



UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului



# NANOSTRUCTURED MATERIALS TYPE LAYERED DOUBLE HYDROXIDES AND DERIVED HYBRIDS

# MATERIALE NANOSTRUCTURATE DE TIP ARGILE ANIONICE LDHs ȘI HIBRIZI DERIVAȚI

- REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT -

**Conducători de doctorat:** Prof. univ. dr. ing. **Gabriela Carja** Prof. univ. dr. ing. **Elvira Fortunato** 

> Doctorand: Ing. Laura Ecaterina Dârțu

IAŞI - 2012







Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului "Burse Doctorale pentru Performanța în Cercetare la Nivel European (EURODOC)".

Proiectul "Burse Doctorale pentru Performanţa în Cercetare la Nivel European (EURODOC)", POSDRU/88/1.5/S/59410, ID 59410, este un proiect strategic care are ca obiectiv general "Dezvoltarea capitalului uman pentru cercetare prin programe doctorale pentru îmbunătățirea participării, creșterii atractivității şi motivației pentru cercetare. Dezvoltarea la nivel european a tinerilor cercetători care să adopte o abordare interdisciplinară în domeniul cercetării, dezvoltării şi inovării".

Proiect finanţat în perioada 2009 - 2012. Finanţare proiect: 18.943.804,97 RON Beneficiar: Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iaşi Partener: Universitatea "Babeş Bolyai" din Cluj-Napoca Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Mihaela-Luminiţa LUPU Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Alexandru OZUNU

### UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" IAȘI R E C T O R A T U L

Către .....

Vă facem cunoscut că, în ziua de **15 Octombrie 2012** la ora 11<sup>00</sup> în **Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului**, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

### "NANOSTRUCTURED MATERIALS TYPE LAYERED DOUBLE HYDROXIDES AND DERIVED HYBRIDS"

(Materiale nanostructurate de tip argile anionice LDHs și hibrizi derivați)

elaborată de inginer Laura Ecaterina DÂRȚU în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

1. Prof.univ.dr.ing. Silvia CURTEANU Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași	preşedinte
2. Prof.univ.dr.ing. Gabriela CARJA Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași	conducător științific
3. Prof.univ.dr.ing. Elvira FORTUNATO Universitatea "Nova", Lisabona, Portugalia	conducător științific
4. Prof.univ.dr.ing. Horia IOVU Universitatea Politehnica din București	membru
5. Prof.univ.dr.ing. Dragoş CIUPARU Universitatea Petrol-Gaze din Ploieşti	membru
6. <b>Prof.univ.dr.ing. Viorica MUŞAT</b> Universitatea "Dunarea de Jos" din Galați	membru

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de



Secretar universitate, Cristina Nagît

#### Mulțumiri

Acum, după trei ani de doctorat, realizez că am încercat să pătrund în tainele materiei, chimia reprezentând ea însăși esența materiei universului. Au fost trei ani de lecție în știință, dar mai ales în exigență, strict necesară în a înțelege și mai ales a-ți însuși ceva din tainele cunoașterii.

Alese mulțumiri și o deosebită considerație conducătorului de doctorat, Prof. Dr. Ing. Gabriela Carja, pentru profesionalismul, înțelepciunea, răbdarea și sprijinul real acordat pe întreaga perioadă de desfășurare a doctoratului. De asemenea, aș dori să-i mulțumesc doamnei Profesor pentru pasiunea pe care mi-a insuflat-o pentru cercetare.

Cu deosebit respect exprim recunoștință Prof. Dr. Ing. Elvira Fortunato pentru îndrumarea științifică oferită pe parcursul întregului stagiu de cercetare desfășurat la Institutul CENIMAT, Facultatea de Științe și Tehnologie, Universitatea NOVA, Lisabona. Îi mulțumesc că a acceptat să coordoneze în cotutelă această teză de doctorat și pentru că m-a acceptat în echipa sa de cercetare.

Distinșilor referenți științifici: Prof. dr. ing. Horia Iovu de la Universitatea Politehnica din București, Prof. dr. ing. Dragoș Ciuparu de la Universitatea de Petrol-Gaze din Ploiești și Prof. dr. ing. Viorica Mușat de la Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați le împărtășesc mulțumiri alese pentru bunăvoința și solicitudinea cu care au recenzat lucrarea și pentru sugestiile și recomandările prețioase formulate cu acest prilej.

Le mulţumesc atât colegilor din ţară cât şi din Lisabona pentru sprijin, încurajare, susţinerea moralului, ajutorul dat şi voia bună emanată atunci când am avut nevoie. Doresc să adresez mulţumirile cuvenite tuturor celor care, direct sau indirect, prin sugestiile oferite au contribuit la şlefuirea acestui demers ştiințific şi m-au susţinut în finalizarea lui.

În mod categoric, finalizarea tezei mele de doctorat nu ar fi fost posibilă fără ajutorul familiei care m-a sprijinit și încurajat pe toată perioada derulării stagiului de doctorat, părinților mei, Dorina și Constantin-Toni, fiindu-le dedicată această reușită.

Iași, Octombrie 2012

# CUPRINS

INTRODUCERE	
NOTAȚII	
LISTĂ FIGURI ȘI TABELE	1
PARTEA I. STADIUL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIU	1
CAPITOLUL 1. MATERIALE NANOSTRUCTURATE DE TIP ARGILE ANIONICE, LDHs ȘI HIBRIZI DERIVAȚI	1
I.1. Noțiuni introductive privind argilele anionice LDHs și hibrizii derivați	1
I.2. Metode de sinteză ale argilelor anionice LDHs și a hibrizilor derivați	2
I.2.1. Metoda coprecipitării	2
I.2.2. Metoda hidrolizei ureei	/
I.2.3. Metoda sol-gel	
I.2.4. Metoda hidrotermală	
I.2.5. Metoda poliol	
I.2.6. Metoda reconstrucției	
I.2.7. Reacții de schimb anionic	
I.3. Studii ale caracteristicilor fizico-chimice ale argilelor anionice LDHs și ale	
hibrizilor derivați prin tehnici experimentale	
I.3.1. Studii ale caracteristicilor structurale prin difracția de raze X	
(XRD)	
I.3.2. Studii ale caracteristicilor interstrat prin analiza IR cu transformată	
Fourier (FTIR, Raman)	

I.3.3. Studii ale caracteristicilor texturale și micromorfologice pr	rin
microscopia electronică de baleiaj și microscopia electronică cu transmisie (SEI	М,
TEM, EDX)	•••
I.3.4. Studii asupra caracteristicilor de suprafață prin spectroscop	oia
fotoelectronică de raze X (XPS)	•••
I.3.5. Studii asupra degradării termice prin analiza termogravimetric	≿ă∕
termodiferentială (TG/DTG/DTA)	•••
I.3.6. Studii asupra caracteristicilor optice prin spectroscopia UV-VIS	, <b></b>
I.4. Aplicații ale argilelor anionice LDHs și ale hibrizilor derivați	•••
PARTEA a II a. REZULTATELE CERCETĂRII EXPERIMENTALE	
DESFĂȘURATĂ PRIN ACTIVITATEA DE DOCTORAT; CONTRIBUȚII	
PROPRII	••
CAPITOLUL II. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND ARGILEL	Æ
ANIONICE DE TIP LDHs PRECURSOARE	
II.1. Metode de sinteză ale argilelor anionice LDHs precursoare	
II.2. Analiza caracteristicilor fizico-chimice ale argilelor de tip LDHs precursoare	•••
II.2.1. Caracterizarea argilelor anionice prin analiza XRD	•••
II.2.2. Caracterizarea argilelor anionice prin analiza FTIR	•••
II.2.3. Caracterizarea argilelor anionice prin analiza Raman	
II.2.4. Caracterizarea argilelor anionice prin analiza TG-DTG	•••
II.2.5. Caracterizarea argilelor anionice prin analiza EDX și XRF	
II.2.6. Caracterizarea argilelor anionice prin analiza SEM	
II.3. Concluzii	
CAPITOLUL III. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND	
MATERIALELE HIBRIDE DERIVATE DIN ARGILE ANIONICE LDHs	
	•••
III.1. Sinteza și studiul proprietăților fizico-chimice ale materialelor hibride de t	tip
Ga/LDHs	···
III.2. Sinteza și studiul proprietăților fizico-chimice ale materialelor hibride de t	tip
Ag/LDHs	•••
III.3. Sinteza și studiul proprietăților fizico-chimice ale materialelor hibride de t	tip
Ca/GluLDHs	

III.4. Sinteza și studiul proprietăților fizico-chimice ale materialelor hibride de tip	
Cu/LDHs	127
III.5. Concluzii	134
CAPITOLUL IV. APLICAȚII ALE MATERIALELOR	
NANOSTRUCTURATE DE TIP ARGILE ANIONICE LDHs ȘI ALE	
HIBRIZILOR DERIVAȚI	136
IV.1. Aplicații ale hibrizilor de tip Ga/ZnAlLDH și Ga/ZnGaLDH ca noi materiale cu proprietăți electrice	136
IV.2. Hidroxizi dublu lamelari ca matrici capabile să încorporeze, transporte și elibereze agenți biologic activi.	151
IV.3. Argile anionice de tip LDH si hibrizi derivati ca matriale cu proprietăti	101
fotocatalitice	156
CONCLUZII GENERALE	164
ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ PRIVIND SUBIECTUL TEZEI DE	
DOCTORAT	167
BIBLIOGRAFIE	170

\* \* \*

Rezumatul lucrării prezintă, într-o formă succintă, rezultatele originale obținute, concluziile generale și bibliografia selectivă. La redactarea rezumatului s-au păstrat aceleași notații pentru capitole, figuri, tabele și ecuații utilizate în cadrul tezei de doctorat.

## INTRODUCERE

În ultimii ani, cercetările în domeniul nanomaterialelor au fost concentrate asupra ansamblelor care posedă nanoarhitecturi distincte, care sunt capabile să-și îmbine caracteristicile și să se autoorganizeze în scopul de obține noi materiale cu proprietăți complexe.

Progresul tehnologic la nivel mondial este condiționat de obținerea unor materiale care să fie nepoluante, dar și să posede proprietăți cât mai specifice. Ansamblarea nanostructurilor poate da naștere la proprietăți particulare la nivel macroscopic. Prin urmare, scopul acestei teze de doctorat este utilizarea de materiale de tip hidroxizi dublu lamelari ca și component de construcție în nanoarhitecturi specifice.

Hidroxizii dublu lamelari constituie o clasă de argile anionice caracterizată de o structură de tip brucit în care lamelele hidroxilice octaedrice prezintă un exces de sarcini pozitive echilibrate de anionii interlamelari de compensare de sarcină. Principalele proprietăți ale acestor materiale cum ar fi suprafață specifică mare, compoziție diversă, capacitate de schimb anionic, oferă posibilitatea aplicării acestor nanostructuri în domenii precum: fotocataliză, protecția mediului, medicină etc.

O proprietate importantă a hidroxizilor dublu lamelari o reprezintă efectul de memorie structurală, care permite intercalarea de diferiți anioni organici și anorganici în galeria interlamelară. Acest efect are la bază reconstrucția argilei anionice, supusă anterior unui proces termic, în soluții apoase care conțin diferiți anioni, astfel luând naștere noi ansamble nanostructurate de tip hibrizi derivați din hidroxizi dublu lamelari. Dacă tratatmentul termic la care sunt supuși hidroxizii dublu lamelari se continuă la temperaturi ridicate, atunci produșii finali ai procesului de calcinare vor fi oxizi metalici micști, caracterizați prin proprietăți deosebite, ceea ce permite aplicarea acestora în domenii specifice.

Materialele hibride anorganice și organice derivate din hidroxizi dublu lamelari prezintă o aplicabilitate ridicată în multe domenii de specialitate, datorită multiplelor caracteristici ale acestor nanoarhitecturi, între care se enumeră: compoziție versatilă, biocompatibilitate ridicată și stabilitate ridicată.

1

Astfel, scopul principal al tezei de doctorat este reprezentat de construirea unor noi formulări care să prezinte arhitecturi specifice astfel încât aceste materiale să capete anumite particularități. În acest context, au fost fabricate și caracterizate patru structuri hibride plecând de la materiale de tip LDH, obținându-se într-un singur material proprietăți cumulate ale matricii de argilă și ale compușilor intercalați.

Studiile efectuate pe aceste categorii de materiale au arătat că acestea, în funcție de compoziția pe care o prezintă, pot să dezvolte proprietăți electrice, să acționeze ca matrici purtătoare de compuși biologic activi și totodată să permită eliberarea controlată a acestora sau chiar să joace rolul de fotocatalizatori eficienți în procese de degradare ale unor compuși organici toxici.

