

Raport stiintific final

privind implementarea proiectului Retentia de metale grele in filmele subtiri de hidrotalciti (LDH) obtinute prin ablatie laser (PLD) in perioada 15.12.2011-30.09.2014

Etapa 1 (1 octombrie 2011 - 15 decembrie 2011)

Prima parte a proiectului a avut ca obiectiv principal studiul literaturii stiintifice privind procesarea laser a structurilor de hidroxizi dublu stratificati (LDH). De asemenea in cadrul acestei etape am inceput prepararea de tinte de LDH care vor fi folosite ulterior la depunerea de filme subtiri prin ablatie laser (PLD). Tot in cadrul acestei etape s-au testat cativa parametrii de depunere a filmelor subtiri folosind un laser cu excimeri KrF si un laser solid Nd:YAG.

Materialele folosite in prepararea tintelor si ulterior in depunerea de filme subtiri prin depunere laser pulsata (PLD) sunt hidroxizii dublu stratificati (LDH), numiti si compusi de tip hidrotalcit (HT). Aceste materiale reprezinta o clasa unica de hidroxizi micsti lamelari sintetici care contin straturi pozitiv incarcate si anionii plasati in spatial interlamelar. Hidrotalcitul reprezinta un hidroxicarbonat de Mg si Al ce a fost descoperit in anul 1842 si poate fi considerat un prototip al acestei clase de materiale [1]. Uzual, aceste materiale sunt descrise prin formula moleculara: $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]-(A^{n-})_m H_2O$, in care M(II) este un ion metalic divalent (Mg, Ni, Zn, Cu sau Co) iar M(III) este un ion metalic trivalent (Al, Cr, Fe, or Ga) cu raza ionica similara celei a cationului Mg^{2+} . A^{n-} este un anion cu sarcina n cum ar fi CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- sau un anion organic; x determina densitatea de sarcina a stratului si capacitatea de schimb anionic si variaza intre 0.2 si 0.4 [2].

Structural, hidroxizii dublu stratificati pot fi descrisi ca si compusi lamelari cu structura de tip brucit, $(Mg(OH)_2)$. Intreaga structura este o suprapunere de lamele, iar intre straturi sunt localizati anionii. La randul lor anionii localizati pot fi inlocuiti de alti anioni anorganici, organici sau metalo-organici prin intercalare sau schimb ionic, dar si de molecule ce contin grupari acidice ionizabile [3]. Toate acestea au rol in schimbarea proprietatilor si reactivitatii materialelor obtinute si implicit la prepararea de materiale compozite pe baza de LDH.

Sub forma de pulbere, LDH de Mg-Al se prepara prin co-precipitare la suprasaturare si pH=10, folosind solutii apoase de nitrati de Mg si Al, hidroxid si carbonat de sodiu. Gelurile obtinute trebuie uscate la 85^0C timp de 24 ore.

Hidroxizii dublu stratificati sunt preparati in general sub forma de pudra, dar pentru a putea fi utilizati ca materiale functionale acestia trebuie produsi sub forma de filme orientate specific pe diferite substrate (ex: Si, sticla). Cele mai utilizate metode de depunere a filmelor de LDH sunt: suspensie coloidala, ultrasonificare, sol-gel, spin-coating. Desi utilizate pe scara larga, aceste metode produc filme cu o slaba aderenta la substrat.

Proiectul de fata isi propune sa studieze obtinerea de hidroxizi dublu stratificati sub forma de film subtire cristalin folosind metode de depunere cu laser (depunere laser pulsata-PLD), pentru aplicatii privind captarea ionilor de metale grele din apa.

Metoda de depunere folosita ne ajuta sa obtinem filme subtiri cu o buna aderenta la substrat, un control al grosimii filmului, proprietati structurale si morfologice similare cu ale tintei din care s-a facut depunerea. Metoda de depunere este relativ noua. O prima raportare a sintezei de Mg-Al LDH si Zn-Al LDH folosind ablatia laser apare in 2009. Ea apartine lui T. B Hur et al. [4] care prezinta pentru prima data sinteza acestor compusi folosind ablatia laser in apa. In 2011 grupul nostru a reusit sa depuna cu succes filme subtiri de LDH prin doua tehnici laser: ablatia laser pulsata (PLD) si Evaporarea Laser Pulsata Asistata de Matrice (MAPLE) [5].

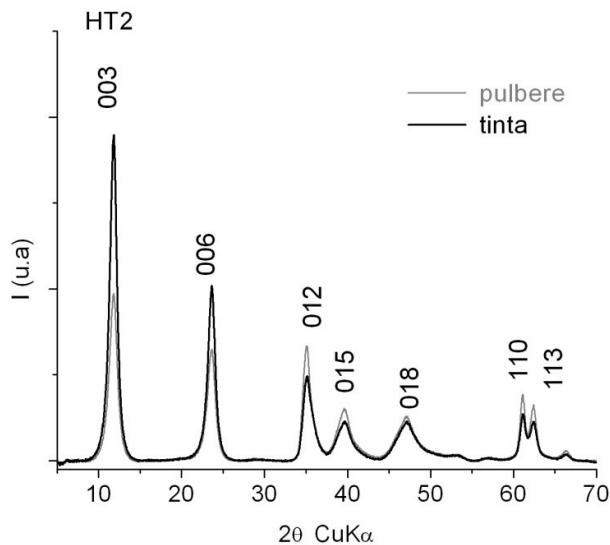
Datorita pretului relativ mic de productie si capacitatii mari de schimb anionic, filmele de LDH pot fi folosite in aplicatii privind poluarea mediului inconjurator, mai precis la inlaturarea deseurilor organice si anorganice din solutiile apoase [6]. Posibilitatea inlaturarii metalelor grele din solutiile apoase cu ajutorul hidroxizilor dublu stratificati functionalizati este de un real interes. In ref. 7 si 8, grupul japonez condus de T. Kameda raporteaza aplicarea unui "selector" care functioneaza ca un agent de chelatie in interstraturile de Mg-Al LDH pentru o selectie a metalelor grele (Cu^{2+} , Cd^{2+}) din solutiile apoase cu concentratii mari ale acestora.

Datorita capacitatii de schimb anionic si cationic, hidroxizii dublu stratificati de Mg-Al pot extrage clusteri de metal-oxygen (ex: SeO_3^{2-}) din solutiile apoase. LDH de Mg-Al se comporta si ca un reactiv de precipitare pentru ionii de metale grele (Cu^{2+} , Pb^{2+} si Zn^{2+}) in solutii prin formarea de hidroxid de Mg-Al [9]. Komarneni et al.[10] este cel care a postulat ideea ca principalul mecanism de uptake al cationului il reprezinta substitutia metalului pentru Mg^{2+} in straturile de hidroxizi dublu stratificati de Mg-Al printr-un proces cunoscut ca "diadochy", adica capacitatea unui atom sau ion de a inlocui un alt atom sau ion intr-o structura cristalina. Procesul de inlocuire poate fi complet sau parcial si depinde de temperatura de echilibru, posibilitatea substituirii ionului, dar si de sarcina si structura electronica a partenerului inlocuit.

