostrat¹⁰ (**Figura 2.4**).

Tratamentul termic determină scăderea transmitanței, în paralel cu creșterea temperaturii, atât pentru structurile WO₃/Sticlă/ WO₃, cât și pentru structurile WO₃/ITO/Sticlă/ WO₃. De asemenea, acesta produce schimbări de culoare a filmelor transparente în galben deschis, ceea ce sugerează unele schimbări morfo-structurale¹⁰.



Figura 2.4. Spectrele de transmisie ale filmelor de WO₃, tratate la 350°C¹⁰

În plus, s-a evidențiat influența tratamentului de asperizare al plăcuțelor ITO care au fost supuse unui tratament cu etilenglicol:NaOH, excepție făcând probele: R4I6-apă oxigenată, R4I7amoniac și R4I8-etanol amină. Din punct de vedere al aderenței și omogenității filmului, cea mai bună comportare, ~79%, a avut-o filmul al cărui suport a fost tratat cu soluție de amoniac.



Figura 2.6. Reprezentările $(\alpha hv)^{1/2}$ vs hv pentru filmele de WO₃¹⁰

Din punct de vedere al reflexiei, filmele prezintă un maxim situat în domeniul albastru al regiunii spectrale. Energia benzii interzise a filmelor de WO₃, determinată din reprezentarea Tauc [$(\alpha hv)^{1/2} vs hv$], variază între 3.0 și 3.3 eV, în acord cu datele din literatură¹²(**Figura 2.6**).

2. 3. 4. Caracteristicile morfo-structurale

Pentru identificarea structurii cristaline a precursorilor și a filmelor pe bază de oxid de wolfram s-a utilizat tehnica difracției de raze X. S-a observat că tratamentul termic al precursorului (pe bază de oxid de wolfram hidratat) conduce la conversia acestuia în WO₃ cu o cristalinitate ridicată.

Imaginile SEM (**Figura 2.8**) arată că filmele de WO₃ constau din particule nanometrice care crează o suprafață omogenă. Creșterea temperaturii de calcinare de la 350° C la 550° C, conduce la formarea unor crăpături mai largi pe suprafața stratului de WO₃¹⁰.



Figura 2.8. Imagini SEM ale suprafeței filmelor de WO₃: monostrat: 350° C (a) și 550° C (b)¹⁰

2.3.5. Proprietățile electrochimice

Toate filmele de WO₃ (WO₃/ITO/Sticlă/ WO₃ - electrod de lucru) supuse voltametriei ciclice prezintă alura tipică a trioxidului de wolfram. Probele prezintă două picuri anodice care își inversează intensitatea în funcție de tipul tratamentului aplicat substratului și de numărul de straturi depuse pe suport (R4I6-monostrat, suport tratat cu apă oxigenată; R4I7-multistrat, suport tratat cu amoniac).



Figura 2.9. Voltamogramele ciclice ale filmelor de WO₃, metoda schimbului ionic, WO₃/ITO/Sticlă/WO₃ în 0.01M H₂SO₄, CE – Pt, E=-1V ÷ +1V vs Ag/AgCl/KCl_{sat}

Studiile efectuate au evidențiat că proprietățile optice și morfo-structurale ale filmelor sunt influențate de: numărul de straturi, temperatura de calcinare și tratamentul de asperizare.

2. 4. Caracterizarea filmelor subțiri de WO₃ obținute prin metoda sol-gel

2. 4. 1. Influența aditivilor

2. 4. 1. 4. Caracteristicile morfo-structurale

Evaluarea porozității materialelor preparate s-a făcut prin măsurarea suprafeței specifice a precursorilor, calcinați 30 minute la 550⁰C, în aer. S-a observat că materialele sunt poroase idiferent de prezența aditivului polimeric care contribuie la mărirea porozității. Imaginile SEM (**Figura 2.12**) arată că suprafețele filmelor de WO₃ fără aditiv, calcinate la 550^oC, sunt formate din particule prismatice neregulate bine împachetate cu mici incluziuni de material amorf, care crește la adăugarea PEG-ului făcând ca acesta să devină predominant. Pentru grosimea filmelor de WO₃, estimată pe baza imaginilor SEM a filmelor în poziție transversală, s-au găsit următoarele valori: FW2S3 ~500 nm; FW3S3 ~400 nm.



Figura 2.12. Imagini SEM ale filmelor de WO₃ (a) fără aditiv și (b) cu PEG400



Figura 2.13. Difractogramele XRD ale precursorilor de WO3 și ale heterostructurilor WO₃/Sticlă/WO₃ obținute din soluri fără (stânga) și cu PEG400 (dreapta)

Toți precursorii de WO₃ preparați din soluri cu sau fără aditiv organic și calcinați la 550°C, posedă *structuri cristaline monoclinice* cu grade variabile de cristalinitate (**Figura 2.13**).

Difractogramele heterostructurilor WO₃/Sticlă/WO₃ prezintă liniile de difracție (21.8°, 25.5°, 32.9°) caracteristice compusului triclinic Na₂W₄O₁₃ (JCPDS 27-1425), însoțite de benzi foarte slabe ale WO₃-ului monoclinic (JCPDS 71-2141). Când filmele sunt crescute pe sticlă cu aditiv polimeric, PEG400 și calcinate la 550°C (Figura **2.13**, dreapta), compușii prezintă o

cantitate mai mare de WO₃ și par să adopte un aranjament cristalin de tipul Na_xWO₃, benzile de difracție puternice situate la 22.5°, 24.7°, 28.9°, 33.5° sunt caracteristice Na_{0.10}WO₃ tetragonal (JCPDS 05-0389).

Se poate presupune că la 550°C nanoparticulele precursorului WO_3xH_2O interacționează superficial cu substratul de sticlă generând un produs cristalin din sistemul Na_2WO_4 - WO_3 . Din cunoștințele noastre această posibilitate de interacțiune a nanoparticulelor WO_3xH_2O cu substratul de sticlă nu a fost încă raportată în literatura de specialitate.

2. 4. 1. 5. Proprietățile optice

Proprietățile optice ale filmelor au fost evidențiate prin spectrocopie UV-Vis, mai precis pe baza spectrelor de reflexie totală (unghi de incidență 8^0), difuză (unghi de incidență 0^0) și speculară.



Figura 2.16. Spectrele de reflexie ale filmului de WO₃

Multiplele benzi ale filmelor de WO₃ fără aditiv (**Figura 2.16a**) sugerează faptul că lumina trece prin straturi cu indici de refracție diferiți datorită eterogenității filmului, fenomen ilustrat de datele XRD și SEM.

Spectrele de reflexie totală prezintă trei maxime situate în regiunea spectrală albastră, verde și roșie. Culoarea reflexiei a filmului precum și aspectul spectrului de reflexie speculară este asemănător cu cromatica și lustrul metalic caracteristic bronzurilor de wolframat de sodiu.

2. 4. 2. Influența tratamentului termic

Pentru stabilizarea filmului de WO₃ și evitarea interacțiunii cu suportul pe care este depus filmul, s-a realizat un studiu axat pe diferența dintre uscarea și calcinarea straturilor între depunerile succesive, precum și a temperaturii finale de calcinare.

Difractogramele de raze X ale filmelor de WO₃ tratate termic la 4x350°C indică faptul că acestea sunt amorfe, cu o tendință de organizare monoclinică. Filmul de WO₃ obținut la 350°C (calcinat de 4 ori) este amorf, prezentând multe crăpături și multe defecte morfologice (bucăți de film pe suport). Din acest motiv tratamentul termic recomandat este de 350°C aplicat o singură dată la finalul ciclului de depunere pe suport (**Figura 2.19**)¹³.



Figura 2.19. Imagini SEM ale filmelor de WO_3 calcinate la 4x $350^{\circ}C^{13}$

2. 4. 3. Influența suportului

2. 4. 3. 2. Caracteristicile morfo-structurale

Filmele de WO₃ cu heterostructura WO₃/ITO/Sticlă/WO₃ (350⁰C/30 minute în aer) WO₃(PEG400)/ITO/Sticlă/WO₃(PEG400) au suprafața relativ omogenă cu particule regulate.



Figura 2.21. Imaginile SEM ale heterostructurilor: a) WO₃/ITO/Sticlă/WO₃ (FW10I2) și b) (PEG400)/ITO/Sticlă/WO₃(PEG400) (FW11I2)



Figura 2.22. Difractogramele de raze X ale precursorilor și filmelor de WO3

Grosimea filmelor de 200nm a fost estimată din măsurătorile SEM, filmele fiind așezate în poziție transversală (**Figura 2.22**).

Precursorii de WO₃ au structură monoclinică, în timp ce filmele de WO₃ sunt amorfe cu tendință de organizare a fazei cristaline monoclinice. Din difractograme se observă banda WO₃ului, situată la 2θ =23.12 (**Figura 2.22**), precum și benzile corespunzătoare pentru ITO, arătând că filmele nu s-au dizolvat și nu au interacționat cu suportul.

2. 4. 3. 3. Proprietățile optice

Studiul materialelor prin absorbție optică furnizează informații despre calitatea filmelor subțiri și caracteristici ale benzii interzise. Transmitanța filmelor de WO₃ depuse pe suport conductiv se menține constantă, ~60%, pe întreg domeniul vizibil, multiplele depuneri din solul fără aditiv nu influențează transmitanța filmelor, iar adăugarea PEG-ului îmbunătățește calitatea transmisiei filmelor de WO₃. (**Figura 2.23**).



Figura 2.23. Spectrele de transmisie ale WO₃/ITO/Sticlă/ WO₃ (350⁰C) cu număr diferit de straturi fără aditiv (a) și cu PEG400 (b)



Figura 2.24. Spectrele de reflexie ale filmelor de WO₃ calcinate la 350⁰C: (a) fără aditiv (FW10 I2); (b) cu PEG400 (FW11 I2)

Filmele de WO₃, cu și fără aditiv polimeric, au spectre de reflexie similare, cu reflecție mare situată la 400 nm și 650 nm. (**Figura 2.24**). Aceste similitudini indică faptul că pe suporturi

au fost depuse materiale identice, confirmând datele XRD. Valoarea energiei benzii optice interzise E_g este situată în domeniul 3.1-3.4 eV, în acord cu datele din literatură.

2. 4. 3. 4. Proprietățile electrochimice

Pentru alegerea condțiilor optime de lucru s-a ales una dintre probele obținute (**FW10-I3**) și s-au studiat influența potențialului aplicat, a vitezei de baleiaj și a concentrației electrolitului asupra proprietăților electrochimice (**Figura 2.26**).



