



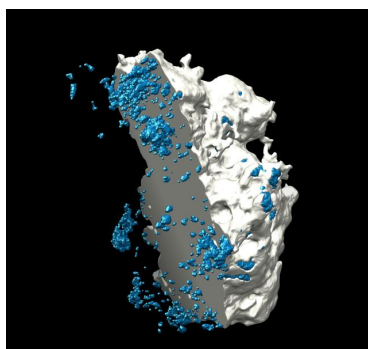
UNIVERSITATEA “BABEȘ-BOLYAI”

Facultatea de Fizică

Dumitru Georgescu

Studiul unor aerogeluri de TiO_2

Rezumatul tezei de doctorat



Conducător științific:

Prof. dr. Simion Simon

Cluj-Napoca

2011

Cuprins

Introducere	3
1. Evaluarea confinării fononice prin spectroscopie Raman.....	6
1.1 Prepararea probelor.....	6
1.2 Măsurarea probelor și evaluarea datelor	6
1.2.1 Măsurători XRD și calculul parametrilor de rețea.....	6
1.2.2 Măsurători Raman și calculul asimetriei	8
1.2.3 Măsurători de microscopie electronică în transmisie	9
1.3 Rezultate și discuții	10
1.3.1 Evaluarea poziției peakului și a FWHM	10
1.3.2 Influența încălzirii locale	13
1.3.3 Deformarea medie, cuplajul fononilor și defecte de stoichiometrie.....	15
1.3.4 Confinarea fononilor și evaluarea asimetriei	16
1.4 Concluzii	21
2. Studiul aerogelurilor de $\text{TiO}_2\text{-Ag}$	23
2.1 Prepararea probelor	23
2.2 Rezultatele testelor antibacteriene	23
2.3 Măsurarea probelor.....	25
2.3.1 Măsurători XRD	25
2.3.2 Măsurători de sorbție de azot.....	25
2.3.3 Măsurători TEM, HRTEM, SAED și 3D-ET	26
2.4 Rezultate și discuții.....	27
2.4.1 Caracterizare structurală	27
2.4.2 Analiza morfologiei și structurii poroase.....	30
2.4.3 Identificarea speciilor de argint prin spectroscopie UV-Vis	38
2.4.4 Rezultate STEM	39
2.5 Concluzii	40
Bibliografie selectivă.....	41
Mulțumiri	45

Cuvinte cheie: aerogel TiO_2 , dimensiune critică, efect de dimensiune, confinare fononică, spectroscopie Raman, efect antibacterian, aerogel $\text{TiO}_2\text{-Ag}$, TEM, HRTEM, SAED, 3D-ET, spectroscopie UV-Vis, STEM

Introducere

Aerogelurile sunt materiale complexe nanostructurate cu o structură extrem de poroasă, densitate scăzută, suprafață specifică foarte mare și volum mare al porilor.¹ Materialele cu porozitate ridicată au o morfologie complexă constând în pori închiși și deschiși, o distribuție diferită a dimensiunii porilor, o varietate a formelor și conectivității acestora, precum și o mare diversitate a dimensiunilor. Aceste caracteristici sunt de cea mai mare importanță pentru crearea de materiale noi cu proprietăți specifice, deoarece înțelegerea proprietăților morfologice reprezintă o cerință de bază pentru aplicarea eficientă a acestora.

Această clasă specială de structuri puternic legate a atras atenția datorită aplicațiilor lor, cum ar fi senzori de gaz, izolatori termici cu proprietăți de izolare excepționale, fotocatalizatori ai poluanților organici, detectori de radiații Cerenkov, dispozitive electronice etc.^{2,3,4} Datorită ariei foarte mari a aplicațiilor, determinate de proprietățile speciale, interesul pentru studiul nanostructurilor cu porozitate ridicată este în continuă creștere și, de aceea, înțelegerea particularităților structurale la scală nanometrică poate conduce la îmbunătățirea performanțelor acestora. În cazul particular al aerogelurilor de TiO_2 există trei faze cristaline: rutil, anatas și brookit. Dintre acestea, faza de anatas se bucură de o atenție specială, datorită eficienței ridicate în diverse aplicații, cum ar fi fotocataliza, dispozitivele electronice, potențialul bactericid etc.⁵ Spectroscopia Raman este un excelent mijloc de investigare a dependenței proprietăților structurii de anatas de dimensiunea nanocristalitelor. Structura tetragonală de tip anatas aparține grupului spațial D_{4h} , cu două unități pe celula primitivă și conduce la șase moduri Raman fononice active: $3E_g$ (144, 196 și 638 cm^{-1}), $2B_{1g}$ (398 și 519 cm^{-1}) și $1A_{1g}$ (513 cm^{-1}).⁶

În prima parte a lucrării, a fost acordată o atenție specială modului în care poziția și lărgimea benzii la semiînălțime (FWHM) ale celei mai intense benzi Raman situată în jurul valorii de 144 cm^{-1} , precum și ale benzilor de la 398 și 638 cm^{-1} , sunt influențate de dimensiunea nanocristalitelor.^{5,6,7} În acest caz, se știe că poziția peakului de la 144 cm^{-1} se deplasează către numere de undă mai mari, iar FWHM corespunzătoare crește cu micșorarea dimensiunii nanoparticulelor. În cazul altor moduri Raman, însă, acest efect de dimensiune asupra nanocristalitelor de anatas a fost relativ puțin investigat.⁶ Cu toate acestea, ar trebui să se sublinieze faptul că nu există studii despre investigarea asimetriei unei anumite benzi Raman a structurii de anatas, deși este pe deplin acceptat faptul că acest parametru spectral este afectat de dimensiunea nanocristalitelor.

Având în vedere că proprietățile fundamentale ale nanomaterialelor depind de dimensiunile nanometrice ale cristalitelor, în cazul în care aceste proprietăți sunt în mod semnificativ modificate, este extrem de utilă identificarea dimensiunii critice. În cazul cristalitelor de anatas, efectele de dimensiune nanometrică, cum ar fi confinarea fononică, cuplajul fononic, defectele de stoichiometrie sau constrângerile neomogene contribuie simultan la semnalul Raman⁶ și, în final, dau naștere la o anumită valoare a dimensiunii critice de la care nu mai apar variații ale caracteristicilor spectrale. În mod obișnuit, valoarea dimensiunii critice pentru efectele de nanodimensiune cumulate este mai mică de 20 nm.⁷ Trebuie subliniat că nu există nici un studiu experimental care să analizeze influența individuală a efectelor de nanodimensiune asupra caracteristicilor spectrale ale cristalitelor de anatas și, în principal, asupra contribuției singulare a confinării fononice.

Având în vedere dependența de dimensiune a proprietăților mai sus menționate pentru nanocristalitele de TiO_2 și posibilitatea de a influența diferitele aplicații, în prima parte a lucrării ne propunem să analizăm individual câteva efecte de nanodimensiune în cazul aerogelurilor de anatas prin utilizarea spectroscopiei Raman și a unor date suplimentare obținute din măsurători de difracție de raze X (XRD) și microscopie electronică în transmisie (TEM). În mod particular, interesul nostru a fost concentrat către dezvoltarea unor abordări experimentale ale contribuției confinării fononice atunci când distribuția de mărimi este simetrică. Investigațiile au fost efectuate nu doar pentru cel mai intens mod de vibrație situat în jurul valorii de 144 cm^{-1} E_g , ci și asupra celui mai puțin intens mod B_{1g} , și a celui mai pronunțat mod E_g , situat la 398 cm^{-1} și, respectiv, 638 cm^{-1} . Pentru a completa informațiile obținute din analiza experimentală a fost aplicată o abordare teoretică a confinării fononice, prin luarea în considerare a celei mai reprezentative benzi, situată în jurul valorii de 144 cm^{-1} .

Deoarece în ultimii ani s-a observat că prezența speciilor de argint, cum ar fi Ag^+ , Ag^0 , precum și a clusterilor și a nanoparticulelor de argint în interiorul structurii poroase a TiO_2 a condus la îmbunătățirea și/sau extinderea proprietăților acestor materiale,^{8,9} în a doua parte a lucrării sunt studiate aerogeluri de $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ din perspectiva efectului antibacterian.^{10,11,12,13,14}

Adiția de argint, chiar și în cantități mici, poate conduce la schimbări esențiale de morfologie și structură ale aerogelului pe bază de TiO_2 .¹⁵ Structura cristalină și dimensiunea particulelor, aria suprafeței specifice, tipul, distribuția mărimii porilor și conectivitatea lor,

contactul între TiO_2 și nanoparticulele de Ag, proporția particulelor de Ag accesibile sunt numai câțiva dintre parametrii care pot influența drastic performanțele acestor materiale poroase.¹⁶

Microscopia electronică în transmisie clasică (TEM) a fost utilizată cu succes pentru a caracteriza structural și morfologic materialele la scală nanometrică. În particular, în cazul probelor cu porozitate ridicată, a fost necesară dezvoltarea unor tehnici care să ofere date importante despre distribuția spațială a nanostructurilor ce compun structura din care este alcătuit materialul. În acest sens, microscopia electronică în transmisie tridimensională (3D-TEM) s-a dovedit a fi o metodă eficientă de investigare, ce constă în reconstrucția volumului unui obiect pornind de la una sau mai multe serii de înclinare (tilt) care pot fi înregistrate în mai multe moduri: BF (bright field – câmp luminos), EFTEM (energy filtered – energie filtrată), HAADF (high angle annular dark field).^{17,18}

Principalele avantaje ale acestei tehnici constau în faptul că permit obținerea de informații atât prin accesul direct la pori prin materialul nanostructurat, cât și prin recompunerea structurii, evidențiind, astfel, detalii morfologice ale organizării spațiale la scală nanometrică. Pe de altă parte, măsurătorile de sorbție utilizând azot pot furniza informații complementare prețioase, în special în cazul probelor cu porozitate ridicată care au fost investigate.¹⁹

Pe parcursul acestor investigații, interesul nostru s-a concentrat pe influența tratamentului termic și a creșterii concentrației de argint asupra particularităților structurale și morfologice ale structurilor cu porozitate ridicată de TiO_2 . S-a încercat, în acest fel, înțelegerea modificărilor morfologice și structurale induse de adăugarea de argint și tratamentul termic aplicat asupra matricii de TiO_2 . Pentru a obține informații valoroase despre probele investigate, au fost aplicate tehnici complementare de analiză, cum ar fi difracția de electroni în arie selecționată (SAED), microscopia electronică în transmisie de înaltă rezoluție (HRTEM), difracția de raze X (XRD), tomografia (3D-TEM) și sorbția (adsorbția/desorbția) de azot. În acest cadru general, s-a încercat corelarea informațiilor de natură morfologică și structurală cu efectul antibacterian al acestor probe testat pe două tipuri de bacterii : *E. Coli* și *Salmonella*. În funcție de rezultatele acestor teste, au fost selectate pentru investigații prin tomografie electronică și sorbție de azot patru probe, considerate reprezentative. Deoarece rezultatele acestor investigații nu au fost relevante din perspectiva interpretării rezultatelor testelor antibacteriene, s-au făcut investigații de spectroscopie UV-Vis pentru identificarea speciilor de argint, respectiv STEM pentru a evidenția clusterii atomici de argint și difuzia argintului prin tratament termic.

1. Evaluarea confinării fononice prin spectroscopie Raman

1.1. Prepararea probelor

Gelurile de TiO₂ au fost preparate prin metoda sol-gel utilizând ca precursor tetraizopropoxidul de titan (TIP), catalizatorul fiind acidul azotic (HNO₃), alături de etanol (EtOH) și apă (H₂O) cu raportul molar 1/0.08/21/3.675. După o perioadă de maturare de aproximativ 4 săptămâni, gelurile au fost uscate supracritic cu un uscător Tousimis Autosamdri 815 utilizând CO₂ lichid (LCO₂). Pentru a stabili structura de anatas și a obține cristalite de diferite dimensiuni, aerogelurile au fost tratate termic la temperaturi de 400, 425, 450, 485, 500, 512, 525 și 550 °C timp de 2h, respectiv 500 °C timp de 36h.

1.2. Măsurarea probelor și evaluarea datelor

1.2.1. Măsurători XRD și calculul parametrilor de rețea

Nanocristalitele de TiO₂ au fost caracterizate prin difracția razelor X pentru a identifica prezența fazei cristaline de anatas și a evalua dimensiunea medie a cristalitelor. Difractogramele au fost obținute la temperatura camerei pe probe sub formă de pulbere cu un difractometru tip DRON-3M cu o radiație CuK_α ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54178\text{\AA}$) având tensiunea de 40 kV și curentul de 30mA. Intervalul de scanare a fost 10°-90° cu pasul minim de 0,002° și viteza de scanare de 2°/min.

Diametrul nanocristalitelor a fost calculat utilizând formula Debye-Scherrer:²⁰

$$D = \frac{0.94\lambda_{\text{CuK}\alpha}}{\beta \cos \theta_B} \quad (1)$$

unde θ_B este unghiul între planele rețelei și fasciculul incident.

Parametrul β a fost obținut din ecuația:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}, \quad (2)$$

unde B este FWHM a peakului de difracție iar $b=0,12$ rad este un factor de corecție.

Parametrii a și c ai celulei elementare au fost calculați folosind indicii Miller (1,0,1) corespunzători celui mai intens peak de difracție (1,0,1) (Fig. 1), precum și legea lui Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (3)$$

unde d_{hkl} este distanța interplanară, n este ordinul de difracție, iar θ este unghiul între fasciculul incident de raze X și planele atomice.

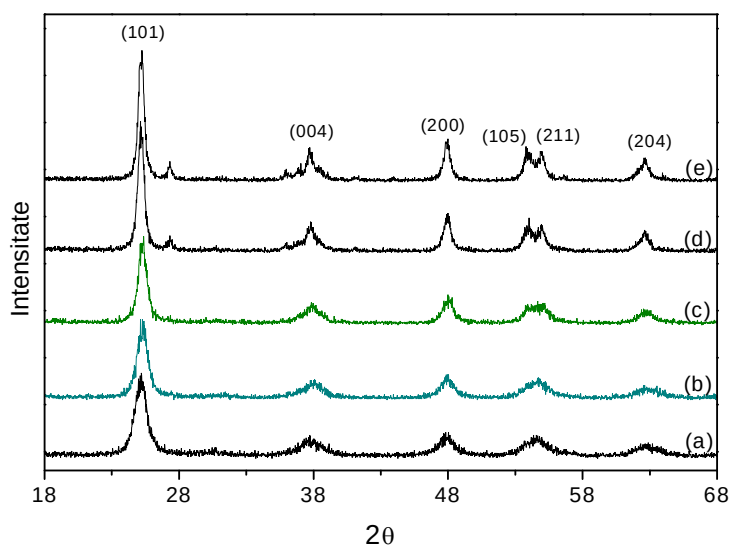


Fig. 1. Difractograme ale probelor de aerogel de TiO₂ tratate termic la 400⁰C 2h a); 450⁰C 2h b); 500⁰C 2h c); 550⁰C 2h d); 500⁰C 36h e).

Tratamentul termic determină unele modificări ale parametrilor de rețea. Ecuația următoare a fost folosită pentru a calcula parametrul c al rețelei:

$$c = \frac{l}{\sqrt{\frac{1}{d^2} - \frac{h^2 + k^2}{a^2}}} \quad (4)$$

unde distanța interplanară d și parametrul a au fost obținute din ecuația lui Bragg, respectiv din datele experimentale. Datele obținute din difracția razelor X pe probe de aerogel de TiO₂ tratate termic sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1. Temperatura de tratament termic și durata tratamentului, împreună cu datele derivate din XRD (parametrii rețelei a și c împreună cu valorile medii ale cristalitelor D_{XRD}), precum și valorile medii ale cristalitelor determinate prin TEM (D_{TEM}) pentru aerogelurile de TiO₂ tratate termic.

Temperatura de tratament termic (°C)	Durata (h)	2θ (°)	a (Å)	c (Å)	D _{XRD} (nm)	D _{TEM} (nm)
400	2	25,323	3,785	9,432	7,62	6,42
425	2	25,18	3,785	9,833	7,78	7,86
450	2	25,074	3,785	10,164	8,12	8,02
512	2	25,12	3,785	10,017	9,68	8,9
485	2	25,093	3,785	10,101	9,16	9,85
500	2	25,171	3,785	9,859	11,12	10,35
525	2	25,041	3,785	10,272	12,87	12,02
550	2	25,202	3,785	9,768	14,51	12,72
500	36	25,042	3,785	10,269	15,72	13,89

Creșterea temperaturii de tratament a condus la creșterea dimensiunii nanocristalitelor de TiO₂.

1.2.2 Analiza prin microscopie electronică în transmisie

Morfologia probelor a fost examinată prin microscopie electronică în transmisie cu un microscop Jeol 2100F (FEG) care opera la 200 kV echipat cu un corector de aberații sferice, având rezoluția spațială de 2Å. Probele au fost dispersate prin ultrasonicare într-o soluție de etanol ultrapur timp de 5 minute, după care o picătură de soluție a fost depusă pe o grilă de cupru cu membrană de carbon având dimensiunea găurilor de 100 nm. Analiza imaginilor și măsurătorile au fost efectuate cu programul Gatan DigitalMicrograph. Imaginile TEM ale unor probe considerate reprezentative prezentate în Fig. 2 arată o distribuție simetrică a dimensiunii cristalitelor.

