

Raport stiintific etapa 1/31.12.2015

privind implementarea proiectului Depunerea de filme subtiri hibride tip molecula oaspete fotofunctionala intercalata in matrice gazda de hidroxizi dublu stratificati in perioada octombrie – decembrie 2015

Denumire etapa: Raport de faza privind prepararea de pulberi, ca probe de referinta, pe baza de hidroxizi dublu stratificati (LDH) de Mg-Al nemodificati si modificati cu dodecylsulfat (DS). Proprietati optice. Creare pagina web a proiectului.

Prima etapa a proiectului are ca obiectiv principal obtinerea de pulberi de hidroxizi dublu stratificati (LDH) de Mg-Al. Dupa obtinere in pulberile de hidroxizi dublu stratificati (LDH) se va intercala un surfactant numit dodecilsulfat (DS).

Materiale:

Hidroxizii dublu stratificati (LDH) sunt cunoscuti de asemenea sub numele de compusi de tip hidrotalcit si au atras atentia datorita anizotropiei lor structurale, capacitatea mare de schimb anionic si flexibilitate compositionala, fiind intensiv folosite in cataliza, adsorbție, schimb de ioni, materiale fluorescente si optice [1-4]. Formula chimica poate fi descrisa ca: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, unde M^{2+} si M^{3+} sunt divalent (Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} sau Co^{2+}) sau trivalent (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , sau Ga^{3+}) cationi [5]. A^{n-} reprezinta un anion in strat intermediar de incarcare n si x reprezinta $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$.

Hidroxizi dublu stratificati pe baza de Mg-Al sunt compusi inorganici cu structura lamelara si proprietati de schimb anionic. Structura de LDH este prezentata in fig. 1.

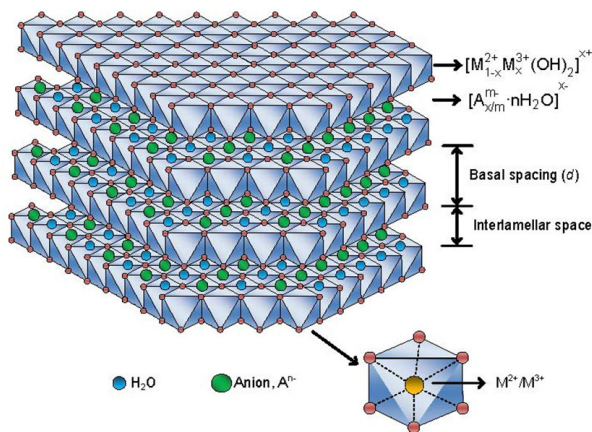


Fig. 1 Structura lamelara a hidroxizilor dublu stratificati

Sodium dodecyl sulfate produs de Sigma-Aldrich (Fig. 2). Acesta va fi intercalat in structura de hidrotalcit.

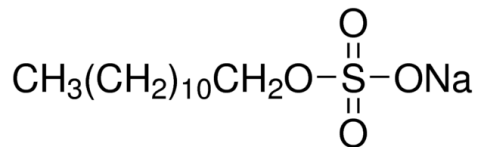


Fig. 2. Structura Sodium dodecyl sulfat

Obiectiv 1.1: Prepararea de pulberi si filme pe baza de hidroxizi dublu stratificati folosite ca probe de referinta

Pentru obtinerea pulberilor de tip hidroxid dublu stratificat Mg_xAl s-a ales ca metoda de preparare coprecipitarea la pH constant 10 in conditii de suprasaturare scazuta.

Metoda de obtinere a fost optimizata de colaboratorii de la Facultatea de Chimie a Universitatii Bucuresti pentru a permite scurtarea timpului de sinteza.

Ca materii prime s-au utilizat Mg(NO₃)₂ • 6 H₂O, Al(NO₃)₃ • 9 H₂O, Na₂CO₃ anhidru si NaOH. Toți reactivii au fost achizitionați de la firma Merck.