Figura 2.26. Voltamogramele ciclice ale filmelor WO₃/ITO/Sticlă/WO₃: a) diferite potențiale aplicate; b) la diferite viteze de baeiaj; c) la concentrații diferite

Influența potențialului aplicat filmelor WO₃ asupra proprietăților electrochimice ale acestora presupune înregistrarea comportamentului electrochimic al filmului de WO₃ pentru 4 domenii de potențiale diferite: E_1 =-1.2V ÷ 1.2V; E_2 =-1V÷1V; E_3 =-0.8V ÷ 0.8 V; E_4 =-0.6V ÷ 0.6V vs. Ag/AgCl/KCl_{sat} (0.5M H₂SO₄, v =50 mVs⁻¹). Se observă că la aplicarea diferitelor domenii de potențial curentul de pic crește proporțional cu potențialul aplicat, forma voltamogramei rămânând neschimbată (Figura 2.26a). Variind viteza de baleiaj de la 10 la 800mVs⁻¹ (0.5M H₂SO₄, E=-1V÷1V vs. Ag/AgCl/KCl_{sat}) se observă un pic anodic bine definit care se deplasează spre potențiale mai pozitive o dată cu creșterea vitezei de baleiaj (Figura 2.26b). În ceea ce privește *concentrația soluției de electrolit* (0.5, 0.1 și 0.01M H₂SO₄, v =50 mVs⁻¹ ; E=-1V÷1 V vs.Ag/AgCl/KCl_{sat}) s-a observat că atunci când aceasta ia valoarea 0.5M H₂SO₄ curentul anodic înregistrat are cea mai mare intensitate, 0.011 µA (Figura 2.26b).

Studiul proprietăților electrochimice ale filmelor de WO₃ s-a continuat prin examinarea influenței modului de preparare a filmelor asupra proprietăților electrochimice, adică numărul de straturi și agentul de porozitate (**Figura 2.30**). Picurile anodice au fost bine conturate, indicând oxidarea ionilor de W odată cu colorarea stratului de trioxid de wolfram, demonstrând electrocromismul filmelor.



Figura 2.30. Voltamogramele ciclice ale filmelor mono- și multi-strat fără aditiv (a) și cu PEG400 în soluție 0.01M H₂SO₄, CE-Pt, v=50mVs⁻¹, E=-1.2V ÷ 0.6 V vs. Ag/AgCl/KCl_{sat}

Natura poroasă a filmelor este favorabilă inserării și extracției de ioni de-a lungul procesului de colorare-decolorare, permițând electrolitului să pătrundă relativ lent. Scăderea materialului activ determină creșterea stabilității, crescând capacitatea de depozitare a ionului.

3. Cercetări privind pulberile mezo-poroase de WO3

3. 2. Obținerea pulberilor de WO₃

Pulberile de WO₃ s-au obținut prin <u>metoda precipitării</u>¹⁴ din acid wolframic calcinat la 550^{0} C, 60 minute, în aer, în urma reacției dintre wolframatul de sodiu și acidul clorhidric. Pentru a se stabili influența condițiilor experimentale asupra proprietăților pulberilor de WO₃, raportul reactanților a fost variat Na₂WO₄:HCl = 1:20 ÷ 1:35.

Prin <u>metoda sol-gel</u> s-au obținut pulberi de WO₃ în urma calcinării acidului wolframic (uscare 70^oC și calcinare în aer la 550^oC/30 minute) obținut din reacția wolframului metalic cu apa oxigenată. Această metodă a permis realizarea studiului influenței agenților tensioactivi asupra proprietăților pulberii de WO₃ prin adăugare, în faza de preparare, a unor agenți poriferi (PEG200, PEG400, PEG600) și de control a morfologiei particulelor (MA, CTAB, NLS) ¹⁵... Pentru elucidarea influenței tratamentului termic, probele au fost supuse unui tratament termic la 550^oC în aer de scurtă durată (30 minute) și cu o durată mai lungă (90 minute)¹⁶.

3. 3. Caracterizarea pulberilor de WO3 obținute prin metoda precipitării

3. 3. 1. Evaluarea gradului de conversie al precursorilor

Din analiza termogravimetrică se observă că probele prezintă o pierdere de masă de $\sim 9.0\%$ până la $\sim 300^{\circ}$ C, asociată exclusiv cu deshidratarea precursorului. Efectul maxim are loc în intervalul 188-212°C și se produce în mai multe trepte corespunzătoare pierderii apei legate fizic și descompunerii acidului wolframic (**Figura 3.1a**).

În cazul precursorilor de WO₃ necalcinați, în spectrul FT-IR (**Figura 3.1b**) pe lângă benzile asociate vibrațiilor legăturilor din apă, mai apar benzi între 900-600 cm⁻¹ atribuite vibrațiilor de alungire W-O și W-O-W. Se observă că precursorul de trioxid de wolfram hidratat, pierde apa prin calcinare odată cu formarea trioxidului de wolfram.



Figura 3.1. Curbele TGA și DTG al precursorului WO₃ necalcinat (a) și spectrul FT-IR al probei calcinate și necalcinate (b)

3. 3. 3. Proprietățile optice

Cu ajutorul spectroscopiei UV-Vis s-au studiat proprietățile optice ale pulberilor de WO₃ obținute prin metoda precipitării (**Figura 3.4**). Toate pulberile de WO₃ obținute reflectă culoarea verde, reflexia se menține puternică pe întregul domeniu vizibil, cu variații între 72% și 68% datorită raportului dintre reactanți. Cea mai mare valoare a reflectanței s-a obținut pentru pulberea cu raportul $[WO_4]^{2-}:[H^+] = 1:20$. Curbele derivate ale reflectanței (**Figura 3.4b**) prezintă un singur maxim pentru toate probele (~442.3nm), spectrele fiind de tip sigmoidal, evidențiind natura relativ pură a WO₃.



Figura 3.4. Spectrele de reflexie difuză (a) și derivata spectrelor de reflexie difuză (b) ale pulberilor de WO3

Energia benzii interzise a pulberilor de WO₃ s-a estimat prin metodele lambda "cut-off" și "absorption onset", rezultatele variind foarte puțin (2.58-2.63 eV).

3. 3. 4. Caracteristicile morfo-structurale

Pulberea WO₃ obținută prin metoda precipitării este poroasă, ~17.2m²/g, V_{pori}= $0.072m^2$ /g, formată din mezo- și macropori, cu particule nanometrice de ~49 nm și structură triclinică.

Figura 3.7 arată că suprafața pulberilor este rugoasă și poroasă, cu particule sferice și alungite. Dimensiunile acestora variază între 20 și 200nm. Se observă că deși probele au fost preparate cu raport de reactanți diferit, acesta nu influențează nici forma și nici dimensiunea particulelor pulberilor de WO₃.



Figura 3.7. Imagini SEM (a) și TEM (b)a pulberii WO₃ (proba PP1)

3. 4. Caracterizarea pulberilor WO₃ obținute prin metoda sol-gel

Termogramele obținute prin analiza termogravimetrică TGA/DTG/DTA și spectrele FT-IR ale precursorilor sunt tipice trioxidului de wolfram hidrat, în spectrele FT-IR formarea trioxidului de wolfram fiind semnalată de benzile specifice acestuia¹⁵.

3. 4. 1. Influența aditivilor

Determinarea **suprafeței specifice** a permis evaluarea porozității pulberilor de trioxid de wolfram calcinate la 550[°]C, în aer, timp de 30 minute.

1	1 abei 3.4 . Suprataja specifica și poroznatea pulbernoi de WO ₃ obținute în prezența de agenți pornen									
Proba	Compoziție	Suprafața specifică	Diametrul mediu	Diametrul mediu	Mărimea					
		metoda BET	mezopori	macropori	particulei					
		(m^2/g)	metoda BJH (nm)	metoda BJH (nm)	(nm)					
SG1	WO_3	5.9	22.5	81.2	141.3					
SG2	WO ₃ (PEG200)	16.2	22.8	101.3	51.9					
SG3	WO ₃ (PEG400)	20.3	25.7	83.2	41.2					
SG4	WO ₃ (PEG600)	21.7	21.5	96.0	38.6					
SG6	WO ₃ (MA)	17.7	14.1	110.1	47.3					
SG7	WO ₃ (CTAB)	31.4	10.2	92.0	26.7					
SG8	WO ₃ (NLS)	7.8	15.3	80.5	107.0					

Tabel 3.4. Suprafața specifică și porozitatea pulberilor de WO₃ obținute în prezență de agenți poriferi

Suprafața specifică mai mare a probelor cu PEG probează creșterea porozității odată cu adăugarea agentului de porozitate, cele mai mari valori pentru volumul și suprafața porilor obținându-se pe domeniul mezo-porilor. Dimensiunea particulelor scade o dată cu adăugarea PEG și cu creșterea masei lui moleculare, de la 141 nm (SG1-WO₃) la 38 nm (SG4-PEG600). Prezența regulatorilor de dimensiune ai particulelor determină creșterea suprafeței specifice a pulberilor de WO₃ și modificarea porozității acestora, din mezo- pulberile devenind macroporoase. Dimensiunea particulei scade odată cu adăugarea aditivilor, valorile situându-se între 141 nm (WO₃-SG1) și 26.7 nm (CTAB-SG7).

3. 4. 1. 3. Proprietățile optice

Din spectrele de reflexie difuză înregistrate, se observă că toate pulberile reflectă culoarea verde (**Figura 3.15a**). Reflectanța nu rămâne constantă pe întreg domeniul vizibil, cele mai mari valori situându-se pe domeniul 482.5-530 nm. Maximul reflectanței variază între 67%, pentru proba SG1 fără aditiv și 31% pentru proba SG7 cu CTAB.

Curbele derivate ale reflectanței (**Figura 3.15b**) indică un singur maxim, la ~453 nm. În curbele derivate ale reflectanței corespunzătoare probelor SG7-CTAB și SG8-NSL se observă 2 maxime, ceea ce indică faptul că aceste pulberi mai conțin urme de aditiv, în timp ce celelalte pulberi sunt relativ omogene, fenomen relevat de tipul sigmoidal al spectrelor de reflexie.





Comportamentului pulberilor în domeniul ultraviolet a fost evaluat din spectrele de absorbție (**Figura 3.16**). În funcție de aditivul utilizat pragul de absorbție se deplasează ușor spre stânga pentru toate probele, maximele de absorbție fiind situate între 325 nm - 359 nm.



Figura 3.16. Spectrele de absorbție obținute din spectrele de reflexie difuză ale pulberilor de WO₃

Energia benzii interzise a fost estimată între 2.53-2.64 eV, prin metodele "absorption onset" și lambda "cut-off", valorile obținute fiind în acord cu datele oferite de literatura de specialitate pentru pulberile de WO₃.

3. 4. 1. 4. Carcteristicile morfo-structurale

Din punct de vedere *structural* (**Tabel 3.9**), în compoziția pulberii de WO₃ există un amestec de faze, monoclinică (fișa JCPDS 43-1035) și hexagonală (fișa JCPDS 33-1387). Pulberile de WO₃ preparate cu modificatori organici conțin cristalite de dimensiuni nanometrice, micșorând semnificativ dimensiunile particulelor de la 24.8 nm (SG1) la 11.4 nm (SG6, modificator MA) și 14.8 nm (SG7, modificator CTAB). Deși proba SG8 cu modificator NSL, conține cristalite de dimensiuni nanometrice, totuși adaosul de NSL nu scade dimensiunea particulelor ci o crește. Dimensiunile medii ale cristalitelor, D_{eff}, determinate prin metoda Warren-Averbach, au valori cuprinse între 12-25 nm. De aici se poate concluziona că materialele obținute sunt nanostructurate.