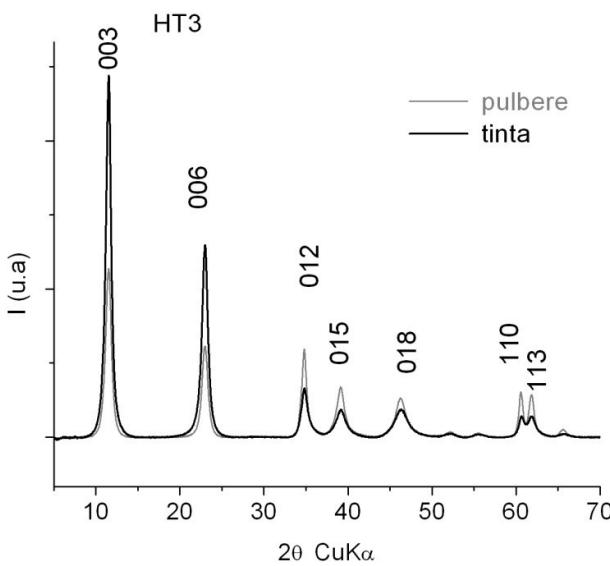
Adsorbta cationilor metalici de Cu^{2+} , Cd^{2+} si Pb^{2+} in diferite concentratii din apa de catre hidroxizii dublu stratificati de Zn-Al ce au intercalate agentii diethylenetriaminepentaacetic acid (dtpa) si meso-2,3-dimercaptosuccinic acid (dmsa) este posibila prin procesul de chelatie, dupa cum reiese din Ref. 11.

In acest proiect capacitatea filmelor subtiri obtinute prin ablatie laser de a retine metalele grele din solutii apoase cu diferite concentratii de metale reprezinta o noutate. Se urmareste de asemenea folosirea lor in fabricarea de senzori.

Pentru experimentele de ablatie avem nevoie de tinte presate sub forma de discuri rotunde de 2 cm diametru. Acestea au fost obtinute prin presarea cu o presa mecanica a pulberilor de hidrotalciti cu rapoarte diferite de Mg:Al (2:1 si 3:1) timp de 2 min la o presiune de 1-2 GPa. Dupa obtinere, tinteau fost investigate prin Difractie de Raze X (XRD) si comparate cu cele ale pulberilor. Difractograma tintelor de hidrotalcit si a pulberilor cu rapoarte atomice Mg/Al diferite (HT2:Mg/Al=2 si HT3:Mg/Al=3) este prezentata in Fig. 1a si 1b.



(a)



(b)

Fig. 1 a, b. Difractograma tintelor si pulberilor de hidrotalcit cu raportul Mg/Al=2 (a) si Mg/Al=3 (b).

Se poate observa ca structura de hidrotalcit este pastrata atat in cazul tintelor presate cat si in cazul pulberilor.

Pentru obtinerea de filme subtiri prin ablatie laser, tinta este fixata pe un suport intr-o camera de otel inoxidabil. O descriere a metodei de depunere prin PLD este facuta in Ref. 12. Un transfer stoichiometric al materialului ablat de pe tinta pe un substrat situat la aproximativ 5 cm distanta este posibil. In timpul ablatiei, rotatia tintei este obligatorie. Dupa ablatia laser, tinta este scoasa si polizata pentru a inlatura eventualele non-uniformitati aparute in timpul ablatiei si apoi montata din nou pentru o noua depunere. Inainte de fiecare depunere, tinta

este preablată pentru a reduce impuritatile de pe suprafața. O ablatie uniformă a tintei este obținuta prin translatarea și rotația tintei, astfel întreaga suprafață este utilizată.

Numim *film subțire* un material cu grosime mai mică de cîteva microni obținut prin condensarea speciilor atomice/moleculare/ionice a materiei. Mecanismul de depunere a filmului subțire și etapele formării filmului este descris în Ref. 13.

Pentru obținerea de filme subtiri de LDH am testat mai mulți parametrii (Tabel 1).

Tabel 1.

Parametrii	Valori
Tipul de laser	KrF, Nd:YAG
Lungimea de undă	193 nm, 266 nm, 532 nm, 1064 nm
Rata de repetitive laser	1-50 Hz
Fluenta laser	0.5-6 J/cm ²
Distanta tinta-substrat	4-5 cm
Numar de pulsuri	10.000-24.000
Presiunea vidului	$\sim 10^{-3} - 10^{-6}$ mbar
Substrat	sticla, Si
Temperatura substratului (°C)	20-350

Probele urmează să fie investigate și cele mai bune condiții de depunere vor fi folosite pentru experimentele următoare.

Referințe:

1. Jing He, MinWei, Bo Li, Yu Kang, David G Evans, Xue Duan, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006) 119: 89–119
2. V. Rives, Layered Double Hydroxides, Nova Science, Huntington, New York, 2001
3. Umberto Costantino, Valeria Ambrogi, Morena Nocchetti, Luana Perioli, Microporous and Mesoporous Materials 107 (2008) 149–160
4. Tae-Bong Hur, Tran X. Phuoc, Minking K. Chyu, Optics and Lasers in Engineering 47 (2009) 695-700
5. A. Matei, R. Birjega, A. Nedelcea, A. Vlad, D. Colceag, M. D. Ionita, C. Luculescu, M. Dinescu, R. Zavoainu, O. D. Pavel, Applied Surface Science, 257 (2011) 5308-5311

6. Kok-Hui Goh, Teik-Thye Lim, Zhili Dong, Water Research 42 (2008) 1343-1368
7. T. Kameda, S. Saito, Y. Umetsu, Separation and Purification Technology 47 (2005) 20-26
8. T. Kameda, S. Saito, Y. Umetsu, Separation and Purification Technology 62 (2008) 330-336
9. N.K.Lazaridis, Water, Air, and Soil Pollution, 146, (2003), 127-139
10. S. Komarneni, N. Kozai, R. Roy, Journal of Materials Chemistry 8, (1998), 1329
11. I. Pavlovic, M.R. Pérez, C. Barriga, M.A. Ulibarri, Applied Clay Science 43, (2009), 125
12. D. Bäuerle, Springer Verlag, ISBN 3540668918, (2000).
13. D. W. Pashley, Mat. Sci. Tech., 15, 2 (1999).

Etapa 2 (15 ianuarie – 15 decembrie 2013)

A doua parte a proiectului s-a axat pe depunerea si investigarea filmelor subtiri de Mg-Al LDH si Ni-Al LDH obtinute prin depunere laser pulsata (PLD). Tehnica PLD, structura materialelor folosite si testarea primilor parametrii de depunere au fost descrise in raportul stiintific al etapei 1. In cadrul etapei de faza pe 2013 s-au depus filme subtiri de Mg-Al LDH si Ni-Al LDH pe substrate de Si (100) si sticla, avand dimensiunea de 10x10 mm.

In prima parte a raportului 2 voi discuta proprietatile structurale, morfologice si optice ale filmelor subtiri de Mg-Al LDH, precum si primele investigatii privind absorptia de Ni si Co din solutii apoase in filme subtiri obtinute. Partea secunda a raportului va prezenta proprietatile filmelor subtiri de Ni-Al LDH.

Depunerea si caracterizarea filmelor subtiri de Mg-Al LDH

Tintele folosite pentru depunerea de filme subtiri de Mg-Al LDH au fost obtinute prin presarea cu o presa mecanica a pulberilor de hidrotalciti cu rapoarte atomice diferite de Mg:Al (2:1 si 3:1) timp de 2 min la o presiune de 1-2 GPa. Dupa obtinere, tintele au fost investigate prin Difractie de Raze X (XRD) si comparate cu cele ale pulberilor. Tintele si filmele de hidrotalcit cu rapoarte atomice Mg/Al diferite (HT2:Mg/Al=2 si HT3:Mg/Al=3) vor fi notate Mg₂Al si Mg₃Al.

Pentru obtinerea de filme subtiri de Mg-Al LDH am folosit urmatorii parametrii (Tabel 1).