Etapele preparării sunt urmatoarele:

a) Prepararea soluției apoase de azotați de magneziu și aluminiu (denumita soluția 1) in care raportul dintre metalul bivalent și cel trivalent să fie egal cu 2; 2,5; 3, iar concentrația de Mg²⁺+Al³⁺ din soluția 1 să fie 1,5 M.

b) Prepararea soluției apoase bazice (denumită soluția 2) ce conține hidroxid de sodiu și carbonat de sodiu astfel încât concentrația de ioni de Na din soluția 2 să fie 4,4 M, iar concentrația de carbonat de sodiu din această soluție să fie de 1 M. pH-ul soluției 2 este 13.

c) Coprecipitarea se realizează într-un vas de reacție prevăzut cu agitator în care s-au introdus inițial 400 mL apă distilată al cărei pH a fost adus la 10 cu ajutorul soluției 2.

d) Maturarea. Gelul obținut în urma coprecipitării este maturat prin încălzire la 75°C timp de 18 ore sub agitare ușoară. În timpul maturării la vasul în care s-a efectuat coprecipitarea, se montează un refrigerent ascendent astfel încât să se evite evaporarea apei din amestecul de reacție.

e) Filtrarea – Separarea gelului de hidrotalcit după maturare se face prin filtrare la vid folosind un aparat de filtrare Büchner.

f) Spălarea – Precipitatul rămas pe hârtia de filtru de la palnia Büchner se spală cu apă distilată până când conductivitatea apei de spălare scade sub 100 S/cm.

g) Uscarea – După spălare, precipitatul este scos pe o sticlă de ceas și uscat în etuvă la 90°C timp de 24 de ore.

Pentru obținerea de filme subțiri prin depunere laser pulsată (PLD) pulberile obținute au fost presate cu o presă mecanică și s-au obținut tinte ce vor fi ablate în procesul de ablație laser. Metoda de depunere laser pulsată este descrisă în amănunt în ref [5].

Prin difracție de raze X s-a observat că structura de hidrotalcit este păstrată atât în cazul tintelor presate cât și în cazul pulberilor.

Pentru obținerea filmelor subțiri de hidroxizi dublu stratificați ce vor fi folosiți ca referință s-a folosit următorii parametri de depunere (Tabel 1):

Parametrii	Valori
Tipul de laser	Nd:YAG
Tinta	Mg-Al LDH cu Mg/Al=2.5 și Mg/Al=3 (Mg _{2.5} Al și Mg ₃ Al)
Lungimea de undă	

Rata de repetitive laser	532 nm, 1064 nm
Fluenta laser	10 Hz
Distanta tinta-substrat	2-3 J/cm ²
Numar de pulsuri	4-5 cm 10.000-24.000
Presiunea vidului	$\sim 10^{-3} - 10^{-6}$ mbar
Substrat	sticla, Si
Temperatura substratului (°C)	temperature camerei

Filmele obtinute au fost investigate in primul rand la XRD pentru a se observa structura de hidrotalcit si apoi la AFM pentru studiul morfologiei.

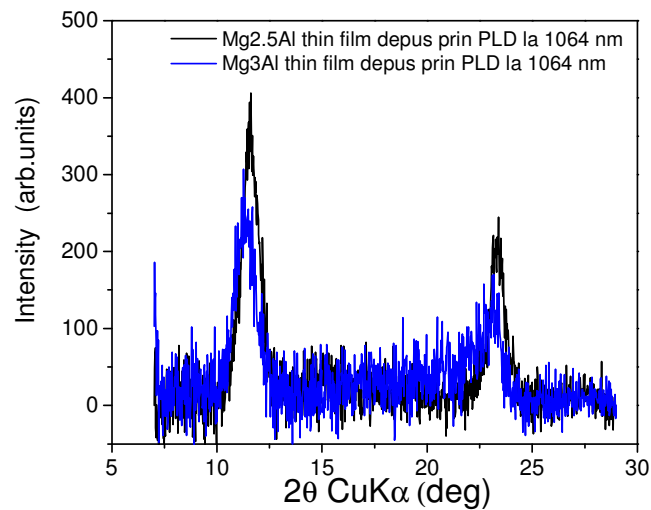


Fig. 3 Difractie de raze X pe filme subtiri de Mg_{2.5}Al si Mg₃Al LDH depuse pe substrat de siliciu

Investigatiile morfologice cu un microscop de forta atomica au aratat o suprafata rugoasa, neuniforma si cu particule mari depuse pe suprafata.