		$< c^2 > 1/2$	a	h	r și paralik	V	Reta	
Probă	[Å]	$x10^2$	[Å]	[Å]	[Å]	[Å] ³	[grade]	Compoziție de fază
	248	0.288	7.311	7.542	7.698	424.55	90.32	89 vol. % mcl [*] -WO ₃ (JCPDS 43-1035)
5 G1	248	0.288	7.268	7.268	3.876	177.38	-	11 vol. % hxl ^{**} -WO ₃ (JCPDS 33-1387)
			7.308	7.517	7.681	421.98	90.49	93 vol. % mcl-WO ₃ (JCPDS 43-1035)
SG2	172	0.439	7.198	7.198	3.925	176.13	-	7 vol. % hxl-WO ₃ (JCPDS 33-1387)
SC4	121	0.212	7.307	7.512	7.673	421.23	90.58	98 vol. % mcl-WO ₃ (JCPDS 43-1035)
5G 4 1.	121	0.512	7.295	7.295	3.886	179.15	-	2 vol. % hxl-WO ₃ (JCPDS 33-1387)
SC6	114	0.221	7.314	7.502	7.664	420.63	90.43	96 vol. % mcl-WO ₃ (JCPDS 43-1035)
500	114	0.321	7.281	7.281	3.907	179.46	-	4 vol. % hxl-WO ₃ (JCPDS 33-1387)
807	144	0.511	7.304	7.489	7.653	418.69	90.53	94 vol. % mcl-WO ₃ (JCPDS 43-1035)
SG7	144	0.511	7.198	7.198	3.960	177.71	-	6 vol. % hexagonal-WO ₃ (JCPDS 33-1387)
SG8	191	0.142	7.357	7.508	7.723	4.266	90.37	91 vol. % mcl-WO ₃ (JCPDS 43-1035)
	484	0.142	7.284	7.284	3.916	179.97	-	9 vol. % hxl-WO ₃ (JCPDS 33-1387)

Tabelul 3.9. Parametrii microstructurali și parametrii celulei elementare ale pulberilor de WO

*mcl-monoclinic

**hxl - hexagonal



Figura 3.19. Imagini SEM ale pulberilor de WO₃ (SG1), WO₃-MA (SG6) și WO₃-CTAB (SG7)

*Din punct de vedere morfologic pulberile de WO*₃ obținute prin metoda sol-gel sunt alcătuite din particule sferice, submicronice, aderente (imaginile SEM, **Figura 3.19**). Pe măsură ce se adaugă modificatori organici apare o densificare a particulelor. În **Figurile 3.20** imaginile TEM ale pulberilor SG1 și SG6 indică faptul că pulberea de WO₃ este neomogenă granulometric. Dimensiunile particulelor de WO₃ sunt de 80 nm, iar a pulberii cu CTAB variază între 23-60 nm.



Figura 3.20. Imagine TEM a pulberii de WO₃ fără (SG1) și cu agent de porozitate (SG4)

Rezultatele obținute prin microscopia electronică de transmisie sunt în concordanță cu valorile obținute din analiza profilului benzilor de difracție ceea ce confirmă caracterul nanometric al pulberilor de WO₃ preparate.

3. 4. 2. Influența tratamentului termic

3. 4. 2. 1. Suprafața specifică și porozitatea

Tratamentul termic aplicat de 550^oC timp de 30 minute sau 90 minute¹⁶, influențează suprafața specifică a probelor și porozitatea acestora (**Tabelul 3.11**). Se observă că prelungirea tratamentului termic determină scăderea ariei suprafeței specifice.

Din izotermele de adsorbție-desorbție ale probei de WO₃, se poate spune că porii probei sunt de tip fisură indiferent de timpul de calcinare (**Figura 3.22**). Porozitatea pulberii SG1-30 se

situează în domeniul mezo-porilor, iar o dată cu mărirea timpului de calcinare (SG1-90) aceasta suferă o deplasare spre domeniul macro-porilor (**Figura 3.22** stânga sus).

	Aria	Micr (t-p	opori olot)	Me (E	Mărime		
Probă	suprafeței BET (m²/g)	Volum total cm ³ /g	Arie totală m²/g	Volum total cm ³ /g	Arie totală m²/g	Diametrul mediu nm	particulă [*] (nm)
SG1-30	5.93	0.000331	2.14	0.0453	5.72	103.73	141.30
SG1-90	4.87	0.000398	1.9641	0.0400	4.76	33.65	171.98
SG2-30	16.15	0.000725	5.6	0.1121	18.50	123.10	51.90
SG2-90	14.99	0.001333	6.5793	0.1132	16.46	27.49	55.87
SG3-30	20.34	0.001327	7.73	0.1577	22.67	108.81	41.20
SG3-90	17.56	0.001420	7.2189	0.1545	18.64	33.16	47.71
SG4-30	21.69	0.000931	7.37	0.1409	24.90	116.51	38.63
SG4-90	19.57	0.001774	8.3792	0.1498	22.42	26.73	42.82
SG6-30	17.72	0.000736	5.96	0.0829	21.87	124.22	47.29
SG6-90	14.73	0.001207	6.0838	0.0762	16.39	18.58	56.9
SG7-30	31.35	0.00224	11.92	0.1097	36.64	101.23	26.73
SG7-90	14.92	0.001374	6.6572	0.1013	15.77	25.70	56.16
SG8-30	7.83	0.000926	6.64	0.0529	7.96	95.07	107.04
SG8-90	3.79	0.000513	1.9247	0.0206	3.25	25.31	220.57

Tabel 3.11. Caracteristicile de suprafață specifică și porozitate ale pulberilor de WO₃

^{*}mărimea particulei a fost calculată cu formula: $d = 6/Sx\rho_{WO3}$, unde $\rho_{WO3} = 7.16g/cm^3$, densitatea teoretică a WO₃-ului



Figura 3.22. Izotermele de adsorbție-desorbție ale probelor de WO₃ calcinate pentru durate diferite (SG1-30 și SG1-90), precum și distribuția volumului de pori în funcție de diametrul porilor (inset)¹⁶

Adăugarea PEG-ului (figura 3.23) determină regularizarea porilor în domeniul mezoporilor, indiferent de durata tratamentului termic. Comparând SG2-30 și SG2-90 se observă că maximul din curba de distribuție a volumului porilor se deplasează spre dimensiuni mai mari, proba conținând un amestec de mezo- și macro-pori.



Figura 3.23. Izotermele de adsorbție-desorbție ale probelor de WO₃ - PEG200 calcinate pentru durate diferite (SG2-30 și SG2-90), precum și distribuția volumului de pori în funcție de diametrul porilor (inset)¹⁶



Figura 3.26. Izotermele de adsorbție-desorbție ale probelor de WO₃ - MA calcinate pentru durate diferite (SG6-30 și SG6-90), precum și distribuția volumului de pori în funcție de diametrul porilor (inset)

Adăugarea acidului metacrilic pulberii de WO₃, precum și prelungirea tratamentului termic, determină regularizarea porilor pe domeniul mezo-, maximele de distribuție fiind la ~18 nm pentru proba SG6-30; iar pentru proba SG6-90 la ~32.6 nm, 44.7 nm și 67.5 nm. Pulberea SG6-30 are suprafața specifică și porozitatea mai mari decât ale pulberii SG6-90, prelungirea tratamentului scăzând porozitatea pulberii (**Figura 3.26**).

Prelungirea timpului de calcinare de la 30 la 90 minute conduce la modificarea porozității pulberilor din mezo- în macro-poroase, atât a celor preparate cu agenți poriferi cât și a celor preparate cu regularizatori de dimensiune a particulei.

3. 4. 2. 2. Proprietățile optice

Câteva dintre caracteristicile optice ale pulberilor de WO₃, determinate pe baza spectrelor de reflexie difuză, sunt trecute în **Tabelul 3.12**. Toate probele de WO₃, cu și fără aditivi, prezintă reflectanță mai mare de 50% atunci când sunt supuse tratamentului termic timp de 90 minute (**Figura 3.29**). Cea mai bună reflectanță o prezintă pulberea de WO₃, indiferent de tratamentul termic aplicat. Prelungirea timpului de calcinare îmbunătățește reflectanța probei, de la 67% la 81%. Reflectanța probei cu PEG200 nu variază în funcție de timpul tratamentului termic aplicat, deoarece lanțul polimeric scurt a permis îndepărtarea lui din probă după 30 minute de calcinare la $550^{0}C^{16}$.



Figura 3.29. Spectrele de reflexie difuză ale pulberilor de WO₃, fără aditiv și cu aditivi, tratate termic 30 sau 90 minute

Prezența PEG-ului determină scăderea reflectanței (între 56-53%) indiferent de masa moleculară a polimerului. Prelungirea timpului de calcinare la 90 de minute conferă o mai bună îndepărtare a aditivului, evidențiată prin creșterea semnificativă a reflectanței cu ~30% pentru probele cu PEG400, respectiv PEG600¹⁶.

Un tratament termic prelungit determină creșterea cu 30-40% a reflectanței pentru probele cu MA (SG6) și cu CTAB (SG7), valori apropiate de cele obținute pentru proba de WO₃ curat. Rezultatul evidențiază că acești compuși organici sunt îndepărtați complet din probă după un tratament de 90 de minute la 550° C. Lauril sulfatul de sodiu (SG8) nu a fost complet îndepărtat nici când proba a fost supusă unui tratament termic la 550° C timp de 90 de minute (la 30 minute 41%, iar la 90 minute 51%).

Atât probele tratate 30 de minute cât și cele tratate 90 de minute prezintă pe curba derivată a reflectanței un singur maxim (**Figura 3.30**). Maximul probelor tratate la 550° C/30 minute este situat la ~453nm și se deplasează puțin spre zona roșie la adăugarea PEG-ului și a acidului metacrilic. Pulberile de WO₃ tratate termic timp de 90 minute sunt mai curate, aditivii fiind îndepărtați complet sau aproape complet.



Figura 3.30. Curbele derivate ale spectrelor de reflexie difuză ale pulberilor de WO₃ tratate termic 30 sau 90 de minute

În urma prelungirii tratamentului termic de la 30 la 90 minute proprietățile optice ale pulberilor de WO_3 sunt îmbunătățite considerabil și în domeniul ultraviolet, maximul de absorbție situându-se la valori mai ridicate pentru toate probele (**Figura 3.31**, **Tabel 3.12**).



Figura 3.31. Spectrele de absorbție ale pulberilor de WO₃, fără aditiv și cu aditivi, tratate termic 30 sau 90 minute

	Reflectan	ța maximă	Absorbanţ	a maximă	Lungimea de	
Cod probă	Lungimea de undă λ (nm)	Reflectanță R (%)	Lungime de undă λ (nm)	Absorbanță A (u. a.)	undă "cut-off" λ _{cut-off} (nm)	Eg (eV)
SG1-30	519	67	352	0.54	481.5	2.58
SG1-90	563	81	360	0.61	488.9	2.54
SG2-30	495	52	327	0.44	484.6	2.56
SG2-90	496	53	328.5	0.43	485	2.55
SG3-30	512	56	330	0.46	490.8	2.53
SG3-90	548	78	334	0.60	496.1	2.50
SG4-30	510	55	325	0.47	482.9	2.57
SG4-90	545	80	332	0.60	494.1	2.51
SG6-30	509	49	359	0.40	487.8	2.54
SG6-90	545	80	355	0.60	495.7	2.50
SG7-30	482.5	31	335	0.19	469	2.64
SG7-90	549	71	334	0.54	495.4	2.50
SG8-30	496.5	41	350	0.32	481.3	2.58
SG8-90	496.5	51	354	0.40	482.5	2.57

Tabel 3.12. Caracteristicile optice ale pulberilor de WO₃ tratate termic 30 sau 90 minute

Energia benzii interzise (Eg) a fost evaluată din spectrele de absorbție obținute din conversia spectrelor de reflexie difuză (2.50-2.58 eV) valori care scad atât la adăugarea de aditivi, cât și la creșterea duratei de calcinare.