Tabel 1. Parametrii de depunere laser

Parametrii	Valori
Tipul de laser	Nd:YAG
Lungimea de unda	1064 nm
Rata de repetitive laser	10 Hz
Fluenta laser	3 J/cm ²
Distanta tinta-substrat	4 cm
Numar de pulsuri	20.000
Presiunea vidului	$\sim 10^{-4}$ mbar
Substrat	sticla, Si de FTIR
Temperatura substratului (°C)	temperatura camerei (20° C)

Lungimea de unda de 1064 nm s-a dovedit a fi potrivita pentru obtinerea de filme subtiri ce pastreaza stoichiometria tintei si o orientare c-axis a acestora.

Structura filmelor obtinute a fost investigate in primul rand prin Difractie de Raze X (Fig. 1) pentru a se vedea daca se formeaza faza de hidrotalcit.

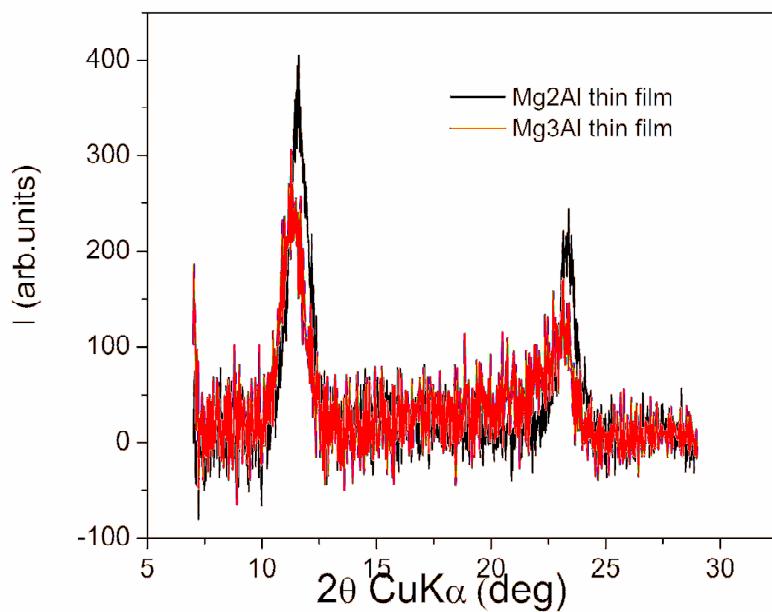


Fig. 1. Difractie de raze X pe filmele subtiri de Mg₃Al si Mg₂Al pe substrat de Si (100)

Difractia de raze X la incidenta razanta de 0.25° arata ca numai reflectiile bazale (003) si (006) sunt observate. Cele doua reflectii dovedesc prezenta si formarea fazelor de hidrotalcit.

Tabelul 2 prezinta valorile parametrilor de retea si dimensiunea medie a cristalitelor atat in filme cat si in tinte. Acestea au fost calculate din spectrele de raze X.

Proba	Tratament	Date structurale	
		c (Å)	D ₀₀₃ (nm)
Tinta Mg ₂ Al	Tinta presata	22.54	8.4
Film subtire de Mg ₂ Al	Depus prin PLD	22.89	9.0
Tinta Mg ₃ Al	Tinta presata	23.06	12.1
Film subtire Mg ₃ Al	Depus prin PLD	23.40	7.3

Tabel 2. Date structurale privind tintele si filmele de Mg₂Al si Mg₃Al.

S-au facut de asemenea studii de analize chimice cu ajutorul sistemului EDX privind raportul atomic de Mg/Al atat in tinte cat si in filmele obtinute (Tabelul 3).

Proba	Tratament	Mg/Al (at. ratio)
Tinta Mg ₂ Al	Tinta presata	2.26
Film subtire Mg ₂ Al	Depus prin PLD	2.07
Tinta Mg ₃ Al	Tinta presata	3.42
Film subtire Mg ₃ Al	Depus prin PLD	3.07

Tabel 3. Rapoartele atomice ale elementelor obtinute din masuratori EDX pe tinte si filme de Mg-Al LDH

Analizele morfologice realizate prin tehnica AFM au aratat o suprafata rugoasa cu particule mari depozitate pe suprafata (Fig.2). O rugozitate mare a filmelor este favorabila pentru experimentele de absorptie.

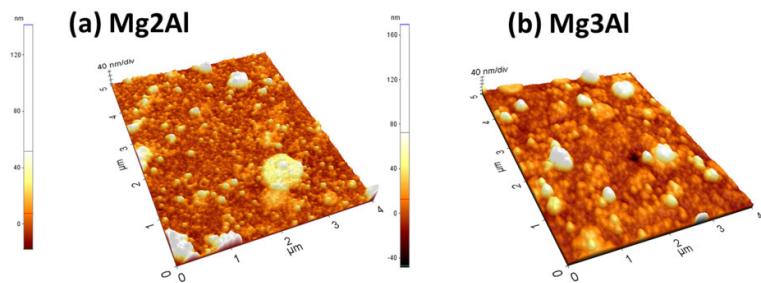


Fig. 2. Morfologia filmelor subtiri de Mg₂Al si Mg₃Al depuse pe substrat de Si (100)

Masuratorile de transmisie optica au fost facute cu un elipsometru model Woolan V-Vase.

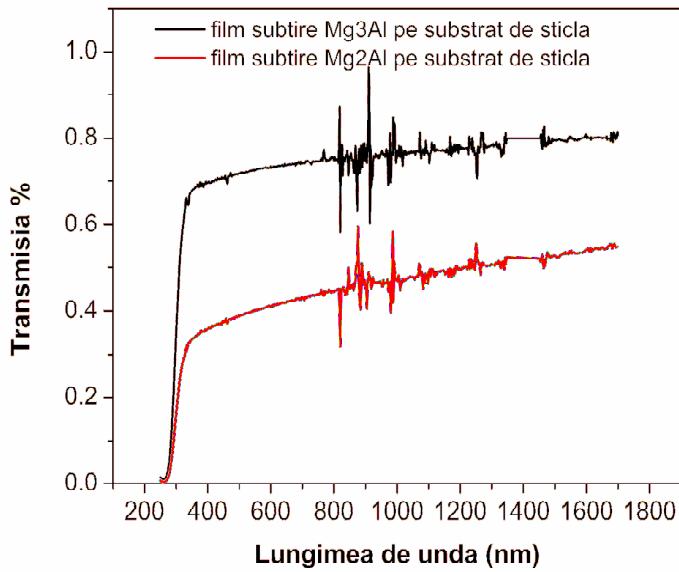


Fig. 3. Masuratori de transmisie optica pe filmele subtiri de Mg-Al LDH depuse pe substrat de sticla prin PLD.

Masuratorile optice au aratat o transmisie optica de peste 70% pentru filmele de Mg3Al. Acest lucru il fac util in viitoare aplicatii in domeniul senzoristicii.

Filmele subtiri obtinute au fost scufundate in solutii apoase de Ni si Co pentru perioade diferite de timp (1 ora si 3 zile). S-a observat ca in cazul absorptiei de Ni apare o crestere a fazei de LDH, observata prin XRD. In schimb parametrul c de retea nu s-a modificat. S-a observat de asemenea o substitutie a Mg de catre Ni printr-un proces cunoscut sub numele de "diadochy".

In cazul absorptiei de Co s-au observat lucruri contradictorii, cum ar fi: pierderea magneziului in filmele de Mg2Al dupa 3 zile de scufundare in solutie si o valoare mai mare a parametrului c de retea. La fel a fost cazul filmelor de Mg3Al dupa scufundarea in solutia de Co pentru o ora.

Rezultatele obtinute au fost disseminate in articolul acceptat spre publicare "Retention of heavy metals on layered double hydroxides thin films deposited by pulsed laser deposition" care e valabil online pe

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433213020515>.