#### Obiectivele tezei de doctorat sunt:

Obținerea unor noi formulări de tip ansamble nanostructurate pe bază de argile anionice LDH și hibrizi derivați;

> Utilizarea matricilor lamelare de tip LDH ca și componenți specifici ai unei nanoarhitecturi;

Studii asupra nanoarhitectonicii ansamblelor nanostructurate de tip LDH și ai hibrizilor derivați prin microscopie electronică cu transmisie (TEM) și microscopie electronică de baleiaj (FESEM);

Studiul caracteristicilor fizico-chimice ale materialelor nanostructurate de tip LDHs și a hibrizilor derivați prin analize: difracție de raze X (XRD), spectroscopie IR cu transformată Fourier (FTIR), analiza termogravimetrică (TG-DTG-DTA), spectroscopie de raze X prin dispersie de energie (EDX), spectroscopie de fluorescență de raze X (XRF), spectroscopie în domeniul ultraviolet-visibil (UV-Vis), spectroscopie fotoelectronică de raze X (XPS) și spectroscopie Raman;

Studiul aplicaților nanoarhitecturilor LDHs ca noi materiale cu proprietăți electrice, matrici purtătoare de medicamente și noi formulări fotocatalitice eficiente.

#### Noutatea și originalitatea rezultatelor obținute constă în:

> Au fost obținute materiale noi pe bază de argile anionice de tip LDH cu o nanoarhitectură specifică care au dat naștere unor proprietăți și aplicații noi;

> Au fost obținuți compuși nanostructurați derivați din hidroxizi dublu lamelari care prezintă proprietăți electrice, ceea ce face posibilă aplicarea acestora în domeniul dispozitivelor electronice;

> Au fost testate materiale nanostructurate de tip LDHs de tip hibrizi derivați ca noi matrici purtătoare de medicamente, demostrându-se astfel potențialul ridicat al hidroxizilor dublu lamelari de a dezvolta o terapeutică complexă prin încorporarea, stocarea, transportarea și eliberarea agenților încorporați;

Au fost obținuți noi compuși nanostructurați de tip hidroxizi dublu lamelari cu proprietăți fotocatalitice în procesul de degradare a unor compuși organici toxici.

2

Teza de doctorat este structurată astfel:

Partea I – Stadiul cunoașterii în domeniu cuprinde un capitol.

Partea II - *Rezultatele cercetării experimentale desfăşurată prin activitatea de doctorat; Contribuții proprii* include cinci capitole.

Teza de doctorat mai include pe lângă aceste părți principale: Introducere, Concluzii generale, Activitate științifică și Bibliografie.

**Capitolul 1** - MATERIALE NANOSTRUCTURATE DE TIP ARGILE ANIONICE, LDHs ȘI HIBRIZI DERIVAȚI - este constituit din considerații generale privind argilele anionice de tip LDHs, mai concret particularitățile de structură, principalele proprietăți și metode de fabricare a acestora. În continuare, sunt prezentare tehnicile de caracterizare fizico-chimică care vor fi utilizate în caracterizarea materialelor ce se doresc a fi abordate. Sunt prezentate informațiile oferite de fiecare tehnică, modul de funcționare al echipamentului, modul de obținere al rezultatelor și pentru exemplificare sunt date studii din literatura de specialitate.

**Capitolul 2** - CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND ARGILELE ANIONICE DE TIP LDHs PRECURSOARE - deschide partea de contribuții proprii a tezei de doctorat. În acest capitol este prezentat protocolul experimental de sinteză a argilelor precursoare de tip LDHs: MgAILDH, ZnAILDH și ZnGaLDH, aceste materiale fiind utilizate ulterior în fabricarea structurilor hibride derivate. Argilele precursoare sunt caracterizate utilizând următoarele tehnici de analiză: difracția de raze X (XRD), spectroscopia IR cu transformată Fourier (FTIR), microscopia electronică de baleiaj (SEM), analiza termogravimetrică (TG-DTG-DTA), spectroscopia de fluorescență de raze X (XRF), spectroscopia de raze X prin dispersie de energie (EDX) și spectroscopia Raman.

**Capitolul 3** - CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND MATERIALELE HIBRIDE DERIVATE DIN ARGILE ANIONICE LDHs - include aspecte privind procedeul de fabricație și caracterizarea fizico-chimică a patru tipuri de hibrizi derivați din argilele anionice precursoare. Structurile hibride ce fac subiectul acestui capitol sunt: Ga-LDHs (Ga/ZnAlLDH și Ga/ZnGaLDH), Ag-LDHs (Ag/MgAlLDH și Ag/ZnAlLDH), Ca-GluLDHs (Ca-GluMgAlLDH) și Cu-LDHs (Cu/MgAlLDH și Cu/ZnAlLDH). A fost studiat modul de autoansamblare, caractericticile interstrat și de suprafață ale acestora în corelație cu proprietățile texturale și morfologice.

**Capitolul 4** - APLICAȚII ALE MATERIALELOR NANOSTRUCTURATE DE TIP ARGILE ANIONICE LDHs ȘI ALE HIBRIZILOR DERIVAȚI - prezintă aplicații ale materialelor nanostructurate de tip argile anionice LDHs și ale hibrizilor derivați ca noi materiale cu proprietăți electrice, matrici purtătoare de principii biologic active și noi formulări fotocatalitice.

Astfel, un prim subcapitol descrie sinteza hidroxizilor dublu lamelari sub formă de filme subțiri utilizând metoda spin coating, precum și aspecte legate de caracterizarea electrică a acestora.

Rezultatele obținute au arătat că hidroxizii dublu lamelari posedă proprietăți de semiconductor, putând dezvolta posibile aplicații în domeniul electronicii.

Al doilea subcapitol tratează hidroxizii dublu lamelari ca matrici capabile să încorporeze, să transporte și să elibereze controlat agenți biologic activi. Sunt prezentate profilele de eliberare ale calciului și ale glutamatului din hibridul corespunzător. Studiul prezentat demonstrează potențialul ridicat al hidroxizilor dublu lamelari de a dezvolta o terapeutică complexă în domeniul amintit.

Al treilea subcapitol prezintă aplicații ale hidroxizilor dublu lamelari în calitate de fotocatalizatori în procesul de degradare a unui colorant industrial. Au fost investigate caracteristicile optice ale argilelor precursoare și ale hibrizilor derivați din acestea și de asemenea au fost calculate configurațiile benzilor de energie, rezultatele evidențiind o capacitate ridicată de absorbție și în consecință aplicabilitatea acestor materiale în fotocataliză.

În partea finală a tezei de doctorat sunt prezentate Concluziile generale și Bibliografia.

Rezultatele obținute în cadrul tezei de doctorat au fost valorificate prin publicarea a 2 articole în reviste cotate ISI, 1 articol în curs de evaluare în reviste cotate ISI Web of Science, 1 articol publicat în reviste BDI, 1 capitol de carte și prin participarea la 2 manifestări științifice naționale și 10 manifestări științifice internaționale.

# CAPITOLUL II CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND ARGILELE ANIONICE DE TIP LDHs PRECURSOARE

În acest capitol este prezentată sinteza argilelor precursoare și analiza caracteristicilor fizico-chimice ale acestora utilizând tehnici avansate de caracterizare.

#### II.1. Metode de sinteză ale argilelor anionice LDHs precursoare

Argilele anionice precursoare de tip LHDs au fost sintetizate utilizând metoda coprecipitării directe la pH constant, această tehnică fiind cea mai comună tehnică de obținere a acestui tip de materiale. În Figura II.1 este prezentat schematic protocolul experimental de obținere a materialelor de tip LDHs precursoare, utilizând metoda coprecipitării. În Figura II.2 este redat un model al instalației experimentale utilizată în laborator în sinteza hidroxizilor dublu lamelari prin metoda coprecipitării directe.







Figura II.2. Schema instalației experimentale de sinteză a argilelor anionice precursoare.

# II.2. Analiza caracteristicilor fizico-chimice ale argilelor de tip LDHs precursoare

#### II.2.1. Caracterizarea argilelor anionice prin analiza XRD

În Figura II.3 este prezentată difractograma XRD a argilelor precursoare de tip LDHs. Conform acesteia, putem observa că toate probele prezintă o cristalinitate ridicată, cu o serie de reflexii bazale intense la valori mici ale unghiului  $2\theta$  (10- $25^{\circ}$ ), precum și o serie de reflexii nonbazale, mai puțin intense, la valori mai mari ale unghiului  $2\theta$  ( $30-50^{\circ}$ ). Reflexiile bazale sunt atribuite planurilor (00l, l = 3, 6), iar cele non-bazale sunt corespunzătoare planurilor (01l, l = 2, 5, 8). La valori mai ridicate ale unghiului  $2\theta$  ( $60^{\circ}$ ) se regăsesc reflexiile atribuite planurilor (110) și (113), fapt ce demonstrează formarea LDHs.



**Figura II.3.** Difractograma de raze X pentru argilele precursoare: a) MgAlLDH, b) ZnAlLDH, c) ZnGaLDH.

#### II.2.3. Caracterizarea argilelor anionice prin analiza Raman

Spectroscopia Raman a fost folosită ca tehnică complementară spectroscopiei IR cu transformată Fourier, în scopul de a confirma caracteristicile interstrat oferite de tehnica anterioară.

Conform Figurii II.5, se poate observa pentru toate argilele precursoare o bandă de absorbție intensă și ascuțită la 1059 cm<sup>-1</sup>, atribuită modului vibrațional de întindere  $v_1$  a anionului carbonat [64].

A doua bandă, la fel de intensă, apare în spectrul Raman în jurului valorii 550 cm<sup>-1</sup> și demonstrează structura unică a hidroxizilor dublu lamelari, având ca echivalent în spectrul FTIR o bandă prezentă la aproximativ 500 cm<sup>-1</sup>. Această bandă este corespunzătoare perturbării simetriei anionilor carbonat din domeniul interlamelar de la  $D_{3h}$  la  $C_{2v}$  [95]. Pentru toate argilele precursoare, în jurul valorii 150 cm<sup>-1</sup>, mai poate fi observată o bandă, care este atribuită legăturilor de tip M-O-M din rețeaua argilei anionice [64].



Figura II.5. Spectrul Raman pentru: a) MgAlLDH, b) ZnAlLDH, c) ZnGaLDH.

#### II.2.4. Caracterizarea argilelor anionice prin analiza TG-DTG

Stabilitatea termică a argilelor sintetizate a fost studiată prin analiză termogravimetrică, aceasta fiind o tehnică de caracterizare structurală a hidroxizilor dublu lamelari care contribuie la determinarea modificărilor în greutate în raport cu temperatura.

Curbele TG respectiv DTG corespunzătoare argilelor precursoare sunt reprezentate în Figura II.6a-c.



**Figura II.6.** Profilul curbelor termogravimetrice pentru: a) MgAlLDH, b) ZnAlLDH, c) ZnGaLDH.

#### II.2.6. Caracterizarea argilelor anionice prin analiza SEM

În Figura II.7 se pot observa imaginile SEM ale argilelor anionice precursoare de unde se poate constata un mod similar de organizare a nanoparticulelor.





**Figura II.8.** Imagini SEM pentru argilele anionice precursoare: a) MgAlLDH, b) ZnAlLDH, c) ZnGaLDH.

Lamelele argilei, cu o formă hexagonală bine definită, sunt strâns interconectate unele cu altele, dând naștere unui aranjament textural deosebit cunoscut în literatura de specialitate sub denumirea de "sand-rose".

#### II.3. Concluzii

Rezultatele experimentale, conturate în acest capitol, referitoare la sinteza și caracterizarea matricilor precursoare de tip LDHs, au condus la stabilirea unor concluzii prezentate în cele ce urmează:

➢ Au fost sintetizate trei tipuri de argile anionice de tip LDHs: MgAlLDH, ZnAlLDH şi ZnGaLDH, în vederea utilizării ulterioare a acestora ca precursori în obținerea de materiale nanostructurate;

> Difracția de raze X a demonstrat formarea structurii lamelare specifice LDHs prin apariția reflexiilor planurilor caracteristice acestor materiale. Spectroscopia IR cu transfomată Fourier a fost utilizată de asemenea în analizarea particularităților structurale a precursorilor sintetizați, rezultatele confirmând obținerea structurilor de tip LDHs prin apariția benzilor de absorbție asociate vibrațiilor grupărilor funcționale specifice acestor materiale. Spectroscopia Raman, efectuată în vederea completării informațiilor privind caracteristicile interstrat, a confirmat rezultatele obținute anterior.

Elementele de textură ale probelor au fost identificate utilizând microscopia electronică de baleiaj (SEM). Cele trei argile precursoare au evidențiat particularități texturale asemănătoare, concretizate prin nanoparticule, caracterizate de o formă bine definită și stivuite unele peste altele într-o manieră neorganizată.

#### **CAPITOLUL III**

# CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND MATERIALELE HIBRIDE DERIVATE DIN ARGILE ANIONICE LDHs

În acest capitol vor fi prezentate aspecte privind o serie de materiale hibride derivate din hidroxizi dublu lamelari obținute prin metoda reconstrucției. Hibrizii obținuti în baza efectului de memorie structurală au fost caracterizați atât din punct de vedere structural cât și din punct de vedere textural, utilizând tehnici avansate de caracterizare fizico-chimică.