Utilizarea unui tratament termic relativ mai lung pentru obținerea de pulberi de WO₃ îmbunătățește proprietățile optice ale acestora, dar determină scăderea porozității.

4. Cercetări privind pulberile de WO₃ dopate

4. 2. Pulberi de WO₃ dopate cu metale tranzitionale

4. 2. 1. Obținerea pulberilor

Dopajul pulberilor de WO₃ cu metale tranzitionale (Cu, Ni, Mn și Ag) s-a realizat prin impregnarea acidului wolframic (metoda sol-gel), urmat de disociere termică la 550°C timp de 30 minute, în aer.

4.2.2. Caracterizarea pulberilor

4. 2. 2. 1. Analiza elementală

Analiza elementală (metoda ICP-OES) a pulberilor dopate a evidențiat cantitatea reală de oxid dopant (MO_x), rezultatele fiind apropiate de cele estimate teoretic (Tabel 4.2).

Probă	Estimare teoretică	Determinare ICP-OES	Gradul de conversie a
	1g MO _x / 100g WO ₃	1gMO _x /100gWO ₃	ionilor (%)
SG18-Cu	1	0.988	98.8
SG18-Mn	1	1.025	102.5
SG18-Ni	1	0.702	70.20
SG18-Ag	1	0.794	79.40
SG16-Cu 0.5	0.5	0.464	92.8
SG16-Cu 1	1	0.988	98.8
SG16-Cu 2	2	2.166	108.30
SG18-Ag 0.5	0.5	0.423	84.6
SG18-Ag 1	1	0.794	79.40
SG18-Ag 2	2	0.846	42.30

Se poate concluziona că metoda impregnării prin disociere termică utilizată pentru obținerea pulberilor MO_x/WO₃, a permis obținerea de pulberi de WO₃ dopate cu cantitatea de oxid dorită.

4. 2. 2. 2. Suprafața specifică și porozitatea

Măsurătorile de suprafată specifică și porozitate au permis determinarea suprafetei specifice, a volumului și a ariei totale a micro-, mezo- și macro-porilor pulberilor de WO₃ dopate cu oxizi metalici. Aria suprafeței scade la adăugarea de oxizi în pulberea de WO₃, în timp ce porozitatea pulberilor crește sub influența tipului de oxid folosit. Doparea pulberii de WO₃ cu metale tranziționale determină deplasarea maximului curbei de distribuție a volumului/ariei porilor din regiunea mezo- în cea a macro-porilor (Figura 4.1). Volumul mediu al mezo- și

macro-porilor crește în mod diferit o dată cu adăugarea oxizilor datorită diversificării formei și dimensiunilor porilor.



Figura 4.1. Distribuția pe dimensiuni a volumului (a) și ariei (b) porilor pentru seria MO_x/WO₃

Diminuarea suprafeței specifice a pulberilor odată cu creșterea mezo- și macro-porozității se datorează faptului că aceste pulberi MO_x/WO_3 au fost preparate prin disociere termică, în timp ce pulberea de WO_3 a fost obținută prin metoda sol-gel.

4. 2. 2. 3. Proprietățile optice

Pulberile inițiale de WO₃ (SG18) prezintă o reflexie puternică pe întreg domeniul vizibil al spectrului, maximele fiind situate în regiunea verde-galben a domeniului spectral (**Figura 4.4**). Doparea pulberii WO₃ cu oxizi determină deplasarea maximului spre lungimi de undă mai mari și diminuarea reflexiei. Modificarea spectrelor este evidențiată de curbele diferențiale corespunzătoare, apariția unor maxime suplimentare asociate prezenței MO_x, indică spectre de reflexie multi-sigmoidale datorită efectului de incluziune al oxizilor.



Figura 4.4. Spectrele de reflexie difuză (a) și derivata spectrelor de reflexie difuză (b) ale sistemelor MO_x/WO₃

Pentru estimarea energiei benzii interzise, conform datelor din literatură, s-a folosit valoarea "lambda cut-off", cu valori între 2.55-2.43eV, banda interzisă îngustându-se datorită faptului că metalul s-a încorporat în pulberea de WO₃ în urma disocierii termice (**Tabelul 4.5**).

Duchă	Lambda	a cut-off	Absorbanța maximă		
Proba	λ_{c} (nm)	E _c (eV)	λ (nm)	A (a.u.)	
SG18	485.5	2.55	363.5	0.77	
SG18-Cu	509.6	2.43	358	0.68	
SG18-Mn	497.5	2.50	362	0.77	
SG18-Ni	507.9	2.44	360	0.82	
SG18-Ag	505.1	2.45	384	0.82	

În cazul dopării cu cantitate variabilă de CuO apare o deplasare a maximului de reflexie spre lungimi de undă mai mari și o diminuare a reflexiei, care la poziția de maxim nu pare să depindă de cantitatea de oxid (**Figura 4.6a**). Toate curbele derivate conțin aceleași maxime/benzi, aflate în rapoarte diferite, în funcție de cantitatea de CuO. Deoarece maximele pe curba derivată corespund punctelor de inflexiune de pe sigmoida aferentă, existența mai multor maxime indică un spectru de reflexie multi-sigmoidal - efect al incluziunilor CuO (**Figura 4.6b**).



Figura 4.6. Spectrele de reflexie difuză (a) și derivatele spectrelor de reflexie difuză ale sistemelor CuO/WO₃ cu concentrații diferite de dopant

Doparea cu CuO determină scăderea monotonă a energiei benzii interzise (band gap-ul) cu gradul de încărcare, ajungându-se la 2.31 eV.

4.2.2.4. Caracteristicile morfologice

În **Figura 4.8** sunt prezentate imaginile SEM ale pulberilor de WO₃ încărcate cu oxizi ai unor metale tranziționale, în comparație cu pulberea WO₃ nemodificată.

Pulberea inițială de WO₃ (proba SG18), nemodificată, este alcătuită din particule sferice cu dimensiuni submicronice care formează agregate de dimensiuni variabile (**Figura 4.8a**).

Probele MO_x/WO_3 preparate prin impregnarea precursorului WO_3xH_2O cu azotați metalici, urmată de calcinare la 550°C, păstrează în linii mari aspectul pulberii WO_3 nemodificate. Adaosul de săruri de metale tranziționale pare a favoriza creșterea particulelor primare, ceea ce indică o ușoară acțiune mineralizatoare (**Figura 4.8b-e**).



Figura 4.8. Imagini SEM ale pulberilor WO₃ dopate cu oxizi ai metalelor tranziționale a) SG18 (WO₃); b) SG18-Ag (Ag₂O/ WO₃); c) SG18-Cu (CuO/WO₃); d) SG18-Mn (MnO₂/WO₃); e)SG18-Ni (NiO/WO₃)



Figura 4.11. Imagini TEM ale pulberilor WO₃ și MnO₂-WO₃ (la diferite măriri)

Proba SG18 este pulbere de WO₃ care conține particule de formă neregulată cu mărimi cuprinse între 50-100nm (**Figura 4.11**). Oxidul de mangan este inclus în pulberea de WO₃ în urma impregnării, particulele fiind de forme neregulate, sferice și alungite, care formează agregate de forme pătrate (imaginea TEM 500nm). Prezența MnO_2 determină creșterea particulelor la ~200-300 nm.

4. 2. 2. 5. Carcteristicile structurale

Difractogramele de raze X (**Figura 4.12**) ilustrează faptul că toate probele obținute în condițiile sintezei noastre au structura cristalină monoclinică a WO₃-ului (conform fișei ICSD 80056), dar prezența oxizilor sau a unui oxid mixt nu se constată în niciuna din probele dopate. Parametrii microstructurali, precum și dimensiunea medie a cristalitelor și coeficientul de deformare ilustrează includerea atomilor de CuO, MnO₂, NiO și Ag₂O, în structura monoclinică a WO₃ (**Tabel 4.8**).



Figura 4.12. Diffractogramele de raze X ale probelor MO_x/WO_3

Probă	a [Å]	b [Å]	с [Å]	Unghiul γ [grade]	Volumul celulei elementare [Å ³]	Dimensiunea medie a cristalitelor D _{eff} [nm]	Coeficient de deformare <€ ² > ^{1/2} _m x 10 ³
SG18	7.3255	7.5386	7.7095	90.241	425.746	94.7	1.908
SG18-Cu	7.3377	7.5452	7.7111	90.547	426.901	64.2	2.205
SG18-Mn	7.3514	7.5375	7.7104	90.601	427.219	84.2	1.479
SG18-Ni	7.3538	7.5379	7.7075	90.834	426.097	46.6	3.679
SG18-Ag	7.3260	7.5582	7.7150	90.339	427.172	63.3	1.141
SG16	7.3307	7.5466	7.7088	90.503	426.449	85.1	2.376
SG1-Cu2	7.3319	7.5479	7.7107	90.506	426.697	87.1	2.426

Tabel 4.8. Parametrii microstructurali ale sistemelor MO_x/WO₃

Coeficientul de deformare medie patratică a rețelei cristaline se modifică în funcție de modul de incluziune al particulelor de oxid de Cu, Mn, Ni sau Ag în pulberea de WO₃.

4. 3. Pulberi de WO₃ dopate cu metale nobile

4.3.1. Obținerea pulberilor

Pulberile de WO₃ obținute prin metoda sol-gel (*SG16*, *SG18*), au fost dopate cu metale nobile, Pt și Pd, prin reducere fotolitică.

4.3.2. Caracterizarea pulberilor

4. 3. 2. 1. Analiza elementală

Cantitățile de ioni de platină și de paladiu introduse în reacție au fost diferite de cele determinate prin analiza elementală a probelor, cel mai mare grad de conversie al ionilor Pt^{4+} în Pt^{0} , 3.44%, s-a realizat pentru pulberea SG16-Pt1 cu 0.93g $Pt^{4+}/100g$ WO₃.

Deoarece cantitatea de ioni de metal nobil introdusă în reacție diferă mult de cea determinată prin analiza elementală, se poate afirma că reducerea fotolitică nu decurge controlat.

4. 3. 2. 2. Suprafața specifică și porozitatea

Acoperirea cu platină a pulberii WO_3 determină creșterea ariei suprafeței BET de la ~8.3m²/g la ~9.0m²/g (SG16-Pt2) și a porozității. Rezultatele pot fi explicate prin starea înalt dispersă a pulberii de platină depusă prin fotoliză pe suprafața granulelor de WO₃.