Depunerea si caracterizarea filmelor subtiri de Ni-Al LDH

Pulberile de Ni-Al, Ni, Mg-Al and Mg-Al LDH au fost obtinute prin coprecipitare la saturatie si ph=10 folosind solutii apoase de nitrati de Ni, Mg si Al, hidroxid de sodium si carbonat. Dupa obtinere, pudrele au fost presate sub forma de tablete rotunde si folosite ca tinte in depunerea de filme subtiri. Rapoartele atomice folosite sunt: Ni/Al=3(Ni₃Al);Ni/Al=2&Mg/Al=1(Ni₂MgAl);Ni/Al=1&Mg/Al=2 (NiMg₂Al); Mg/Al=3 (Mg₃Al). Structura si compozitia chimica a tintelor a fost investigata prin XRD si EDX.

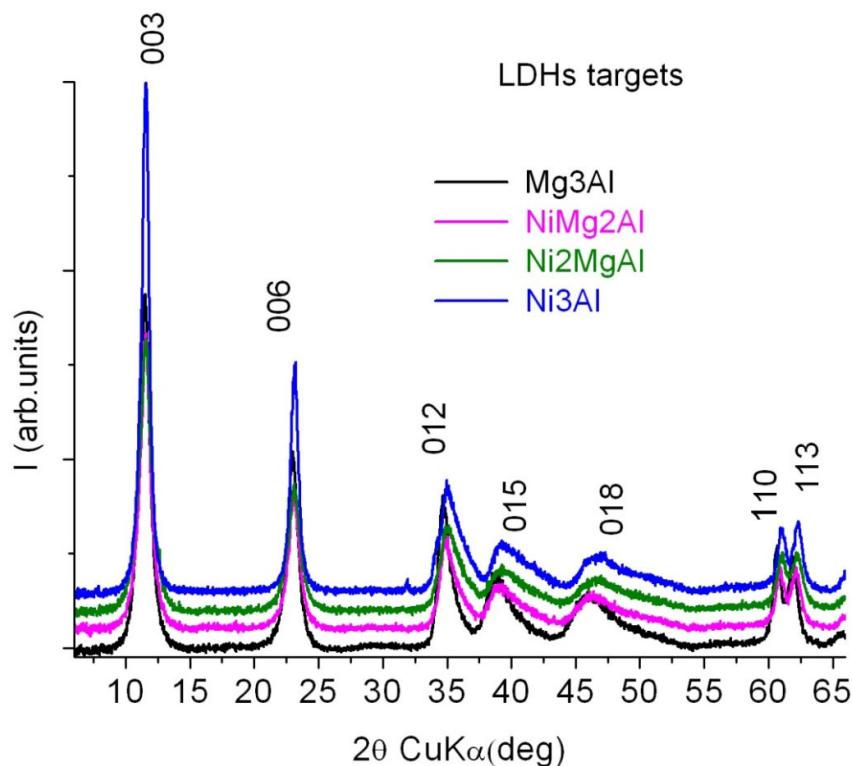


Fig.4. Difractie de raze X pe tinte de Ni-Al, Ni, Mg-Al si Mg-Al LDH folosite in obtinerea de filme subtiri

Din spectrul de raze X se observa structura tipica de LDH. Tot din spectrul de raze X a fost posibila calcularea parametrilor cristalografici a si c in tinte (tabel 4). Parametrii au fost calculati pentru o celula hexagonală cu simetrie R-3m.

targets	Structural data		D (nm)
	a (Å)	c (Å)	
Mg3Al	3.054	23.093	8.9
NiMg2Al	3.043	23.001	8.9
Ni2MgAl	3.038	23.003	7.6
Ni3Al	3.037	22.984	12.6

Tabel 4. Parametrii cristalografici a si c in tinetele de Ni-Al, Ni, Mg-Al si Mg-Al LDH. Dimensiunea cristalitelor este de asemenea prezentata.

Se observa din tabelul 4 ca valorile parametrului a de retea, legat exclusiv de structura de tip „brucite” si acesta scade cu cresterea procentului de Ni in tinta, in acord cu indicele Schannon pentru Ni^{2+} , Mg^{2+} si Al^{3+} in configuratie octoedrica ($\text{Ni}^{2+}/\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}=0.69/0.72/0.535$).

Parametrii laser de depunere folositi pentru obtinerea filmelor subtiri de Ni-Al, Ni, Mg-Al si Mg-Al LDH sunt prezentati in Tabelul 5.

Parametrii	Valori
Tipul de laser	Nd:YAG
Lungimea de unda	1064 nm
Rata de repetitive laser	10 Hz
Fluenta laser	2 J/cm ²
Distanta tinta-substrat	4 cm
Numar de pulsuri	12.000
Presiunea vidului	$\sim 10^{-4}$ mbar
Substrat	sticla, Si
Temperatura substratului (°C)	temperature camerei (20°C)

Tabel 5. Parametrii de depunere de filme subtiri de Ni-Al, Ni, Mg-Al si Mg-Al LDH prin PLD.

Dupa depunere filmele au fost analizate structural, morfologic, optic si electric.

Fig. 5 prezinta difractia de raze X pe filmele obtinute prin PLD. Se observa formarea fazelor orientate de hidroxid dublu stratificat pentru toate filmele binare de Ni3Al si Mg3Al cat si ternare Ni2MgAl and NiMg2Al. Rezulta formarea de filme orientate.

Picul larg de Ni(Al)O (200) ce apare in filmul de Ni₃Al arata o structura cubica. In filmul ternar de Ni₂MgAl se observa un pic slab ce corespunde unei faze de Ni cubic, respectiv o faza de (Ni, Mg)AlO. In schimb in filmele de NiMg₂Al ce contin o cantitate mica de Ni, faza cubica este inexistentă.

Datele de EDX au aratat o scadere usoara a raportului de Mg/Al in film comparativ cu tintele corespunzatoare.

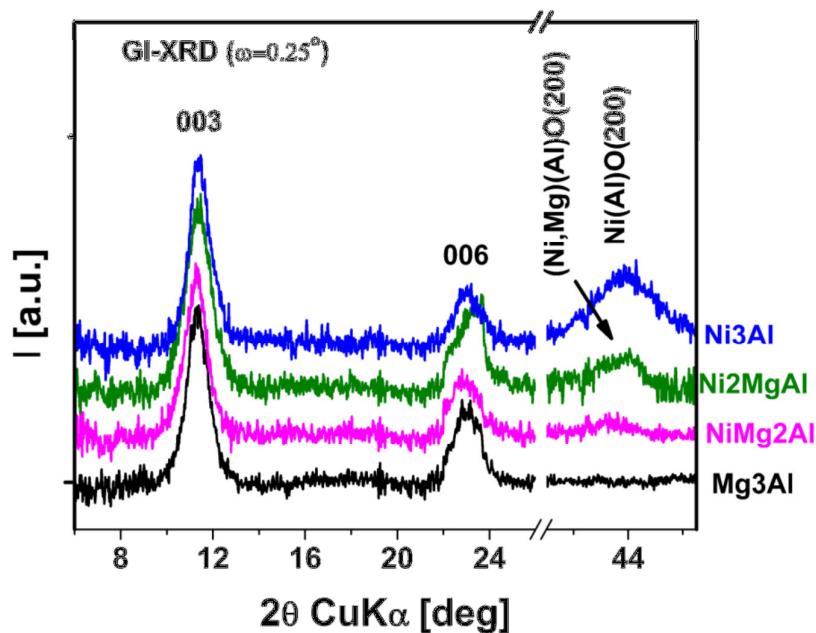


Fig. 5. Difractia de raze X pentru filmele de Ni-Al, Ni, Mg-Al si Mg-Al LDH obtinute prin PLD.