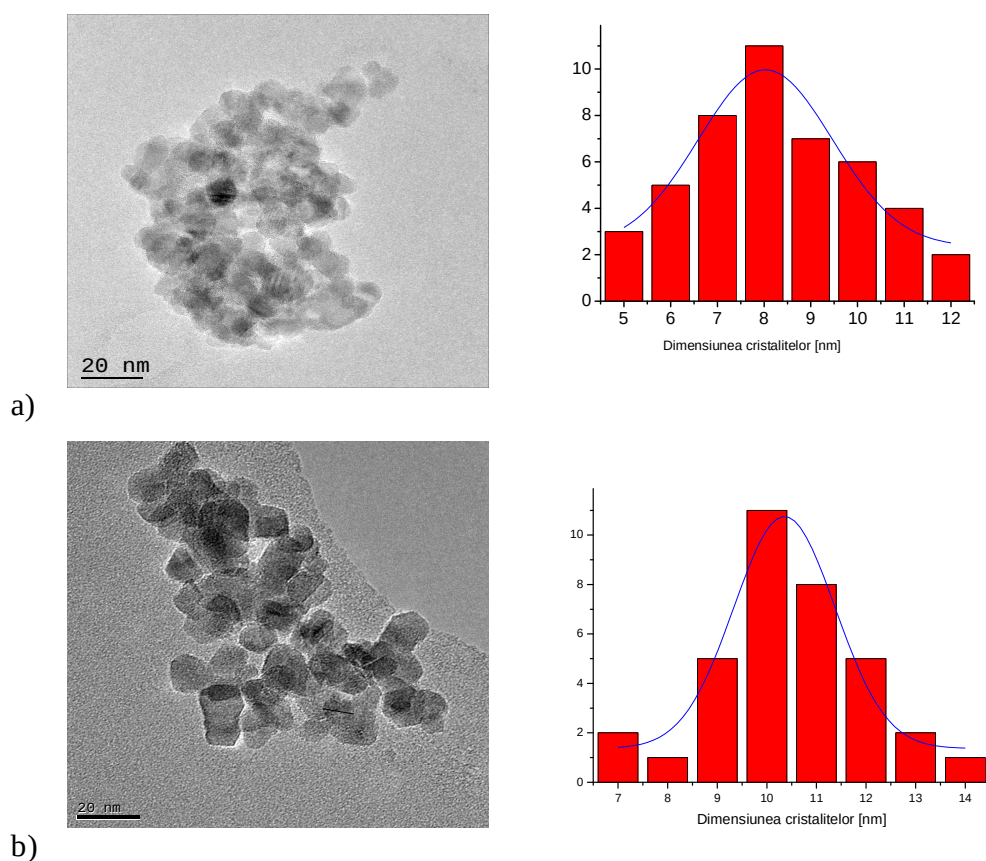


Fig. 2 Imaginile TEM și distribuțiile de mărimi ale cristalitelor de anatas ale probelor de aerogel TiO₂ tratate termic la 450°C 2h a) și 500°C 2h b).

1.2.3 Măsurători Raman și calculul asimetriei

Spectrele FT-Raman au fost înregistrate cu un spectrometru Bruker Equinox 55 cu modul Raman integrat FRA 106. O radiație laser cu lungimea de undă de 1064 nm, având puterea cuprinsă între 16 și 300 mW la incidența pe probă și cu rezoluție spectrală de 1 cm⁻¹ a fost folosită pentru a înregistra spectrele aerogelurilor de TiO₂ tratate termic. Măsurătorile Raman la temperaturile de -110 și -180 °C au fost efectuate prin atașarea unei celule de temperatură variabilă Specac la spectrometrul Bruker.

Pentru a evalua asimetria a fost efectuată o analiză spectrală cu ajutorul programului Origin. Astfel, peakul Raman a fost fixat cu Data Selector și diferențiat. O linie orizontală a fost trasată prin punctul zero. Datorită zgomotului intens pe care îl prezintă benzile Raman diferențiate, în special cele de la 398 și 638 cm⁻¹, o netezire medie cu 25 de iterații a fost aplicată pentru o mai bună estimare a intersecției la stânga și la dreapta cu linia orizontală. Netezirii medii i-a fost acordată o atenție specială în scopul de a asigura atât reproductibilitatea cât și evaluarea corectă a datelor (Fig. 3).

O măsură cantitativă a asimetriei se poate obține prin utilizarea formulei :

$$\frac{\Gamma_r}{\Gamma_l} = \frac{X_r - X_c}{X_c - X_l}, \quad (5)$$

unde X_r , X_c , și X_l sunt coordonatele punctelor de intersecție la stânga, la centru și la dreapta ale benzii Raman diferențiate cu linia orizontală trasată.

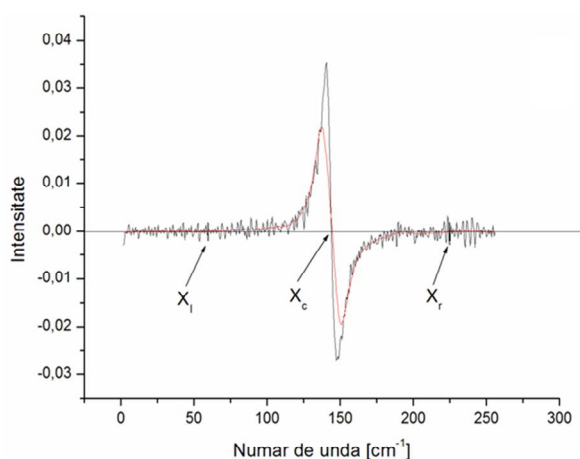


Fig. 3 Forma diferențiată a peakului Raman de la 144 cm⁻¹ și coordonatele reprezentative X_c , X_l , X_r .

Poziția peakului a fost determinată prin intersecția spectrului diferențiat cu linia $y = 0$, în timp ce FWHM a fost evaluat prin utilizarea procedurii de fitare Lorentz (Fig. 4).

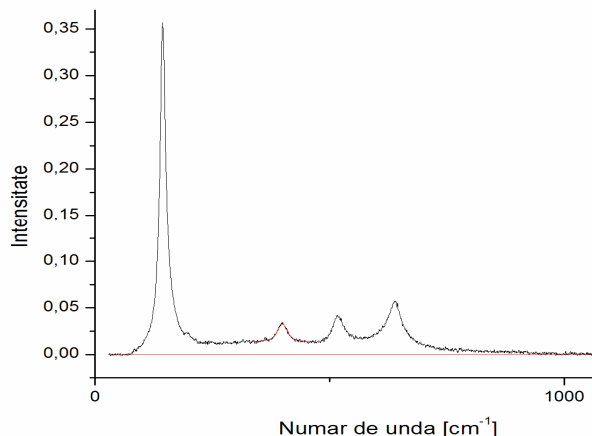


Fig. 4 Fitarea benzii de la 398 cm^{-1} utilizând o funcție Lorentz.

Fitarea punctelor experimentale, derivate prin analiza Raman a celor trei benzi și reprezentate în funcție de dimensiunea nanocristalitelor a fost efectuată prin utilizarea funcțiilor putere Allometric și, respectiv, liniară pentru a găsi dimensiunea critică a nanocristalitelor.

1.3 Rezultate și discuții

În cazul aerogelului de TiO_2 principalele tranziții de fază se produc la temperaturi mai mari de 300°C , când structura amorfă se transformă în faza cristalină anatas, respectiv în jurul temperaturii de 600°C , când faza anatas începe să se transforme în faza cristalină rutil.²¹ Cu toate acestea, trebuie spus că temperaturile de tranziție depind de metoda de preparare a aerogelului.²² Investigarea prin DTA, XRD și spectroscopie Raman a probelor poroase care fac obiectul analizei noastre a relevat faptul că în intervalul de temperatură $400\text{--}550^\circ\text{C}$ a fost identificată numai faza anatas.

1.3.1 Poziția peakului și evaluarea FWHM

Spectrele Raman ale probelor de aerogel tratate termic sunt prezentate în Fig. 5 unde sunt bine definite benzile situate în jurul valorilor de 144 , 197 , 398 , 515 și 638 cm^{-1} , caracteristice pentru modurile fundamentale de vibrație ale fazei anatas.^{23,24,25,26,27} O analiză detaliată a acestor spectre pune în evidență câteva diferențe. Deși în mod curent interesul a fost dirijat către cea mai intensă bandă localizată în jurul valorii de 144 cm^{-1} , ne-am propus evaluarea altor benzi Raman

importante situate la 398 și 638 cm^{-1} . Se poate observa că o creștere în intensitate, respectiv o trecere la numere de undă mai mici și o îngustare a acestor benzi apar pe măsură ce crește temperatura de tratament termic.

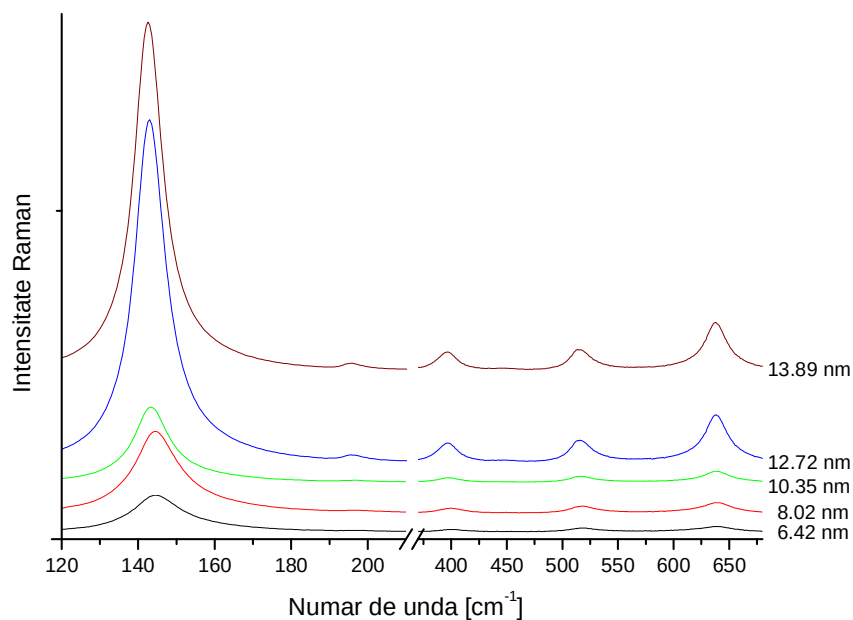


Fig. 5. Spectre Raman selectate ale probelor de aerogel TiO_2 tratate termic.

Aceste modificări spectrale pot fi asociate cu schimbările dimensiunilor nanocristalitelor și pot fi discutate în termeni de contribuții ale câtorva efecte asociate, cum ar fi confinarea fononilor, cuplarea fononilor, constrângeri neomogene, defecte sau anarmonicitate intrinsecă.⁶

Poziția și FWHM ale benzilor Raman situate în jurul valorilor de 144 , 398 and 638 cm^{-1} reprezentate în funcție de dimensiunea medie a nanocristalitelor sunt prezentate în Fig. 6 și Fig. 7. Se poate observa că acești parametrii spectrali se modifică semnificativ până la o anumită valoare a dimensiunii medii a nanocristalitelor de TiO_2 , numită valoare critică.

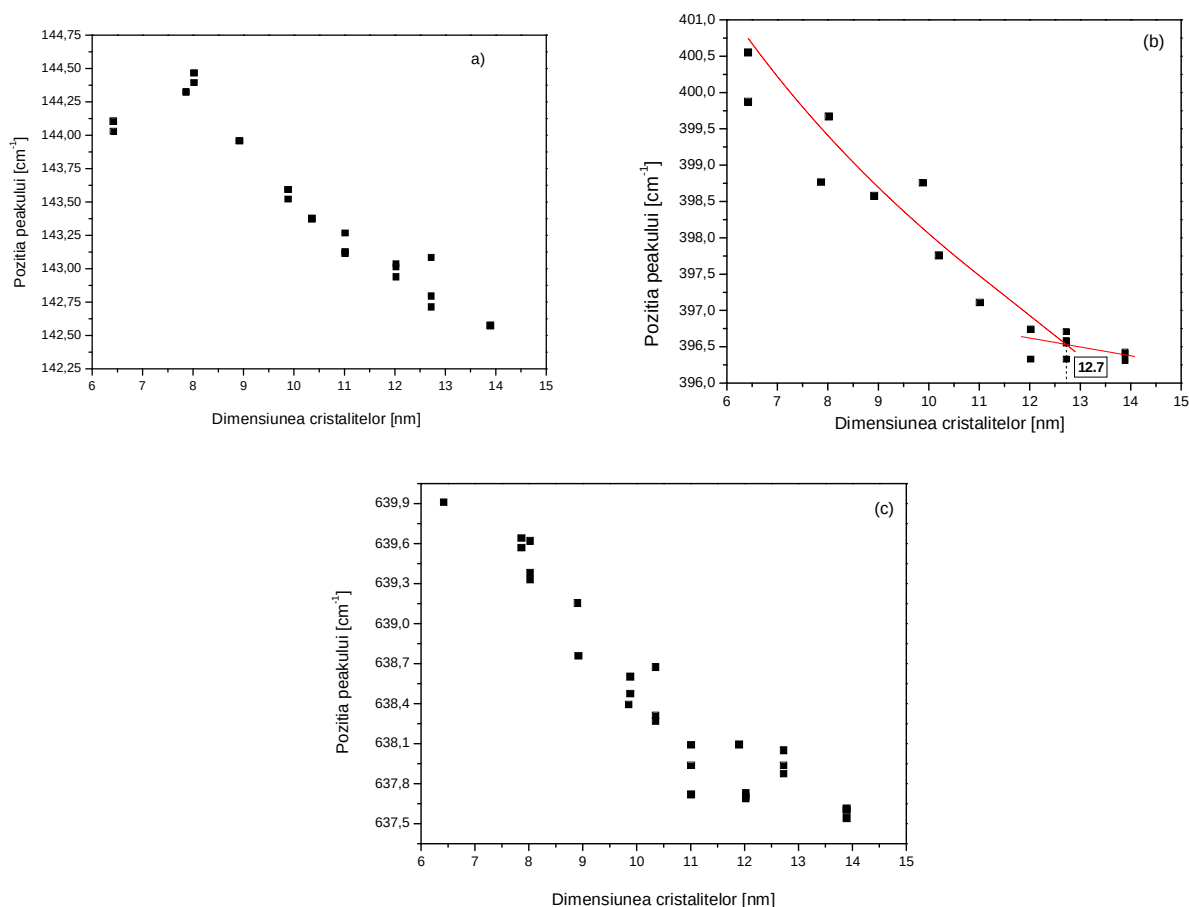


Fig. 6. Deplasarea poziției peakurilor cu dimensiunea medie a nanocristalitelor de anatas pentru benzile Raman situate în jurul valorilor: (a) 144 cm^{-1} , (b) 398 cm^{-1} , (c) 638 cm^{-1} .

Valoarea dimensiunii critice pentru poziția peakului este de circa 12,7 nm. În mod surprinzător, cea mai bună discriminare pentru poziția peakului în domeniul dimensional până la 12,7 nm este obținută pentru banda 398 cm^{-1} (vezi Fig. 6 b) și o discriminare relativ similară este furnizată pentru benzile 144 și 638 cm^{-1} , de exemplu pentru nanocristalitele cu dimensiunea medie de 8,02 și 10,35 nm peakurile își schimbă poziția de la 144,32 la 143,37 cm^{-1} și de la 399,85 la 397,76 cm^{-1} în cazul benzilor Raman 144 cm^{-1} , respectiv 398 cm^{-1} . Se poate vedea că cea mai bună discriminare pentru FWHM este obținută pentru banda Raman 638 cm^{-1} (vezi Fig. 7 c). Valoarea dimensiunii critice pentru FWHM este situată în jurul valorii de 13,1 nm pentru toate benzile, cu excepția benzii 398 cm^{-1} , unde dimensiunea critică este de circa 10,5 nm (vezi Fig. 7 b).