Pulberea de WO₃ dopată cu ioni de paladiu este mezo-poroasă. Aceste probe se comportă analog celor acoperite cu platină, deoarece încărcarea cu ioni de paladiu determină creșterea suprafeței specifice, de la ~ $8.3m^2/g$ la ~ $9.1m^2/g$ (SG18-Pd0.5) și a porozității, de la ~0.0449 la ~ $0.0496cm^3/g$, față de pulberea de pornire.



Figura 4.14. Distribuția pe dimensiuni a volumului (a) și ariei (b) porilor, seria Pt/WO₃

Depunerea particulelor de platină nu modifică prea mult alura curbelor de distribuție a porilor și determină doar o ușoară deplasare a maximelor de distribuție spre valori mai mari ale acestora. Forma și poziția maximelor curbelor de distribuție a ariei și volumului porilor a pulberilor Pt/WO₃ este similară cu a pulberii WO₃. Se poate spune că suprafața particulelor de WO₃ este acoperită cu nanoparticule de platină.

4.3.2.3. Proprietățile optice

Pulberile inițiale de WO₃ (SG16-Pt0) prezintă o reflexie puternică pe tot domeniul vizibil al spectrului, cu maximele situate în regiunea verde-galben a domeniului spectral (**Figura 4.13a**).



Figura 4.13. Spectrele de reflexie difuză și derivatele lor pentru sistemele Pt/WO₃

În cazul dopării cu platină, reflexia tinde să se deplaseze spre lungimi de undă mai mici și să scadă progresiv cu gradul de încărcare, dar scăderea reflexiei nu este direct proporțională cu cantitatea de platină, sugerând că reducerea fotolitică nu a decurs controlat (**Figura 4.13a**). Faptul că particulele de WO₃ sunt acoperite cu ioni de metal nobil, platină sau paladiu, este evidențiat și de spectrele derivate ale reflexiei difuze sigmoidale cu un singur maxim datorat pulberilor monocomponent și omogene (**Figura 4.13b**).

Acoperirea cu metal nobil determină creșterea monotonă a energiei benzii interzise cu gradul de încărcare (2.58-2.62eV), fapt ce ar putea fi corelat cu nanodimensiunea particulelor metalice. Totuși diferențele mici dintre valorile energiei benzii interzise a pulberii curate și cu metal nobil sugerează încă o dată că metalul este depus pe suprafața WO₃-ului.

4.3.2.4. Caracteristicile morfologice

Morfologia suprafeței pulberilor de WO₃ a fost vizualizată cu ajutorul microscopiei de scanare electronică (SEM), **Figura 4.16**. Se observă că pulberea inițială de WO₃ (proba SG16) este alcătuită din particule sferice cu dimensiuni submicronice care formează agregate de dimensiuni variabile, care se compactează la dispersarea în mediu apos (SG16-Pt0). Imaginile SEM nu permit evidențierea cu certitudine a particulelor de metal nobil. Pe suprafața macroparticulelor se pot observa "clusteri" de nanoparticule de altă natură (probabil metalul nobil).

Imaginile TEM indică faptul că dispersarea pulberii WO_3 în apă acidulată, SG18-Pd0, nu modifică forma și dimensiunea particulelor pulberii inițiale de WO_3 (sferice, <100nm). Pulberea M^0/WO_3 (SG16-Pt2, SG18-Pd2) conține alături de particulele de WO_3 , nanoparticule de metal care sunt distribuite inegal pe întreaga suprafață a acestora (**Figura 4.18**).



Figura 4.16. Imagini SEM ale pulberilor WO₃ (SG16); WO₃ ultrasonat (SG16-Pt0); Pt/WO₃ (SG16-Pt2) și Pd/WO₃ (SG18-Pd2)



Figura 4.18. Imagini TEM ale pulberilor de Pt/WO3 și Pd/WO3 cu vizualizarea nanoparticulelor de Pt și Pd

Se poate afirma că particulele de metal nobil sunt distribuite pe suprafața pulberii de WO_3 ca urmare a tratamentului termic, WO_3 obținut la 550^oC și M⁰/WO₃ la 120^oC, precum și datorită metodei de preparare a pulberilor.

4. 3. 2. 5. Caracteristicile structurale

Difractogramele de raze X ale probelor preparate au fost utilizate pentru calcularea parametrilor celulei elementare și a valorii medii a dimensiunilor cristalitelor (**Tabel 4.14**).

	Tabel 4.14. Parametrii microstructurali pentru sistemele Pt/WO ₃ și Pd/WO ₃										
Probă	a [Å]	b [Å]	с [Å]	Unghiul γ [grade]	Volumul celulei elementare [Å ³]	Dimensiunea medie a cristalitelor D _{eff} [nm]	Coeficient de deformare < $\varepsilon^2 > {}^{1/2}_m \ge 10^3$				
SG16	7.3302	7.5449	7.7067	90.501	426.208	85.1	2.426				
SG16-Pt 0	7.3296	7.5531	7.7141	90.514	427.048	100.4	1.739				
SG16-Pt 2	7.3235	7.5458	7.7063	90.561	425.843	103.4	2.201				
SG18	7.3255	7.5386	7.7095	90.241	425.746	94.7	1.908				
SG18-Pd 0	7.3296	7.5531	7.7141	90.514	427.048	100.4	1.739				
SG18-Pd 2	7.3305	7.5601	7.7190	90.368	427.773	85.8	1.205				

Pulberile de WO₃ conțin cristalite cu dimensiuni cuprinse între 85-95nm care prin ultrasonare tind să depășească 100nm. Prezența ionilor metalici nu influențează dimensiunea cristalitelor și nici valoarea coeficientului de deformare.

Difractogramele de raze X (**Figura 4.19**) ilustrează faptul că toate probele obținute în condițiile sintezei noastre au structura cristalină monoclinică a WO_3 -ului, conform fișei ICSD80056¹⁷.



Figura 4.19. Difractogramele de raze X ale sistemelor Pt/WO₃ și Pd/WO₃

Acoperirea pulberii cu ioni de platină, respectiv de paladiu, nu modifică structura monoclincă a WO₃-ului. Din difractograme nu se observă prezența Pt în proba SG16-Pt2 și nici a Pd în proba SG18-Pd2. Acest fapt confirmă că nanoparticulele de metal nobil sunt dispersate uniform pe suprafața particulelor de WO₃.

5. Cercetări privind potențialul aplicativ al filmelor și pulberilor de WO₃

5. 2. Filme subțiri de WO₃

5. 2. 2. Evaluarea electromismului

Evidențierea proprietăților electrocromice ale filmelor s-a realizat prin investigarea proprietăților optice, după aplicarea curentului electric și prin evaluarea eficienței colorării. Pentru o bună comparare a rezultatelor, măsurătorile optice au fost realizate pentru fiecare probă după 20 de ciclări, condițiile de lucru în voltametria ciclică fiind cele din cadrul studiului electrochimic.

5. 2. 2. 1. Influența curentului electric asupra proprietăților optice

*Transmitanța filmelor de WO*₃ este bună pe întreg domeniul vizibil. După aplicarea curentului electric filmele își modifică culoarea în albastru intens, maximul de transmisie deplasându-se spre lungimi de undă mai mici, în domeniul 491-504 nm (**Figura 5.4**). Transmitanța filmelor scade cu 10-30%, în funcție de numărul de straturi depuse pe suport, indiferent de compoziția solului, de grosimea stratului și de tipul de tratament aplicat suportului.



Figura 5.4. Spectrele de transmisie ale filmului WO₃/ITO/Sticlă/WO₃ multistrat, metoda sol-gel (a) și a schimbului ionic (b), înainte și după aplicarea curentului electric



Figura 5.7. Reprezentările Tauc, $(\alpha h \nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$, ale probelor WO₃/ITO/Sticlă/WO₃, metoda sol-gel (a) și metoda schimbului ionic (b), înainte și după aplicarea curentului electric

Energia benzii interzise a filmelor este un parametru optic important în ceea ce privește utilizarea filmelor ca dispozitive electrocromice. Pentru filmele sol-gel aditivul nu influențează valoarea energiei interzise, dar aplicarea curentului electric determină o ușoară creștere a acesteia

de la 3.3 la 3.4eV (**Figura 5.7**). Filmele de WO₃ obținute prin metoda schimbului ionic au grosimi variabile situate între 35-92nm. Pentru aceste filme valoarea energiei benzii interzise se situează între 3.1-3.5eV, grosimea filmului influențând această valoare. După aplicarea curentului, Eg crește pentru toate filmele, $Eg_c = 3.4 - 3.6eV$ (**Figura 5.7**).

5. 2. 2. 2. Eficiența colorării

Eficiența colorării și stabilitatea filmelor de WO₃ sunt caracteristicile importante ale dispozitivelor electrocromice, cu ajutorul lor evaluându-se preformanța materialelor electrocromice obținute. Eficiența colorării (η (CE)) presupune corelarea măsurătorilor de voltametrie ciclică (sarcina intercalată Q) cu măsurătorile de transmisie optică a filmelor (densitatea optică OD) (**Tabel 5.3**) și a fost determinată pentru filmele supuse analizei electrochimice și optice.

Tabel 5.3 . Eficiența colorării filmelor de WO ₃										
Probă	T _{c max} (%)	λ _c max (nm)	Sarcina q (C)	Densitatea optică (ΔOD)	Eficiența colorării η(CE) (cm²/C)					
R4 I1	85	475	0.007	-0.0325	-41.8					
R4 I2	61	544	0.039	0.0179	4.1					
R4 I6	89	478	0.185	-0.0629	-3.1					
R4 I7	51	464	0.092	0.0932	9.1					
R4 I8	81	478	0.025	-0.0444	-15.8					
FW10 I2	55	507	0.101	0.0514	9.1					
FW10 I3	42	489	0.158	0.0521	5.9					
FW10 I4	36	491	0.165	0.0775	8.4					
FW11 I2	63	648	0.050	0.0190	6.8					
FW11 I3	64	624	0.132	0.0067	0.9					
FW11 I4	60	569	0.160	0.0141	1.6					

Toate filmele de WO₃ obținute prin metoda sol-gel, fără și cu aditiv polimeric, prezintă o eficiență de colorare pozitivă, situată între 0.9-9.1 cm²/C, deoarece absorbția crește la inserția de ioni. Filmele de WO₃ preparate prin metoda schimbului ionic prezintă eficiență de colorare atât pozitivă cât și negativă. Valorile negative sunt determinate de scăderea absorbției la inserția ionilor, datorită grosimii scăzute, neomogenității filmelor și pierderii suprafeței, ca urmare a moleculelor de apă existente care nu au fost complet eliminate în urma tratamentului termic.

Ținând cont de faptul că filmele obținute prin sol-gel sunt amorfe, iar cele obținute prin metoda schimbului ionic au structură monoclinică, se poate afirma că structura cristalină nu influențează eficiența de colorare a filmelor.

5. 2. 2. 3. Stabilitatea

Pentru realizarea acestui studiu s-au ales următoarele filme de WO₃: **R4 I7** (η (CE)=9.1 cm²/C); **FW10 I3** (η (CE)=5.9 cm²/C); **FW11 I2** (η (CE)=6.8 cm²/C).