Se observa in tabelul 6 ca parametrul c de retea in filmele subtiri obtinute are valori mai mari decat in tintele corespunzatoare si asta se poate explica unei rearanjari a straturilor de carbonati. In schimb dimensiunea cristalitelor in filmele subtiri obtinute sunt mai mici.

Thin films	Structural data	
	c (Å)	D (nm)
Mg ₃ Al	23.416	7.6
NiMg ₂ Al	23.564	7.5
Ni ₂ MgAl	23.340	6.3
Ni ₃ Al	23.228	7.8

Tabel 6. Valorile parametrului c de retea si a cristalitelor in filmele de Ni-Al, Ni, Mg-Al and Mg-Al LDH obtinute prin PLD.

Prezenta de Ni in filmele de hidroxid dublu stratificat LDH ii influenteaza proprietatile optice si electrice.

Masuratorile de transmisie ($\lambda=250\text{-}800$ nm) au aratat proprietati optice bune pentru filmele obtinute (fig. 6). Indicele de refractie al probelor a fost obtinut din spectrele de elipsometrie. Dependentele indicilor de refractie de lungimea de unda sunt reprezentate in insetul apartinand figurii 5. Valorile obtinute ($n=1.75\text{-}1.85$) sunt mai mari pentru filmele cu nichel comparativ cu filmul de Mg₃Al ce nu contine Ni. Pentru coeficientul de extinctie se observa o scadere a acestuia la introducerea magneziului in filmele subtiri.

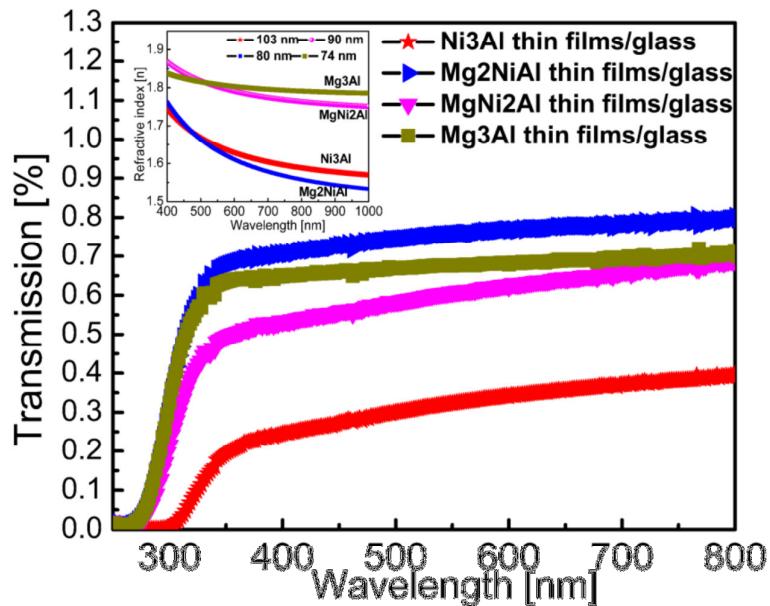


Fig. 6. Transmisia optica pe filmele de Ni₃Al, Ni₂MgAl, NiMg₂Al si Mg₃Al depuse pe sticla prin PLD. In inset este reprezentat indexul de refractivitate al probelor.

Masuratorile electrice (fig.7) au fost efectuate cu ajutorul unui analizor de impedanta marca Agilent 4294A. Au fost masurate dependentele rezistentei electrice functie de frecventa pe un interval de 1KHz-1MHz. In figura sunt reprezentate aceste dependente si se observa ca se obtin valori de 800 KOhm la frecvente joase pentru filme de NiAl, acesta scazand pana la valori de 5 KOhm pentru filme de MgAl, cu valori intermediare de 10 KOhm si respectiv 27 KOhm pentru filme ce contin toate cele trei elemente (Mg, Ni, Al). De precizat ca datorita grosimii foarte mici si a rugozitatii mari unele dintre filme au fost masurate punctual si nu pe intreg intervalul de frecvente.

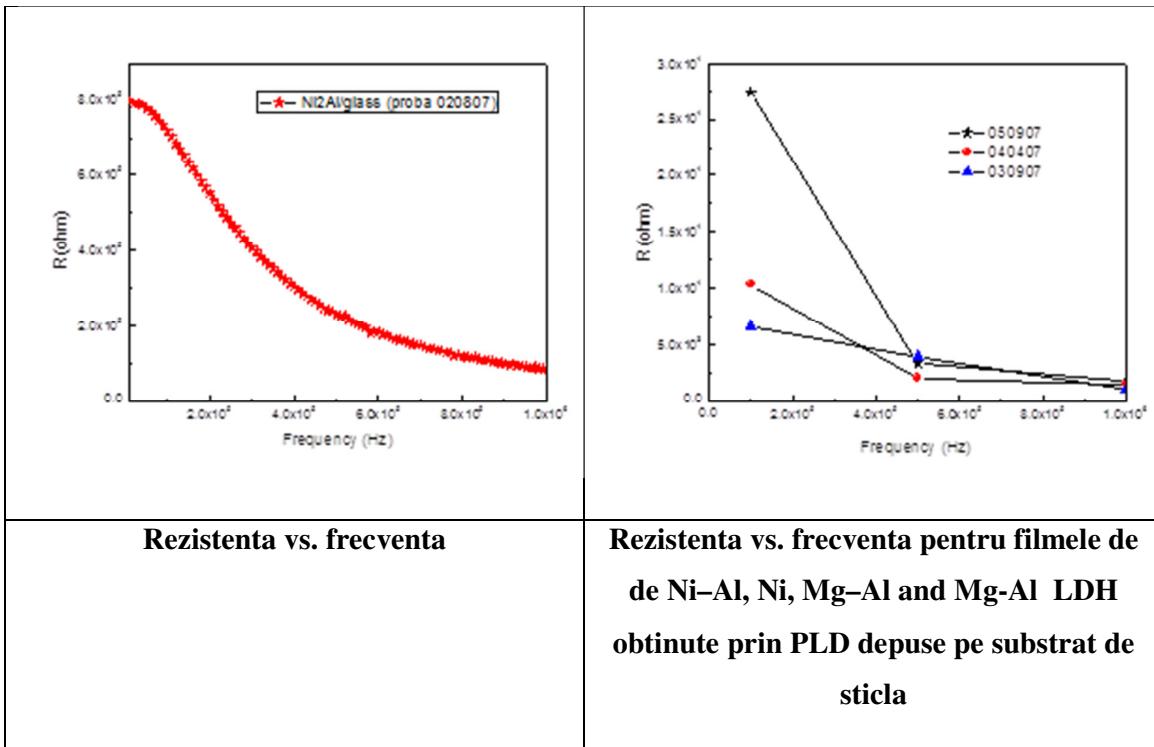


Fig. 7. Masuratori electrice pe filmele subtiri de Ni-Al, Ni, Mg-Al si Mg-Al LDH obtinute prin PLD

Ca si concluzie preliminara, conductivitatea filmelor creste odata cu cresterea procentului de nichel dar numai in cazul in care in filme sunt prezente toate cele trei elemente. In cazul filmelor de Ni₃Al rezistivitatea este mare si implicit conductivitatea este mai mica.

Rezultatele obtinute pe filmele de Ni-Mg LDH cu Ni incorporat au fost disseminate printr-un poster la conferinta COLA2013 din Ischia, Italia.

Concluzii.