Studiul unor aerogeluri de TiO_2

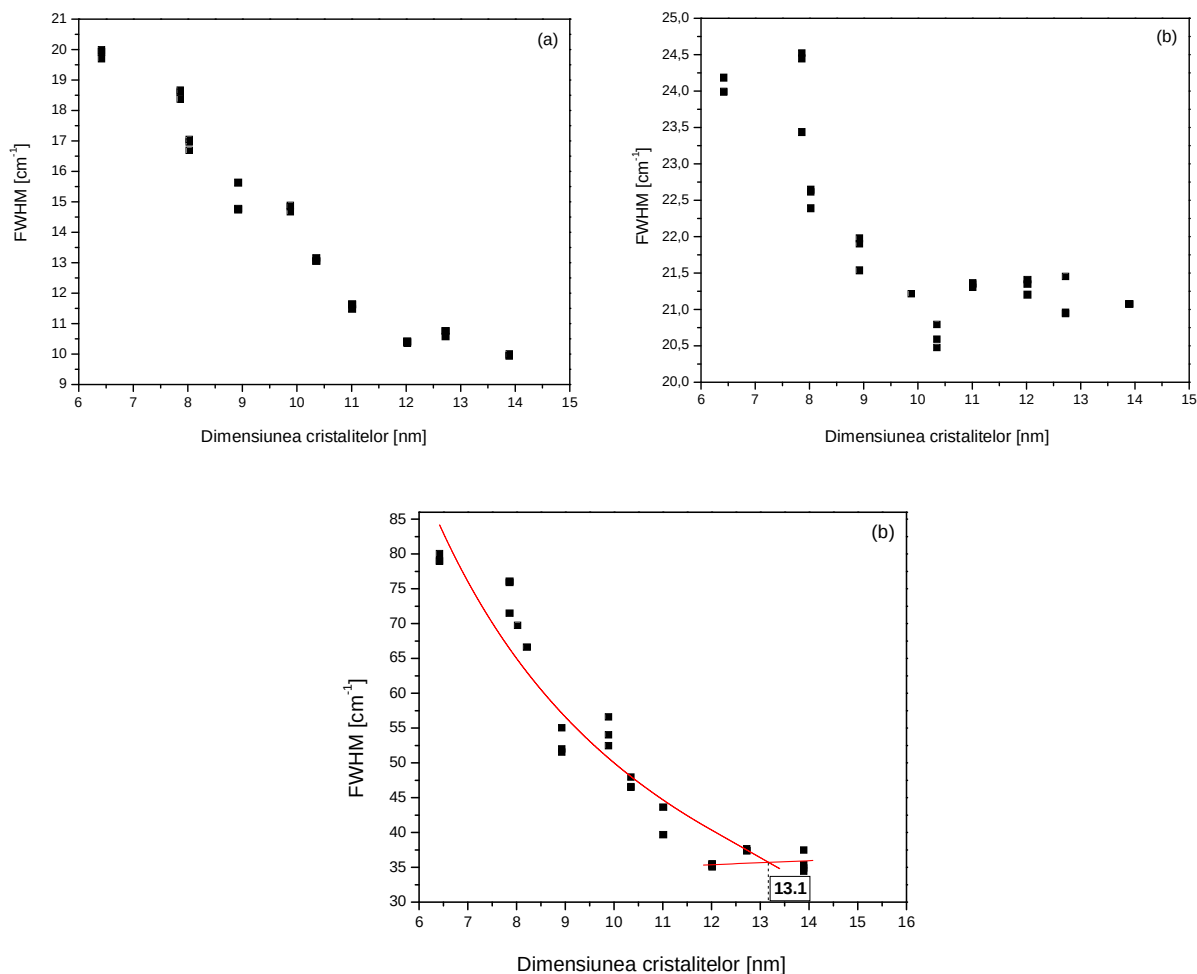


Fig. 7 Dependența FWHM de dimensiunea medie a nanocristalitelor de anatas pentru benzile Raman selecționate situate la (a) 144 cm^{-1} ; (b) 398 cm^{-1} ; (c) 638 cm^{-1} .

Pe lângă efectele de dimensiune nanometrică, temperatura poate, de asemenea, influența drastic forma caracteristicilor Raman. Prin urmare, studiul posibilei influențe a încălzirii locale, determinată de fasciculul laser concentrat asupra caracteristicilor spectrale, este de maximă importanță.

1.3.2 Influența încălzirii locale

Pentru a evalua influența temperaturii asupra lărgimii și poziției peakurilor benzilor Raman a fost ales cel mai intens peak situat la 144 cm^{-1} și câteva puteri ale laserului, între 16 și 300 mW. Deoarece amplificarea efectului local de încălzire este mai pronunțată pentru

nanocristalitele cu cea mai mică dimensiune⁶ cele mai mici nanocristalite cu dimensiunea medie de 6,4 nm au fost subiectul acestei investigații.

Temperatura determinată de încălzirea locală a nanocristalitelor pentru diferite puteri ale laserului a fost estimată pe baza raportului intensităților Stokes și anti-Stokes în aproximația de ordinul întâi a spectrului Raman. Raportul intensităților Stokes și anti-Stokes este dat de relația:⁶

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \left(\frac{\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_k}{\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k} \right)^4 e^{\left(\frac{\hbar \omega_k}{k_B T} \right)} \quad (6)$$

unde I_S și I_{AS} sunt intensitățile Stokes și anti-Stokes, $\tilde{\nu}_0 = \frac{1}{\lambda_0}$, $\tilde{\nu}_0 = 144 \text{ cm}^{-1}$, $\hbar$ este constanta lui Planck raționalizată, k_B este constanta lui Boltzmann, iar $\omega_k = 2\pi c \tilde{\nu}_k$. Deoarece $\tilde{\nu}_0 \gg \tilde{\nu}_k$, raportul $\left(\frac{\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_k}{\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k} \right) \approx 1$. În Fig. 8 a este prezentată variația estimată a temperaturii în funcție de

puterea incidentă a laserului. Temperatura locală este aproximativ constantă, deoarece laserul, având lungimea de undă de 1064 nm, a fost focusat cu o lentilă pe un volum mare al probei. Un efect de încălzire locală mult mai pronunțat se produce atunci când laserul, având o lungime de undă din domeniul vizibil este focusat prin obiectivul unui microscop. De exemplu, într-un studiu recent⁶ a fost raportată o creștere drastică a temperaturii Raman, de aproximativ 500 și respectiv 350 K folosindu-se o linie laser cu lungimea de undă de 532 nm și puteri cuprinse între 5-200 mW pentru măsurarea de nanostructuri cu dimensiuni medii de 5,5 și 8 nm.⁶ Rezultatul obținut în aceste investigații a fost confirmat prin reprezentarea variației FWHM și a poziției peakurilor corespunzătoare semnalului Raman de la 144 cm^{-1} în funcție de puterea laserului. Fig. 8 b și c arată dependența constantă a acestor parametrii spectrali de puterea laserului. Deci, se poate conchide că nu este indus un efect semnificativ de încălzire locală.

Studiul unor aerogeluri de TiO_2

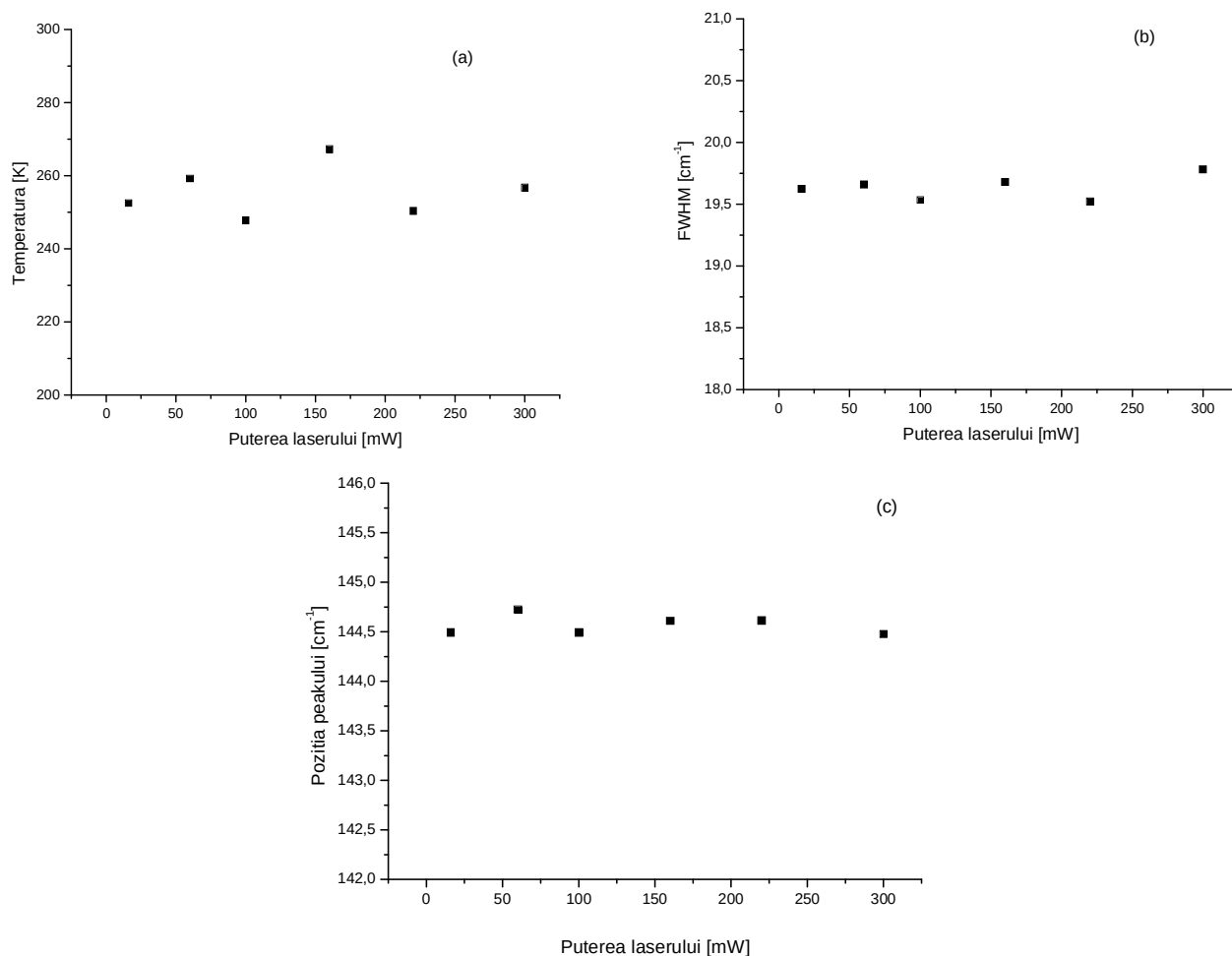


Fig. 8 Temperatura locală Raman versus puterea laserului incident (a); FWHM și poziția peakului versus puterea laserului (b) și (c) pentru modul Raman E_g de la 144 cm^{-1} .

1.3.3 Deformarea medie, cuplarea fononilor și defecte de stoichiometrie

Modificările parametrilor de rețea cu dimensiunea nanocristalitelor pot afecta poziția peakurilor Raman.²⁸ Acest efect este numit deformare medie și este cu atât mai pronunțat cu cât dimensiunea nanocristalitelor devine mai mică. Analizând datele prezentate în Tabelul 1 se poate observa că nu există o modificare interpretabilă a parametrului c al celulei elementare pentru dimensiuni diferite ale nanocristalitelor de TiO_2 . Aceasta înseamnă că nu putem considera că deformarea medie are o contribuție semnificativă la efectele observate.

Cuplajul fononic descrie cuplajul anarmonic între fononi.¹⁶ Dacă un mai bun cuplaj al fononilor este răspunzător pentru schimbarea formei liniei, atunci nu sunt așteptate diferențe

semnificative la temperaturi joase între poziția peakului și FWHM pentru nanocristalitele cu dimensiuni extreme în intervalul investigat, având dimensiunile 6,4 și 13,9 nm.^{29,30}

Datele Raman, adică poziția peakului și FWHM ale benzilor situate în jurul valorilor 144, 398 și 638 cm⁻¹, obținute la temperaturi diferite, pentru nanocristalitele având dimensiunile 6,4 și 13,9 nm sunt prezentate în Tabelul 2.

Table 2. Parametrii spectrali, poziția peakului și FWHM obținute pentru benzile Raman situate la 144, 398 and 638 cm⁻¹ pentru spectre înregistrate la temperatura camerei (RT), -110 și -180°C.

Dimensiunea cristalitelor (nm)	Temperatura măsurată (°C)	Poziția peakului (cm ⁻¹)			FWHM (cm ⁻¹)		
		144	398	638	144	398	638
6,4	RT	144,93	399,87	636,72	20,08	24,18	33,18
	-110	143,06	400,19	641,18	14,34	26,24	25,80
	-180	141,96	400,35	642,33	12,17	23,05	23,92
13,9	RT	143,01	396,4	637,81	10,83	18,15	24,38
	-110	140,61	396,74	641,01	5,942	13,57	16,15
	-180	139,4	396,14	641,34	4,46	11,18	12,72

Privind datele din tabel putem observa că valorile obținute în urma efectuării măsurătorilor la temperaturi joase și a analizei spectrelor Raman pentru cele mai mici nanocristalite sunt diferite față de cele obținute pentru cele mai mari. Mai mult, au fost obținute diferențe similare între valorile caracteristicilor spectrale obținute pentru nanocristalitele cu dimensiunile 6,4 și 13,9 nm la temperatura camerei și cele corespunzătoare temperaturilor joase. Aceste rezultate indică o contribuție nesemnificativă a cuplajului fononic.

Așa cum s-a menționat anterior, în afară de temperatură, deformare și cuplajul fononic, caracteristicile Raman pot fi influențate de defectele de stoichiometrie și confinarea fononilor.^{6,12} Se poate anticipa faptul că vacanțele, asociate cu schimbările de stoichiometrie nu modifică în nici un fel caracteristicile spectrale, deoarece toate probele au avut aceeași culoare albă. Se știe că defectele de stoichiometrie pot fi corelate cu lărgirea și deplasarea către albastru a benzilor Raman, precum și cu schimbarea culorii de la alb la negru, corespunzător cu modificarea stoichiometriei oxigenului de la 2 la 1,89.⁶ Deoarece toate probele noastre au avut aceeași culoare albă, am presupus că prezența vacanțelor asociate schimbarea stoichiometriei nu modifică caracteristicile spectrale.⁷ Pentru a valida aceste rezultate, au fost efectuate măsurători de rezonanță paramagnetică electronică (EPR), dar nu au fost identificate semnale care să fie asociate cu prezența vacanțelor.

1.3.4 Confinarea fononilor și evaluarea asimetriei

În procesul de împrăștiere Raman pe materiale brute valoarea numărului de undă a fotonului este foarte mică în comparație cu vectorul de undă al fononului, deoarece $\lambda \gg a$, unde λ este lungimea de undă a fotonului, iar a este constanta rețelei. Aceasta înseamnă că numai fononii cu $k \approx 0$ contribuie la procesul de împrăștiere Raman și la împrăștierea Brillouin. În materialele cristaline, regula de conservare a lui k face ca pentru un singur fonon forma liniei să fie lorentziană și FWHM îngustă.^{13,14} În cazul materialelor nanostructurate, regulile de selecție pentru numărul de undă sunt schimbate pentru procesele optice atâta timp cât dimensiunile sunt comparabile cu lungimea de undă a fononului.

O nedeterminare a vectorului de undă face ca fononii cu $k \neq 0$ să poată fi implicați în împrăștierea Raman, deoarece pachetul de unde are o dimensiune comparabilă cu dimensiunea nanocristalitelor. Având în vedere că pachetul de unde devine mai localizat în spațiul real, diminuarea dimensiunii crește și, în consecință, fononii devin mai dispersați. În general, dispersia fononilor conduce la schimbările alurii benzilor Raman.^{13,15} O dispersie negativă a ramurii fononice este importantă dacă dimensiunea nanocristalitelor este mai mică de 10 nm. Natura modificărilor spectrale și dimensiunea nanocristalitelor la care aceste schimbări au loc depinde de curba de dispersie a materialului și, de asemenea, de timpul de viață intrinsec a fononului. În general, micșorarea dimensiunilor induce modificări spectrale puternice și asimetria benzii Raman.^{31,32,33}

Contribuția tuturor factorilor menționați mai sus (temperatură, deformare medie, cuplaj fononic și defecte de stoechiometrie), cu excepția deformărilor neomogene și efectului de confinare, dau naștere unei lărgiri simetrice a benzilor Raman. Prin urmare, evaluarea asimetriei benzii ar trebui să ofere informații valoroase cu privire la contribuția efectului de confinare, atunci când există o distribuție simetrică a dimensiunii nanocristalitelor de anatas.^{6,17} Așa cum se poate observa în Fig. 9, reducerea dimensiunii determină, într-adevăr, apariția asimetriei benzii Raman. Asimetria pentru peakurile de la 144 cm^{-1} și 638 cm^{-1} are un comportament similar, și anume tendința de a descrește cu creșterea dimensiunii nanocristalitelor și are o tendință opusă în cazul benzii de la 398 cm^{-1} .

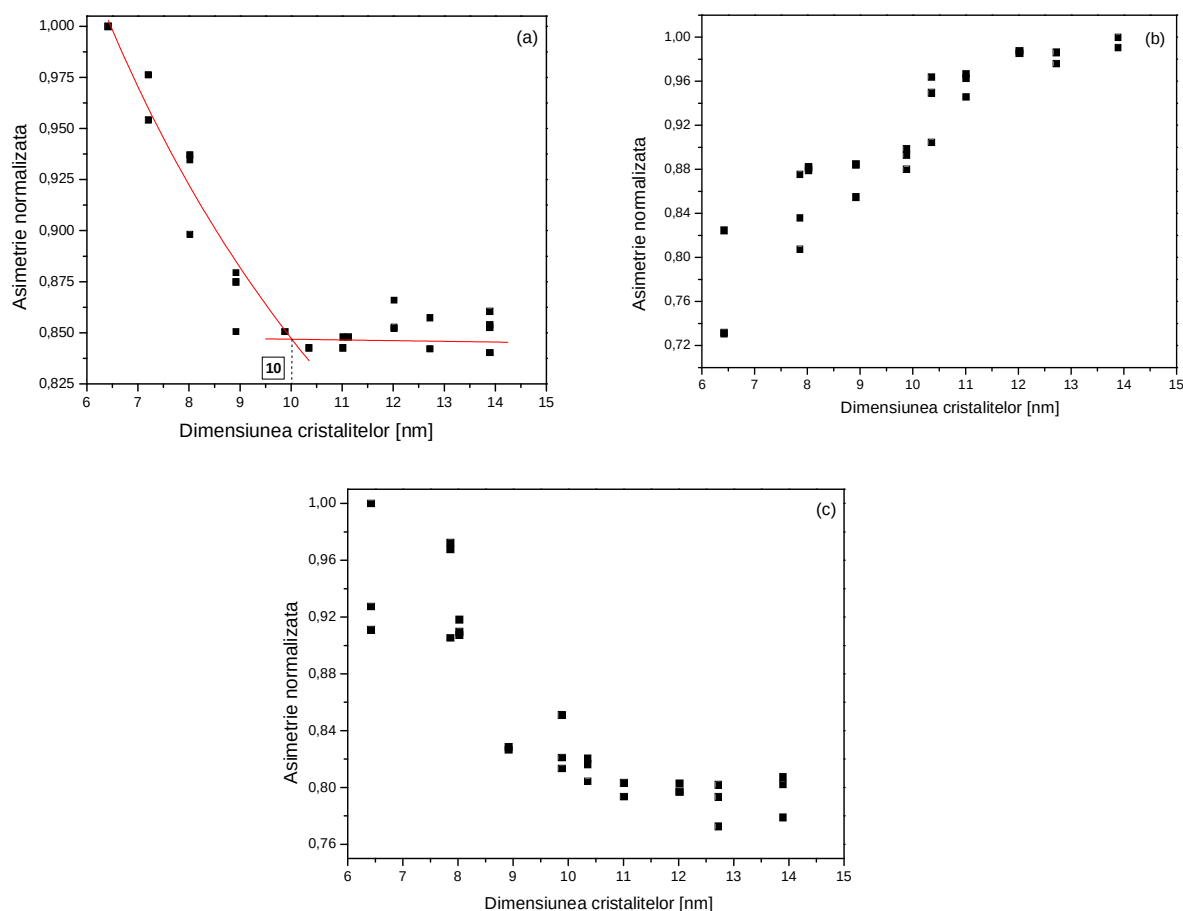


Fig. 9. Asimetrie normalizată vs. dimensiune medie a nanocrystalitelor pentru benzile Raman selectate situate în jurul valorilor: (a) 144 cm^{-1} , (b) 398 cm^{-1} , (c) 638 cm^{-1} .