Filmele de WO₃ au fost ciclate un timp îndelungat în electrolit 0.01M H₂SO₄ pentru a analiza degradarea lor în timp (**Figura 5.9**). Filmul R4 I7 (metoda schimbului ionic, suport tratat

cu amoniac) este cel mai stabil. Rezistența filmului pe substrat este foarte mare, de-a lungul inserției, respectiv extracției protonilor în timpul celor 100 de ciclări, voltamograma prezintă un singur pic anodic, ceea ce sugerează că filmul nu are tendința de a se desprinde de pe substrat, și nici cu ochiul liber nu s-a observat vreo deteriorare a filmului.

Filmul FW10 I3 a rezistat 72 de ciclări, straturile de WO₃ depuse pe suport nu formează un singur strat, ci 3 straturi consecutive între care moleculele de apă se pot infiltra ușor și să destabilizeze straturile depuse pe suportul ITO.

Filmul cu agent de porozitate FW11 I2 (WO₃(PEG400)) se comportă analog filmului FW10 I3, diferența interveninând în faptul că datorită naturii poroase a acestuia moleculele de apă pătrund mult mai ușor și contribuie la deteriorarea comportamentului electrochimic Deteriorarea comportamentului electrochimic după un anumit număr de ciclări se datorează pierderii suprafeței.



Figura 5.9. Voltamogramele ciclice ale filmelor multi-strat: R4 I7, FW10 I3, FW11 I2, testarea stabilității în electrolit 0.01M H₂SO₄, v=50mVs⁻¹, E=-1V ÷ +1 V vs. Ag/AgCl/KCl_{sat}

Stabilitatea crescută a acestor filme, precum și eficiența de colorare bună pe care o prezintă, permite acestor filme să fie utilizate cu succes în fabricarea dispozitivelor electrocromice, precum și a celulelor fotoelectrochimice.

5. 3. Pulberi mezo-poroase de WO₃

5. 3. 1. Prezentare generală a pulberilor testate fotocatalitic

Activitatea fotocatalitică a pulberilor preparate a fost pusă în evidență prin studiul fotodegradării a doi coloranți, albastru de metilen și metiloranj, unde pulberea de WO_3 a fost folosită ca fotocatalizator.

Eficiența fotodegradării albastrului de metilen pe pulberi de WO₃ a fost de: 20% WO₃precipitare; 82% WO₃-sol-gel și 32% WO₃(PEG400)-sol-gel. Acest fenomen poate fi explicat prin faptul că prin metoda sol-gel s-au obținut pulberi de WO₃ mezo-poroase, care favorizează activitatea fotocatalitică.

Dintre cele 3 pulberi de WO₃, s-a ales proba preparată prin metoda sol-gel fără aditiv, a căror proprietăți au fost îmbunătățite prin dopare cu diferite metale sau oxizi metalici, apoi utilizate ca fotocatalizatori pentru degradarea coloranților, albastru de metilen și metiloranj.

5. 3. 3. Evaluarea activității fotocatalitice

5. 3. 3. 1. Degradarea albastrului de metilen

Analizele de fotocataliză au fost realizate prin imersia pulberii de TiO₂ și a pulberilor de WO₃ în soluție de albastru de metilen, de concentrație 0.0125 mM. Aceste analize au fost repetate și în prezența apei oxigenate (H₂O₂, 30%) care aduce un surplus de electroni necesar diminuării influenței procesului de recombinare a purtătorilor de sarcină.

În **Figura 5.10** se poate observa că toate probele au eficiente de fotodegradare de peste 50%. Cele mai bune rezultate s-au obținut pentru probele de WO₃ dopate cu platină, a căror randamente ajung până la ~ 80%.



Figura 5.11. Eficiența fotodegradării albastrului de metilen în prezență de H₂O₂

Timp (ore)

3

4

5

2

20

Odată cu adăugarea soluției de apă oxigenată (**Figura 5.11**) se constată o creștere a eficienței fotodegradării până la valoarea de ~ 90% (pentru proba SG16-Pt2). Cu excepția probei de dioxid de titan, în care influența perhidrolului a fost minimă, toate celalate probe au eficiențe situate între 80 și 90%. În cazul WO₃-ului utilizat ca și catalizator, fotoactivitatea joasă a catalizatorului se datorează recombinării rapide a electronilor și golurilor fotogenerați.

Doparea WO₃-ului cu ioni ai metalelor tranziționale încetinește procesul de recombinare electron-gol, conducând la creșterea activității fotocatalitice fie prin îndepărtarea electronilor, fie prin modificarea proprietăților suprafeței materialului.

5. 3. 3. 2. Degradarea metiloranjului

Studiul a presupus imersia pulberilor de WO₃ în soluție de metiloranj, de concentrație 0.0125mM, cu sau fără adaos de apă oxigenată, procesul de degradare fiind monitorizat prin spectroscopie UV-Vis, în comparație cu pulberea TiO₂ Degussa P25, utilizată ca probă control.



Figura 5.13. Eficiența catalizatorilor utilizați în fotodegradarea soluției de metiloranj: a. Metiloranj-H₂O; b. Metiloranj-H₂O₂

În **Figura 5.13a** se poate observa că, pentru sistemul Metiloranj-H₂O, toate probele au eficiențe de fotodegradare de peste 15%, probele dopate prezentând eficiență mai mare decât a pulberii WO₃ ne-modificate. Cea mai mare eficiență, ~30.9%, o prezintă proba SG18-Pd1 (estimare ICP-OES,0.068g Pd/100g WO₃). De remarcat însă este faptul că, toate pulberile de WO₃ au eficiența de fotodegradare a metiloranjului mai mică decât cea a dioxidului de titan. Adaosul de apă oxigenată în sistemul de colorant investigat determină o creștere spectaculoasă a eficienței catalizatorilor, peste 95% pentru toate probele(**Figura 5.13b**).

Prezența co-catalizatorilor, în special a metalelor nobile (ele acoperă suprafața WO₃-ului), indiferent de sistemul apos utilizat, îmbunătățește considerabil eficiența trioxidului de wolfram în fotodegradarea coloranților.

Stabilirea condițiilor optime de lucru pentru determinarea eficienței maxime de degradare a coloranților pe substrat de pulbere pe bază de WO₃

Pentru aceste studii au fost alese probele pentru care eficiența fotodegradării este maximă, și anume SG18-Pd2, 35% și SG16-Pt1, 31%, precum și materialele de pornire SG18, 24% și SG18-Pd0, 22%.

a) Influența timpului de iradiere asupra eficienței de fotodegradare a metiloranjului pe substrat de WO₃, WO₃ ultrasonat, Pt/WO₃ și Pd/WO₃

În **Figura 5.18** sunt prezentate eficiențele fotodegradării în funcție de timpul de iradiere. Într-un interval de 360 minute s-a observat că eficiența se modifică nu numai în funcție de proba utilizată, ci și în funcție de timpul de iradiere. În urma analizelor s-a determinat timpul optim de iradiere astfel: - 240 minute - pentru pulberea de WO₃ (SG18) curat

- 180 minute pentru pulberea WO₃ ultrasonată (SG18-Pt0)
- 360 minute pentru pulberile M⁰/WO₃ (SG18-Pt1 și SG18-Pd2)
- b) Influența concentrației inițiale în procesul de fotodegradare a metiloranjului pe substrat de WO₃, WO₃ ultrasonat, Pt/WO₃ și Pd/WO₃



Figura 5.19. Concentrația optimă de metiloranj utilizând substrat de WO₃ dopat cu Pd, pentru timpul optim de iradiere corespunzător

Dintre cele cinci concentrații diferite de metiloranj alese, eficiența fotodegradării metiloranjului este maximă la concentrația de colorant de 0.0125 mM.

c) Influența cantității de pulbere fotocatalitică asupra eficienței de fotodegradare a metiloranjului

După stabilirea timpului optim de iradiere și a concentrației optime de lucru, s-a determinat cantitatea optimă de probă. utilizată cu eficiență maximă în fotodegradarea metiloranjului (Figura 5.20).



Figura 5.20. Cantitatea optimă de pulbere pentru fotodegradarea metiloranjului, SG16-Pt1, 25mL MO, 0.0125 mM, timp de iradiere 6 ore

Creșterea cantității de pulbere, de la 0.025g la 0.2g reduce mult eficiența de fotodegradare a metiloranjului, datorită colmatării pulberii și reducerii numărului de centrii activi. Din acest motiv cantitatea optimă de lucru este 0.025g pulbere WO₃ la 0.0125mM metiloranj.

Studiile realizate au condus la stabilirea condițiilor optime de lucru recomandate:

1. utilizarea pulberilor de WO₃ acoperite cu metale nobile fin divizate:

Pt/WO₃ (SG16-Pt1), Pd/WO₃ (SG18-Pd2);

- 2. masa optimă este de 0.1 g pulbere / 100 mL metiloranj;
- 3. concentrația optimă este de 0.0125 mM;
- 4. timpul optim de iradiere este de 360 minute;
- 5. utilizarea apei oxigenate, 10^{-5} mL H₂O₂ 10% / 1 g pulbere, îmbunătățește considerabil eficiența de fotodegradare.

5. 3. 3. 3. Aspecte cinetice privind activitatea fotocatalitică

Studiul aspectelor cinetice a constat în examinarea modelelor cinetice care descriu reacția de fotodegradare a metiloranjului pe substrat de pulbere de WO₃ nedopat și dopat cu metale nobile, paladiu și platină.

Procesul de fotodegradare se desfășoară în două etape: adsorbția metiloranjului pe substratul de WO₃, descris de izoterma de adsorbție Freundlich, și reacția de fotodegradare.

Modelele cinetice care au fost testate pentru a descrie fotodegradarea metiloranjului pe pulbere de WO₃ sunt: (i) cel corespunzător unei reacții de pseudo-ordinul I; (ii) cel corespunzător unei reacții de pseudo-ordinul II; (iii) difuzia intra-particulă. Pe lângă modelele cinetice respective, este important să se examineze natura produșilor de reacție rezultați în urma procesului de fotocataliză.

Pentru a se stabili modelul cinetic care descrie mai bine procesul de fotodegradare a metiloranjului pe substrat de pulbere de WO_3 ne-dopată și dopată s-a realizat o comparație între constantele vitezelor de reacție și factorii de regresie determinate pentru cele 3 modele cinetice studiate (**Tabel 5.9**).

Tabel 5.9. Comparație între constantele de viteză și factorii de regresie determinați pentru modelele cinetice studiate Modelul pseudo-Modelul Langmuir-Modelul difuziei intra-particulă Hinshelwood cineticii de ordinul II Probă \mathbb{R}^2 \mathbf{R}^2 **k**₂ \mathbf{R}^2 k_{L-H} k_{dif} (mg*min^{1/2}/g) (g/mg*min) 5.33*10-4 1.27*10-4 SG18 0.57 8.58 0.86 0.68 4.62*10⁻⁴ 1.13*10-4 10.02 0.59 SG16-Pt0 0.47 0.86 6.41*10⁻⁴ 1.41*10⁻⁴ SG16-Pt1 0.61 5.81 0.80 0.66 8.98*10⁻⁴ $1.99*10^{-4}$ SG18-Pd2 0.79 3.62 0.86 0.87

Dintre acestea, modelul pseudo-cineticii de ordinul II are factorul de regresie cel mai mare, cuprins între 0.80-0.86 pentru toate probele cu și fără conținut de platină sau paladiu.