In cadrul acestei etape au fost depuse cu succes o serie de filme de hidroxizi dublu stratificati folosind depunerea laser pulsata (PLD). In prima parte am depus filme de Mg-Al pe substrat de Si. Filmele vor fi ulterior folosite in experimente de absorptie a ionilor de Ni si Cu din solutii apoase. In a doua parte am depus filme de Ni-Al pe substrate de Si si sticla si pentru prima oara am investigat proprietatile electrice ale acestora. Toate filmele depuse au fost investigate prin XRD, EDX, AFM, FTIR, transmisie optica.

Pentru completarea raportului final am finalizat experimentele privind mecanismul de absorptie a nichelului in filmele subtiri de Mg si Ni-Mg LDH obtinute prin PLD.

Analiza structurala a filmelor de Mg si Ni-Mg LDH obtinute prin PLD a indicat o substitutie parciala a Mg cu Ni prin procesul cunoscut sub numele “diadochy”.

Dupa finalizarea analizelor structurale si electrice a filmelor obtinute am continuat investigatiile privind absorptia de Ni. In prima etapa filmele depuse atat pe substrate de siliciu cat si pe substrate de sticla au fost scufundate intr-o solutie de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ de concentratie 1g/L si lasate timp de 1 h. Dupa aceasta perioada au fost scoase, lasate la uscat in mediul ambient pana a doua zi si investigate electric si structural. In urmatoarele 2 etape filmele au fost introduse in apa pura timp de o ora si din nou reintroduse in solutie de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ pentru o ora. Difractogramele pentru filmele de Mg₃Al (fig. 8a) si Ni₃Al (fig. 8b) dupa fiecare etapa sunt prezentate mai jos.

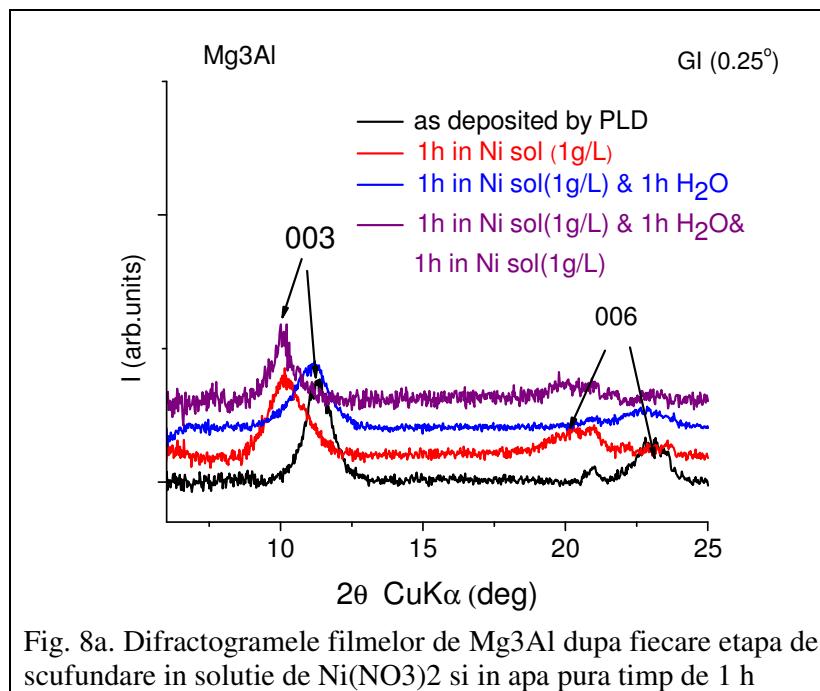


Fig. 8a. Difractogramele filmelor de Mg₃Al dupa fiecare etapa de scufundare in solutie de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ si in apa pura timp de 1 h

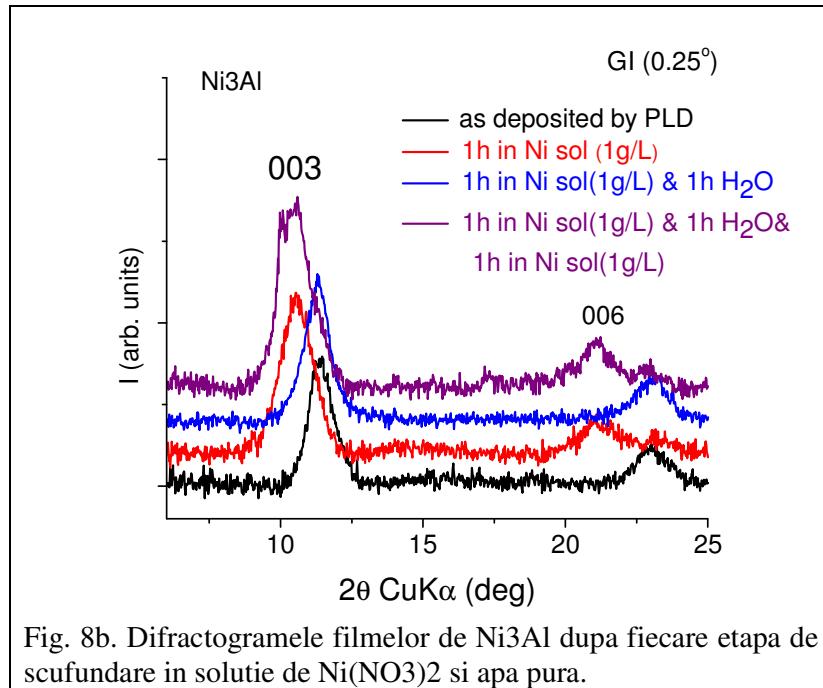


Fig. 8b. Difractogrammele filmelor de Ni₃Al după fiecare etapă de scufundare în soluție de Ni(NO₃)₂ și apă pură.

Rezultatele obținute la XRD și EDX sunt prezentate în tabelul 7.

Probe	tinte					
	EDX data (raport atomic)			XRD data		
	Mg Al	Ni Al	Mg+Ni Al	a(nm)	c(nm)	D ₀₀₃ (nm)
Mg ₃ Al	3.19	-	3.19	0.3054	2.3093	8.9
NiMg ₂ Al	2.00	1.43	3.43	0.3043	2.3001	8.9
Ni ₂ MgAl	0.99	2.44	3.43	0.3038	2.3003	7.6
Ni ₃ Al	-	3.92	3.92	0.3037	2.2984	12.6
Filme subtiri						
PLD						
Mg ₃ Al	3.03	-	3.03		2.3416	7.6
NiMg ₂ Al	1.71	1.49	3.20		2.3564	7.5
Ni ₂ MgAl	0.93	2.56	3.49		2.3340	6.3
Ni ₃ Al	-	3.47	3.47		2.3228	7.8
1h sol Ni (1g/L)						
Mg ₃ Al	1.85	2.23	4.08		2.5670	5.4
NiMg ₂ Al	1.43	2.27	3.70		2.5189	5.3
Ni ₂ MgAl	0.91	3.35	4.26		2.5509	7.1
Ni ₃ Al	-	4.16	4.16		2.4992	6.1
1h sol Ni (1g/L) +1h H ₂ O						
Mg ₃ Al	1.16	1.23	2.40		2.4069	5.9
NiMg ₂ Al	1.27	1.18	2.45		2.3447	6.6
Ni ₂ MgAl	1.14	1.10	2.24		2.3424	8.3
Ni ₃ Al	-	1.07	1.07		2.3554	7.5
1h sol Ni (1g/L) +1h H ₂ O+1h sol Ni(1g/L)						
Mg ₃ Al	1.27	4.26	5.53		2.6232	8.4

NiMg2Al	1.09	4.45	5.54		2.5113	7.1
Ni2MgAl	0.77	2.93	3.70		2.5090	6.5
Ni3Al	-	3.76	3.76		2.4994	5.6

Tabel 7. Rezultatele obtinute ale parametrilor de retea si rapoartele atomice intre elemente

Dupa analiza rezultatelor obtinute banuim ca se intercaleaza o molecule mai mare in structura de LDH. Cel mai probabil este vorba de Ni(NO₃)₂.6H₂O in care Ni este legat de apa si nu de azotati. Aceste calcule sunt inca sub investigatie si vor face parte din articolul ce urmeaza a fi trimis foarte curand spre publicare.