### III.1. Sinteza și studiul proprietăților fizico-chimice ale materialelor hibride de tip Ga/LDHs

În Figura III.2. sunt prezentate difractogramele de raze X ale argilelor precursoare ZnAlLDH și ZnGaLDH în comparație cu cele ale hibrizilor derivați Ga/ZnAlLDH, respectiv Ga/ZnGaLDH.



**Figura III.2.** Difractogramele de raze X ale: a) ZnAlLDH, b) ZnGaLDH, c) Ga/ZnAlLDH, d) Ga/ZnGaLDH.

Hibrizii derivați din argile anionice care conțin galiu prezintă reflexiile caracteristice hidroxizilor dublu lamelari, structura stratificată fiind modificată în urma procesului de reconstrucție. Suprapunerea ultimelor două reflexii alături de deplasarea planului (003) spre valori mai mici ale unghiului 2θ în cazul ansamblelor nanostructurate Ga/ZnAlLDH și Ga/ZnGaLDH, indică o anumită dezordine la nivel structural în matricile de tip LDHs, cauzată de procesul de reconstrucție. Mărimile cristalitelor pentru argilele precursoare sunt prezentate în Tabelul III.1.

Prohă			Dimensiu	ınea crista	litelor (ni	n)	
1100a	003	006	012	015	018	110	113
ZnAlLDH	21.44	20.22	38.21	22.63	21.56	30.21	32.25
ZnGaLDH	39.28	39.50	53.70	42.43	34.08	48.66	8.47

**Tabel III.1.** Date cristalografice privind argilele anionice precursoare.

Dimensiunile cristalitelor în direcția parametrului *a*, calculate cu ajutorul planului (110), sunt mai mari decât valorile obținute în direcția parametrului *c*, calculate din planul (003). Acest aspect era de așteptat în cazul compușilor de tip hidrotalcit, întrucât textura acestora e caracterizată de cristalite cu formă aplatizată [45]. Introducerea galiului prin reconstrucție în structura lamelară a argilelor anionice de tip LDHs a condus la o scădere considerabilă a mărimii cristalitelor, dimensiunea medie a acestora fiind de 13.55 nm în cazul hibridului Ga/ZnAlLDH și 16.34 nm în cazul hibridului Ga/ZnGaLDH [48].

Conform Tabelului III.2, în cazul argilelor reconstruite, faptul că au fost obținute valori mai ridicate a parametrului c și a spațiului liber interlamelar indică modificări la nivel structural, mai precis se confirmă încorporarea anionilor NO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> în matricea de tip LDHs.

Probă	d <sub>003</sub> (Å)	20 (°)	FWHM (°)	d <sub>110</sub> (Å)	20 (°)	FWHM (°)	Parametrii structural (Å)		ucturali
							a	c	IFS
ZnAlLDH	7.628	11.590	0.557	1.539	60.033	0.362	3.079	22.885	2.828
Ga/ZnAlLDH	8.944	9.880	0.522	1.522	60.770	1.511	3.045	26.834	4.144
ZnGaLDH	7.611	11.616	0.252	1.556	59.321	0.226	3.113	22.835	2.811
Ga/ZnGaLDH	8.902	9.927	0.817	1.577	58.472	0.185	3.154	26.706	4.102

**Tabel III.2.** Caracteristicile structurale ale probelor studiate.

Spectroscopia XPS a fost utilizată pentru identificarea caracteristicilor de suprafață ale ansamblului nanostructurat Ga/ZnAlLDH750 spectrul fiind înregistrat într-un domeniu al energiei de legatură cuprins între 0-1200 eV. De asemenea, tehnica a fost folosită pentru a observa

modificările induse de procesul de reconstrucție în soluțiile apoase de azotat respectiv sulfat de galiu. Spectrul XPS prezentat în Figura III.4a permite identificarea principalelor elemente care compun probele luate în studiu. În Figura III.4b este prezentat un detaliu asupra regiunii Ga2p din care se poate observa la 1118.1 eV peak-ul caracteristic elementului Ga2p 3/2 care atribuie acestui element o structură tetragonală. Aceasta valoare a energiei de legătură este caracteristică Ga în stare oxidată și confirmă prezența cationilor Ga<sup>3+</sup> pe suprafața argilei hibrid. Încărcarea pozitivă a argilei ionilor Ga<sup>3+</sup> este balansată de anionii sulfat, respectiv azotat prezenți în domeniul interlamelar.



**Figura III.4.** Spectrul XPS pentru: a) Ga/ZnAlLDH750, b) regiunea în detaliu Ga2p din Ga/ZnAlLDH750.

Imaginile TEM ale argilei precursoare ZnGaLDH calcinată la 750°C, precum și a hibrizilor derivați Ga/ZnAlLDH750 și Ga/ZnGaLDH750 sunt prezentate în Figura III.12. Din imaginea TEM a argilei precursoare se pot observa caracteristicile morfologice ale probei, particulele având o formă foarte bine definită, cu un diametru cuprins în domeniul 100 - 200 nm. Prezentate comparativ, imaginile TEM ale hibrizilor derivați, indică faptul că în urma procesului de reconstrucție a argilelor precursoare în soluțiile de azotat, respectiv sulfat de galiu, apar particule mai mici de oxid de galiu cu un diametru de cca. 10 nm care sunt depuse pe lamelele brucitice.

Rezultatele analizelor TEM și XRD scot în evidență faptul că manifestarea efectului de memorie structurală a argilor precursoare în soluția de azotat, respectiv sulfat de galiu, a condus la formarea unor ansamble de tip nanoparticule de oxid de galiu depuse pe matricile de tip LDH [100].



Figura III.12. Imagini TEM pentru: a) Ga/ZnGaLDH750, b) Ga/ZnAlLDH750, c) ZnGaLDH750.

Modelul SAED pentru proba Ga/ZnAlLDH750, prezentat în Figura III.13, expune un model inelar complex de difracție în care pot fi identificate planurile (022), (004), (224), (115) și (044) ale oxidului de galiu.



Figura III.13. Modelul SAED pentru hibridul Ga/ZnAlLDH750.

Analiza caracteristicilor texturale a fost realizată și pentru argilele anionice precursoare și hibrizii derivați supuși procesului de calcinare la 750°C, întrucât modificările la nivel structural, precum colapsul structurii stratificate și apariția oxizilor micști, pot fi observate și prin prisma caracteristicilor texturale.



Figura III.14. Imagini SEM pentru: a) ZnAlLDH750, b) Ga/ZnAlLDH750, c) ZnGaLDH750, d) Ga/ZnGaLDH750.

Spectrul UV-Vis pentru probele calcinate la 750°C este prezentat în Figura III.15. Se observă pentru toate probele apariția unei benzi de absorbție, cu maximul centrat la aproximativ 370 nm care corespunde nanoparticulelor de ZnO formate în urma tratamentului termic la 750°C. În cazul ansamblelor nanostructurate Ga/ZnAlLDH750 și Ga/ZnGaLDH750, mai este semnalată și apariția unei benzi de absorbție la o lungime de undă de 250 nm corespunzătoare prezenței oxidului de galiu. Aceste informații sunt în conformitate cu datele obținute prin difracția de raze X. Mai mult decît atât, se poate preciza că toate probele absorb în domeniul ultraviolet, la o lungime de undă de 380 nm.



Figura III.15. Spectrul UV-Vis pentru: a) ZnAlLDH750, b) ZnGaLDH750, c) Ga/ZnAlLDH750, d) Ga/ZnGaLDH750.

# III.2. Sinteza și studiul proprietăților fizico-chimice ale materialelor hibride de tip Ag/LDHs

În cadrul acestui subcapitol sunt prezentate rezultatele obținute în urma investigării unor ansamble anorganice de tip Ag/LDH, din punct de vedere al evoluției structurale, texturale și al comportamentului termic, în acest scop fiind utilizate diferite tehnici de analiză.

Difractograma XRD a probelor Ag/MgAlLDH și Ag/ZnAlLDH este prezentată în Figura III.16. Din această difractogramă se poate observa faptul că ambele probe prezintă peak-uri de difracție caracteristice materialelor de tip hidrotalcit, dar și peak-uri specifice altor faze cristaline. Ca o consecință a efectului de memorie pe care argilele MgAlLDH și ZnAlLDH îl prezintă în mediul de reconstrucție, ansamblele nanostructurate reconstruite prezintă reflexii bazale și nonbazale (marcate cu "•"), mai scăzute în intensitate comparativ cu cele ale argilelor precursoare, sugerând creșterea dezordinii intralamelare în rețeaua argilei. Analizând difractograma XRD a argilelor reconstruite se mai poate observa o serie de peak-uri de difracție (marcate cu "\*"), acestea fiind atribuite argintului metalic.

Tot în scopul caracterizării structurale a eșantioanelor studiate, acestea au fost supuse analizei FTIR, tehnica permițând identificarea naturii anionilor interlamelari. Spectrele FTIR obținute pentru ansamblele reconstruite Ag/LDHs sunt prezentate comparativ cu spectrele FTIR ale argilelor anionice precursoare în figurile III.17 și III.18.



**Figura III.16.** Difractograma de raze X pentru ansamblele nanostructurate de tip argint – hidroxizi dublu lamelari.

Analizând comparativ profilele FTIR pot fi observate anumite similarități cu argilele precursoare, dar totodată pot fi observate și unele detalii suplimentare. Astfel, banda largă de absorbție cuprinsă între 3600 – 2800 cm<sup>-1</sup> este specifică materialelor de tip LDHs, fiind datorată vibrațiilor de alungire a grupărilor O-H care provin din gruparile metal-hidroxil precum și din legăturile de hidrogen din moleculele de apă interlamelare.



O altă bandă de absorbție similară cu cea a argilei precursoare se observă în regiunea 1620 - 1660 cm<sup>-1</sup> și este atribuită vibrațiilor de deformare  $\delta_{OH}$  a moleculelor de apă. Dacă spectrul FTIR al precursorilor este caracterizat de prezența unei singure benzi intense de absorbție, la aproximativ 1370 cm<sup>-1</sup>, atribuită modului de vibratie  $v_3$  a anionilor carbonat și de asemenea a anionilor azotat în cazul în care aceștia mai există în spațiul interlamelar, după calcinarea argilelor precursoare și reconstrucția structurală a acestora în soluția de sulfat de argint, spectrul FTIR se remarcă prin prezența unei noi benzi de absorbție, situată în jurul valorii de 1100 cm<sup>-1</sup>, aceasta fiind asociată cu modul de vibratie  $v_3$  a ionilor sulfat interlamelari.

Analiza spectrelor FTIR arată existența altor benzi de absorbție în intervalul 900-400 cm<sup>-1</sup>, care sunt atribuite vibrațiilor de alungire a legăturilor de tip M-O (în jur de 550, 780 cm<sup>-1</sup>) și M-O-M (450, 660 cm<sup>-1</sup>) din rețeaua argilelor.

Ansamblele nanostructurate pe bază de argint, obținute în urma manifestării efectului de memorie structurală a hidroxizilor dublu lamelari au fost analizate și din punct de vedere al comportamentului termic prin intermediul tehnicii TG-DTG-DTA cuplată cu FTIR. Profilele descompunerii termice ale ansamblelor argint-argilă anionică, înregistrate la 3 viteze de încălzire diferite (5, 10, 15°C/min), sunt prezentate în Figura III.19 a, b.

Analiza profilelor TG arată un comportament termic similar pentru ambele argile care conțin argint, indiferent de viteza de încălzire, dar diferite de la probă la probă ca urmare a compoziției diferite a argilelor precursoare. Pentru o mai bună comparație între cele două probe în ceea ce privește comportarea termică, sunt prezentate și curbele derivate (DTG) ale profilelor termogravimetrice (TG).



**Figura III.19.** Curbele TG-DTG ale ansamblelor Ag/LDHs înregistrate la 3 viteze de încălzire (a) Ag/MgAlLDH și argila precursoare MgAlLDH; (b) Ag/ZnAlLDH și argila precursoare ZnAlLDH.

Profilele DTG dezvăluie faptul că mecanismul de degradare este specific pentru fiecare probă, prezentând etape de pierdere de masă diferite, însoțite de efecte endoterme, așa cum se poate observa în profilele DTA prezentate în Figura III.20. După cum putem observa din curbele DTG, procesul de descompunere termică are loc în 3 etape, ce sunt atribuite proceselor de deshidratare interlamelară, dehidroxilare structurală și îndepărtare a anionilor interlamelari.



Figura III.20. Curbele DTA pentru: a) Ag/MgAlLDH, b) Ag/ZnAlLDH.

