

Raport stiintific etapa 1/15.12.2011

*privind implementarea proiectului **Retentia de metale grele in filmele subtiri de hidrotalciti (LDH) obtinute prin ablatie laser (PLD) in perioada octombrie – 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 parametri 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: $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]-(A^{n-}_{x/n})_m H_2O$, 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_2^{-3} , 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 $85^{\circ}C$ 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 substraturi (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 tinteii 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].

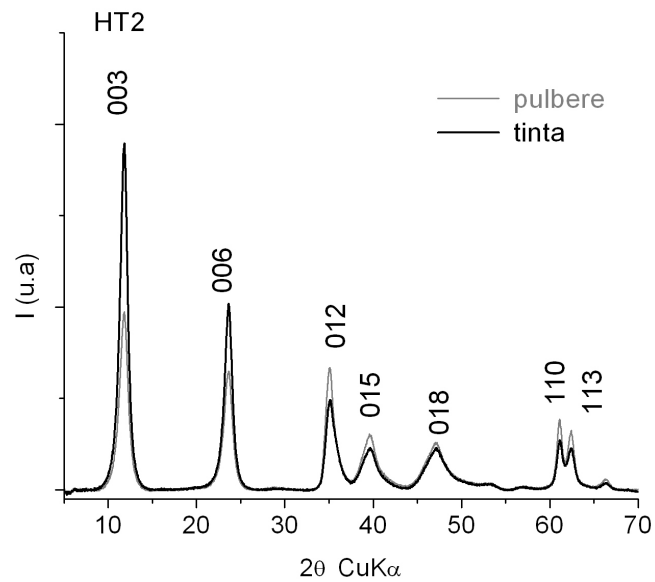
Datorita pretului relativ mic de productie si capacitatii mari de schimb anionic, filmele de LDH pot fi folosite in aplicatii privind poluarea mediului inconjurator, mai precis la inlaturarea deseurilor organice si anorganice din solutiile apoase [6]. Posibilitatea inlaturarii metalelor grele din solutiile 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 chelatatie 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-oxigen (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 partial si depinde de temperatura de echilibru, posibilitatea substituirii ionului, dar si de sarcina si structura electronica a partenerului inlocuit.

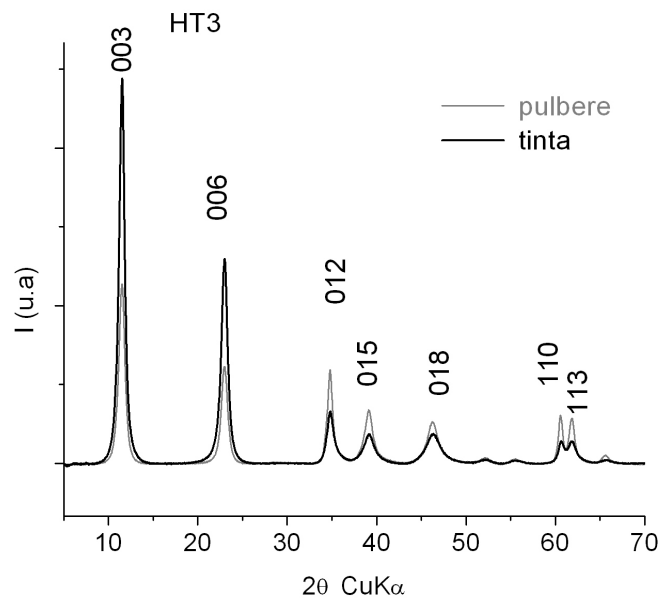
Adsorbtiile cationilor metalici de Cu^{2+} , Cd^{2+} si Pb^{2+} in diferite concentratii din apa de catre hidroxizii dublu stratificati de Zn-Al ce au intercalate agentii diethylenetriaminopentaacetice acid (dtpa) si meso-2,3-dimercaptosuccinic acid (dmsa) este posibila prin procesul de chelatatie, dupa 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, tinte au 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 tinte 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 preablata pentru a reduce impuritatile de pe suprafata. O ablatie uniforma a tinte este obtinuta prin translatarea si rotatia tinte, astfel intreaga suprafata este utilizata.

Numim *film subtire* un material cu grosime mai mica de cativa microni obtinut prin condensarea speciilor atomice/moleculare/ionice a materiei. Mecanismul de depunerea a filmului subtire si etapele formarii filmului este descris in Ref. 13.

Pentru obtinerea de filme subtiri de LDH am testat mai multi parametrii (Tabel 1).

Tabel 1.

Parametrii	Valori
Tipul de laser	KrF, Nd:YAG
Lungimea de unda	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 urmeaza a fi investigate si cele mai bune conditii de depunere vor fi folosite pentru experimentele urmatoare.

Referinte:

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).

Director proiect,

Angela Vlad