Masuratorile electrice a probelor dupa fiecare etapa de scufundare in solutie de Ni(NO₃)₂, respectiv in apa pura sunt prezentate in fig. 9.

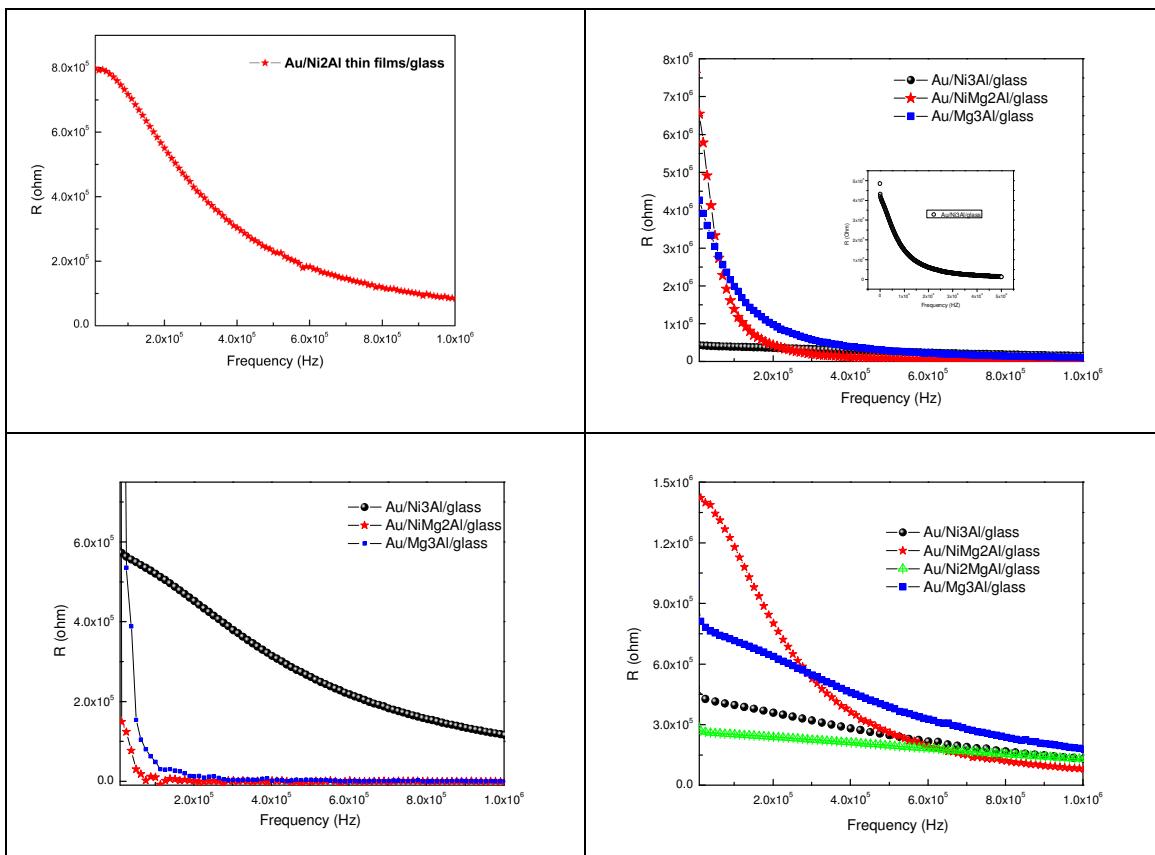
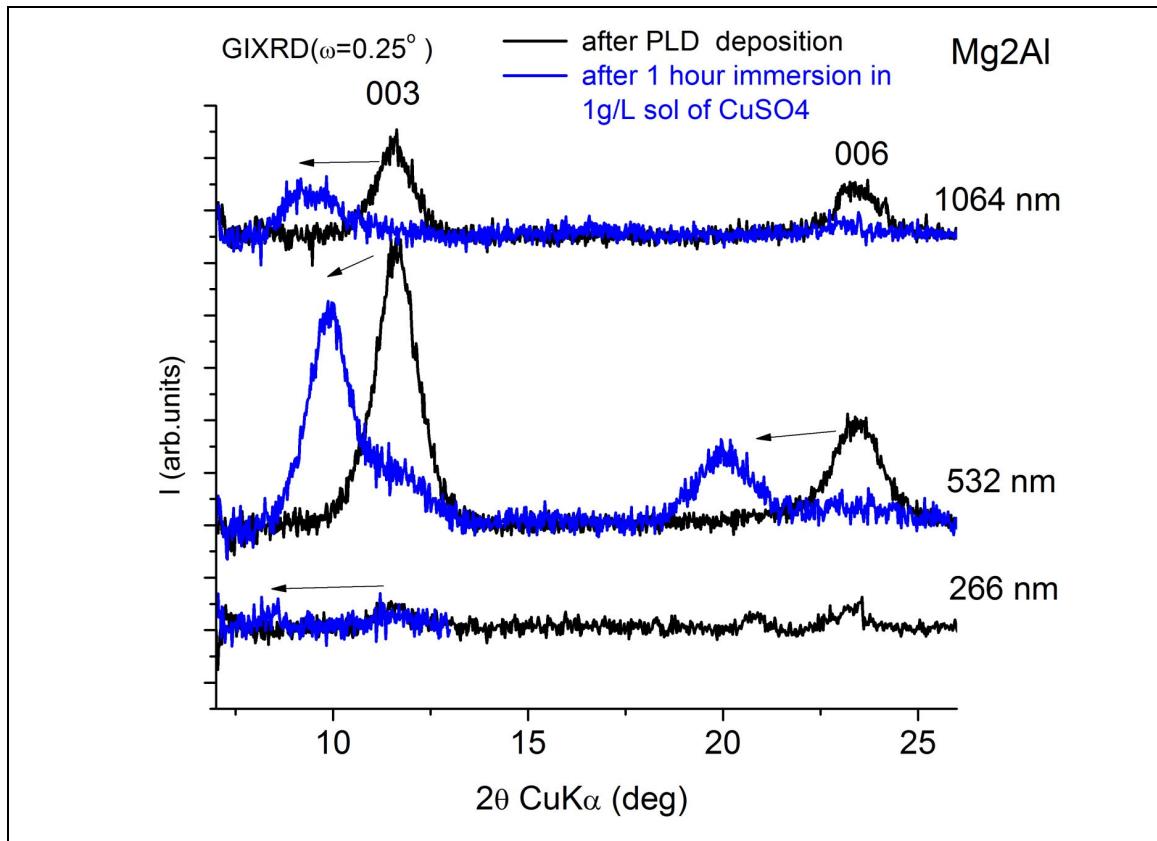


Fig. 9. Masuratorile electrice facute pe filmele de Ni-Al, Ni, Mg-Al si Mg-Al LDH depuse pe substrat de sticla si care au fost acoperite cu electrozi de aur. Rezistenta este prezentata in functie de frecventa si are valori de ordinul megaohmi.

Concluzia finala a acestor masuratori electrice este ca dupa a doua imersare in solutia de nichel toate probele au putut fi masurate si valorile rezistentei s-au stabilizat la valori de ordinul MOhm. Acest lucru nu a fost observat si la probele imersate pentru prima oara in

solutia de nichel si apoi introduce in apa pura. In aceasta etapa valorile au fost apropiate de cele obtinute pe filmele subtiri inainte de a fi imersate in solutia cu Ni(NO₃)₂.