Conform studiilor termogravimetrice în domeniul LDHs, mai întâi are loc eliminarea apei, de regulă în 2 etape, urmată de o a 3-a etapă de pierdere de masă ca o consecință a descompunerii anionilor interlamelari. Analiza rezultatelor TG-DTG obținute în cazul probei Ag/MgAlLDH arată că această "regulă" a comportării termice a fost respectată.

Astfel prima etapă termică, caracterizată de un profil DTG asimetric cu punct de inflexiune care sugerează o descompunere treptată, este asociată cu îndepărtarea apei fizic adsorbită pe suprafața externă a cristalitelor și posibil cu pierderea apei intercalată în spațiul interlamelar. Procesul de eliminare a moleculelor de apă interlamelară continuă în cea de-a 2-a etapă de descompunere termică. De asemenea, eliminarea speciilor volatile provenite din descompunerea anionilor interlamelari ar putea avea loc tot în această etapă. În cele din urmă, etapa a 3-a a degradării termice a ansamblului Ag/MgAlLDH implică atât dehidroxilarea rețelei argilei, cât și eliminarea/descompunerea anionilor interlamelari.

Analiza FTIR a gazelor rezultate în urma degradării termice în aer a celor 2 argile care conțin argint a permis identificarea, cu ajutorul spectrelor standard IR, a speciilor gazoase implicate, anume dioxid de carbon și apă. În Figura III. 21 a și b sunt redate spectrele FTIR a celor 2 specii gazoase rezultate din descompunerea termică a ansamblului Ag/ZnAlLDH (la viteza de încălzire de 10°C/min), acestea fiind prezentate în două momente distincte, minutul 17, ce corespunde temperaturii 186.3°C și minutul 40, corespunzător temperaturii 435.8°C.



**Figura III.21.** Spectrele FTIR ale speciilor gazoase rezultate în urma degradării termice în aer (viteza de încălzire 10 °C/min) a probei Ag/ZnAlLDH la: a) minutul 17 (T = 186.3 °C) și b) la minutul 40 (T = 435,8 °C).

Pentru primul dintre aceste momente, care corespunde finalului primei etape termice descrisă de curba TG, speciile gazoase rezultate sunt reprezentate atât de vapori de apă cât și dioxid de carbon. Pentru al doilea moment la care a fost înregistrat spectrul FTIR, care corespunde celei dea treia etape termice, apare o situație diferită de cea precedentă, gazele emise conținând în principal CO<sub>2</sub>, acest fenomen fiind consecința descompunerii anionilor carbonat interstrat. Astfel, prin înregistrarea spectrului FTIR a gazelor emise, în cele două momente, rezultatele TG-DTG-DTA sunt validate.

Aceleași constatări rezultă și din spectrele FTIR 3D a speciilor gazoase emise în urma degradării termice a ansamblelor argint-LDH (viteza de încălzire 10°C/min), care sunt prezentate în Figurile III.23 a și b.



**Figura III.23.** Spectrele 3D a gazelor rezultate prin degradarea termică în aer (viteza de încălzire 10°C/min) pentru: (a) Ag/MgAlLDH, (b) Ag/ZnAlLDH [105].

#### III.3. Sinteza și studiul proprietăților fizico-chimice ale materialelor hibride de tip Ca/GluLDHs

În acest subcapitol sunt prezentate structuri hibride de tip hidroxizi dublu lamelari capabile să încorporeze, stocheze și elibereze controlat atât ioni Ca(II), cât și glutamat, utilizând capacitatea argilelor anionice de tip hidrotalcit de a-și manifesta efectul de memorie structurală specifică în soluția apoasă de calciu glutamat. Scopul studiului este de a introduce o nouă abordare în ceea ce privește reconstrucția structurală a matricii LDHs în medii de soluții de săruri metalice organice. Mai precis, se prezintă reconstrucția argilei de tip hidrotalcit în soluția apoasă de calciu glutamat, aceasta dând naștere unui ansamblu de tip Ca/GluLDHs.

Rezultatele analizei XRD, efectuată în vederea caracterizării structurale a probelor, sunt prezentate în Figura III.26. Difractograma XRD a argilei MgAlLDH este definită printr-o serie de reflexii (00*l*), ce apar ca linii simetrice ascuțite la valori mici la unghiului 2 $\theta$  (rezultând din planurile 00l, *l* = 3, 6) precum și o serie de reflexii largi, mai puțin intense, corespunzătoare planurilor nonbazale, *l* = 2, 5, 8.



**Figura III.26.** Difractogramele XRD ale argilei precursoare și ale hibridului derivat: (a) MgAlLDH, (b) Ca/GluMgAlLDH.

MgAlLDH prezintă o serie de reflexii bazale ascuțite (003) și (006) precum și peak-urile caracteristice, atribuite planurilor (110) și (113). Având în vedere faptul că grosimea lamelei de tip brucit a argilei de tip hidrotalcit este 0.48 nm, printr-un calcul simplu reiese că grosimea spațiului interlamelar al argilei reconstruite este 0.74 nm, în timp ce în cazul argilei precursoare MgAlLDH,

este de 0.28 nm. Astfel este confirmată expansiunea spațiului interlamelar, după reconstrucția acesteia în soluția apoasă de glutamat de calciu.

Stoechiometria de suprafață a argilei Ca/GluMgAlLDH a fost monitorizată prin intermediul analizelor XPS și EDX. Figura III.27 ilustrează spectrul XPS al probei Ca/GluMgAlLDH, fiind inclus totodată și un detaliu asupra regiunii Ca2p.



Figura III.27. (a) Spectrul XPS al ansamblului Ca/GluMgAlLDH, (b) Detaliu asupra regiunii Ca2p.

În urma analizării spectrului XPS se poate observa atribuirea peak-urilor Al2p la 74 eV și a Mg2p la 49.6 eV, caracteristice structurii octaedrice a LDHs care conțin cationii Al<sup>3+</sup> și Mg<sup>2+</sup>. În cazul spectrului XPS al Ca/GluMgAlLDH cele 2 peak-uri situate la 347.1 eV și 350.7 eV (a se vedea detaliul din Figura III.27), sunt atribuite Ca  $2p_{3/2}$  respectiv Ca  $2p_{1/2}$ , confirmând în acest fel prezența cationilor Ca<sup>2+</sup> pe suprafața argilei. Sarcinile pozitivă generate de ionii Ca<sup>2+</sup> la nivelul lamelelor hidroxilice ale argilei hibridizate sunt compensate de ionii glutamat introduși în zona interlamelară în urma procesului de reconstrucție structurală.

Analiza EDX a fost utilizată în scopul de a confirma prezența calciului pe suprafața argilei anionice. Așa cum este ilustrat și în Figura III.28, spectrul EDX al Ca/GluMgAlLDH este definit printr-o serie de peak-uri atribuite speciilor de tip Mg, Al, O și Ca, rezultate ce sunt în concordanță cu cele obținute în urma analizei XPS.

În scopul de a confirma obținerea materialului hibrid s-a recurs la spectroscopia FTIR, care permite identificarea naturii anionilor existenți în spațiul interlamelar. În acest sens, în Figura III.29 este reprezentat comparativ spectrul FTIR al probei MgAlLDH, de unde se pot observa benzile caracteristice vibrațiilor grupărilor funcționale ale compusului de tip hidrotalcit.



**Figura III.28.** (A) Spectrul EDX al ansamblului Ca/MgAlLDH, (B) Imagine SEM utilizată în cadrul măsuratorilor EDX.

Astfel, banda puternică de absorbție situată în intervalul 3600-3200 cm<sup>-1</sup> este asociată cu superpoziția vibrațiilor de întindere a grupărilor hidroxil  $v(OH_{str})$  care pot fi atribuite apei legate interlamelar și/sau grupărilor metal-hidroxil. Banda intensă de absorbție care se situează la 1365 cm<sup>-1</sup> este interpretată ca fiind datorată modului de vibrație  $v_3$  a anionilor de tip carbonat interlamelari. În cazul spectrului FTIR al probei Ca/GluMgAlLDH, în jurul valorilor numerelor de undă 1400 și 1600 cm<sup>-1</sup>, se disting peak-uri intense provenite din modurile de întindere simetrică și asimetrică a grupărilor R-COO<sup>-</sup> specifice moleculelor de glutamat.



Figura III.29. Spectrul FTIR pentru: (a) MgAlLDH, (b) Ca/GluMgAlLDH, (c)  $C_{10}H_{16}N_2O_8^{2-}Ca^{2+}$ 

Banda prezentă la 1096 cm<sup>-1</sup> este asociată cu modul de întindere a C-O în timp ce în intervalul 2800-3000 cm<sup>-1</sup> pot fi observate benzi slabe ce rezultă din întinderile grupărilor alchil C-H. Rezultatele FTIR relevă în mod clar că, în cazul argilei reconstruite în soluția de glutamat de calciu, noii anioni au înlocuit cu succes anionii carbonat existenți în argila precursoare.

De asemenea în acest studiu a fost examinat comportamentul termic al sistemului hibrid, utilizând în acest scop analiza termogravimetrică TG-DTA în aer (Figura III.30).

Pentru proba precursoare MgAlLDH prima etapă de pierdere de masă care reprezintă 14%, are corespondent la aproximativ 210°C un peak endoterm în profilul DTA. Pentru hibridul Ca/GluMgAlLDH primul peak al curbei DTA este deplasat, în comparație cu cel al precursorului la o temperatură mai joasă la cca. 110°C. În același timp, etapa corespondentă TG arată o pierdere de masă mai mică, de numai 11%.



Figura III.30. Termogramele TG-DTA pentru: (a) MgAlLDH, (b) Ca/GluMgAlLDH.

Cel de-al doilea peak endoterm, sesizabil în curba DTA a argilei MgAlLDH, are corespondent în profilele TG-DTG etapele a 2-a și respectiv a 3-a de pierdere de masă (37%) care au loc în intervalul de temperatură 240-550°C. Dacă în cazul argilei precursoare s-a vorbit doar de prezența efectelor endoterme cauzate de descompunerea termică a acesteia, în profilul DTA al aceleași argile, dar reconstruită în soluția de glutamat de calciu, se observă un aspect cu totul diferit, în sensul apariției unui peak exoterm. Acest peak exoterm ascuțit și destul de larg apărut în domeniul 320-487°C, este atribuit procesului de combustie al anionilor organici, ceea ce demonstrează intercalarea ionilor glutamat în matricea de tip LDH. Pierderea de masă corespunzătoare, calculată din curba TG, este de aproape de 34%. Peak-urile exoterme foarte mici care pot fi observate la 550 și 637°C pot fi de asemenea atribuite proceselor desorbție - descompunere a glutamatului.

În vederea caracterizării texturale a argilelor studiate, a fost utilizată analiza TEM. Cum este ilustrat și în Figura III.31, imaginea TEM a argilei MgAlLDH dezvăluie o suprafață netedă a particulelor de argilă, în timp ce imaginea corespunzătoare probei Ca/GluMgAlLDH arată prezența unor pete mici mai închise (marcate cu "a") care sugerează prezența unor clusteri la scală nano. Acești clusteri prezintă o dimensiune medie de 5 nm, fiind depuși conform imaginii TEM pe particule mai mari de argilă [109].



Figura III.31. Imagini reprezentative TEM pentru: (A) MgAlLDH; (B) Ca/GluMgAlLDH [109].

# III.4. Sinteza și studiul proprietăților fizico-chimice ale materialelor hibride de tip Cu/LDHs

În acest subcapitol este prezentată manifestarea efectului de memorie structurală a unor argile anionice precursoare în fabricarea unor ansamble de tip CuO-LDH precum și o serie de aspecte cu privire la caracterizarea fizico-chimică a acestora.

Figurile III.32 A, B ilustrează difractogramele de raze X ale acestor argile de tip LDHs. Acestea arată prezența unei singure faze cristaline cu reflexii specifice structurii lamelare bazale a argilei de tip hidrotalcit, anume o serie de reflexii ascuțite și simetrice ale planurilor (00*l*, *l* = 3, 6, 9) și reflexii largi, mai puțin intense pentru planurile non-bazale (01*l*, *l* = 2, 5, 8). Distanța interlamelară a fost calculată ca fiind 0.75 și 0.76 nm, atât pentru MgAlLDH cât si pentru ZnAlLDH, calculul bazându-se pe valoarea unghiului de difracție corespunzător planului (003)  $2\theta \approx$ 11°. În cazul Cu/ZnAlLDH și Cu/MgAlLDH difractogramele arată că peak-urile specifice LDHs devin mai largi și sunt deplasate spre valori mai mici ale unghiurilor 2 $\theta$ . Astfel, reflexia planului (003) este deplasată de la 11.47° cât a fost pentru ZnAlLDH la 7.11° în cazul probei Cu/ZnAlLDH și respectiv de la 11.55°, pentru MgAlLDH, la 7.12° pentru Cu/MgAlLDH.