Dimensiunea critică din evaluarea asimetriei a fost găsită ca fiind situată între 10 și 11 nm. În mod similar, la evaluarea FWHM curba asimetriei pentru banda de la 398 cm^{-1} a avut o calitate mai slabă. Existența unei distribuții simetrice a mărimilor cristalitelor este dovedită de imaginile TEM.

În scopul de a stabili dacă întreaga contribuție a efectelor de dimensiune poate fi asociată cu confinarea fononică, cea mai reprezentativă bandă Raman a anatas TiO_2 situată la 144 cm^{-1} a fost calculată prin aplicarea unui bine cunoscut model al confinării fononice.^{6,7,34,35,36,37,38} În ultimii ani, numeroase abordări teoretice au fost folosite pentru a investiga consecințele efectului de confinare asupra spectrului fononic. Richter și colaboratorii³⁷ au propus un model de confinare gaussian pentru particule sferice ce ia în considerare contribuțiile fononilor dincolo de

centrul zonei Brillouin. Acest model a fost apoi extins și folosit pentru a explica forma liniilor Raman pentru diferite nanocristale.^{39,40,41} În acord cu acest model, pentru o particulă sferică de diametru D , profilul intensității Raman poate fi aproximat cu relația:

$$I(\omega, D) \propto \int_{\text{BZ}} \frac{|C(q, D)|^2}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_0/2)^2} d^3q \quad (7)$$

unde $C(q, D)$ este transformata Fourier a funcției de confinare, $\omega(q)$ este curba de dispersie fononică și Γ_0 este lărgimea naturală a fononilor optici în centrul zonei Brillouin pentru anatas în formă bulk. Pentru a utiliza expresia (7), o formă foarte simplă a acesteia este necesară și, de aceea, se consideră o dispersie izotropă în centrul zonei Brillouin (BZ) sferice, funcția de undă $\omega(q)$ reprezentând, de fapt, o curbă de dispersie medie. În prezenta evaluare, am calculat profilul intensității Raman pentru doi coeficienți Fourier și două curbe de dispersie ale ramurii fononice în direcția $\Gamma-X$. Astfel, pentru calcularea celor două serii de intensități Raman, anume pentru deplasarea peakului și a FWHM, au fost aplicate modelele Bersani³⁸ și Ivanda.³⁶ Pentru prima abordare teoretică, următorul coeficient și următoarea curbă de dispersie au fost utilizate:³⁸

$$C(q, D) = \exp\left(\frac{-q^2 D^2}{16\pi^2}\right) \text{ and } \omega(q) = \omega_0 + \Delta_1(1 - \cos(qa)), \quad (8)$$

în timp ce pentru a doua au fost utilizate expresiile:³⁶

$$C(q, D) = \exp\left(\frac{-q^2 D^2}{4a^2}\right) \text{ and } \omega(q) = \omega_0 + \Delta_2 \sin(q\pi/x). \quad (9)$$

În calculele noastre, am considerat că $\omega_0 = 142.57 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_0 = 9.94 \text{ cm}^{-1}$, iar pentru ceilalți parametri, $\Delta_1 = 20$, $\Delta_2 = 164$, respectiv $x = 1.51779$.^{36,38} Trebuie menționat faptul că la calcularea benzii Raman s-a luat în considerare un model de confinare fononică tridimensional adecvat obiectelor zero-dimensionale de tipul pulberilor, punctelor cuantice (quantum dots) etc., unde elementul de volum infinitesimal din Ec. 2 poate fi scris sub forma: $d^3q = q^2 dq$.⁴² Este bine cunoscut faptul că, utilizând acest tip de confinare, rezultă o puternică deplasare a benzilor Raman.⁴³

O discrepanță între datele experimentale și cele calculate poate fi clar remarcată în Fig. 10 a și b, unde sunt prezentate variațiile pozițiilor peakurilor și FWHM cu dimensiunea nanocristalitelor.

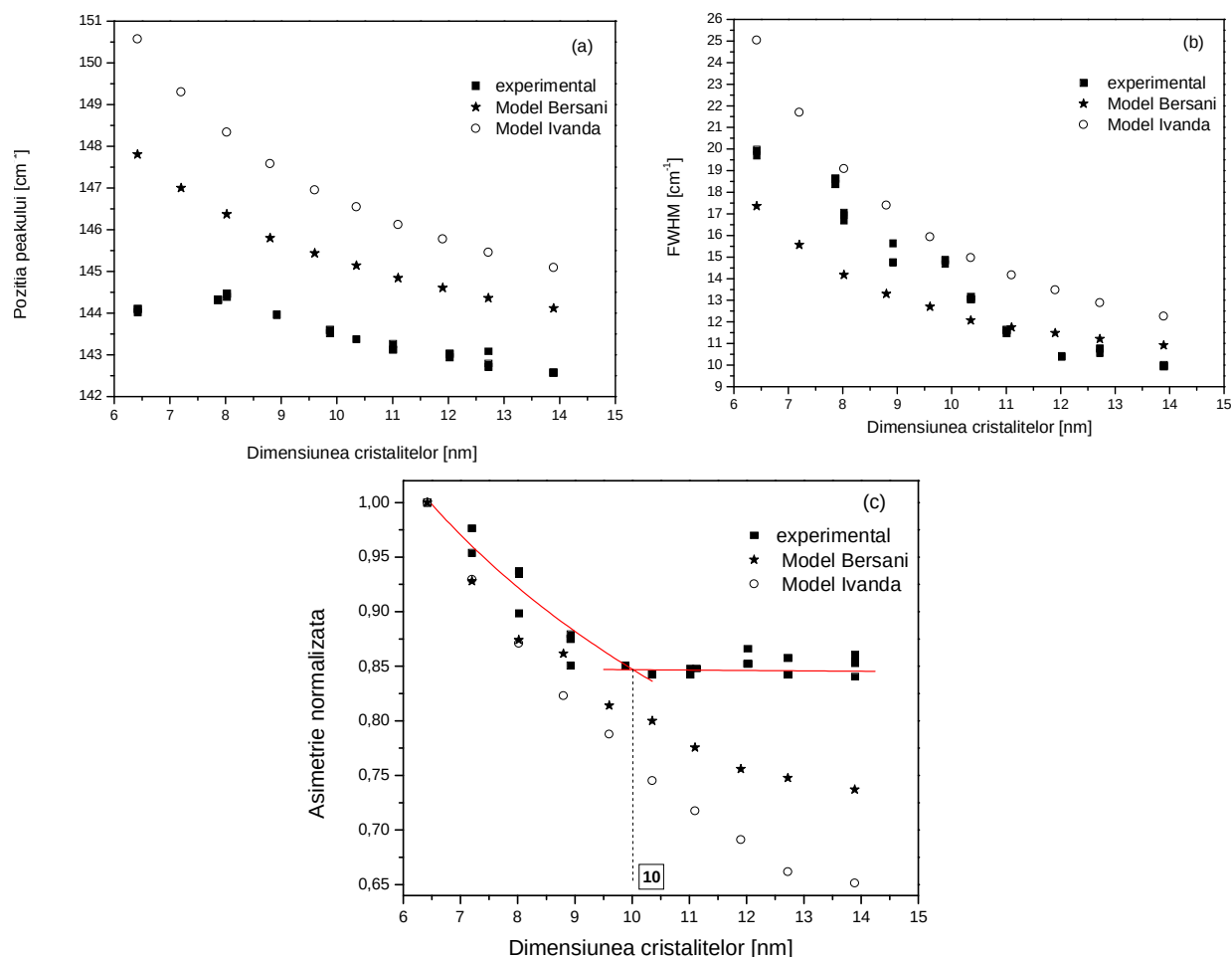


Fig. 10. Dependentele experimentale și teoretice ale: a) poziției peakurilor, b) FWHM și c) asimetriei pentru banda Raman situată în jurul valorii de 144 cm^{-1} în funcție de dimensiunea medie a nanocristalitelor.

Cele mai pronunțate diferențe între datele experimentale și cele teoretice poate fi observată în evaluarea poziției peakului de la 144 cm^{-1} (vezi Fig. 10 b), unde pot fi observate valori mai mari ale datelor teoretice. Valorile FWHM derivate din aplicarea simulării benzii Raman sunt mai mici, respective mai mari față de datele experimentale, atunci când sunt aplicate modelele Bersani, respectiv Ivanda. Aceste diferențe sunt evidente în cazul cristalitelor de mici dimensiuni. Diferențe similare au fost raportate în alte studii, unde efectul de confinare a fost evaluat.^{25,29,37} Principala diferență dintre datele prezentate în acest studiu și de cele raportate anterior, constă în utilizarea în acele studii a unei valori mai mici pentru parametrul Γ_0 , în jur de 7 cm^{-1} . Datele obținute din modelul Bersani par să se potrivească mai bine cu valorile

experimentale obținute prin reprezentarea grafică a deplasării poziției peakurilor și a FWHM cu dimensiunea nanocristalitelor, când sunt comparate cu cele obținute prin aplicarea modelului Ivanda (Fig. 10 a și b).

Pentru a stabili dacă datele obținute în urma aplicării abordărilor teoretice Bersani și Ivanda se potrivesc cu datele experimentale, a fost, de asemenea, evaluată asimetria benzii Raman de la 144 cm^{-1} . Prima observație importantă este faptul că ratele de scădere derivate din datele experimentale și cele teoretice sunt în concordanță destul de bună. Cu toate acestea, se poate observa că valoarea dimensiunii critice a nanocristalitelor până la care confinarea fononică joacă un rol important este semnificativ mai ridicată în banda Raman simulată față de datele experimentale obținute. Cu toate acestea, datele obținute din asimetrie derivate din modelul Bersani sunt în acord mai bun cu cele experimentale. Acest rezultat indică foarte clar faptul că este necesar a se dezvolta un model mai bun al confinării fononice. O remarcă importantă în ceea ce privește validitatea evaluării experimentale a confinării fononice a structurii anatas când este implicată banda de la 144 cm^{-1} este strâns legată de rezoluția spectrală utilizată la înregistrarea spectrelor Raman. Astfel, din moment ce poziția peakului și valorile FWHM ale acestei benzi au valori relativ mici, chiar și pentru cristalite cu dimensiunea mai mare ca dimensiunea critică, este extrem de important pentru evaluarea asimetriei ca rezoluția spectrală să fie cât mai mică posibil, dar nu mai mică decât valoarea FWHM corespunzătoare dimensiunii critice.

Majoritatea studiilor care tratează efectul de dimensiune în TiO_2 relevă existența unei puternice confinări fononice bazată pe abordări teoretice, dar nu există nici un studiu experimental care să evalueze aceste contribuții. Deoarece dimensiunea critică obținută din dependența poziției peakurilor și a FWHM de dimensiunea nanocristalitelor este cuprinsă între 12,7 și 13,1 nm, respectiv între 10 și 11 nm în cazul evaluării asimetriei, se poate concluziona că există o contribuție de 75% a confinării de la efectul de nanodimensiune. Diferența până la 100% ar putea fi cauzată de alte efecte de mărime nedetectabile.

1.4 Concluzii

Efectul de nanodimensiune a fost evaluat în cazul unor nanostructuri poroase de TiO_2 cu dimensiuni cuprinse între 6,4 și 13,9 nm prin analiza benzilor Raman situate la 144, 398 and 638 cm^{-1} . Modificările spectrale observate pot fi asociate cu mai multe efecte cum ar fi confinarea

fononică, cuplarea fononică, deformarea medie, deformarea neomogenă, defecte și temperatura. Toți acești factori, cu excepția deformării neomogene și a efectului de confinare fononică, determină o lărgire simetrică a benzii Raman și, prin urmare, din evaluarea asimetriei a fost determinată dimensiunea critică. În ciuda studiilor anterioare în care a fost investigat TiO_2 , s-a constatat că există o discriminare mai bună a FWHM cu dimensiunea medie a nanocristalitelor pentru banda 638 cm^{-1} , în comparație cu ceea ce s-a obținut în cazul peakului de la 144 cm^{-1} . Mai mult decât atât, a fost determinată o neașteptat de bună discriminare pentru poziția peakului și asimetriei pentru banda de la 398 cm^{-1} . Valoarea dimensiunii critice pentru poziția peakului și a FWHM a fost determinată ca fiind cuprinsă între 12,7 și 13,1 nm, în timp ce pentru asimetrie această valoare a fost între 10 și 11 nm. S-a arătat, de asemenea, că în cazul în care distribuția dimensiunilor nanocristalitelor de anatas este simetrică, variațiile de asimetrie obținute putând fi considerate o măsură a efectului de confinare fononică. Prin urmare, s-a concluzionat că acest efect de confinare fononică are o contribuție de peste 75% în efectul de dimensiune pentru nanocristalitele de anatas cu dimensiuni cuprinse între 6,4 și 13,9 nm.⁴⁴

Nu există dovezi ale altor posibile influențe, cum ar fi temperatura, cuplajul fononic sau vacanțele asupra cracteristicilor spectrale Raman. Abordarea experimentală utilizată pentru evaluarea asimetriei benzilor Raman poate fi aplicată cu succes pentru o mare varietate de nanostructuri cu distribuție de mărimi simetrică, ca o măsură a efectului de confinare a fononilor.

2. Studiul aerogelurilor de TiO₂-Ag

2.1 Prepararea probelor

Gelurile de TiO₂ au fost preparate prin metoda sol-gel utilizând ca precursor tetraizopropoxidul de titan (TIP), catalizatorul fiind acidul azotic (HNO₃), alături de etanol (EtOH) și apă (H₂O) cu raportul molar 1/0.08/21/3.675 după care au fost lăsate la maturat patru săptămâni. Pentru a fi impregnate cu argint, gelurile au fost imersate timp de 22 ore în soluții de AgNO₃ (AgNO₃ dizolvat în etanol) având opt concentrații molare diferite: $5 \cdot 10^{-5}$, 10^{-4} , ... și $5 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³ după care au fost uscate supracritic cu LCO₂ (T > 38°C și p = 1350 psi). Probele astfel obținute au fost notate cu A, B, ... , H (Tabelul 1).

Tabelul 1. Aerogelurile de TiO₂-Ag și concentrațiile molare ale soluțiilor

Sample	A	B	C	D	E	F	G	H
Concentration [mol/dm ³]	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$ b	$5 \cdot 10^{-4}$ a	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-2}$

Aerogelurile dopate cu argint au fost și ele tratate termic la 500 °C timp de 1 oră, rata de încălzire a cuptorului fiind de 4 °C/min, răcirea făcându-se cu cuptorul. Probele astfel obținute au fost notate cu A1, B1,..., H1

2.2 Rezultatele testelor antibacteriene

Evaluările cantitative ale efectului antibacterian al aerogelurilor netratate termic, respectiv tratate termic sunt prezentate în Fig. 11 și 12.