Procesul de fotodegradare al metiloranjului pe substrat de pulbere de WO₃ nedopată și dopată este descris de modelul pseudo-cineticii de ordinul II. Vu ajutorul spectrocopiei UV-Vis s-a observat că reacția se desfășoară fără produși de secundare solubili. Singurii produși posibili fiind cei gazoși.

CONCLUZII GENERALE

Studiile realizate au contribuit la lărgirea ariei de cunoaștere a domeniului materialelor oxidice semiconductoare pe bază de trioxid de wolfram cu proprietăți electrocromice și fotocatalitice și a demonstrat posibilitățile de aplicabilitate a materialelor obținute.

Filmele subțiri de WO₃ s-au obținut prin tehnica dip-coating (*metoda schimbului ionic* și *metoda sol-gel*), tratamentul termic optim aplicat fiind de 350° C/30 minute la sfârșitul ciclului de depunere.

În cadrul metodei schimbului ionic, cel mai eficient tratament de asperizare este cel cu amoniac, deoarece conferă filmului cea mai bună stabilitate electrochimică. ➢ Creșterea răspunsului electrochimic al filmelor de WO₃ preparate prin metoda sol-gel, este favorizată de structura amorfă, dimensiunile mici ale particulelor şi natura poroasă ale acestora.

➢ Filmele obținute prin metoda schimbului ionic prezintă o stabilitate electrochimică mai mare; un rol important îl au grosimea filmului, solul de depunere şi mai ales tratamentul substratului înainte de depunere.

> S-a demonstrat că filmele de WO₃ depuse pe suport ITO sunt *electrocromice*. Stabilitatea îndelungată și eficiența de colorare bună pe care o prezintă aceste filme asigură succesul utilizării lor în fabricarea de dispozitive electrocromice precum și de celule electrochimice.

Proprietățile optice, morfologice și stucturale ale pulberilor de WO₃, obținute prin *metoda* precipitării, nu sunt influențate de raportul dintre reactanți.

➢ Pulberile de WO₃ preparate prin *metoda sol-gel* conțin un amestec de mezo- şi macropori. Adăugarea aditivilor determină obținerea pulberilor mezo-poroase, tratament termic 550⁰C/30 minute, şi a pulberilor macro-poroase, tratament termic 550⁰C/90 minute.

Metoda sol-gel, spre deosebire de metoda precipitării, asigură formarea unei pulberi de WO₃ mezo-poroase cu un grad mai înalt de dispersie, cu proprietăți optice şi morfo-structurale superioare.

Folosind metoda impregnării (disociere termică) şi a reducerii fotolitice s-au obținut pulberi submicronice de WO₃ dopate cu oxizi ai metalelor tranziționale (CuO, NiO, MnO₂, Ag₂O) şi pulberi de WO₃ acoperite cu platină şi paladiu.

Caracteristicile optice şi morfologice ale pulberilor dopate au demonstrat atât înglobarea oxizilor în pulberea de WO₃, cât şi acoperirea acesteia cu metale nobile. Metodele de sinteză folosite au permis un bun control al gradului de încărcare cu oxizi metalici, dar nu şi al celui cu platină sau paladiu.

Pulberile de WO₃ nedopate şi dopate au fost utilizate ca *fotocatalizatori în degradarea* coloranților albastru de metilen şi metiloranj.

➢ Pulberea mezo-poroasă de WO₃ (metoda sol-gel) a prezentat cea mai bună activitate fotocatalitică, în comparație cu pulberea preparată cu aditiv polimeric (metoda sol-gel) și cu pulberea macro-poroasă de WO₃ (metoda precipitării).

Pulberile mezo-poroase şi submicronice de WO₃ dopate cu CuO, Ag₂O, MnO₂, NiO şi cu Pd şi Pt fin divizate prezintă eficiență în degradarea fotochimică a coloranților, mai ales în sistem apos cu adaos de apă oxigenată.

Procesul de fotodegradare se desfăşoară fără produşi secundari solubili (determinați prin spectroscopie UV-Vis), singurii probabili fiind cei gazoşi. Studiile realizate asupra procesului de fotodegradare a metiloranjului pe pulbere de WO₃ au condus la stabilirea condițiilor optime de lucru.

O parte a rezultatelor obținute au fost valorificate prin 8 lucrări științifice apărute/în curs de apariție și prin participarea la 8 conferințe naționale și internaționale.

BIBLIOGRAFIE

¹ C. G. Granqvist, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier, 2002, 9-11.

⁷ A. B. Waghe, "Synthesis of porous monoclinic tungsten oxides and their application in sensors", Teză de doctorat, Universitataea Maine, SUA, **2003**, 12-13.

⁸ H. Xia, Y. Wang, F. Kong, S. Wang, B. Zhu, X. Guo, J. Zhang, Y. Wang, S. Wu, *Au-doped WO₃-based* sensor for NO₂ detection at low operating temperature, Sensors and Actuators B, **2008**, *134*, 133-139.

⁹ Z. Lu, S. M. Kanan, C. P. Tripp, *Synthesis of high surface area monoclinic WO3 particles using organic ligands and emulsion based methods*, Journal of Materials Chemistry, **2002**, *12*, 983-989.

¹⁰ <u>E. Bica</u>, L. E. Muresan, L. Barbu-Tudoran, E. Indrea, I. C. Popescu, E. J. Popovici, *Studies on WO*₃ *thin films prepared by dip-coating method*, Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia, **2009**, LIV, 15-22.

¹¹ <u>E. Bica</u>, M. Stefan, I. C. Popescu, L. E. Muresan, M. Trif, E. Indrea, E. J.Popovici, *Nanostructured tungsten trioxide thin films*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials – Symposia, **2010**, *2*, 107-110.

¹² M. Deepa, A. K. Srivastava, M. Kar, S. A. Agnitory, *A case study of optical properties and structure of solgel derived nanocrystalline electrochromic WO*₃ *films*, Journal of Physics D: Applied Physics, **2006**, *39*, 1885-1893.

¹³ E. Bica, M. Stefan, L. E. Muresan, E. Indrea, I. C. Popescu, E. J. Popovici, *Characterization of some tungsten trioxide thin films obtained by dip-coating*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials – Symposia, 2009, *1(6)*, 1011-1014.

¹⁴ M. Stefan, <u>E. Bica</u>, L. E. Muresan, E. Indrea, E. J. Popovici, *Studies on some tungsten trioxide powders*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials – Symposia, **2009**, *1(6)*, 1004-1007.

¹⁵ M. Stefan, <u>E. Bica</u>, L. Muresan, R. Grecu, E. Indrea, M. Trif, E. J. Popovici, *Synthesis and characterization of tungsten trioxide powders prepared by sol-gel route*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials – Symposia, **2010**, *2(1)*, 115-118.

¹⁶ <u>E. Bica</u>, E. J. Popovici, M. Stefan, I. Perhaița, I. C. Popescu, *Synthesis of tungsten trioxide mesoporous powders prepared by inorganic sol-gel route*, Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia, XLV, **2010**, 2 (I), 169-177.

¹⁷ E. Indrea, <u>E. Bica</u>, E. J. Popovici, , R. C. Suciu, M. C. Rosu, T. D. Silipas, *Rietveld refinement of powder X-ray diffraction of nanocrystalline transition metals - tungsten trioxide*, Revue Roumaine de Chimie, **2011**, 56(6), 589-593.

² B. Pejova, M. Najdoski, I. Grozdanov, A. Isahi, *Chemical solution method for fabrication of nanocrystalline iron(III) oxide thin films*, Journal Materials Science: Materials and Electronics, **2000**H, *11*, 405-409.

³ A. Watcharenwong, W. Chanmanee, N. R. Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, P. Kajitvichyanukul, K. Rajeshwar, *Anodic growth of nanoporous WO₃ films: Morphology, photoelectrochemical response and photocatalytic activity for methylene blue and hexavalent chrome conversion*, Journal of Electroanalytical Chemistry, **2008**, *612*, 112–120.

⁴ L. G. Teoh, I. M. Hung, J. Shieh, W. H. Lai, M. H. Hona, *High Sensitivity Semiconductor NO*₂ Gas Sensor Based on Mesoporous WO₃ Thin Film, Electrochemical and Solid-State Letters, **2003**, *6*, G108-G111.

⁵ Y. Djaoued, P. V. Ashrit, S. Badilescu, R. Bruning, *Synthesis and Characterization of Macroporous Tungsten Oxide Films for Electrochromic Application*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, **2003**, *28*, 235–244.

⁶ R. Solarska, B. D. Alexander, J. Augustynski, *Electrochromic and photoelectrochemical characteristics of nanostructured WO₃ films prepared by a sol-gel method*, Comptes Rendus Chimie, **2006**, *9*, 301–306.

LUCRĂRI ȘTIINȚIFICE ELABORATE ȘI COMUNICATE

Lucrări științifice din tematica tezei de doctorat

- M. Stefan, <u>E. Bica</u>, L. E. Muresan, E. Indrea, E. J. Popovici, *Studies on some tungsten trioxide powders*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Symposia, 2009, 1(6), 1004-1007.
- 2. <u>E. Bica</u>, M. Stefan, L. E. Muresan, E. Indrea, I. C. Popescu, E. J. Popovici, *Characterization of some tungsten trioxide thin films obtained by dip-coating*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Symposia, **2009**, *1*(6), 1011-1014.
- 3. <u>E. Bica</u>, L. E. Muresan, L. Barbu-Tudoran, E. Indrea, I. C. Popescu, E. J. Popovici, *Studies on WO3 thin films prepared by dip-coating method*, Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia, LIV, **2009**, *3*, 15-22. (*ISI*)
- 4. M. Stefan, <u>E. Bica</u>, L. Muresan, R. Grecu, E. Indrea, M. Trif, E. J. Popovici, *Synthesis and characterization of tungsten trioxide powders prepared by sol-gel route*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials –Symposia, **2010**, *2(1)*, 115-118.
- <u>E. Bica</u>, M. Stefan, I. C. Popescu, L. E. Muresan, M. Trif, E. Indrea, E.J.Popovici, *Nanostructured tungsten trioxide thin films*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials – Symposia, 2010, 2(1), 107-110.
- 6. <u>E. Bica</u>, E. J. Popovici, M. Stefan, I. Perhaița, I. C. Popescu, *Synthesis of tungsten trioxide mesoporous powders prepared by inorganic sol-gel route*, Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia, XLV, **2010**, 2 (I), 169-177.
- E. Indrea, <u>E. Bica</u>, E. J. Popovici, , R. C. Suciu, M. C. Rosu, T. D. Silipas, *Rietveld refinement of powder X-ray diffraction of nanocrystalline transition metals tungsten trioxide*, Revue Roumaine de Chimie, 2011, 56(6), 589-593.
- 8. <u>E. Bica</u>, E.-J. Popovici, M. Ștefan, I. Perhaița, L. Barbu-Tudoran, E. Indrea, I. C. Popescu, *Morphological, structural and optical characterization of tungsten trioxide films prepared by sol-gel route,* trimis la tipar Digest-Journal of Nanomaterials and Biostructures.