**Figura III.32.** Difractograma de raze X pentru: (A,B) argile precursoare și respectiv reconstruite, (C,D) soluții solide rezultate în urma tratamentul termic la 750°C al LDHs; (\*) fază de tip CuO.

Reflexiile tipice LDHs au fost indexate utilizând o celulă hexagonală cu simetrie romboedrică (R3m), iar parametrii de rețea, prezentați în Tabelul III.9, au fost calculați din reflexiile planurilor d(110) și d(003), bineînțeles luând în considerare împachetarea de tip 3R a lamelelor.

Parametrul *c* este relaționat cu grosimea interlamelară și este corespunzător cu conținutul de apă împreună cu cantitatea, orientarea, sarcina și dimensiunea anionilor localizați în domeniul interlamelar. Parametrul de celulă *a* reprezintă distanța medie cation-cation din lamelele de tip brucit. Creșterea valorii parametrului *c* pentru argilele reconstruite Cu/ZnAlLDH și Cu/MgAlLDH este explicată prin expansiunea regiunii interlamelare atribuită intercalării anionilor acetat.

Probă	$S_{BET}$	XPS	XPSXRFParametri structur ai argilei anionice (		ri structurali anionice (Å)
	(m /g)	Raport at %	omic Cu	а	С
MgLDH	107	-	-	3.06	22.6
ZnLDH	94	-	-	3.07	22.8
Cu/MgLDH	37	4.9	3.7	3.07	37.2
Cu/ZnLDH	31	5.2	3.9	3.07	37.4

**Tabel. III.9.** Caracteristici ale materialelor de tip LDHs studiate obținute prinintermediul analizelor XRD, XPS, XRF și BET.

Informații suplimentare asupra caracteristicilor structurale au fost obținute prin analiza XRD a argilelor calcinate la 750°C. Figura III.32.C prezintă comparativ difractogramele XRD ale probelor ZnAlLDH750 și Cu/ZnLDH750. În cazul difractogramei ZnAlLDH750 sunt observate reflexiile caracteristice fazelor ZnO și ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. În contrast cu argila precursoare calcinată, difractograma XRD a probei Cu/ZnAlLDH750 prezintă o serie de reflexii noi, bine definite la valori ale unghiului  $2\theta = 35.5$ , 38.7 și  $48.6^{\circ}$ , acestea fiind atribuite planurilor de difracție (002), (200) si (202) ale CuO.

Difractograma prezentată în Figura III.32.D arată că reflexiile caracteristice CuO sunt de asemenea detectate în cazul probei Cu/MgAlLDH750. Conform celor precizate, se poate concluziona că procesul de calcinare a ansamblelor Cu/ZnAlLDH și Cu/MgAlLDH la 750°C dă naștere unor soluții solide complexe, cu faze de tip CuO/ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, respectiv CuO/MgO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Pe de altă parte, este interesant de remarcat că în cazul difractogramelor XRD ale probelor Cu/ZnAlLDH și Cu/MgAlLDH nu sunt observate reflexiile caracteristice oxidului de cupru, datorită încărcării și cristalizării scăzute și/sau dispersiei bune a clusterilor foarte mici de CuO pe suprafața argilei.

Spectroscopia fotoelectronică de raze X a fost utilizată în scopul de a confirma prezența cuprului pe suprafața argilelor reconstruite și de a stabili forma sa chimică. Rezultatele obținute indică pentru proba Cu/ZnAlLDH un conținut de 54.3% oxigen, 10.7% zinc, 4.7% aluminiu și 5.2% cupru, iar pentru proba Cu/MgAlLDH 56.1% oxigen, 11.7% magneziu, 4.9% aluminiu și 4.9% cupru (procente atomice). Spectroscopia de fluorescență de raze X, a fost de asemenea utilizată în acest studiu, informațiile obținute în acest mod fiind rezumate în Tabelul III.9.



Figura III.33. Spectrul XPS al probei Cu/MgLDH cu un detaliu asupra regiunii Cu2p.

Comparând datele obținute prin cele două tehnici, XPS și respectiv XRF, se observă o cantitate mai mare de cupru în cazul analizei XPS, ceea ce înseamnă o creștere a cantității de cupru la suprafața argilei. În Figura III.33 este prezentat spectrul XPS, cu un detaliu asupra regiunii Cu2p.

Această regiune este similară atât pentru Cu/ZnAlLDH cât și pentru Cu/MgAlLDH. Prezența peak-urilor la 933.4 și 953.4 eV este atribuită pentru Cu<sup>2+</sup> 2p3/2 respectiv Cu<sup>2+</sup> 2p1/2, în timp ce benzile prezente la 943 și 962 eV sunt atribuite oxidului de cupru cu o configurație electronică d<sup>9</sup> în stare inițială. Rezultatele XPS confirmă existența CuO pe suprafața hidroxidului dublu lamelar reconstruit în soluția de Cu(OAc)<sub>2</sub>.

Microscopia electronică cu transmisie a fost utilizată în continuare, pentru a studia morfologia și microstructura LDHs reconstruit. În Figura III.34. este prezentată o imaginea TEM a probei Cu/ZnAlLDH care evidențiază prezența unor particule de argilă aglomerate și plate, cu o dimensiune de 100 nm (Figura III.34A). În Figura III.34B este prezentată o imagine TEM la magnificare mărită, care ilustrează că nanoparticulele de formă sferică cu un diametru mediu de 5-7 nm sunt distribuite uniform peste particulele de argilă. De asemenea, s-a realizat analiza TEM la rezoluție mărită (HRTEM), imaginea obținută fiind prezentată în Figura III.34C. Aceasta arată că nanoparticulele de puse dezvoltă o rețea de franjuri corespunzătoare planului cristalografic (002) a oxidului de cupru monoclinic.



**Figura III.34.** (A,B) Imagini reprezentative TEM la diferite magnificări pentru Cu/ZnLDH, (C) Imagine TEM la rezoluție înaltă pentru Cu/ZnLDH, (D) Spectrul EDX pentru Cu/ZnLDH.

Această observație scoate în evidență textura heterojoncțiunii pentru matricea CuO-LDHs. Figura III.34D prezintă spectrul EDX al probei Cu/ZnAlLDH, din care se poate observa prezența elementelor Zn, Cu, O și Al. Pentru ansamblul Cu/MgAlLDH, spectrul EDX expune peak-urile caracteristice elementelor Mg, Cu, O și Al.

Tot în scopul de a confirma obținerea materialelor Cu/LDHs, acestea au fost investigate utilizând analiza FTIR.Spectrele FTIR, redate în Figura III.34 dezvăluie pentru toate probele prezența unei benzi intense în intervalul 3600-3200 cm<sup>-1</sup> care este asociată cu suprapunerea vibrațiilor de întindere a grupărilor hidroxil  $v(OH)_{str}$ , prezente în apa interlamelară și/sau din grupările metal-hidroxil.

Spectrul FTIR pentru probele MgAlLDH și ZnAlLDH prezentate în Figurile III.35 a, c indică că benzile de absorbție sunt similare cu cele ale argilelor de tip hidrotalcit care prezintă ca anioni de compensare de sarcină anionii carbonat. Mai concret, banda intensă de absorbție centrată la 1365 cm<sup>-1</sup> este datorată modului de vibrație  $v_3$  a anionilor carbonat. În aceeași regiune a spectrului poate să apară modul de vibrație  $v_3$  a anionilor azotat, în cazul în care acest anion încă mai există în domeniul interlamelar.



**Figura III.35.** Spectrul FTIR pentru: (a) MgLDH, (b) ZnLDH, (c) Cu/MgLDH, (d) Cu/ZnLDH.

În cazul spectrului FTIR al probelor Cu/MgAlLDH și Cu/ZnAlLDH (figurile III.35.b și d), banda corespunzătoare anionilor carbonat dispare, în schimb apar peak-uri intense care rezultă din modurile de întindere simetrică și asimetrică a grupărilor  $CH_3 - COO^-$ . Acestea sunt semnalate de valori ale numărului de undă de aproximativ 1400 respectiv 1600 cm<sup>-1</sup> și indică în mod clar prezența ionilor acetat în zona interlamelară, consecință a reconstrucției argilelor în soluția de Cu(OAc)<sub>2</sub>.

În spectrul tuturor probelor, în domeniul numerelor de undă mici (< 1000 cm<sup>-1</sup>), sunt observate benzi specifice modurilor de vibrație ale legăturilor de M-O (550, 590 și 840 cm<sup>-1</sup>) și O-M-O (430 cm<sup>-1</sup>) în rețeaua matricii LDH.

#### III.5. Concluzii

Analiza rezultatelor prezentate în cadrul acestui capitol a permis conturarea următoarelor concluzii:

> Apelând la metoda reconstrucției care are la bază efectul de memorie structurală, au fost sintetizate diferite tipuri de hibrizi derivați din anumite argile anionice precursoare;

Spectroscopia fotoelectronică de raze X a fost utilizată în scopul de a analiza particularitățile de suprafață a materialelor sintetizate, ceea ce a permis calcularea procentelor atomice ale elementelor constituiente ale probelor luate în studiu. De asemenea, prin intermediul acestei tehnici a fost demonstrată prezența Me (Ga, Ca, Cu) în stare oxidată;

Principala concluzie desprinsă în urma studiului TG-DTG-DTA-FTIR, este aceea că prin introducerea ionilor de argint în rețeaua argilei anionice de tip hidrotalcit se formează un compus mai stabil termic comparativ cu cel obținut plecând de la argila precursoare care conțin zinc;

Microscopia electronică de trasmisie a fost utilizată pentru a analiza din punct de vedere morfologic ansamblele nanostructurate sintetizate, astfel fiind puse în evidență nanoparticule de oxid de Me (Ga, Ca, Cu) depuse pe nanoparticule mai mari de argilă;

Noile ansamble nanostructurate de tip hibrizi derivați din argile anionice LDHs prezintă particularități structurale, texturale și morfologice specifice ca urmare a îmbinării într-un singur material atât a proprietăților argilelor precursoare, cât și a proprietăților compușilor folosiți pentru intercalarea în matricea de tip LDHs.

# CAPITOLUL IV APLICAȚII ALE MATERIALELOR NANOSTRUCTURATE DE TIP ARGILE ANIONICE LDHs ȘI ALE HIBRIZILOR DERIVAȚI

# IV.1. Aplicații ale hibrizilor de tip Ga/ZnAlLDH și Ga/ZnGaLDH ca noi materiale cu proprietăți electrice

Filmele obținute din hidroxizi dublu lamelari (LDHs) au fost investigate intens în ultimii ani datorită aplicațiilor promițătoare în domenii cum ar fi cataliză, dispozitive optice, electrice și magnetice. După cum a fost prezentat în capitolele anterioare, hidroxizii dublu lamelari sunt cel mai des sintetizați prin metode care conduc la obținerea unui produs final sub formă de pudră, ceea ce reprezintă un inconvenient, deoarece pentru a putea utiliza argilele anionice de tip LDHs în aplicații electrice acestea trebuie sintetizate sub formă de filme subțiri.

Din acest motiv, metoda spin coating reprezintă o abordare eficientă în fabricarea filmelor anorganice cu o structură și o orientare controlată a cristalelor, fiind și cea mai simplă metodă de a sintetiza filme direct dintr-o soluție apoasă fără un tratament anterior [112].

În acest capitol este prezentată fabricarea de filme subțiri din hidroxizi dublu lamelari, precum și caracterizarea electrică a acestora. În Figura IV.4. este prezentat aparatul de spin coating și placa de încălzire utilizată.



Figura IV.4. Aparat de spin coating Laurell și placa de încălzire Heidolph.

În cadrul experimentelor a fost necesară depunerea mai multor straturi în vederea obținerii unor particule bine interconectate unele cu altele pentru a se putea realiza caracterizarea electrică a acestora.

În vederea caracterizării electrice a filmelor obținute a fost necesară depunerea unor electrozi de aluminiu. În acest context, a fost folosită metoda de depunere prin evaporare. Electrozii obtinuți prin această metodă au o grosime de 200 nm, în Figura IV.6 fiind prezentat un substrat de sticlă depus cu hidroxizi dublu lamelari după procesul de depunere prin evaporare.



Figura IV.6. Film subțire pe bază de LDHs depus cu electrozi de Al.

Imaginile SEM ale filmelor obținute sunt prezentate în Figura IV.8. Din aceste imagini se poate observa că filmele sunt foarte uniforme, particulele componente fiind bine interconectate unele cu altele.



**Figura IV.8.** Imagini SEM pentru filmele obținute din: a), b) Ga/ZnAlLDH750 la diferite magnificări; c), d) Ga/ZnGaLDH750 la diferite magnificări; e) Secțiune transversală a filmului.

Spectroscopia UV-Vis-NIR este o analiză importantă în studiul proprietăților optice, deoarece nu este afectată de dificultățile induse de mărimea particulei și starea fizică a probelor. Spectrele de transmitanță UV-Vis-NIR au fost utilizate în vederea determinării benzilor de energie.