Studiul unor aerogeluri de TiO_2

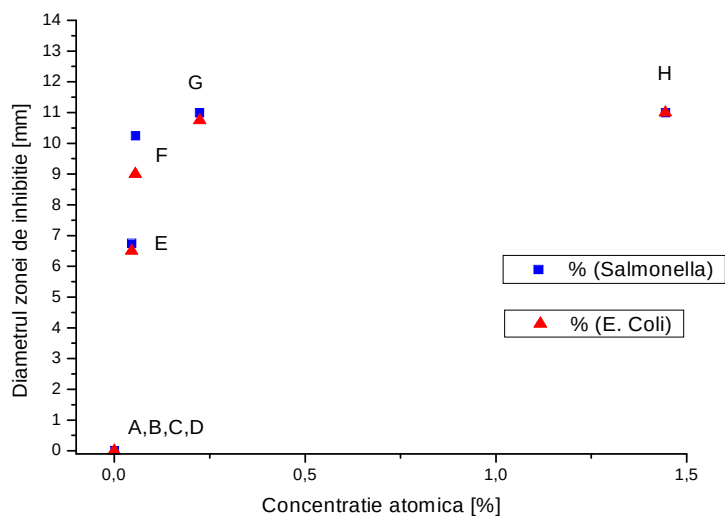


Fig. 11 Dependența efectului antibacterian de concentrația atomică a argintului în cazul aerogelurilor netratate termic

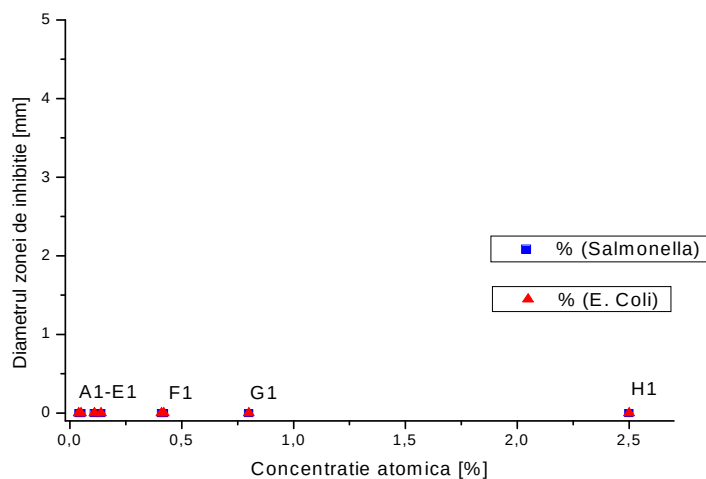


Fig. 12 Dependența efectului antibacterian de concentrația atomică a argintului în cazul aerogelurilor tratate termic

Concentrațiile atomice ale probelor netratate termic au fost determinate prin EDX (Energy Dispersive X-ray – Energie Dispersivă a radiațiilor X) cu un detector atașat microscopului electronic în transmisie JEOL 2100F. Această evaluare cantitativă a efectului antibacterian care arată înalta activitate antibacteriană a probelor netratate termic și lipsa acestei activități în cazul probelor tratate termic a determinat selecția probelor F, H, F1 și H1, considerate reprezentative, pentru investigații detaliate.

2.3 Măsurarea probelor

2.3.1 Măsurători XRD

Difractogramele XRD au fost obținute cu un difractometru cu pulbere DRON-3M care lucrează la 45 kV și 30 mA și utilizează radiația standard Cu_K ($\lambda_{\text{CuK}}=1.54178 \text{ \AA}$). Intervalul de sacanare a fost 10°-90°, iar viteza de 2°/min. În Fig. 13 sunt prezentate difractogramele aerogelurilor de TiO₂-Ag netratate și tratate termic.

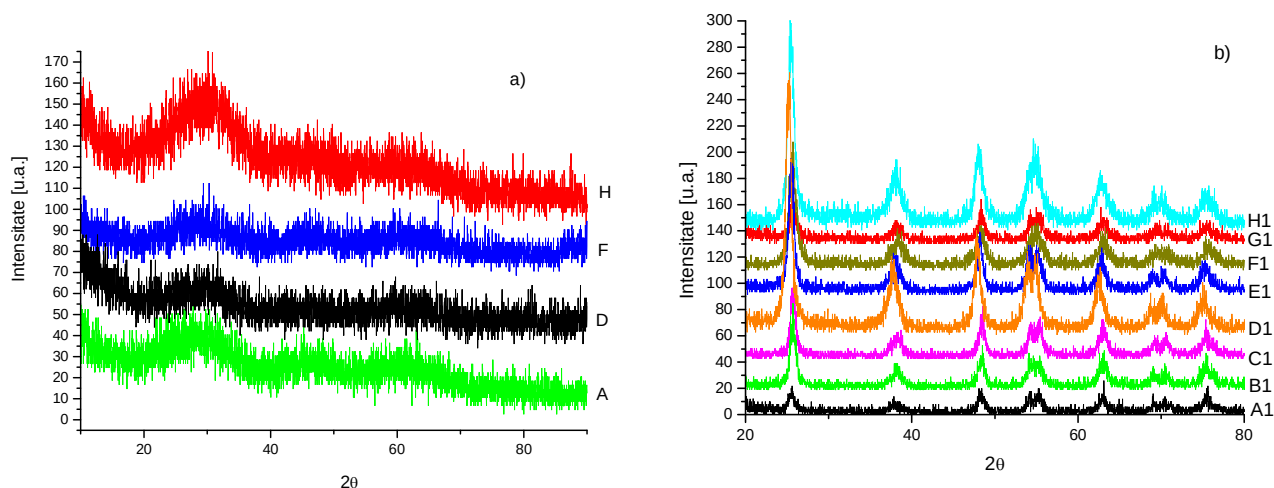


Fig. 13 Difractograme ale probelor selectate de aerogeluri TiO₂-Ag netratate termic a) și tratate termic b).

Profilul difractogramelor indică existența preponderentă a fazei amorfe însă, în același timp, sunt prezenți centrii de cristalizare al căror număr crește cu creșterea concentrației de argint. Prin analiză HRTEM se pot identifica local fazele cristaline corespunzătoare acestor centrii de cristalizare. În cazul probelor tratate termic, profilul difractogramelor relevă existența unei structuri policristaline cu un important procent de anatas. Aceste valori ale procentelor de anatas și brukit pot fi ușor diferite dacă se consideră că aerogelurile de TiO₂ au o arhitectură nanostructurată care induce efecte de dimensiune ce determină schimbări ale poziției peakurilor, modificări ale FWHM etc., dar aceste influențe sunt dificil de cuantificat.

2.3.2 Măsurători de sorbție de azot

Aria suprafeței specifice, volumul și raza porilor probelor au fost obținute din izotermele de adsorbție-desorbție ale azotului, utilizându-se un echipament Sorptomatic 1990. Aria suprafeței specifice a fost obținută prin metoda Barrett–Emmett–Teller (BET)⁴⁵, în timp ce volumul și distribuția dimensiunii porilor au fost determinate cu metoda Barrett–Joyner–Halenda

(BJH).⁴⁶ Înainte de experiment, masele probelor sub formă de pulbere au fost măsurate și supuse unui tratament termic la 120°C pentru câteva ore pentru a elimina urmele de lichide și impurități.

Analizele prin adsorbție de azot ale probelor selectate F, H, F1 și H1 au scos în evidență faptul că izotermele de adsorbție ale tuturor probelor sunt caracteristice materialelor poroase mezostructurate de tipul IV.

2.3.3 Măsurători TEM, HRTEM, SAED și 3D-ET

Tehnicile clasice asociate microscopiei electronice în transmisie (TEM, HRTEM, SAED) oferă informații prețioase de natură morfologică și structurală, însă o caracterizare completă a materialelor poroase presupune folosirea unor tehnici de analiză tridimensională. Una dintre aceste tehnici este tomografia electronică în transmisie care permite determinarea la scală nanometrică a unor parametrii specifici materialelor poroase, cum ar fi diametrul mediu al porilor, distribuția acestora, tipul de pori, conectivitatea, distribuția de mărimi în volum etc. Ea a fost aplicată la reconstrucția mai multor probe, considerate reprezentative după parcurgerea etapelor clasice de analiză, anume: H, H1, F și F1. Microscopul folosit la obținerea de imagini TEM, HRTEM, clișee de difracție, precum și pentru achiziția seriilor de tilt pentru fiecare probă a fost JEOL 2100F cu tensiunea de accelerare 200 kV echipat cu spectrometru EELS, detector EDX, modul de lucru ales fiind BF (Bright Field mode). Analiza imaginilor HRTEM s-a făcut cu programul Gatan DigitalMicrograph, iar prelucrarea SAED s-a făcut cu programul JEMS. Înregistrarea imaginilor s-a făcut cu o cameră CCD Ultrascan de 2048x2048 pixeli cu utilizarea de software specializat Gatan DigitalMicrograph. Pentru achiziția automată a imaginilor s-a folosit modul Saxton 2.⁴⁷ Deoarece înclinarea probei poate să o scoată din planul eucentric (defocusare), corecția s-a făcut, de asemenea, automat. Toate probele au fost mojarate, dispersate în etanol, iar suspensia ultrasonicată 5 minute, după care depuse pe grile din cupru cu membrană de carbon cu diametrul mediu al găurilor de 100 nm. Pentru a ușura alinierea proiecțiilor din seria de tilt, pe grilă s-a depus și o soluție conținând «fiducials markers», care în cazul nostru au fost bile din aur cu diametru calibrat de 5 nm. După ce grila a fost fixată în port-eșantion, acesta a fost introdus în *Plasma cleaner* 3 secunde pentru îndepărtarea resturilor organice. În general, intervalul de tilt a fost $[-71^\circ, 71^\circ]$, achiziționându-se, astfel, câte o serie de 101 imagini. Calculul volumului agregatului prin procedura weighted backprojection (WBP) s-a făcut cu utilizarea

programului IMOD.⁴⁸ Reconstrucția volumelor a fost calculată utilizându-se metode iterative ale programului TomoJ^{49,50} implementat cu ImageJ.WBP - prima procedură de reconstrucție utilizată, numită și reconstrucție filtrată sau retroproiecție - este o metodă rapidă de lucru, însă reconstrucția obținută este, în general, « pufoasă ». Acest lucru se datorează faptului că frecvențele scăzute contribuie mai mult la reconstrucție în raport cu frecvențele înalte, datorită felului în care se proiectează frecvențele în spațiul Fourier. Pentru a înlătura acest inconvenient, se folosește un filtru de frecvențe, care este o funcție radială minimă în centru și maximă la extremități. A doua procedură de reconstrucție a fost algebrică ART (Algebraic Reconstruction Technique). Aceasta este o metodă iterativă care compară pentru același unghi de tilt proiecția calculată și proiecția experimentală, corectând în permanență reconstrucția. Necesită timp mai îndelungat pentru finalizare, însă calitatea reconstrucției este foarte bună. Pentru modelarea reconstrucției s-au utilizat programele 3D Slicer⁵¹ și Chimera⁵². Rezoluția spațială în timpul achiziției pe direcția perpendiculară pe fasciculul de electroni a fost de 2,2 Å prin utilizarea formulei analitice propuse de Frank⁵³, în timp ce pe direcția paralelă la acesta a fost mai scăzută, fiind influențată de factorul de elongație și unghiul maxim de tilt.

2.4 Rezultate și discuții

2.4.1 Caracterizare structurală

Clișeele de difracție au fost înregistrate pentru toate probele. În Fig. 14 sunt prezentate două clișee reprezentative pentru probele F și F1. În cazul probei netratate termic analiza corespunzătoare clișeului de difracție indică prezența preponderentă a fazei amorfe. Totodată, prezența unor puncte luminoase de difracție bine definite arată existența unor cristalite de mici dimensiuni ca urmare a procesului de uscare supracritică. Analiza distanțelor corespunzătoare ne permite să atribuim fazei anatas acești centri de cristalizare. În același timp, este evident faptul că puternicul fundal difuz al clișeelor de difracție ale probelor netratate termic indică preponderența fazei amorfe în raport cu cea cristalină. Omogenitatea structurală a probelor a fost sistematic investigată cu diafragme de diametre diferite, neobservându-se diferențe vizibile. În acest context, nu au fost observate, într-o primă aproximație, diferențe structurale semnificative între probele F și H, caracterizate printr-o creștere a concentrației de argint.

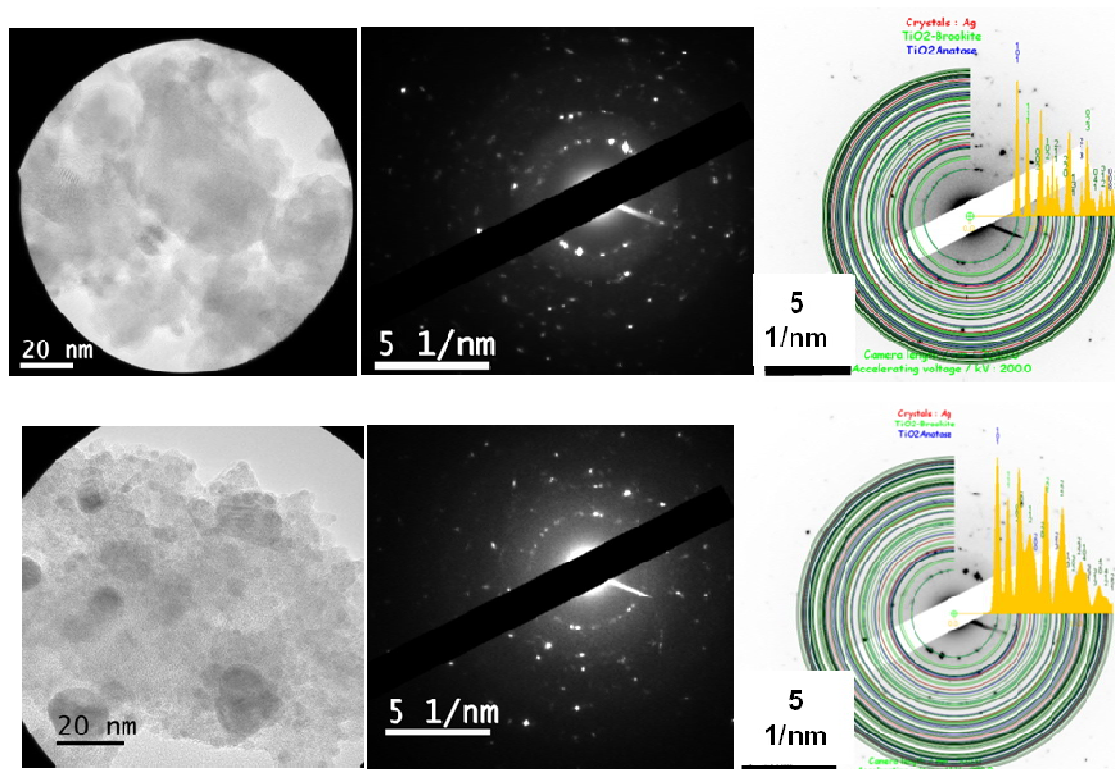


Fig. 14 Stânga: imagini TEM ale unor zone tipice probelor F (sus) și H (jos) selectate pentru experimente de difracție de electroni în arie selecționată. Mijloc: clișeele SAED corespunzătoare. Dreapta: procedura de indexare a clișeele SAED, realizată cu programul JEMS.

Cum era de așteptat, tratamentul termic conduce la o creștere relevantă a fracțiunii fazei cristaline. Într-adevăr, în comparație cu probele netratate termic, clișeele SAED obținute pe F1 și H1 arată o creștere importantă a numărului de cristale individuale care compun una sau mai multe faze policristaline. O procedură clasică de indexare arată prezența simultană a fazelor cristaline de anatas și brukit, faza anatas fiind majoritară.

Caracteristicile structurale obținute din SAED au fost confirmate de analiza imaginilor de înaltă rezoluție (Fig. 15). Este important de menționat caracterul mult mai local al analizei HRTEM în comparație cu măsurătorile SAED. În plus, în HRTEM observațiile sunt efectuate, în general, în zonele în care contrastul tipic prezenței planelor cristaline este vizibil. Valorile distanțelor cristalografice măsurate din HRTEM, împreună cu distanțele deduse din SAED sunt prezentate în Tabelul 4. Ambele indică prezența majoritară a fazei anatas, însă nu exclud și prezența brukitului, deoarece unele distanțe măsurate atât în HRTEM, cât și în SAED pot fi atribuite fazei de brukit. Trebuie notat că prezența în probe a acestei a doua faze este mai puțin

importantă din perspectiva aplicațiilor. De aceea, prin tratament termic s-a încercat formarea și stabilizarea fazei anatas.

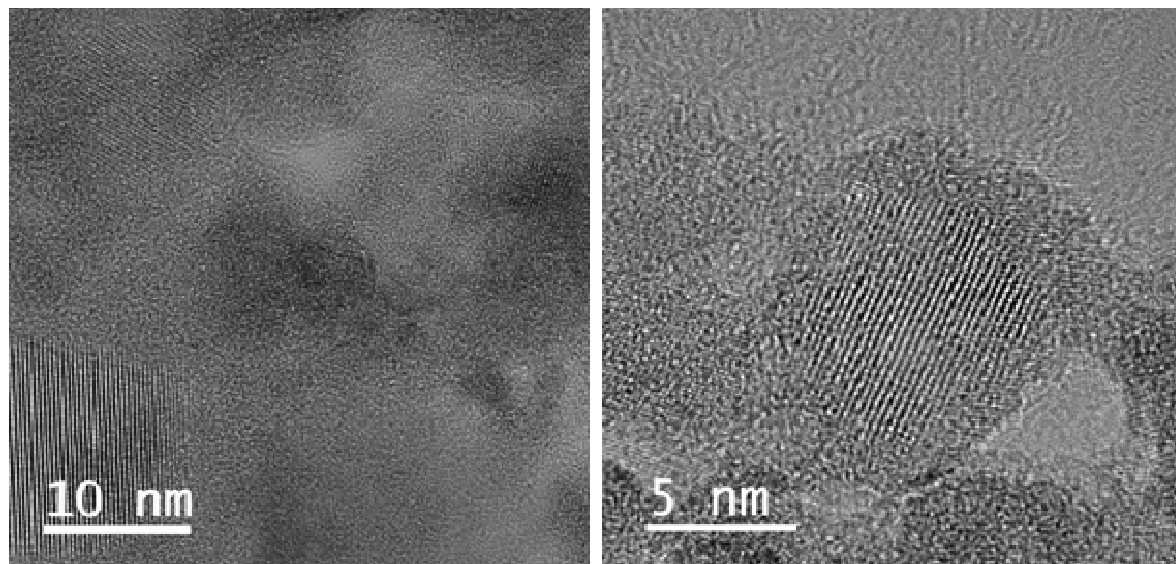


Fig. 14 Imagini HRTEM ale probelor F (stânga) și F1 (dreapta).