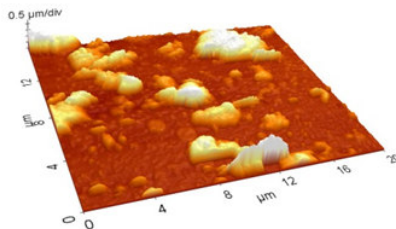


Fig. 4 Imagine AFM a unui film subtire de Mg_{2.5}Al depus prin PLD

Lungimea de unda care s-a dovedit ca ne da o rugozitate mai mica a filmelor subtiri este 1064 nm.

Activitatea 1.1.1 Preparaia unei pulberi de LDH pe baza de Mg,Al nemodificata si modificate cu surfactant dodecilsulfat(DS). Sintezele se vor realiza atat prin coprecipitare cat si prin "reconstructie". Caracterizarea pulberilor.

Pentru aceasta etapa materialele cu dodecilsulfat intercalat obtinute prin precipitare vor fi denumite HT-pDS si materialele cu dodecilsulfat intercalat obtinute prin "reconstructie" vor fi denumite HT-rDS.

Obtinerea materialelor prin precipitare necesita ca materii prime azotat de magneziu hexahidratat Mg(NO₃)₂·6H₂O Merck, azotat de aluminiu nonahidratat Al(NO₃)₃·9H₂O Merck, azotat de zinc hexahidratat Zn(NO₃)₂·6H₂O Merck, NaOH chimic pur Reactivul, Na₂CO₃ anhidru p.a. Fluka, dodecilsulfat de sodiu (pentru sinteza) C₁₂H₂₃NaO₄S LACH:NER.

Metalele bivalente si trivalente impreună cu dodecilsulfonatul de sodiu este denumita solutia 1 si are o concentratie de 1.5 M (M²⁺+Al³⁺), raportul molar M²⁺/Al³⁺=2.5/1 si respectiv 0.35 M dodecilsulfonat de sodiu, raport molar DDS/Al=1.5. Solutia bazica denumita solutia 2 contine hidroxid de sodiu si are concentratia 3,5M. Se adauga solutia 2 in solutia 1 sub agitare (300 rot/min) la temperatura camerei. Dupa ce se finalizeaza adaugarea solutiei 1 in solutia 2 se ajustează pH-ul la 10 si gelul rezultat este supus maturarii timp de 18 ore la T=60°C sub atmosfera de Helium. Dupa maturare gelul este separat prin filtrare la vid si spalat cu apa distilata pana cand conductivitatea apei de spalare scade sub 100 microS/cm. Solidul rezultat este uscat apoi timp de 48 de ore in exicator la temperatura camerei si încă 72 de ore în etuva la 50°C.

Metoda de preparare prin precipitare utilizand dodecilsulfat de sodiu permite obtinerea unui solid de tip hidrotalcit cu anioni de compensare dodecilsulfat cu un randament de peste 95% pentru cazul in care cationul bivalent este Mg^{2+} .

Prepararea pulberilor de tip hidrotalcit modificate cu dodecilsulfat de sodiu prin reconstructie foloseste oxizi micsti obtinuti prin calcinarea solidelor de tip hidrotalcit $Mg_{2.5}Al$ și respectiv $Zn_{2.5}Al$ timp de 18 ore la $460^{\circ}C$ in curent de aer. Probele obtinute din hidrotalcitul $Mg_{2.5}Al$ au fost denumite HT-r2.5DS. Reconstructia s-a realizat prin imersarea oxizilor micsti derivati din precursorii de tip hidrotalcit în soluții apoase de dodecilsulfat de sodiu, astfel incat raportul molar $DDS/Al= 1.5$. (la un exces de 50% de DDS).