Valorile benzilor interzise directe obținute din calcul sunt redate în Tabelul IV.1.

**Tabel IV.1.** Valori ale benzii interzise directe pentru filmele din LDHs calcinate la 750°C.

Film subțire	E <sub>g</sub> , eV
Ga/ZnAlLDH750	2.58416
Ga/ZnGaLDH750	2.34945

În Figura IV.13 pot fi observate graficele utilizate pentru determinarea benzii interzise directe pentru filmele pe baza de LDHs.

Energia interzisă este atribuită oxidului de zinc și oxidului de galiu, care s-au format în urma tratamentului termic al hidroxizilor dublu lamelari la temperatura de  $750^{\circ}$ C. Aceste rezultate au fost evidențiate cu ajutorul difracției de raze X în capitolul III. Prin convenție se consideră că substanțele solide cu banda interzisă  $E_g < 3$  eV sunt semiconductori, iar cele cu bandă interzisă  $E_g > 3$  eV sunt izolatori [118]. Prin urmare, ținând cont de acest criteriu de clasificare, se deduce că filmele fabricate din LDHs prezintă un comportament de semiconductor.



**Figura IV.13.** Grafice pentru determinarea benzii interzise directe pentru filmele pe bază de: a) Ga/ZnAlLDH750, b) Ga/ZnGaLDH750.

În Figura IV.14 sunt prezentate dependențele curent-tensiune pentru filmele subțiri sintetizate. Din analiza acestor grafice se poate remarca faptul că ambele filme prezintă un comportament ohmic [119]. Ambele măsuratori au fost efectuate în condiții de lumină. Din panta curbelor s-a calculat rezistivitatea filmelor realizate din hidroxizi dublu lamelari. Valorile obținute pentru rezistivitatea celor două materiale studiate sunt prezentate în Tabelul IV.2.



**Figura IV.14.** Curbele Curent-Tensiune pentru filmele pe bază de: a) Ga/ZnAlLDH750, b) Ga/ZnGaLDH750.

Conform datelelor din literatura de specialitate, valorile obținute în cazul filmelor sintetizate din soluții de hidroxizi dublu lamelari se încadrează în domeniul rezistivităților caracteristice semiconductorilor, care au o rezistivitate cuprinsă în intervalul  $10^{-3} - 10^{10}$  Ohm·cm [118].

În Figura IV.15 este prezentată conductivitatea funcție de inversul temperaturii, pentru domeniul de temperatură 273-373K și luând în considerare faptul că grosimea filmului este de 400 nm.

Rezistivitate Filme	X (cm)	l (cm)	W (cm)	a	Rezistivitate (Ω·cm)
Ga/ZnAlLDH750	$4 \cdot 10^{-5}$	0.1	0.5	$8 \cdot 10^{-12}$	$2.5 \cdot 10^{7}$
Ga/ZnGaLDH750	$4 \cdot 10^{-5}$	0.1	0.5	$2 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{8}$

Tabel IV.2. Valorile rezistivității pentru filmele sintetizate.

Rezultatele obținute demonstrează activarea termică a conductivității, ambele filme prezentând un comportament de tip oxid/semiconductor datorat prezenței oxidului de zinc și respectiv oxidului de galiu în filmele subțiri sintetizate [120].



Figura IV.15. Conductivitatea funcție de inversul temperaturii absolute pentru: a) Ga/ZnAlLDH750, b) Ga/ZnGaLDH750.

#### Concluzii

Concluziile desprinse din analiza și interpretarea rezultatele obținute în cadrul acestui subcapitol rezidă în:

> Au fost sintetizate filme din hidroxizi dublu lamelari utilizând metoda spin coating iar ulterior filmele au fost caracterizate din punct de vedere electric;

➢ Imaginile obținute în urma analizei SEM şi prin intermediul microscopului optic au evidențiat că particulele componente sunt strâns legate unele cu altele, oferind astfel posibilitatea caracterizarii electrice a filmelor sintetizate;

Energia interzisă determinată cu ajutorul spectrelor de transmitanță UV-Vis-NIR este atribuită oxidului de zinc și respectiv oxidului de galiu care s-au format în urma tratamentului termic al hidroxizilor dublu lamelari la 750°C.

➤ Trasarea curbelor tensiune-curent a arătat că ambele filme prezintă un comportament ohmic, deoarece în reprezentarea grafică, dependența este descrisă de o linie dreaptă. Valorile obținute pentru rezistivitate în cazul filmelor sintetizate din soluții de hidroxizi dublu lamelari se încadrează în domeniul rezistivităților caracteristice semiconductorilor, care posedă o rezistivitate cuprinsă în intervalul 10<sup>-3</sup> - 10<sup>10</sup> Ohm·cm.

# IV.2. Hidroxizi dublu lamelari ca matrici capabile să încorporeze, transporte și elibereze agenți biologic activi

În cadrul acestui subcapitol sunt prezentate aspecte privind posibilitatea utilizării hidroxizilor dublu lamelari ca vectori de transport pentru molecule precum glutamatul de calciu.

Datorită faptului că glutamatul este un acid amino-bazic, acesta este implicat în sinteza proteinelor și în funcția metabolică tipică. De asemenea, anionul glutamat este capabil să medieze informația care reglementează dezvoltarea creierului și supraviețuirea celulară, formarea și eliminarea contactelor nervoase (sinapse) și poate juca un rol adițional ca transmițător. Studiile au raportat că efectele glutamatului pot fi mărite semnificativ de concentrațiile scăzute ale ionilor de calciu. Mai mult decât atât, efectele stimulatoare ale calciului asupra glutamatului persistă chiar după îndepărtarea Ca(II). Un astfel de comportament promovează ideea eliberării controlate a glutamatului din matrici biocompatibile capabile să încorporeze și să transporte atât Ca(II) cât și glutamat.

Studii recente au arătat că matricea de tip LDH este capabilă nu numai să preia anioni din soluții ionice în scopul de a-și reconstrui structura stratificată, dar poate și adsorbi cationii în aceste soluții. În acest context, în acest subcapitol este prezentată utilizarea argilei de tip hidrotalcit reconstruită în soluție ionică de glutamat de calciu ca un nou sistem hibrid, capabil să încorporeze, stocheze și să elibereze controlat atât Ca(II), cât și glutamat. Procedura de sinteză bazată pe proprietatea de memorie structurală a LDHs a fost prezentată în Capitolul III, Subcapitolul III.3.

În scopul de a încadra datele experimentale au fost utilizate mai multe modele cinetice de dizolvare-difuzie:

(1) primul model utilizat a fost aplicat în schimbul ionic sau în procesul de dizolvare și poate fi formulat astfel:

$$\log C_t / C_0 = -k_1 \cdot t \tag{IV.1}$$

(2) modelul modificat Freundlich este aplicat comportamentului de difuziune prin schimb ionic sau adsorbție prin suprafețe plate definite de site-uri eterogene și de asemenea prin sorbție multilamelară și poate fi exprimat cu ajutorul următoarei ecuații:

$$(C_0 - C_t)/C_0 = k_d \cdot t^a \tag{IV.2}$$

(3) modelul de difuzie parabolică descrie fenomenul de difuziune controlată (cum ar fi difuzia dintre particule sau suprafața de difuzie) și este descris prin ecuația:

$$(1 - C_t / C_0) / t = k_d \cdot t^{-0.5} + b$$
 (IV.3)

unde:

 $C_0$ ,  $C_t$  - cantitatea totală de Ca sau glutamat încorporat în LDH la timpul de eliberare 0 și t;

k - constanta vitezei de eliberare;

*a*, *b* - constante specifice modelelor matematice utilizate.

În continuare sunt prezentate aspecte privind capacitatea de eliberare a glutamatului și a Ca(II) din sistemul hibrid Ca/GluLDHs, rezultatele obținute fiind prezentate în Figura IV.17.



**Figura IV.17.** Profilele de eliberare pentru: (A) calciu, (B) glutamat din sistemul hibrid Ca/GluMgAlLDH.

Conform profilului de eliberare a Ca(II), se observă că 50% din cantitatea de calciu a fost eliberat în prima jumătate de oră, procentul de 80% calciu eliberat fiind atins în mai puțin de 2 ore. Eliberarea glutamatului din matricea de argilă urmează un profil mult mai lent comparativ cu cel descris de eliberarea calciului.

Astfel, în primele 5 ore se eliberează aproximativ 40% din glutamatul încorporat în matrice, în continuare eliberarea decurgând mult mai lent, după 20 ore eliberându-se puțin peste jumătate din cantitatea înglobată. Această diferență între profilele de eliberare este corelată cu poziționarea diferită a calciului și respectiv a glutamatului în sistemul hibrid Ca/GluLDH.

Ionii Ca(II) sunt localizați pe suprafața argilei, unde acționează forțe electrostatice de suprafață, în timp ce anionii glutamat situați în spațiul interlamelar al argilei sunt implicați în interacțiuni electrostatice mai puternice cu lamelele încărcate pozitiv ale argilei.

Pentru a întelege diferența între profilele celor două specii, rezultatele obținute au fost încadrate în diferite modele cinetice, descrise cu ajutorul ecuațiilor prezentate anterior. Valorile pentru constanta de viteză și coeficientul  $R^2$ , obținute în urma aplicării celor 3 modele, sunt prezentate în Tabelul IV.3.

	Eliberare				
Modele cin	Gluta	amat	Calciu		
		k <sub>d</sub>	$\mathbf{R}^2$	k <sub>d</sub>	$\mathbb{R}^2$
Primul model Freundlich	$\log C_t / C_0 = -k_1 \cdot t$	0.027	0.817	0.029	0.779
Modelul de difuziune parabolică	$(C_0 - C_t) / C_0 = k_d \cdot t^a$	0.273	0.984	0.280	0.991
Modelul modificat	$(1 - C_t / C_0) / t = k_d \cdot t^{-0.5} + b$	0.255	0.997	0.219	0.957

**Tabel IV.3.** Parametrii calculați pentru modelele cinetice studiate (kd, R<sup>2</sup>)

În cazul ambelor procese de eliberare a ionilor de calciu și respectiv glutamat, primul model cinetic a oferit valori mici ale coeficientului liniar de corelație  $R^2$ , sugerând că acestea nu sunt procese de dizolvare controlată.

În cazul eliberării Ca(II), valoarea ridicată a coeficientului liniar de corelație  $R^2 = 0.991$  sugerează că modelul de difuziune parabolic este cel mai bun model cinetic. Acest lucru semnifică faptul că procesul de eliberare a Ca(II) este controlat de difuzia dintre particule sau de procesele de difuziune la suprafață.

În cazul eliberării glutamatului, cele mai mari valori ale coeficientului liniar de corelație,  $R^2 = 0.997$  au fost obținute utilizând modelul modificat Freundlich. Aceasta înseamnă că eliberarea glutamatului reprezintă un proces eterogen de difuziune, controlat prin schimb ionic sau adsorbție pe suprafețe plane. Pe de altă parte și modelul de difuziune parabolic dezvăluie valori rezonabile ale lui  $R^2 = 0.984$ , fapt ce confirmă natura procesului de difuziune care controlează eliberarea glutamatului.

#### Concluzii

Principalele concluzii desprinse din analiza rezultatelor prezentate în cadrul acestui subcapitol pot fi creionate astfel:

➢ A fost obținut un sistem hibrid capabil să încorporeze, să stocheze şi să elibereze într-un mod controlat nu doar anionii glutamat din zona interlamelară a matricii LDH, ci şi ionii Ca(II) aflați în regiunea lamelelor hidroxilice;

Profilele de eliberare ale celor doi compuşi sunt descrise de aluri diferite şi anume: dacă eliberarea Ca(II) decurge rapid în timp, în cazul glutamatului eliberarea este mai lentă şi mult mai susținută. Ambele procese se încadrează în modelele cinetice controlate de difuzie;

În termeni numerici, eliberarea rapidă a Ca(II) din matricea de tip LDH înseamnă un procent de cca. 80% Ca eliberat în decursul a 2h, în timp ce în cazul eliberării glutamatului, procesul decurge mult mai lent, în 20h atingându-se aproximativ 54% glutamat eliberat. Modelele cinetice sunt în concordanță cu datele experimentale, dezvăluind că eliberarea rapidă a Ca(II) se datorează probabil difuziei la suprafață şi/sau în spațiul dintre particule, în timp ce eliberarea lentă a glutamatului este asociată difuziei prin schimb ionic.

# IV.3. Argile anionice de tip LDH și hibrizi derivați ca matriale cu proprietăți fotocatalitice

Fotocatalizatorii sunt frecvent utilizați în procese precum: fotoliza apei, fotodescompunerea sau fotooxidarea substanțelor toxice, fotosinteza artificială, conversia fotoelectrochimică etc. În ultimii ani a fost acordată o atenție deosebită în obținerea de fotocatalizatori nanostructurați. Datorită proprietăților interesante pe care le posedă, LDHs au atras atenția în multe domenii de specialitate cum ar fi: cataliză, nanomedicină etc.