Table 4. Distanțele interplanare și compoziția locală a fazelor pentru probele F și H

Proba	HRTEM			SAED		
	d (Å)	Faza cristalină	Indicii Miller (h, k, l)	d (Å)	Faza cristalină	Indicii Miller (h, k, l)
2.3.2 ^F	3,52	Anatas	(1, 0, 1)	3,52	Anatas	(1, 0, 1)
	3,50	Brookit	(1, 2, 0)	3,46	Brookit	(1, 1, 1)
	2,36	Anatas	(0, 0, 4)	1,66	Anatas	(2, 1, 1)
2.3.3 ^H	2,20	Ag	(1, 1, 1)	3,52	Anatas	(1, 0, 1)
	2,47	Brookit	(0, 1, 2)	3,46	Brookit	(1, 1, 1)
	3,53	Anatas	(1, 0, 1)	1,66	Anatas	(2, 1, 1)
2.3.5 ^{F1}	2,00	Ag	(2, 0, 0)	3,52	Anatas	(1, 0, 1)
	1,86	Anatas	(2, 0, 0)	3,46	Brookit	(1, 1, 1)
	1,88	Anatas	(2, 0, 0)	1,66	Anatas	(2, 1, 1)
2.3.6 ^{H1}	3,53	Anatas	(1, 0, 1)	3,52	Anatas	(1, 0, 1)
	2,41	Brookit	(2, 0, 1)	3,46	Brookit	(1, 1, 1)
	2,35	Ag	(1, 1, 1)	1,66	Anatas	(2, 1, 1)

2.4.2 Analiza morfologiei și structurii poroase

Așa cum s-a arătat în introducere, pentru a obține informații precise despre morfologia probelor, dar în special despre rețeaua poroasă din interiorul fiecărei probe și dispunerea nanoparticulelor de argint (NPc) din matricea poroasă, au fost efectuate analize tomografice pe probele de interes F, F1, H și H1. O procedură tipică de analiză a datelor este prezentată în Fig. 16 pentru proba reprezentativă H. În primul rând, odată cu reconstrucția volumului calculat, acesta poate fi analizat secțiune cu secțiune de-a lungului oricărei direcții de interes (exemple de secțiuni triortogonale sunt prezentate în Fig. 16 b, c și d. În al doilea rând, aceste informații pot fi folosite pentru a determina modelul 3D al agregatului studiat unde componentele sale (în cazul nostru TiO_2 și Ag) sunt separate și pot fi studiate individual (pentru ilustrare, ele pot fi reprezentate în culori diferite ca în Fig. 16 e și f. Modelele 3D pentru celelalte trei probe sunt prezentate în Fig. 17. Așa cum se poate observa, ele oferă o vizualizare realistă a arhitecturii probelor analizate. Pentru o mai bună vizualizare a distribuției spațiale a NPc de Ag în interiorul probelor, se poate opta pentru reprezentarea lor separată în volumul 3D corespunzător probei (vezi partea de jos a Fig. 17). Este important de notat faptul că, pe lângă modelele 3D ale probelor analizate, procedura de modelare dă posibilitatea unei analize 3D cantitative, permițând determinarea cu precizie a unor parametrii, cum ar fi volumul și aria specifică ale fiecărei componente în parte, precum și a unor caracteristici ale interfeței.

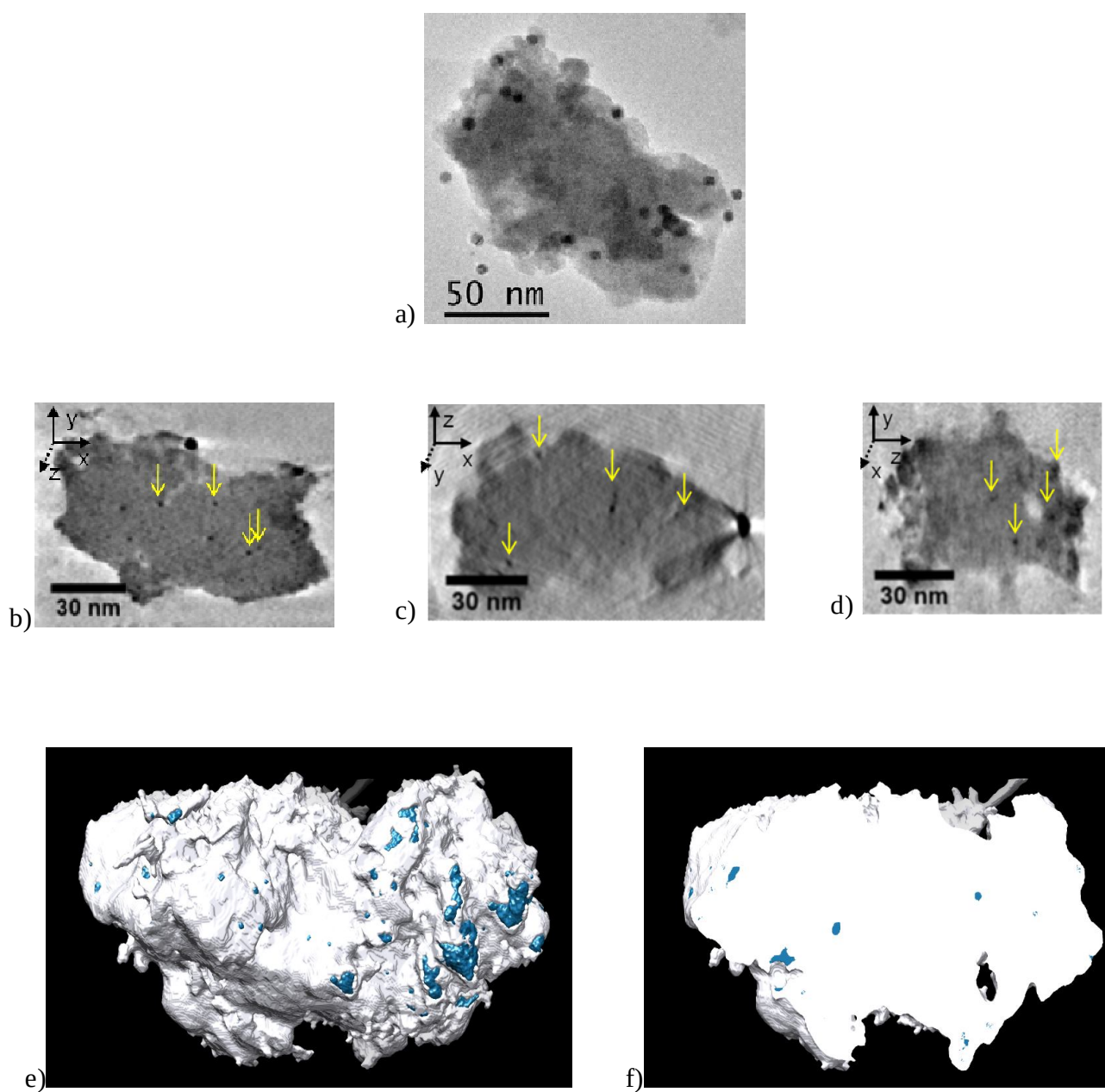


Fig. 16. a) Imagine TEM tipică pentru seria de tilt folosită la reconstrucția volumului probei H. b), c) și d) reprezintă trei secțiuni ortogonale extrase din reconstrucție; axa Oz reprezintă direcția fasciculului de electroni la unghiul de tilt de 0° ; săgețile albe indică localizarea nanoparticulelor de Ag. e) Modelul 3D al probei analizate, unde cu alb este reprezentată matricea de TiO_2 , iar cu albastru Ag. f) Secțiune prin modelul 3D care prezintă arhitectura internă a agregatului analizat.

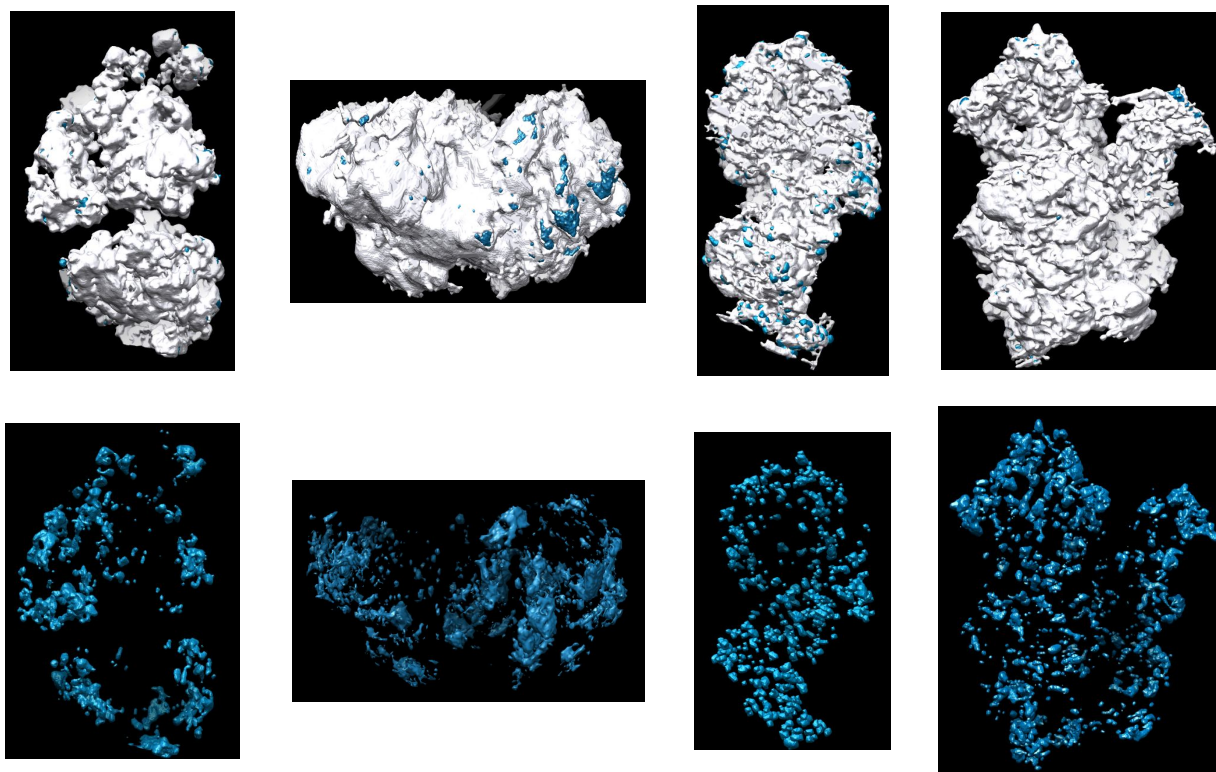


Fig. 17. Sus: modelele 3D ale agregatelor alese din probele F, H, F1 și H1; jos: reprezentările 3D ale argintului din aceleași agregat.

Prin analiza calitativă a poziției spațiale a NPc de Ag în raport cu suprafața externă a agregatului, pot fi observate distribuții spațiale similare pentru toate cele patru probe selectate. Mai precis, distribuția spațială a NPc de Ag este relativ omogenă pentru probele H și H1, în timp ce în cazul probelor F și F1 densitatea nanoparticulelor crește din interior spre suprafața externă a agregatului, astfel încât distribuția este eterogenă. Această diferență a distribuției spațiale a NPc de Ag poate fi explicată prin diferența de concentrație de Ag dintre cele patru probe, precum și prin creșterea preferențială a NPc de Ag la suprafața agregatului. Prin urmare, în cazul probelor H și H1 concentrația de Ag este suficient de mare pentru a penetra complet interiorul agregatelor individuale, în timp ce pentru probele F și F1, localizarea NPc este în vecinătatea suprafeței.

Din punct de vedere cantitativ, caracteristicile matricii de TiO_2 deduse din analiza modelelor 3D sunt prezentate în Tabelul 5 și comparate cu cele obținute din sorbția de azot.

Pentru ilustrare, în Fig. 18 sunt prezentate izotermele de adsorpție de azot pentru două probe. Toate izotermele sunt de tipul IV, caracteristic materialelor mezostructurate. Histereza pune în evidență o condensare întârziată, deoarece ramurile adsorpției și desorpției sunt relativ apropiate. Condensare capilară depinde de distribuția dimensiunii porilor și diminuarea dimensiunii porilor poate fi corelată cu prezența unei presiuni relative mai mici. În același timp, aceste histereze sunt caracteristice materialelor poroase cu o distribuție relativ uniformă a mezoporiilor (Fig. 19). Pot fi observate diferențe importante între ariile suprafețelor specifice, în special pentru probele netratate termic. Având în vedere faptul că rezoluția utilizată în tomografia electronică nu permite obținerea de informații morfologice strâns legate de microporozitate și de o fracție a mezoporozității (dacă diametrul scade sub 2 nm), diferențele devin explicabile. Diminuarea semnificativă a microporozității probelor prin tratament termic confirmă această explicație. Astfel, pentru probele tratate termic F1 și H1 diferențele sunt mai mici deoarece microporozitatea scade. Rezultatele obținute din adsorpție și analize 3D-ET sunt comparabile pentru proba H1, însă în cazul probei F1 diferența rămâne semnificativă, deoarece procentul microporozității este în continuare important. Cu toate acestea, studiile relevante din domeniu indică faptul că aria suprafeței specifice obținută din 3D-ET poate fi cu un ordin de mărime mai mică în comparație cu datele obținute din analize de adsorpție.⁵⁴

Diferența între ariile suprafețelor specifice deduse din tomografie și BET pentru probele netratate termic devin atunci explicabile, având în vedere contribuția semnificativă a microporozității la aria specifică a acestor probe. Dimpotrivă, această diferență se reduce foarte mult pentru probele tratate termic, deoarece tratamentul termic determină, în general, o reducere semnificativă a porozității. Cu toate acestea, o comparație directă între valorile suprafețelor specifice obținute din tomografie și BET pentru probele F1 și H1 sugerează că în cazul probei H1 microporozitatea a dispărut complet prin tratament termic, în timp ce pentru proba F1 contribuția sa rămâne importantă. În ceea ce privește mezoporiile, în general se consideră că valorile lor medii deduse din analiza izotermelor de adsorpție sunt mult mai relevante față de valorile locale obținute din reconstrucție tomografică. Am obținut, astfel o valoare medie de 10 nm pentru proba F, în timp ce pentru proba H valoarea corespunzătoare a fost de aproximativ 13 nm (Fig. 20a). Tratamentul termic induce un comportament diferit și neașteptat. Astfel, în comparație cu proba *as-prepared*, diametrul mediu al porilor a crescut nesemnificativ pentru proba F1, la 10,5 nm, în timp ce pentru proba H1 acesta a scăzut la 11,5 nm.

Studiul unor aerogeluri de TiO₂

Tabelul 5. Date obținute din măsurători de adsorbție-desorbție și 3D-ET

Proba	Concentrația atomică Ag (din EDX) (%)	Aria suprafeței specifice (din tomografie) (m ² /g)	Aria suprafeței specific (din BET) (m ² /g)	Suprafața Ag (din totalul suprafeței agregatului, din tomografie) (%)	Suprafața Ag accesibil (din totalul suprafeței Ag, din tomografie) (%)	Aria cumulată a mezoporilor (din BJH) (m ² /g)	Aria cumulată a microporilor (din BJH) (m ² /g)	Fracția mezopori (%)	Fracția micropori (%)
F	0,1	48	474,8	3	15	494,3	358,77	58	42
H	2,4	51	550,3	7	15	718,65	342,93	68	32
F1	0,2	79	129,7	6	30	203,37	94,953	68	32
H1	2,1	72	58,6	0.4	1	164,45	44,768	79	21

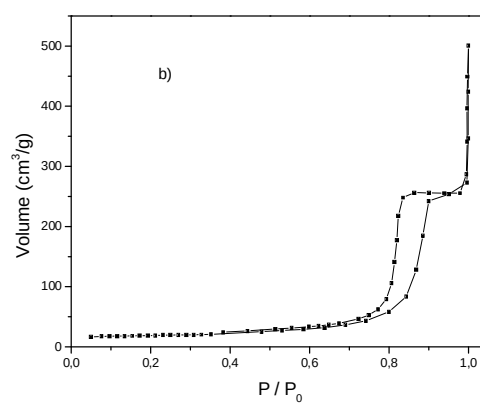
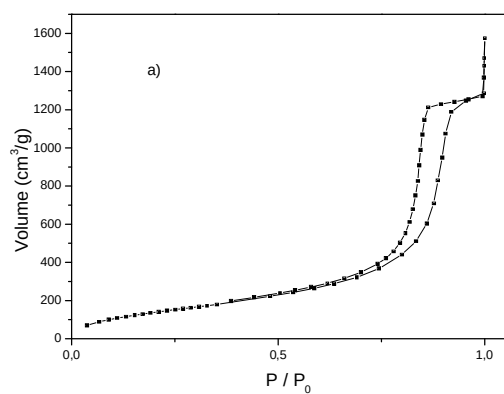


Fig. 18. Izotermele de adsorbție de N₂ pentru proba H a), respectiv H1 b).