Tot in cadrul proiectului am studiat absorptia de Cu din solutii apoase cu ajutorul filmelor de hidrotalciti. Pentru aceste experimente s-au depus filme subtiri de Mg-Al ($Mg/Al=2$) si Zn-Al ($Zn/Al=2$) LDH prin PLD folosind toate cele trei lungimi de unda (1064 nm, 532 nm si 266 nm). Dupa analiza structurala a filmelor obtinute, acestea au fost imersate in solutie de CuSO₄ (1g/L) pentru o ora si analizate prin tehniciile XRD si EDX dupa fiecare etapa (fig. 10).



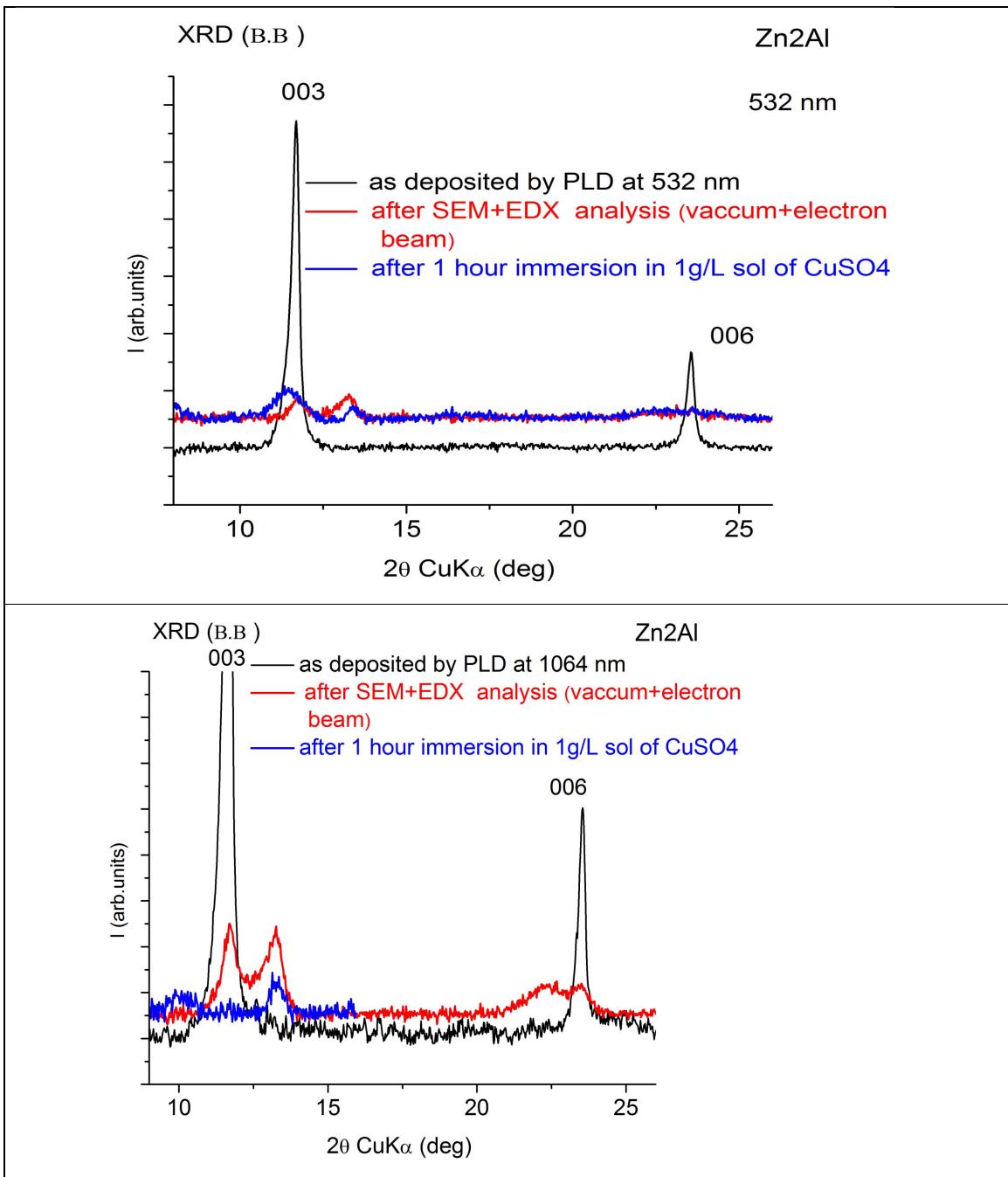


Fig. 10. Spectrele de raze X ale filmelor de Mg₂Al si Zn₂Al inainte si dupa imersarea in solutia de CuSO₄ timp de o ora

Rapoartele atomice ale elementelor pe filmele subtiri de Mg₂Al si Zn₂Al inainte si dupa imersare in solutia de CuSO₄ au fost investigate prin EDX si rezultatele obtinute sunt prezentate in Tabelul 8 si 9.

Probe	Raportul atomic al compusilor					
	AAS	EDX				
		Mg/Al	Mg/Al	Cu/Al	S/Al	(Mg+Cu)/Al
Pudra/tinta Mg2Al	1.93	1.93				
Film subtire de Mg2Al	λ (nm)					
	266		2.08			
	532		2.01			
	1064		1.98			
Rezultate dupa imersarea in solutie CuSO_4 (1g/L) timp de 1 h	266		1.13	1.63	0.23	2.76
	532		1.25	2.72	0.37	3.97
	1064		0.74	3.03	0.45	3.77

Tabel 8. Valorile rapoartelor atomice ale elementelor obtinute in urma analizelor EDX inainte si dupa introducerea in solutia CuSO_4 (1g/L) timp de 1 h

Probe	Raportul atomic al compusilor					
	AAS	EDX				
		Zn/Al	Zn/Al	Cu/Al	S/Al	(Zn+Cu)/Al
Pudra/tinta de Zn2Al	1.76	2.25				
Film subtire de Zn2Al	λ (nm)					
	266		1.90			

	532		1.40		
	1064		2.55		
Rezultate dupa imersarea in solutie CuSO ₄ (1g/L) timp de 1 h	266	1.41	1.45	0.13	2.86
	532	1.02	0.99	0.09	2.01
	1064	1.62	1.16	0.15	2.78

Tabel 9. Valorile rapoartelor atomice ale elementelor obtinute in urma analizelor EDX inainte si dupa introducerea in solutia CuSO₄ (1g/L) timp de 1 h

Rezultatele obtinute duc la urmatoarele concluzii:

- Absorptia cuprului in filmele subtiri de Mg-Al si Zn-Al LDH apare in principal prin substitutia Mg²⁺ cu Cu²⁺ prin procesul cunoscut sub numele “diadochy”.
- Concomitent intercalarea moleculei de SO₄²⁻ in structura interlamelara a hidrotalcitului conduce la schimbarea pozitiei reflectiei (001) prezenta la unghiuri mici in difractograma de raze X si la cresterea raportului S/Al.
- Absorptia de Cu²⁺ este mai mare in filmele de Mg2Al depuse la lungimea de unda de 532 si 1064 nm.
- Analizele SEM si EDX efectuate pe filmele de Zn2Al au aratat ca acestea sunt sensibile la introducerea in camera de vid si la fasciculul de electroni. Degradarea structurii de hidrotacit si absorptia de Cu si S in acest caz este comparabil mai mica decat in cazul filmelor de Mg2Al.

Toate studiile prezentate in acest raport final au fost publicate sau urmeaza a fi trimise spre publicare in cel mai scurt timp.

Director proiect,

Dr. Angela Vlad