Proiectarea nanoarhitecturilor de tip LDHs implică nu numai modelarea dimensiunii și formei nanoparticulelor, dar și a spațiilor de dimensiuni la nivel nano între particule. O proprietate importantă a LDHs este efectul de memorie structurală, care se referă la reconstrucția matricii de argilă atunci când oxizii metalici micști rezultați în urma procesului de calcinare sunt expuși la soluții conținând diverși anioni. Proprietățile colective ale oxizilor metalici micști și ale argilei stratificate pot să producă capacitatăți fotocatalitice. De exemplu, oxidul de cupru este un oxid de metal de tranziție tip p ce deține proprietăți fotoconductive și fotochimice.

În acest capitol sunt prezentate aspecte ale nanoarhitecturilor de tip CuO-LDHs care sunt caracterizate de proprietăți fotosensibile. Competențele fotocatalitice au fost testate în procesul de fotodegradare al colorantului industrial Nylosan Navy într-un interval larg al lungimii de undă. Figura VI.18. prezintă comparativ spectrele de absorbție UV-Vis ale probelor studiate. ZnAlLDH și MgAlLDH prezintă o absorbție foarte slabă în domeniul UV, în timp ce în domeniul vizibil acestea nu absorb deloc.



**Figura IV.18.** Spectrul de absorbție UV/Vis pentru: (a) Cu/ZnLDH, (b) Cu/MgLDH, (c) Cu/ZnLDH750, (d) Cu/MgLDH750, (e) ZnAlLDH.

Această observație este în conformitate cu datele raportate în literatura de specialitate [121]. În comparație cu argilele precursoare, spectrele UV-Vis ale probelor Cu/ZnLDH și Cu/MgLDH prezintă o intensificare a absorbției. Profilele UV-Vis ale acestora prezintă aluri similare, definite de două benzi principale ale căror maxime de absorbție se situează la aproximativ 260 și 690 nm. Primul maxim situat în regiunea UV a spectrului, poate fi atribuit unui transfer de sarcină la energie scăzută (LMCT)  $O^{2-} \rightarrow Cu^{2+}$  a ionilor de cupru într-o coordinare tetraedrică.

Următoarea bandă de absorbție, cuprinsă în intervalul 520 și 900 nm, este asociată cu tranzițiile d-d ale ionilor de Cu<sup>2+</sup> aflați într-o coordinare tetraedrică și înconjurați de oxigen în CuO. Spectrele UV-Vis ale soluțiilor solide, rezultate prin calcinarea argilelor reconstruite, prezintă benzi de absorbție într-un domeniu mai larg, cuprins în intervalul 250-800 nm, în timp ce eficiența absorbției este extinsă semnificativ în tot domeniul vizibil (420-750 nm). Aceste caracteristici ale spectrului de reflectanță difuză UV-Vis confirmă de asemenea formarea heterojoncțiunii CuO-LDHs.

O caractersitică esențială și relevantă în activitatea fotocatalitică a semiconductorului este configurația benzii de energie. Calcularea acesteia reprezintă un aspect fundamental în fabricarea și modelarea fotocatalizatorilor. Configurația benzii de energie interzisă definește absorbția fotonilor incidenți, fotoexcitarea perechilor electroni-gol, migrarea electronilor, capacitatea redox a

electronilor în stare excitata și a golurilor. Așadar, pentru a estima valoarea benzii interzise directe  $(E_g)$  a probelor se utilizează abordarea clasică Tauc.

Graficele ce exprimă dependența  $(\alpha E_{foton})^2$  -  $E_{foton}$ , bazate pe tranziția directă, sunt prezentate în Figura IV.19. Prin extrapolarea acestora se determină energiile la limita benzii de absorbție ( $E_g$ ).



**Figura IV.19.** Grafice  $(\alpha E_{foton})^2$  vs  $E_{foton}$  în cazul tranzițiilor directe.

Valorile  $E_g$  obținute sunt de 3.34 eV pentru Cu/MgAlLDH și 3.21 eV pentru Cu/ZnAlLDH. Aceste valori sunt apropiate de cele raportate de Wang și colab., (2012) pentru nanoparticule de CuO încapsulate în matrici de tip MCM-41 (Eg = 3.25 eV) [122].

Mai mult decât atât, tratamentul termic modelează benzile interzise ale acestor materiale. Așadar, după procesul de calcinare la 750°C, banda interzisă directă a soluțiilor solide rezultate este deplasată spre valori mult mai scăzute, de 2.1 eV pentru Cu/MgAlLDH750 și de 1.47 eV pentru Cu/ZnAlLDH750. Datorită valorilor scăzute ale benzii interzise, aceste material prezintă o capacitate ridicată de absorbție, ceea ce relevă aplicabilitatea acestora în fotocataliza semiconductorilor.

Activitatea fotocatalitică a argilelor studiate și respectiv a soluțiilor solide derivate a fost testată în procesul de degradare fotocatalitică a colorantului industrial Nylosan Navy.

În Figura IV.20 sunt redate spectrele UV-Vis și respectiv modul de evoluție al acestora în timp în procesul de fotodegradare al colorantului aminitit, folosind drept catalizator argila de tip Cu/ZnAlLDH.



**Figura IV.20.** Spectre UV-Vis descriind evoluția în timp a procesului de fotodegradare a colorantului Nyl în prezența fotocatalizatorului Cu/ZnAlLDH.

Degradarea colorantului a fost monitorizată utilizând analiza UV-Vis care are la bază legea Lambert-Beer. Eficiența fotocatalitică a probelor Cu/ZnLDH, Cu/MgLDH și a soluțiilor solide derivate, utilizate drept catalizatori în procesul de fotodegradare a colorantului Nyl, este prezentată prin curbe comparative în Figura IV.21.



Figura IV.21. Eficiența fotocatalitică a catalizatorilor în timpul procesului de fotodegradare a colorantului Nyl pe tot domeniul de lungime de undă: (●) Cu/ZnLDH, (♦)Cu/MgLDH, (○) Cu/ZnLDH750, (◊)Cu/MgLDH750.

Testele efectuate indică faptul că în absența fotocatalizatorului colorantul nu se degradează. Conform curbelor prezentate în Figura VI.21, cea mai bună activitate catalitică o prezintă argila de tip Cu/ZnLDH degradarea colorantului fiind aproape completă după 6 ore de iradiere.

În aceleași condiții, ansamblul catalitic de tip Cu/MgLDH degradează numai 84% din colorant, în timp ce, soluțiile solide obținute prin calcinare prezintă o eficiență fotocatalitică și mai scăzută. Astfel, în cazul probei Cu/ZnLDH750, degradarea colorantului scade cu 15% în comparație cu cazul Cu/ZnLDH, în timp ce eficiența fotocatalitică a probei Cu/MgLDH750 se traduce prin cca. 70% colorant degradat. Activitatea catalitică mai redusă manifestată de probele calcinate poate fi consecința suprafeței specifice mai mici a probelor (S<sub>BET</sub>), cauzată de calcinarea la 750°C (S<sub>BET</sub> pentru proba Cu/ZnLDH este 92 m<sup>2</sup>/g și scade la 47m<sup>2</sup>/g pentru Cu/ZnLDH750, în timp ce S<sub>BET</sub> pentru Cu/MgLDH este 107 m<sup>2</sup>/g și scade la valoarea de 51 m<sup>2</sup>/g pentru Cu/MgLDH750). Totuși, se poate observa că pentru valori ale timpului de iradiere mai mici sau egale cu 1h, profilele de fotoactivitate a catalizatorilor sunt aproximativ similare, aceștia degradând aproape 40% din colorant.

În cadrul acestui studiu s-a investigat de asemenea și influența lungimii de undă asupra activității fotocatalitice. În acest sens, în Figura IV.22 este prezentată o diagramă care exprimă eficiența fotocatalitică a catalizatorilor după 6 ore de iradiere pentru diferite valori ale lungimii de undă. Conform acesteia se deduce că degradarea colorantului se poate realiza chiar și cu un filtru Y-46 ( $\lambda$  >440 nm).



**Figura IV.22.** Eficiența fotocatalitică a catalizatorului dupa 6 ore de iradiere ca o funcție de lungimea de undă [102].

În condiții de iradiere Vis ( $\lambda$ >420 nm), soluțiile solide de tip CuO/ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> și CuO/MgO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prezintă o eficiență mai bună în fotodegradarea colorantului. Așadar, rata de

degradare este de 57% pentru Cu/ZnLDH750, în timp ce valoarea corespunzătoare probei Cu/ZnLDH este mai mică de 40%. În cazul Cu/MgLDH750, procentul de colorant degradat atinge 43%, în timp ce eficiența fotocatalitică a Cu/MgAlLDH arată 25% colorant degradat.

Acest comportament în condiții de iradiere Vis poate fi pus pe seama valorilor benzilor interzise. Față de Cu/ZnLDH, pentru care Eg = 3.21 eV și care este un catalizator eficient în domeniul UV, Cu/ZnLDH750 prezintă o valoare mai scăzută a benzii interzise, Eg = 2.1 eV și în consecință este capabil să absoarbă mai multă lumină vizibilă și să manifeste eficiență în degradarea colorantului în condiții de iradiere Vis.

Această afirmație este în conformitate cu rezultatele din literatura de specialitate care susțin că benzile interzise directe și înguste ale semiconductorilor prezintă o probabilitate mai mare să expună o absorbanță ridicată în domeniul Vis și prin urmare sunt mai potrivite pentru cumularea eficientă a fotonilor cu o energie scăzută.

#### Concluzii

În cadrul acestui subcapitol a fost testată activitatea fotocatalitică a argilelor anionice de tip Cu/MgAlLDH şi Cu/ZnALDH în procesul de degradare a colorantului industrial Nylosan Navy;

Spectrele UV-Vis ale probelor Cu/ZnLDH și Cu/MgLDH prezintă o absorbție mai intensă, în comparație cu argilele precursoare, fenomen atribuit prezenței ionilor de cupru aflați în coordinare tetraedrică și înconjurați de oxigen în CuO, confirmând în acest fel formarea heterojoncțiunii CuO-LDHs.

În urma calculării configurațiilor benzilor de energie, cele mai mici valori au fost obținute în cazul soluțiilor solide calcinate la 750°C, ceea ce arată o capacitate ridicată de absorbție a acestor materiale și o aplicabilitate în fotocataliză.

Studiile privind eficiența fotocatalitică a materialelor studiate au evidențiat faptul că materialul de tip Cu/ZnLDH prezintă cea mai bună activitate catalitică, degradarea colorantului fiind aproape completă după 6 ore de iradiere. În aceleași condiții, Cu/MgLDH degradează numai 84% din colorant.

Studiul influenței lungimii de undă asupra activității fotocatalitice a catalizatorilor investigați a evidențiat faptul că în condiții de iradiere Vis ( $\lambda$ >420 nm), soluțiile solide de tip CuO/ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> și CuO/MgO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prezintă o eficiență mai bună în fotodegradarea colorantului. Activitatea fotocatalitică a catalizatorilor în condiții de iradiere Vis poate fi corelată cu valorile benzilor interzise.

## **CONCLUZII GENERALE**

Fabricarea de compuşi nanostructurați derivați din hidroxizi dublu lamelari care să prezinte noi arhitecturi cu caracteristici specifice, astfel încât aceste materiale să capete proprietăți electrice, să acționeze ca matrici purtătoare de medicamente și totodată să permită eliberarea controlată a acestora, să fie fotocatalizatori eficienți în procesul de degradare a unor compuși organici toxici, au reprezentat principalele obiective ale acestei teze de doctorat.

Prima parte a tezei de doctorat a fost constituită dintr-un studiu teoretic privind sinteza, caracterizarea și aplicațiile argilelor anionice de tip LDHs și ale hibrizilor derivați din acestea. Analiza informațiilor prezentate în literatura de specialitate a permis alegerea metodelor de sinteză dar și a domeniilor de aplicare ale materialelor ce s-au dorit a fi abordate în partea de contribuții proprii.

În a doua parte a tezei de doctorat au fost prezentate contribuțiile proprii, aduse în domeniul hidroxizilor dublu lamelari, din a căror interpretare s-au desprins următoarele concluzii generale:

> Au fost sintetizate argile precursoare de tip LDHs, anume MgAlLDH, ZnAlLDH și ZnGaLDH utilizând metoda coprecipitării directe la pH constant, acestea fiind ulterior caracterizate fizico-chimic, în vederea utilizării lor ca matrici în obținerea de materiale nanostructurate;

> Odată sintetizate și caracterizate, argilele precursoare au fost utilizate în obținerea a patru formulări hibride de tip Ga/LDHs, Ag/LDH, Ca/GluLDH și Cu/LDH, în acest scop utilizând metoda reconstucției, care are la bază efectul de memorie structurală a hidroxizilor dublu lamelari;

Ansamblele nanostructurate obținute au fost caracterizate utilizând tehnici avansate de analiză fizico-chimică: XRD, FTIR, Raman, UV-Vis, SEM, TEM, XPS, EDX, XRF, TG-DTG-DTA.