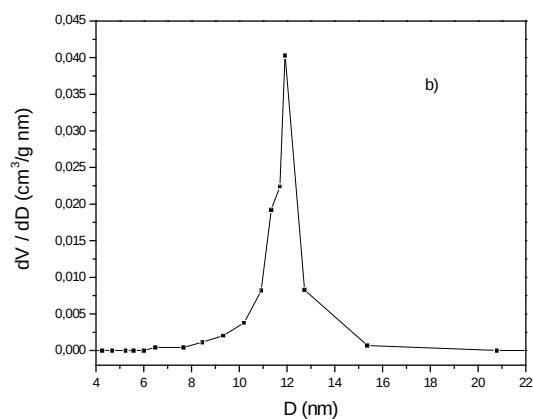
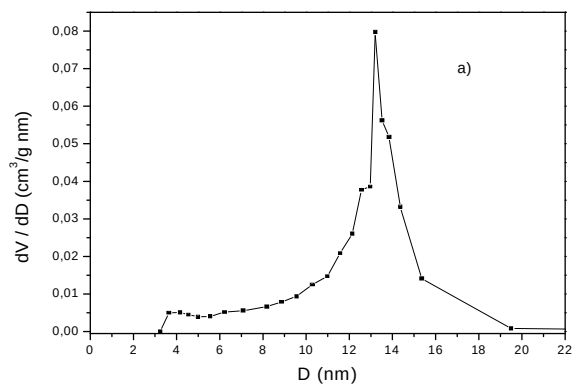


Fig. 19. Distribuția porilor pentru proba H a) și H1 b).

Secțiunile prin modelele 3D arată un grad înalt de porozitate al agregatelor, care conțin pori deschiși și închiși și nanoparticule de argint localizate preferențial în interiorul agregatelor și încapsulate. Câteva secțiuni reprezentative prin modelele 3D ale celor patru probe sunt prezentate în Fig. 21 și ilustrează, în primul rând, caracterul poros al matricii de TiO_2 . Astfel, poate fi evidențiată prezența unor pori închiși, însă cei mai mulți pori sunt deschiși și direct conectați cu suprafața exterioară. Mai mult, analiza acestor secțiuni prin modelele 3D ale probelor permite obținerea de informații precise despre localizarea NPc de Ag în matricea de TiO_2 . Cel mai surprinzător rezultat este acela că cele mai multe particule sunt încapsulate. Evident, acest rezultat se referă doar la NPc de Ag observabile în reconstrucția tomografică (cu un diametru, în general, mai mare de 1,5-2 nm), fiind excluși clusterii atomici de argint prezenți, eventual, în matricea de TiO_2 .⁵⁵

Luând în considerare doar acea parte a modelului 3D asociat argintului, este posibilă o analiză cantitativă a dimensiunii NPc de Ag. Deoarece un număr semnificativ de NPc a fost analizat (de ordinul a 600) rezultatul poate fi interpretat statistic și poate fi considerat relevant la nivel microscopic. În Fig. 21 sunt prezentate histogramele probelor cu cel mai mare conținut de argint, H și H1. Cum era de așteptat, diametrul mediu al nanoparticulelor de argint crește ca efect al tratamentului termic, în timp ce numărul lor scade. În mod neașteptat, în cazul probei F valoarea medie a dimensiunii nanoparticulelor de Ag este mai mare față de proba H. O posibilă explicație a acestei diferențe este diametrul mai mic al mezoporilor probei F, care pot fi considerați responsabili de penetrarea mai redusă a Ag în rețeaua poroasă. În aceste condiții, centrele de nucleație ale NPc de Ag sunt situate preferențial la suprafața externă și, în consecință, creșterea NPc este limitată la această zonă. Așa se poate explica dimensiunea mai mare a NPc de Ag a probei F față de proba H, unde centrele de nucleație au o dispunere mult mai omogenă. Încă o dată, trebuie subliniat faptul că aceste concluzii exclud complet prezența clusterilor atomici de Ag care nu pot fi puși în evidență în reconstrucțiile noastre. În sfârșit, a fost observată o diferență semnificativă între diametrele medii ale NPc de Ag în cazul probelor tratate termic F1 și H, determinată, probabil, de diferența între diametrele corespunzătoare pentru probele netratate termic.

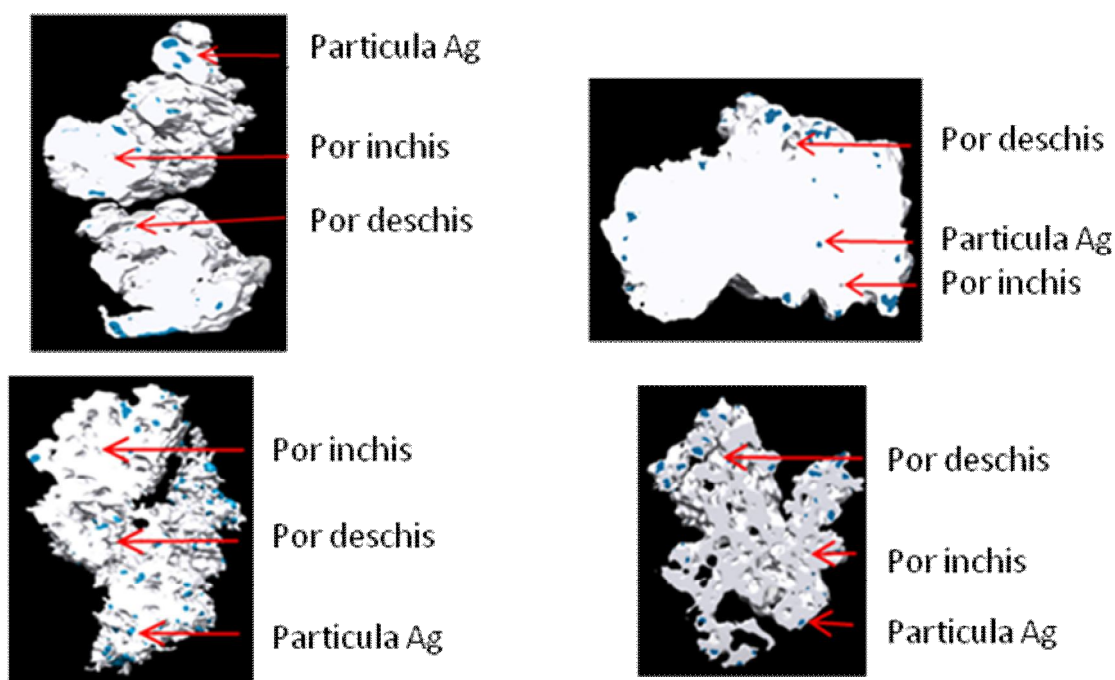


Fig. 20 Secțiuni prin modelele 3D ale agregatelor alese pentru analiză tomografică în cazul celor patru probe. Fiecare reprezentare 3D permite atât vizualizarea rețelei poroase interne, cât și localizarea nanoparticulelor de Ag în pori, la exteriorul agregatului sau în interiorul matricii de TiO_2 .

În cazul aplicațiilor bazate pe efectul antibacterian al argintului, un parametru important este accesibilitatea argintului.^{56,57} După cum am observat anterior, unele nanoparticule sunt încapsulate în pori, astfel încât atomii de argint nu sunt accesibili. Comparând datele prezentate în Tabelul 5 pentru probele netratate termic F și H, se poate observa că aria suprafeței specifice a NPc de Ag este de doar două ori mai mare pentru H, în raport cu F, chiar dacă soluția de AgNO_3 în care a fost introdus gelul a avut o concentrație de zece ori mai mare. Știind că diametrul mediu al NPc pentru proba H este mai mic (ceea ce conduce, în general, la o creștere a suprafeței specifice), putem conchide că în cazul probei H numărul nanoparticulelor încapsulate este mai mare. Cu toate acestea, trebuie subliniat că, pentru ambele probe, valoarea relativă a suprafeței accesibile efectiv în raport cu suprafața totală a argintului este similară, anume 15%.

Efectul tratamentului termic asupra suprafeței accesibile a argintului pentru cele două probe este diferit. În cazul probei F, contribuția suprafeței Ag la suprafața agregatului, pe de o parte, și suprafața accesibilă a Ag, pe de altă parte, sunt de două ori mai mari față de valorile inițiale. Aceasta indică o considerabilă creștere a numărului nanoparticulelor localizate în pori

care pot fi mai ușor încapsulate în matricea de TiO_2 . Dimpotrivă, pentru proba H contribuția Ag la totalul suprafeței agregatului devine nesemnificativă după tratamentul termic, la fel ca și procentul care rămâne accesibil. Aceasta corespunde unui înalt grad de încapsulare a nanoparticulelor. O posibilă ipoteză care poate explica acest comportament diferit este că microporii sunt încă prezenți în proba F1, în timp ce ei au dispărut în cazul probei H1. În consecință, suprafețele porilor probei H au devenit relativ netede, favorizând difuzia diferitelor specii prezente la suprafață, ceea ce crește gradul de încapsulare. În final, cea mai importantă concluzie este că proba cea mai interesantă din perspectiva aplicațiilor legate de accesibilitatea argintului pare a fi proba F1, nu proba H1, cum era de așteptat.

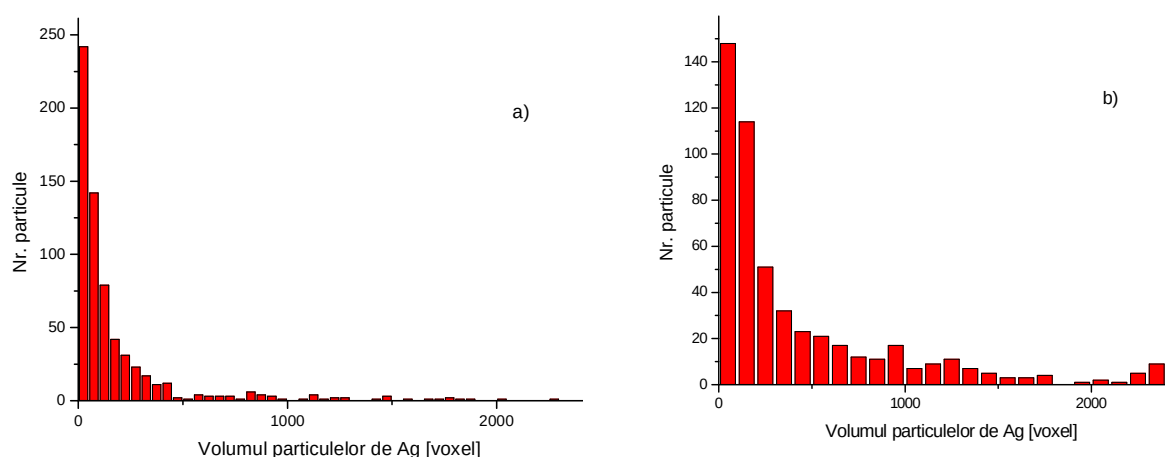


Fig. 21 Histograme cu distribuția de mărimi a particulelor de argint în cazul probelor H a); H1 b).

O analiză detaliată relevă faptul că raportul între suprafața argintului (relativ la suprafața agregatului) și suprafața argintului accesibil (din totalul suprafeței argintului) este de aproximativ 1:5 pentru probele F și F1, respectiv 1:2 pentru probele H și H1. Aceasta arată că procentul nanoparticulelor de argint accesibile pare a fi independent de concentrația de argint a probelor netratate termic. Diminuarea diametrului mezoporelor cu 28,5%, împreună cu creșterea conținutului de argint clarifică comportamentul observat și care constă în reducerea accesibilității particulelor de argint pentru proba H1 față de proba F1.

Diferența între dimensiunea medie a nanoparticulelor de argint pentru probele tratate termic F1 și H1 este determinată de diferența inițială de concentrație a argintului pentru probele

netratate termic F și H. Proba H a avut o concentrație mai mare de argint ceea ce a permis ca, în urma tratamentului termic să se formeze particule de argint mai mari, spre deosebire de comportamentul structural de ansamblu al argintului în cazul probei F, unde atomii de argint sunt, de asemenea, bine dispersați și după tratamentul termic.

2.4.3 Identificarea speciilor de Ag prin spectroscopie UV-Vis

Spectrele UV-Vis de absorbție pentru probele netratate termic arată că există tranziții electronice specifice Ag^+ și Ag^0 în domeniul spectral 200-230 nm, respectiv 250-330 nm, precum și rezonanțe plasmonice ale nanoparticulelor izolate de Ag în domeniul 400-500 nm.⁵⁸ În cazul probelor tratate termic, semnalul specific datorat speciilor de Ag^+ scade în intensitate, ceea ce arată, din punct de vedere calitativ, diminuarea numărului de ioni de Ag din aceste probe (Fig. 22).

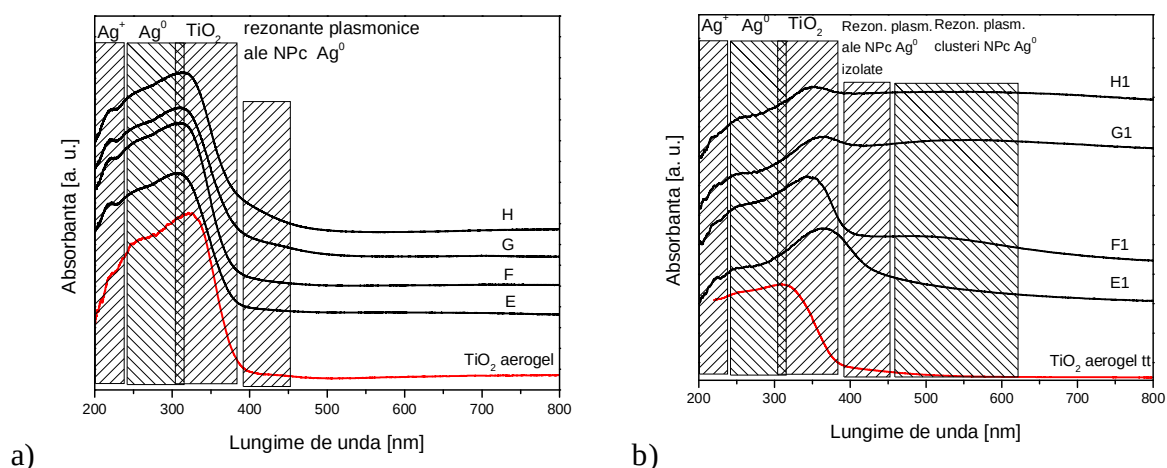


Fig. 22 Spectre UV-Vis ale unor probe selectate: a) netratate termic ; b) tratate termic

În acest fel, pot fi explicate parțial rezultatele diferite obținute în urma efectuării testelor antibacteriene pe cele două tipuri de probe, netratate și tratate termic.

2.4.4 Rezultate STEM

În cazul probei *as-prepared* H nanoparticulele de argint de diverse dimensiuni sunt dispersate în matricea poroasă în care sunt prezenți centrii de cristalizare ai structurii cristaline de anatas (Fig. 23 a). Imaginea de înaltă rezoluție a aceleași probe (Fig. 23 b) pune în evidență faptul că în jurul nanoparticulelor de argint de dimensiune nanometrică există clusteri atomici din argint dispersați în matricea de TiO_2 .

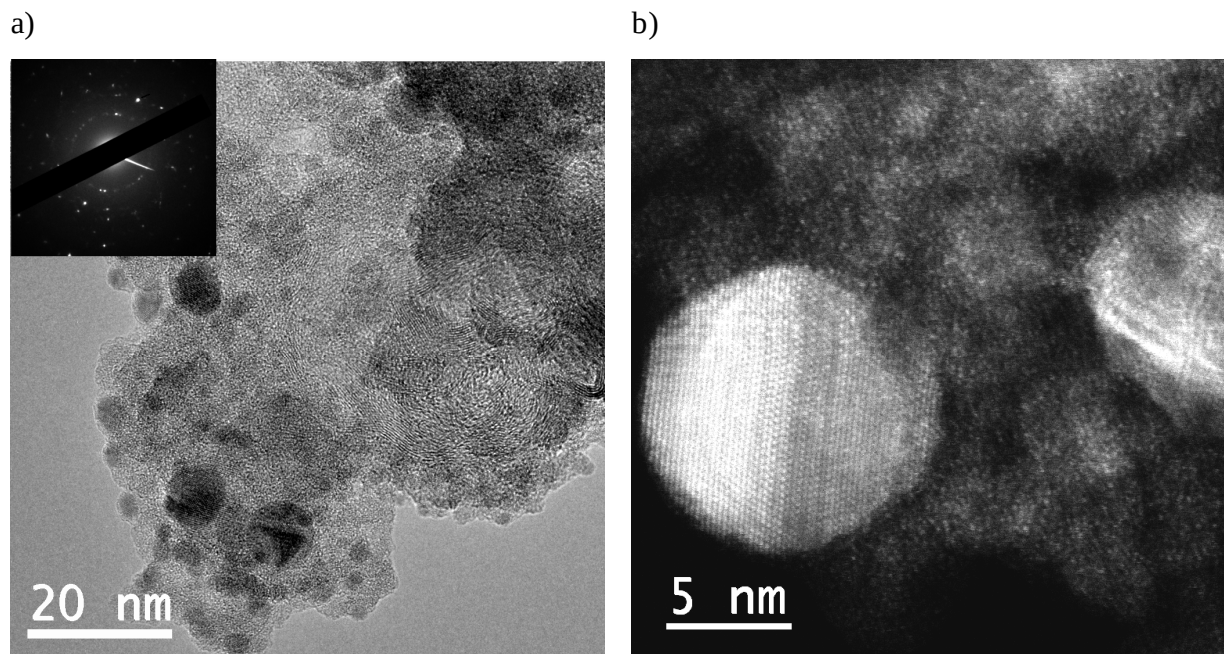


Fig. 23 Imagine STEM_BF a probei H a); Imagine STEM_DF a probei H și a clusterilor atomic din jurul NPc Ag b)

Deoarece imaginile STEM ale probei tratate termic H1 nu pun în evidență prezența clusterilor atomici de argint s-a încercat surprinderea procesului dinamic de difuzie a argintului prin tratamentul termic *in situ* a probei H. Pentru aceasta au fost alese trei temperaturi: 18, 250 și 500 $^{\circ}\text{C}$, considerate reprezentative, iar focalizarea microscopului a fost menținută pe aceeași zonă a probei (Fig.24).