In urma celor doua sinteze s-au tras urmatoarele concluzii:

1. Randamentul privind incorporarea surfactanților sulfati în structurile lamelare Mg/Al este de peste 90% folosind metoda de preparare prin coprecipitare la pH 10.
2. Realizarea reconstructiei la temperatura camerei este mai eficienta decat cea efectuata la temperatura de fierbere sau prin ultrasonicare
3. Cost mai mic pentru metoda de preparare prin precipitare
4. metodele abordate sunt “friendly” cu mediul intrucat implică un numar mai mic de etape, consumuri mai reduse de energie si, nu se utilizeaza solventi organici.

Investigatiile XRD au evidentiat intercalarea ionului de DDS (Fig. 5).

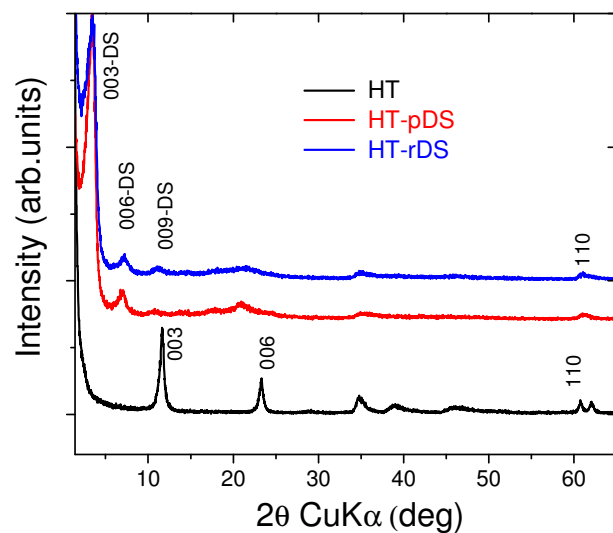


Fig. 5 Investigatii XRD pe pulberile HT-pDS si HT-rDS

Investigiile de analiza termica de tip TG-DTA s-au realizat cu un aparat Hi-Res TGA 2950 de la TA Instruments in atmosfera de azot (curgere azot: 60 mL/min folosind creuzeti de Pt.

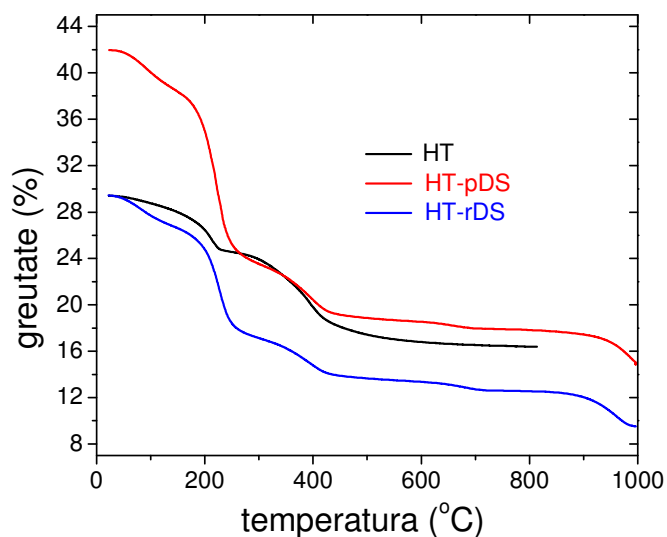


Fig. 6 Masuratori TG pe pulberi care au intercalate dodecilsulfat DS

In urma masuratorilor s-a observat intercalarea interstrat a ionului DS.