Difracția de raze X a arătat prin difractogramele înregistrate că intercalarea diferiților anioni cum ar fi azotat, sulfat, glutamat, acetat în matricea anorganică de tip LDHs provoacă expandarea structurii stratificate a argilelor;

Caracteristicile interstrat obținute cu ajutorul analizei FTIR au evidențiat substituția anionilor carbonat prezenți în spațiul interlamelar al argilelor precursoare cu grupări specifice mediului de reconstrucție utilizat în sinteza noilor ansamble nanostructurate;

Rezultatele obținute în urma analizelor TEM și EDX asociate totodată cu rezultatele
 XPS și XRD au evidențiat faptul că reconstrucția argilelor în soluțiile anionice dă naștere unor

ansamble nanostructurate de tip nanoparticule de oxid de metal depuse pe nanoparticule mai mari de argilă reconstruită.

Rezultatele analizei TG-DTG-DTA-FTIR au pus în evidență un comportament termic puternic controlat de către compoziția argilei și nesemnificativ influențat de viteza de încălzire.

➢ Un alt deziderat al acestei teze a constat în sinteza, caracterizarea şi testarea sistemului hibrid glutamat de calciu − matrice LDH, în eliberarea controlată a principiului biologic stocat. Profilele de eliberare ale celor doi compuşi au relevat tendințe diferite, în sensul că, dacă eliberarea Ca(II) decurge rapid, în cazul glutamatului eliberarea este lentă şi susținută. Ambele procese au fost încadrate în modele cinetice controlate de difuziune;

➢ O concluzie a studiului realizat în această ramură indică hidroxizi dublu lamelari ca materiale cu un potențial ridicat în dezvoltarea unei terapeutici complexe prin încorporarea, stocarea, transportarea de agenți biologic activi;

➢ Tot referitor la domeniul aplicativ al materialelor sintetizate, ansamblele de tip Cu/LDHs au fost testate ca potențiali fotocatalizatori în procesul de degradare a colorantului industrial Nylosan Navy;

Studiile privind activitatea fotocatalitică a materialelor testate au evidențiat cele mai bune rezultate pentru Cu/ZnLDH, degradând aproape complet colorantul după 6 ore de iradiere. În condiții de iradiere vizibilă, ansamblul Cu/ZnAlLDH750 prezintă rata cea mai crescută de degradare a colorantului;

Ansamblele de tip Ga/LDHs au fost utilizate în sintetizarea de filme din hidroxizi dublu lamelari utilizând în acest scop metoda de depunere spin coating. Caracteristicile electrice ale filmelor sintetizate încadrează materialele de tip Ga/LDHs în categoria materialelor tip semiconductor, cu posibile aplicații în domeniul dispozitivelor electronice.

Studiile efectuate pe aceste categorii de materiale, realizate în cadrul acestei teze de doctorat, au arătat că hidroxizii dublu lamelari, în funcție de compoziția pe care o prezintă, pot să dezvolte proprietăți electrice, să acționeze ca matrici purtătoare de medicamente sau chiar să joace rolul de fotocatalizatori eficienți în procese de degradare ale unor compuși organici toxici.

#### Bibliografie selectivă

[11] Rives, V., (2001), Layered double hydroxides: Present and future, *Nova Science Publishers*, New York.

[24] Carja, G., Niiyama, H., (2005), From the organized nanoparticles of copper and vanadium containing LDHs to the small nanoparticles of mixtures of mixed oxides: A simple route, *Mater*. *Lett.*, **59**, 3078 – 3080.

[25] Carja, G., Kameshima, Y., Okada, K., (2008), Nanoparticles of iron and vanadium oxides supported on iron substituted LDHs: Synthesis, textural characterization and their catalytic behavior in ethylbenzene dehydrogenation, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **115**, 541–547.

[61] Perez-Bernal, M. E., Ruano-Casero, R. J., Benito, F., Rives, V., (2009), Nickel–aluminum layered double hydroxides prepared via inverse micelles formation, *J. Solid State Chem.*, **182**, 1593–1601.

[62] Vaz, P. D., Nunes, C. D., (2010), A new role for layered double hydroxides hybrid materials uptake and delivery of small molecules into the gas phase, *New J. Chem.*, **34**, 541-546.

[74] Costa, F. R., Leuteritz, A., Wagenknecht, U., Jehnichen, D., Häußler, L., Heinrich, G., (2008), Intercalation of Mg–Al layered double hydroxide by anionic surfactants: Preparation and characterization, *Appl. Clay Sci.*, **38**, 153–164.

[86] Carja, G., Nakajima, A., Dranca, S., Dranca, C., Okada, K., (2010), TiO<sub>2</sub>/ZnLDH as a Self-Assembled Nanocomposite with Photoresponsive Properties, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 14722–14728.

[93] Rojas Delgado, R., De Pauli, C.P., Barriga Carrasco, C., Avena, M.J., (2008), Influence of M<sup>II</sup>/M<sup>III</sup> ratio in surface-charging behavior of Zn–Al layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.*, **40** 27–37.

[105] Bouariu, S., **Dartu, L.**, Carja, G., (2012), Silver-layered double hydroxides self-assemblies, *J. Therm. Anal. Calorim.*, DOI: 10.1007/s10973-012-2522-0.

[109] Carja, G., Lehutu, G., **Dartu, L.**, Mertens, M., Cool, P., (2012), Layered double hydroxides reconstructed in calcium glutamate aqueous solution as a complex delivery system, *Appl. Clay Sci.*, **65–66**, 37–42.

## ACTIVITATEA STIINȚIFICĂ PRIVIND SUBIECTUL TEZEI DE DOCTORAT

### ARTICOLE ÎN REVISTE COTATE ISI

1) Gabriela Carja, Gabriela Lehutu, <u>Laura Dartu</u>, Myrjam Mertens, Pegie Cool, Layered double hydroxides reconstructed in calcium glutamate aqueous solution as a complex delivery system, **Applied Clay Science**, 65–66 (2012) 37–42 (F.I. = 2.474)

2) Sofronia Bouariu, <u>Laura Dartu</u>, Gabriela Carja, Silver-layered double hydroxides selfassemblies. Study on the thermal behavior using TG-FTIR analysis, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, DOI: 10.1007/s10973-012-2522-0. (F.I. = 1.59)

3) Gabriela Carja, <u>Laura Dartu</u>, Kyoshi Okada, Elvira Fortunato, Nanoparticles of copper oxide on layered double hydroxides and the derived solid solutions as wide spectrum active nanophotocatalysts, *în curs de evaluare*.

### **ARTICOLE ÎN REVISTE INCLUSE BDI, CNCSIS**

1) <u>Laura Dartu</u>, Carmen Zaharia, Gabriela Carja, Iron Containing Layered Double Hydroxides: Structural, Textural Properties and Applications as Catalysts in Decolorization of Some Waters by Heterogenous Oxidative Processes, Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Secția Chimie și Inginerie Chimică, 2010, Tomul LVI(LX), Fasc. 4, 51-61, ISSN: 0254-7104.

## CĂRȚI

Laura Dartu, Gabriela Carja, Hydrotalcite-like anionic clays partially substituted with iron and zinc as new catalytic formulations for the catalytic decomposition of Orange 16 dye using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (2012), Current topics, concepts and research priorities in environmental chemistry (I), Carmen Zaharia (Editor), Editura Universității "Al.I. Cuza", Iași, 287-308 (capitol de carte).

#### COMUNICĂRI LA MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE NAȚIONALE

 Laura Dartu, Carmen Gherasim, Gabriela Ciobanu, Gabriela Carja, Antimicrobial properties of nanosized silver LDHs ensemble, în cadrul Zilelor Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului Ediția a VII-a "90 de ani de la nașterea Academicianului CRISTOFOR SIMIONESCU", organizată de Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului din cadrul Universității Tehnice "Gh. Asachi" din Iași, în perioada 17-19 noiembrie 2010, Iași, Romania.

2) <u>Laura Dartu</u>, Carmen Zaharia, Gabriela Carja, Hidroxizi dublu lamelari pe bază de fier: proprietăți structurale, texturale și aplicații catalitice în decolorarea unor ape prin procese oxidative eterogene, în cadrul Zilelor Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului Ediția a VII-a "90 de ani de la nașterea Academicianului CRISTOFOR SIMIONESCU", organizată de Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului din cadrul Universității Tehnice "Gh. Asachi" din Iași, în perioada 17-19 noiembrie 2010, Iași, Romania.

### COMUNICĂRI LA MANIFESTĂRI STIINȚIFICE INTERNAȚIONALE

1) <u>Laura Dartu</u>, Carmen Gherasim, Gabriela Ciobanu, Gabriela Carja, Nanosized silver on hydrotalcite like anionic clay as a new antimicrobial formulation, la Second National Conference, Nanostructured Multifunctional Materials, NMM 2010, organizată de Facultatea de Chimie din cadrul Universității "Al. I. Cuza", în perioada 4-5 noiembrie 2010, Iași, Romania.

2) <u>Laura Dartu</u>, Carmen Gherasim, Sofronia Dranca, Gabriela Carja, Nanoparticles of Silver/Anionic Clays as Self-Assembled Nanostructures with Antimicrobial Activity, la 8th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN11), organizată de Aristotle University of Thessaloniki în perioada 12-15 iulie 2011, Thessaloniki, Grecia.

3) <u>Laura Dartu</u>, Sofronia Dranca, Mihaela Barsanu, Gabriela Carja, Nanoparticles of Zinc Oxide / Zinc Substituted Layered Double Hydroxides as Nanostructured Self –Assemblies, la E-MRS 2011 Fall Meeting, organizată de Warsaw University of Technology, Warsaw, în perioada 19-23 septembrie 2011, Varșovia, Polonia.

4) <u>Laura Dartu</u>, Joana Vaz Pinto, Gabriela Carja, Elvira Fortunato, Zn-Ga-In Ternary Metal Oxy/Hydroxides Derived from Reconstructed Anionic Clays, la E-MRS 2011 Fall Meeting, organizată de Warsaw University of Technology, Warsaw, în perioada 19-23 septembrie 2011, Varșovia, Polonia.

5) <u>Laura Dartu</u>, Mihaela Birsanu, Magda Puscasu, Gabriela Carja, Studies on the nanoarchitectonic features of CuO-LDHs self-assemblies, la Joint Conference COST MPO904 Action Single and multiphase ferroics and multiferroics with restricted geometries & IEEE-ROMSC, organizată de Universitatea "Alexandru Ioan Cuza", în perioada 24-26 Septembrie 2012, Iași, Romania.

6) Gabriela Carja, <u>Laura Dartu</u>, Sofronia Dranca, Nanostructured semiconducting mixed oxides derived from anionic clays, la E-MRS 2011 Fall Meeting, organizată de Warsaw University of Technology Warsaw, în perioada 19-23 septembrie 2011, Varșovia, Polonia.

7) Gabriela Carja, <u>Laura Dartu</u>, Gabriela Ciobanu, Cristian Dranca, Ag/ZnLDH and Ag/MgLDH as nanostructured assemblies for antimicrobial coating, 3<sup>rd</sup> International Conference on Nanostructures SElf-Assembly NanoSEA 2010, Congress Center, Cassis, French Riviera, 28 Iunie - 2 Iulie 2010, Franța.

8) Gabriela Carja, Carmen Gherasim, <u>Laura Dartu</u>, Gabriela Lehutu, Zinc Containing Layered Double Hydroxides - Nanoparticles of Zinc Oxide as Nanostructured Self –Assemblies, la 8th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN11), organizată de Aristotle University of Thessaloniki în perioada 12-15 Iulie 2011, Thessaloniki, Grecia.

9) Gabriela Carja, Elena Husanu, Carmen Gherasim, <u>Laura Dartu</u>, Tailoring the porous properties of LDH anionic clays by using specific reconstruction mediums, la 9th International Symposium on the Characterisation of Porous Solids - COPS 9, organizată de DECHEMA Society for Chemical Technology and Biotechnology and the Technical University, în perioada 05-08 Iunie 2011, Dresda, Germania.

10) Gabriela Carja, <u>Laura Dartu</u>, Carmen Gherasim, Iron substituted layered double hydroxides - nanoparticles of nickel oxide as nanostructured self – assemblies, la 10th International Conference on Materials – MC10, organizată de University of Manchester, Manchester, UK, în perioada 4-7 Iulie 2011, Manchester, Anglia.

## ALTE ACTIVITĂȚI RELEVANTE PROGRAMULUI DE CERCETARE ȘTIINȚIFICĂ

Realizarea unui stagiu de cercetare extern pentru o perioadă de 6 luni la Universitatea Nova din Lisabona, Facultatea de Științe și Tehnologie, Portugalia.