Lucrări științifice din domeniul științei materialelor

- 1. E. J. Popovici, F. Imre-Lucaci, L. Muresan, M. Stefan, <u>E. Bica</u>, R. Grecu, E. Indrea, *Spectral investigations on niobium and rare earth activated yttrium tantalate powders*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, **2008**, *10*(9), 2334 2337.
- E. J. Popovici, M. Nazarov, L. Muresan, D. Y. Noh, <u>E. Bica</u>, M. Morar, I. Arellano, E. Indrea, Studies concerning the properties of some europium activated phosphors based on yttrium tantalite, Physics Procedia, 2009, 2, 185–190.
- E. J. Popovici, M. Stefan, F. Imre-Lucaci, L. Muresan, <u>E. Bica</u>, E. Indrea, L. Barbu-Tudoran, Studies on the synthesis of cerium activated yttrium aluminate phosphor by wet-chemical route, Physics Procedia, 2009, 2, 603–616. (BDI)
- A. Saponar, E. J. Popovici, N. Popovici, <u>E. Bica</u>, G. Nemes, P. Petrar, I. Silaghi-Dumitrescu, Narrow-rim alkenyl calix[n]arene synthesis and spectral characterization, Revista de Chimie (Bucuresti), 2009, 60(3), 278-282.
- 5. A. I. Cadis, A. R. Tomsa, <u>E. Bica</u>, L. Barbu-Tudoran, L. Silaghi-Dumitrescu, E. J. Popovici, *Preparation and characterization of manganese doped zinc sulphide nanocrystalline powders with luminescent properties*, Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia, LIV, **2009**, *3*, 23-29.
- 6. L. Muresan, M. Stefan, <u>E. Bica</u>, M. Morar, E. Indrea, E. J. Popovici, *Spectral investigations of cerium activated yttrium silicate blue emitting phosphor*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials-Symposia, **2010**, *2*(*1*), 131 135.
- E. J. Popovici, M. Nazarov, L. Muresan, D. Y. Noh, L. Barbu-Tudoran, <u>E. Bica</u>, E. Indrea, Synthesis and characterisation of terbium activated yttrium tantalate phosphor, Journal of Alloys and Compounds, 2010, 497, 201–209.
- E. J. Popovici, M. Nazarov, L. Muresan, D. Y. Noh, M. Morar, <u>E. Bica</u>, E. Indrea, *Studies on terbium activated yttrium based tantalate phosphors*, Radiation Measurements, 2010, 45, 300–303. (ISI)
- 9. L. Muresan, E. J. Popovici, <u>E. Bica</u>, A. I. Cadis, M. Morar, E. Indrea, *Spectroscopic and* structural characterisation of SiO2 -Y2O3 based materials with luminescent properties, Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia, XLV, **2010**, 2(*II*), 255-264.

- A. I. Cadis, E. J. Popovici, <u>E. Bica</u>, L. Barbu-Tudoran, *Studies on the synthesis of manganese doped zinc sulphide nanocrystalline powders*, Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia, XLV, 2010, 2(II), 265-271.
- A. I. Cadis, E. J. Popovici, <u>E. Bica</u>, I. Perhaiţa, L. Barbu-Tudoran, E. Indrea, *Studies on the synthesis of manganese doped zinc sulphide nanocrystalline powders using methacrylic acid as additive*, IEEE Proceedings of the 33rd International Semiconductor Conference, CAS 2010, 513-516.
- 12. A. I. Cadis, E. J. Popovici, <u>E. Bica</u>, I. Perhaita, L. Barbu-Tudoran, E. Indrea, *On the preparation of manganese-doped zinc sulphide nanocrystalline powders using the wet-chemical synthesis route*, CalcogenideLetters, 7 (11), **2010**, 631-640.

Lucrări științifice comunicate din tematica tezei de doctorat

- 1. L. E. Muresan, E. J. Popovici, C. L. Cotet, <u>E. Bica</u>, E. Indrea, *Studies on WO₃ thin films prepared by dip-coating method*, European Congress on Advanced Materials and Processess, Nurnberg, Germania, **2007**, C51, no 1511.
- M. Stefan, E. J. Popovici, <u>E. Bica</u>, L. E. Muresan, A. Cadis, E. Indrea, *Studies on the synthesis of some oxidic powders with controlled particles size*, 2nd European Chemistry Congress, EuChems, Torino, Italia, 2008, no 12765.
- <u>E. Bica</u>, M. Stefan, I. C. Popescu, L. E. Muresan, M. Trif, E. Indrea, E. J. Popovici, *Nanostructured tungsten trioxide thin films*, 4nd International Conference Advanced Spectroscopies on Biomedical and Nanostructured Systems, NANOSPEC, Cluj-Napoca, Romania, 2008, p. 103.
- M. Stefan, <u>E. Bica</u>, L. E. Muresan, E. Indrea, E. J. Popovici, *Synthesis and caractherization of tungsten trioxide powders prepared by sol-gel route*, 4nd International Conference Advanced Spectroscopies on Biomedical and Nanostructured Systems, NANOSPEC, Cluj-Napoca, Romania, **2008**, p. 138.
- 5. M. Stefan, <u>E. Bica</u>, L. E. Muresan, E. Indrea, E. J. Popovici, *Sol-gel synthesis of nanostructured tungsten trioxide powders*, International Conference on Materials Science and Engineering, BraMat, Brasov, Romania, **2009**, P.6.04.
- 6. <u>E. Bica</u>, M. Stefan, L. E. Muresan, E. Indrea, I. C. Popescu, E. J. Popovici, *Characterization of some tungsten trioxide thin films obtained by dip-coating*, International Conference on Materials Science and Engineering, BraMat, Brasov, Romania, **2009**, P.6.05.
- 7. <u>E. Bica</u>, M. Stefan, I. C. Popescu, E. J. Popovici, *Electrochemical and optical properties of tungsten trioxide thin films deposited on ITO substrate*, Journee d'Electrochimie, Sinaia, România, **2009**, 5-P05, pag.155.
- 8. <u>E. Bica</u>, E. J. Popovici, E. Indrea, R. C. Suciu, M. C. Rosu, *Rietveld refinement of powder X-ray diffraction of nanocrystalline transition metals tungsten trioxide*, 9th International Symposium of the Romanian Catalysis Society, RomCat, Iași, România, **2010**, pag. 95-96.

Lucrări științifice comunicate din domeniul științei materialelor

- S. Astilean, M. Baia, D. Maniu, L. Baia, F. Toderas, <u>E. Bica</u>, M. Iosin, O. Popescu, C. Craciun, L. Barbu-Tudoran, C. Socaciu, J. Popp, P. L. Baldeck, *Bio-plasmonics: Sensing biomolecular interactions with gold nanoparticles*, 2nd International Conference Advanced Spectroscopies on Biomedical and Nanostructured Systems, NANOSPEC, Cluj-Napoca, Romania, 2006, p. 61.
- A. Saponar, E. J. Popovici, N. Popovici, <u>E. Bica</u>, G. Nemes, I. Silaghi-Dumitrescu, *Narrow rim alkenyl calix[n]arenes. Synthesis and spectral characterization*, 5th Conference of Isotopic and Molecular Processes, PIM, Cluj-Napoca, Romania, 2007, p. 206.
- E. J. Popovici, F. Imre-Lucaci, L. E. Muresan, M. Stefan, <u>E. Bica</u>, E. Indrea, Spectral investigations on niobium and rare earth activated yttrium tantalate powders, 5th Conference of Isotopic and Molecular Processes, PIM, Cluj-Napoca, Romania, 2007, p. 204.
- L. E. Muresan, E. J. Popovici, M. Stefan, <u>E. Bica</u>, E. Indrea, *Studies on the synthesis of yttrium silicate phosphors from rare earth precursors obtained by wet-chemical route*, The 15th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, ICL'08, Lyon, Franta, **2008**, We-P-111, pag 540.
- E. J. Popovici, M. Stefan, F. Imre-Lucaci, L. Muresan, <u>E. Bica</u>, E. Indrea, L. Barbu-Tudoran, *Studies on the synthesis of cerium activated yttrium aluminate phosphors by wet-chemical route*, The 15th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed

Matter, ICL'08, Lyon, Franta, 2008.

- 6. L. E. Muresan, E. J. Popovici, M. Stefan, <u>E. Bica</u>, M. Morar, E. Indrea, *Spectral investigations* of cerium activated ytium silicate blue emitting phosphor, 4nd International Conference Advanced Spectroscopies on Biomedical and Nanostructured Systems, NANOSPEC, Cluj-Napoca, Romania, **2008**, p. 121.
- 7. E. J. Popovici, M. Nazarov, L. Muresan, D. Y. Noh, M. Morar, <u>E. Bica</u>, E. Indrea, *Studies on terbium activated yttrium based tantalate phosphors*, 7th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation, iul 12-17, **2009**, Cracovia, Polonia
- 8. E. J. Popovici, M. Morar, L. Muresan, <u>E. Bica</u>, L.Barbu-Tudoran, E. Indrea, Studii privind sinteza si caracterizarea unui luminofor pe baza de aluminat de ytriu dopat cu ceriu, cu proprietati controlate, a 9-a ediție a Seminarului Național de Nanoștiință și Nanotehnologie, **2010**, București, Romania.
 - 9. A. I. Cadis, E. J. Popovici, <u>E. Bica</u>, I. Perhaița, L. Barbu-Tudoran, E. Indrea, *Studies on the synthesis of manganese doped zinc sulphide nanocrystalline powders using methacrylic acid as additive*, **2010**, International Semiconductor Conference, CAS, Sinaia, Romania, 513-516.

Proiecte de cercetare științifică din tematica tezei de doctorat

- 1. Producerea hidrogenului pe cale fotoelectrolitică-HIDROSOL (MENER-CEEX-710/2006), membru în echipa de cercetare, 2006-2009.
- 2. Sisteme fotocatalitice complexe pentru epurarea avansată a apelor rezultate din industria textilă-FOTOCOMPLEX (PN2-PARTENERIATE 71-047/2007), membru în echipa de cercetare, 2007-2010.

Stagii de Cercetare

noiembrie 2008	Institutul de Chimie Fizică al Academiei Române, București, CS I Marilena
	Vasilescu – Metode spectrale de caracterizare a materialelor cu proprietăți speciale
noiembrie 2009	Universitatea Transilvania Brașov, Facultatea de Chimie, Catedra Știința și
	Ingineria Materialelor, prof. Dr. A. Duță – Testarea activității fotocatalitice a unor
	materiale pe bază de pulberi de trioxid de wolfram în degradarea coloranților;
	Măsurători de spectroscopie optică în ultraviolet - vizibil, spectrofotometru Perkin
	Elmer Lambda 25.
ianuarie 2010	Universitatea Transilvania Brașov, Facultatea de Chimie, Catedra Știința și
	Ingineria Materialelor, Prof. Dr. A. Dută – Testarea activității fotocatalițice a unor

Ingineria Materialelor, Prof. Dr. A. Duță – Testarea activității fotocatalitice a unor materiale pe bază de pulberi de trioxid de wolfram în degradarea coloranților; Măsurători de spectroscopie optică în ultraviolet – vizibil, spectrofotometru *Perkin Elmer Lambda 25*.