S-a mai constatat ca pentru pulberile de Mg_{2.5}Al pierderea este continua in schimb ce pentru pulberile cu dodecilsulfat pierderile apar in una sau chiar doua etape. Eliminarea rezidurilor este asociata cu formarea de oxizi si faze spinel.

Activitatea 1.1.1 Se vor studia proprietatile optice pe filme preparate din pulberile obtinute la activitatea 1.1.1. prin metoda "drop-casting" pe substrat de sticla si cuar.

Pentru inregistrarea spectrelor in domeniul UV-VIS s-a folosit spectrofotometrul UV-VIS Perkin Elmer Lambda 25. Utilizand legea Lambert-Beer a fost trasat graficul absorbanta vs lungime de unda in gama spectrala aprox.190-1100 nm. Parametrii de masura utilizati au fost: mod absorbtie, viteza de scanare 480nm/s, slit 1 nm.

Au fost analizate 5 probe obtinute prin dizolvarea pulberilor in concentratie de 5% in diversi solvent (Tabel 2).

Proba	Solvent
HT2.5	alcool etilic
HT-pDS	alcool etilic
HT-rDS	alcool etilic
HT 3 comercial	alcool etilic
HT 3 comercial	acetona

Tabel 2. Lista cu probele depuse prin drop casting

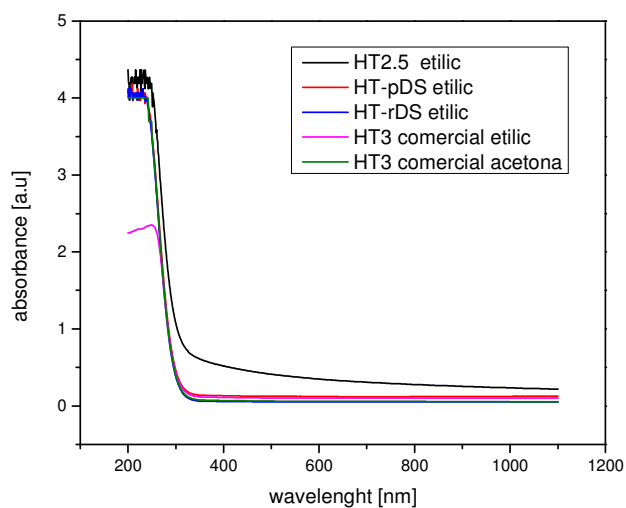


Fig. 7 Absorptia pe filmele depuse prin drop casting pe substrat de sticla

In domeniul spectral 300-1100 nm absorbanta este foarte scazuta pentru probele HT-pDS, HT-rDS, HT 3 comercial, exceptie facand proba HT 2.5 cu o absorbanta mai ridicata. Se poate observa o foarte slaba influenta a solventului in aceasta regiune.

In gama spectrala 200-300 nm, se mentine nivelul ridicat al absorbtiei probei HT 2.5 fata de celelalte probe. O modificare evidenta in acest domeniu este prezentata de curba de absorbtie a probei HT 3 dizolvata in alcool etilic, aceasta indicand o absorbtie la jumatate fata de restul spectrelor. Acest lucru poate fi pus pe seama solventului utilizat in obtinerea probei.

In concluzie mentionez ca au fost realizate toate etapele propuse pentru primul raport de faza.

Referinte:

- [1] A. Vaccari, *Applied Clay Sci.*, 14(4), 161 (1999)
- [2] C. Mousty, F. Leroux, *Recent Patents on Nanotechnology*, 6(3), 174 (2012)
- [3] Z. An, S. Lu, L. Zhao, J. He, *Langmuir*, 27 (20), 12745 (2011)
- [4] J.-M. Oh, D. -H. Park, S.-J. Choi, J. -H. Choy, *Recent Patents on Nanotechnology*, 6(3),
200 (2012)
- [5] D. Bäuerle, Springer Verlag, ISBN 3540668918, (2000).

Data

Semnatura

02.12.2015