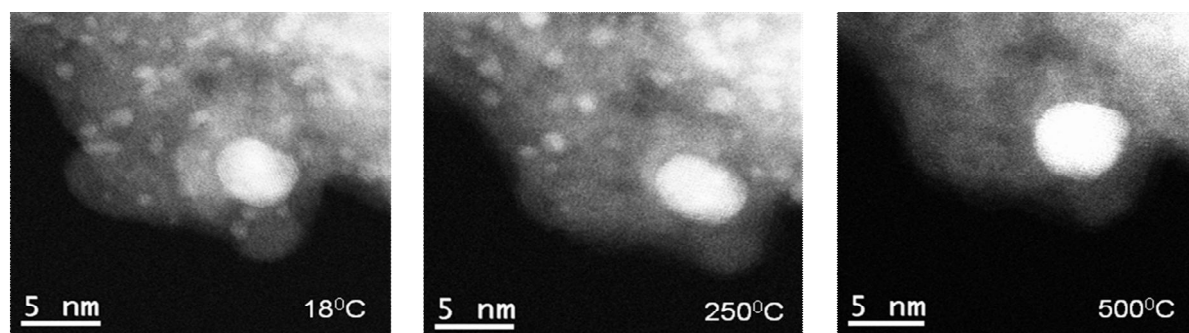


Fig. 24 Studiul *in situ* al difuziei argintului în modul HAADF-STEM.

Studiul *in situ* al tratamentului termic al probei H pune în evidență difuzia argintului și tendința de aglomerare a acestuia în nanoparticule de dimensiuni mai mari, rezultat confirmat de 3D-ET.⁵⁹

2.4.5 Concluzii

Folosind tehnici complementare de analiză și o abordare multiscală, a fost efectuată o analiză detaliată a unor structuri eterogene poroase din TiO_2 și nanoparticule de Ag, composite care în ultimii ani au suscitat un interes major datorită câtorva potențialelor aplicații. Am observat, astfel, cum creșterea concentrației de Ag nu conduce, neaparat, la caracteristici mai bune în ceea ce privește accesibilitatea speciilor de Ag. Această creștere determină o mai bună încorporare și o distribuție spațială a NPc de Ag omogenă, dar scade accesibilitatea Ag. Pe de altă parte, am arătat că efectul tratamentului termic induce schimbări complexe ale probelor: diametrul mediu al NPc de Ag crește, dar se modifică și procentul de NPc încapsulate. Acest ultim efect pare a fi strâns corelat cu caracteristicile morfologice ale probelor: dacă tratamentul termic induce o dispariție a microporozității, difuzia conduce la o creștere a încapsulării și la o scădere a accesibilității NPc de Ag.

Dintr-un punct de vedere general, acest demers subliniază încă o dată puternicul potențial al tomografiei electronice atunci când este aplicată la analiza unor multicompozite care prezintă o arhitectură nanostructurată 3D. Cu toate acestea, merită menționat faptul că analiza completă a nanostructurilor eterogene necesită utilizarea unor tehnici diferite, prin intermediul cărora să poată fi obținute informații locale și globale despre structura cristalină, morfologia și compoziția chimică.

Spectroscopia UV-Vis permite identificarea speciilor de Ag, observându-se o diminuare a numărului de ioni de Ag⁺. Pe de altă parte, prin STEM s-au identificat posibili clusteri din atomi de argint în matricea de TiO₂ și care, în urma tratamentului termic difuzează către nanoparticulele de argint deja formate. Aceste modificări sunt, cel mai probabil, responsabile de reducerea efectului antibacterian al probelor tratate termic.

3. Bibliografie selectivă

-
- ¹ N. Hüsing, U. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998** ; 37, 22.
 - ² C. C. Chen, A. B. Herhold, C. S. Johnson, A.P. Alivisatos, *Science* **1997** ; 398, 276.
 - ³ S. Neatu, V. I. Parvulescu, G. Epure, N. Petrea, V. Somoghi, G. Ricchiardi, S. Bordiga, A. Zecchina, *Appl. Catal. B: Environ.* **2009** ; 91(1-2), 546.
 - ⁴ B. Cojocaru, S. Neatu, V. I. Parvulescu, C. Aprile, H. Garcia, J.C. Scaiano, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009** ; 11, 5569.
 - ⁵ S. Kelly, F. H. Pollak, M. Tomkiewicz, *J. Phys. Chem. B* **1997** ; 101, 2730.
 - ⁶ S. Sahoo, A. K. Arora, V. Sridharan, *J. Phys. Chem. C* **2009** ; 113, 1692.
 - ⁷ Akhilesh K. Arora, M. Rajalakshmi, T. R. Ravindran, V. Sivasubramanian, *J. Raman Spectrosc.* **2007**, 38, 604.
 - ⁸ A.B. Jarzebski, J. Lorenc, *Chem.Eng. Sci.*, **50** (1995), 357-60.
 - ⁹ M. S. Lee, S. S. Hong, M. Mohseni, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **242** (2005), 135-40.
 - ¹⁰ L. Baia, L. Diamandescu, L. Barbu-Tudoran, A. Peter, G. Melinte, V. Danciu, and M. Baia, *J. Alloys Comp.* **509** (2011), 2672–2678.
 - ¹¹ M. Baia, V. Danciu, V. Cosoveanu, L. Baia, *Vib. Spectrosc.* **48** (2008), 206–209.
 - ¹² L. Zhao, H. Wang; K. Huonext, L. Cuia, W. Zhangb, H. Nib, Y. Zhanga, Z. Wua, P. K. Chuc, *Biomaterials* **32**, (2011), 5706-5716.
 - ¹³ B. Yu, K. M. Leung, Q. Guo, W. M. Lau, J. Yang, *Nanotechnology* **22** (2011), 115603.
 - ¹⁴ X. Pana, I. Medina-Ramirez, R. Mernaughc, J. Liu, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **77**, (2010), 82-89.
 - ¹⁵ L. Armelao, D. Barreca, G. Bottaro, A. Gasparotto, S. Gross, C. Maragno, E. Tondello, *Coordination Chemistry Reviews* **250** (2006), Pages 1294-1314.

- ¹⁶ K. Kaneo, W.-J. Moon, K. Inoke, Z. Horita, S. Ohara, T. Adschiri, H. Abe, M. Naito, *Materials Science and Engineering A* **403** (2005), 32-36.
- ¹⁷ H. Friedrich, P. E. de Jongh, A. J. Verkleij, K. P. de Jong, *Chemical Reviews* **109** (2009), 1613-1629.
- ¹⁸ O. Ersen, C. Hirlimann, M. Drillon, J. Werckmann, F. Tihay, C. Pham-Huu, C. Crucifix, P. Schultz, *Solid State Science* **9** (2007), 1088-1098.
- ¹⁹ I. Florea, L. Roiban, C. Hirlimann, F. Tihay, C. Pham-Huu, J. Werckmann, C. Pham, P. Nguyen, M. Drillon, O. Ersen, *Adv. Eng. Mat.* **13** (2011), 122–127.
- ²⁰ Gonzalez, R. J., Zallen, R., *Phys. Rev. B*, vol. 55, nr. 11.
- ²¹ E. Haro-Poniatowski, R. Rodriguez-Talavera, M. de la Hereida, O. Cano-Corona, *J. Mater. Res.* **1994** ; 9(8), 2102.
- ²² Y.-H. Zhang, C. K. Chan, J. F. Porter, W. Guo, *J. Mater. Res.* **1998** ; 13(9), 2602.
- ²³ S. Balaji, Y. Djaoued, J. Robichaud, *J. Raman Spectrosc.* **2006** ;37, 1416.
- ²⁴ M. Šćepanović, Z. Dohčević-Mitrović, M. Grujić-Brojčin, Z.V. Popović, *XVII Symposium on Condensed Matter Physics-SFKM, Vršac, Serbia, 2007*.
- ²⁵ D. Nesheva, *J. Optoelectr & Adv. Mater.* **2005** ; 7(1), 185.
- ²⁶ S. K. Gupta, R. Desai, P. K. Jla, S. Sahoo, D. Kirin, *J. Raman Spectrosc.* **2009**, DOI 10.1002/jrs.2427.
- ²⁷ S. K. Gupta, R. Desai, P. K. Jla, S. Sahoo, D. Kirin, *J. Raman Spectrosc.* **2009**, DOI 10.1002/jrs.2427
- ²⁸ J. E.Spanier, R. D. Robinson, F. Zhang, S.-W. Chan, I.P. Herman, *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 245407.
- ²⁹ K-R. Zhu, M-S Zhang, Q. Chen, Z. Yin, *Phys. Lett. A* **2005** ; 340, 220.
- ³⁰ M. Šćepanović, Z. Dohčević-Mitrović, M. Grujić-Brojčin, Z.V. Popović, *Appl. Phys. A* **2007** ; 86, 365.
- ³¹ D. Wang, J. Zhao, B. Chen, C. Zhu, *J. Phys.: Condens. Matter* **2008** ; 20, 085212.
- ³² H. C. Choi, Y. M. Jung, S.B. Kim, *Vib. Spectrosc.* **2005** ; 37, 33.
- ³³ A. K. Arora, M. Rajalakshmi, T.R. Ravindran, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, (Eds. H. S. Nalwa), Vol 8, , **2004**, pp. 499-512.
- ³⁴ M. Ivanda, S. Musić, M. Gotić, A. Turković, A. M. Tonejc, O. Gamulin, *J. Molec.*

Struct. **1999** ; 641, 480.

³⁵ W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yin, Q. Chen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2000** ; 33, 912.

³⁶ D. Bersani, P. P. Lottici, X.-Z. Ding, *Appl. Phys. Lett.* **1998** ; 72, 73.

³⁷ H. Richter, Z. P. Wang, L. Ley, *Solid State Commun.* **1981** ; 39, 625.

³⁸ I. H. Campbell, P. M. Fauchet, *Solid State Commun.* **1986** ; 58, 739.

³⁹ S. Sahoo, S. Dhara, S. Mahadevan, A. K. Arora, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009** ; 9, 5604.

⁴⁰ V. Paillard, P. Puech, M. A. Laguna, R. Carles, B. Kohn, F. Huisken, *J. Appl. Phys.* **1999**, 86, 1921.

⁴¹ P. Nandakumar, C. Vijayan, M. Rajalakshmi, A. K. Arora, Y. V. G. S. Murti, *Physica E* **2001** ; 11, 377.

⁴² M. Grujić-Brojčin, M. J. Šćepanović, Z. D. Dohčević-Mitrović, Z.V. Popović, *Acta Phys. Pol. A* **2009** ; 116, 51.

⁴³ M. J. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, Z. Dohčević-Mitrović, Z.V. Popović, *J. Optoelect. Adv. Mater.* **2007** ; 9, 178.

⁴⁴ D. Georgescu, L. Baia, O. Ersen, M. Baia, S. Simon, *Experimental assessment of the phonon confinement in TiO₂ anatase nanocrystallites by Raman spectroscopy*, article submitted at J. Raman Spectrosc.

⁴⁵ S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938), 309–319.

⁴⁶ E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951), 373–380.

⁴⁷ W. Saxton, W. Baumeister, M. Hahn, *Ultramicroscopy*, **13** (1984) 57–70.

⁴⁸ J. R. Kremer, D. N. Mastrorade, J. R. McIntos, *Journal of Structural Biology*, **116** (1996) 71–76.

⁴⁹ C. Messaoudi, T. Boudier, C. O. S. Sorzano, S. Marco, *BMC Bioinformatics* **8** (2008) 288.

⁵⁰ C. O. S. Sorzano, C. Messaoudi, M. Eibauer, JR Bilbao-Castro, R Hegerl, S Nickell, S Marco, JM Carazo, *BMC Bioinformatics* **10** (2009), 124.

⁵¹ <http://www.slicer.org/>

⁵² <http://www.cgl.ucsf.edu/chimera/>

⁵³ *Electron Tomography* – Plenum, New York, 1992.

-
- ⁵⁴ J. Frank, Tree dimensional Electron Microscopy of macromolecular assemblies, Academic Press, San Diego, 1996.
- ⁵⁵ D. Georgescu, L. Baia, G. Melinte, O. Ersen, L. Roiban, O. Popescu, S. Simon, *Pores morphology in $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ aerogels by electron tomography and nitrogen sorption methods*, 12^{eme} Colloque, Société Française des Microscopies, 27 juin au 1^{er} juillet 2011, Strasbourg, France.
- ⁵⁶ D. Georgescu, L. Roiban, O. Ersen, D. Ihiawakrim, L. Baia, S. Simon, *Insights from silver doped porous TiO_2 nanostructures: Towards the understanding of structural and morphological particularities*, article submitted to J. Phys. Chem. C.
- ⁵⁷ D. Georgescu, L. Baia, O. Ersen, L. Roiban, M. Spinu, S. Simon, *Antimicrobial effects of highly porous $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ materials*, Second International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 6-10 March 2011, Strasbourg, France.
- ⁵⁸ D. Georgescu, Z. Pap, M. Baia, C. I. Fort, V. Danciu, G. Melinte, L. Baia, S. Simon, *Photocatalytic activity of highly porous $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ materials*, article accepted for publication in Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia.
- ⁵⁹ M.S. Moldovan, D. Georgescu, L. Roiban, L. Baia, O. Ersen, *Etude par microscopie à haute résolution couplée à la tomographie et expérimentation in-situ des systèmes « nanoparticules d'Ag / TiO_2 aérogel »*, 12^{eme} Colloque, Société Française des Microscopies, 27 juin au 1^{er} juillet 2011, Strasbourg, France.

Mulțumiri

Aceasta lucrare nu ar fi fost posibilă fără sprijinul, încurajarea, prietenia, răbdarea și înțelegerea multor oameni cărora trebuie să le mulțumesc.

D-lui prof. dr. Simion Simon îi mulțumesc pentru că a acceptat să mă îndrume și, în calitate de conducător de doctorat, mi-a permis să intru în grupul de cercetare pe care îl coordonează, ajutându-mă prin discuții, observații și îndrumare științifică să finalizez lucrarea.

D-lui conf. dr. Lucian Baia nu-i voi putea niciodată mulțumi îndeajuns pentru încrederea, sprijinul științific permanent, sfaturile și, îmi place să cred, prietenia cu care m-a onorat.

Dr. Ovidiu Ersen și dr. Lucian Roiban de la Institut de Physique et Chimie des Materiaux din Strasbourg m-au inițiat în microscopia electronică și au făcut posibile analizele aprofundate specifice din această lucrare; le mulțumesc pentru aceasta, precum și pentru multe alte detalii care definesc întâlnirile admirabile dintre oameni.

Îi sunt recunoscător d-lui prof. dr. Dumitru Luca de la Universitatea « A.I. Cuza » din Iași pentru că a acceptat să fie unul dintre referenții tezei.

Îi mulțumesc d-nei conf. dr. Monica Baia, care cu discreție și înțelegere, m-a sprijinit în efortul meu de finalizare a lucrării.

Deoarece pe tot parcursul stagiului doctoral am simțit în permanență bunăvoința și susținerea d-nei prof. dr. Viorica Simon, doresc să îi mulțumesc pentru aceasta.

Le mulțumesc, de asemenea, dr. Ileana Florea și dr. Simona Moldovan de la Institut de Physique et Chimie des Materiaux din Strasbourg pentru tot ajutorul pe care mi l-au acordat în perioada stagiului. Lui Dris Ihiawakrim de la același institut îi sunt recunoscător pentru răbdarea și competența cu care m-a îndrumat să fac primii pași în microscopie.

Doamnelor conf. dr. Virginia Danciu și dr. Ioana Fort de la Facultatea de Chimie le mulțumesc pentru ajutorul dat la prepararea probelor, precum și pentru multe alte sfaturi utile.

D-nei prof. dr. Marina Spânu și d-rei drd. Mihaela Niculae de la USAMV le mulțumesc pentru ajutorul acordat în efectuarea testelor antibacteriene.

Țin, de asemenea, să le mulțumesc foarte mult tuturor colegelor și colegilor din grupul de cercetare: dr. Emilia Vanea, dr. Oana Ponta, dr. Milica Todea, dr. Diana Trandafir, dr. Monica Tămășan, Cristina Gruian, Adriana Vulpoi, Marieta Mureșan, Horea Mocuța și Georgian Melinte pentru ajutorul necondiționat, discuțiile utile și sfaturile acordate.

În sfârșit, dar nu în cele din urmă, trebuie să le mulțumesc tuturor prietenilor, și în special familiei pentru dragostea, înțelegerea, răbdarea și sprijinul lor.