

Raport stiintific

privind implementarea proiectului in perioada iulie – decembrie 2017

Denumirea etapei

Activitati preliminare de sinteza si caracterizare a sistemelor MOS-NP privind structura mezoporoasa, natura si cantitatea materialului depus pe suprafata.

Activitati prevazute

1. Prepararea sistemelor MOS si MOS-NP prin sinteza solvotermală, metoda precursorilor polimerici si impregnare umeda: structuri mesoporoase $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$, $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ decorate cu nanoparticule de Pd/Fe.
2. Evaluarea preliminara din punct de vedere structural, morfologic si compozitional a sistemelor MOS-NP sintetizate prin tehnici XRD, SEM, EDS.
3. Proprietati microstructurale si spectroscopice ale sistemelor MOS-NP rezolvate spatial prin HRTEM, STEM, EFTEM, EELS, EDS.
4. Morfologia 3D la scala nanometrica prin tomografie cu electroni: optimizarea parametrilor de achizitie a seriilor tomografice.
5. Caracterizari spectroscopice complementare de suprafata si volum prin EPR si XPS.
6. Evaluarea proprietatilor morfostructurale ca functie de parametrii de sinteza in scopul optimizarii metodei de sinteza chimica cu privire la suprafata specifica a structurii MOS, dimensiunea, forma si dispersia nanoparticulelor de Fe/Pd.
7. Diseminare

Motivatia stiintifica a acestui proiect este data de implementarea pentru prima data pe plan national a tomografiei cu fascicul electronic la scala nanometrica in domeniul stiintei materialelor, ca o noua dimensiune de caracterizare microstructurala a materialelor functionale avansate. Tomografia cu fascicul electronic este perfect compatibila cu materialele mezoporoase sau materialele pentru cataliza eterogena in care particulele active sunt inglobate intr-o matrice cu suprafata specifica mare. In aceste cazuri particulare, metodele de caracterizare microstructurale si spectroscopice clasice sunt inadecvate sau insuficiente, intrucat acestea nu pot oferi informatie morfostructurala si compozitionala tridimensională. De exemplu, in cazul materialelor pentru cataliza eterogena sau senzorii de gaz, este foarte important de stiut modul in care nanoparticulele active sunt distribuite in raport cu matricea mezoporoasa (numai pe suprafata grauntilor mezoporosi, in porii matricii mezoporoase) astfel incat sa se poata profita la maximum de suprafata specifica mare a suportului. Tomografia cu

electroni poate oferi informatie calitativa si cantitativa tridimensională privind forma si dimensiunea porilor, aria specifica a materialelor mezoporoase, modul de incarcare cu nanoparticule active, forma si fatetarea 3D a particulelor cu dimensiuni nanometrice, informatii care sunt esentiale in intelegera corecta a modului de functionare a claselor de materiale enunrate si in incercarea de optimizare a protoalelor de sinteza si, in ultima instanta, a performantelor functionale ale acestora.

Activitatile prevazute in Planul de Realizare al proiectului, inclusiv in cadrul primei etape a proiectului urmaresc implementarea tomografiei cu electroni concentrandu-se asupra unei clase de materiale cu proprietati de senzori de gaze, si anume sistemele de tip semiconductori oxidici metalici (MOS) decorati cu nanoparticule metalice sau oxidice. Informatia morfostructurala 3D la scara nanometrica este completata de informatia fizico-chimica obtinuta prin tehnici morfostructurale si spectroscopice consacrate precum XRD, SEM, TEM/HRTEM, EDS, EELS, XPS pentru a obtine o descriere cat mai completa a sistemelor investigate.

Sistemele abordate in cadrul acestui proiect sunt structuri mezoporoase pe baza de oxizi metalici (SnO_2 , ZnO , In_2O_3) decorate cu nanoparticule metalice sau oxidice pe baza de Pd sau Fe. Prima etapa a proiectului este dedicata pe de o parte explorarii sailor si parametrilor de sinteza chimica a structurilor mezoporoase mentionate, caracterizarii complexe a compusilor obtinuti prin tehnici fizico-chimice consacrate si pe de alta parte optimizarii parametrilor de achizitie a seriilor tomografice si a algoritmilor de reconstructie 3D in vederea reducerii/eliminarii artifactelor si a reproducerii cat mai fidele in 3 dimensiuni a morfologiei obiectelor microscopice nanostructurate.

1. Prepararea sistemelor MOS si MOS-NP prin sinteza solvotermală, metoda precursorilor polimerici si impregnare umeda: structuri mezoporoase $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$, $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ decorate cu nanoparticule de Pd/Fe.

In cadrul primei etape a proiectului au fost obtinute materiale mezoporoase de tip SnO_2 , $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ si $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ apeland la rute de sinteza solvotermale/hidrotermale. Astfel, in vederea evidențierii efectului morfologiei, structurii si chimiei suprafetei asupra proprietatilor sensitive ale acestor materiale au fost folositi ca agenti de directionare structurala surfactanti ionici si neionici. Au fost abordate rute de sinteza solvotermală/hidrotermală in medii alcoolice si apoase pentru incorporarea directa a Zn, respectiv In, in matrici de SnO_2 . Rutele de sinteza au constat in urmatoarele etape de lucru, asa cum sunt evidențiate in figura 1:

1. Prima etapa este reprezentata de dispersarea surfactantului in alcool/apa sub agitare puternica la temperatura camerei.
2. In cea de-a doua etapa sunt introdusi precursorii anorganici. S-au utilizat clorura de Sn (SnCl_4), sulfat de Zn (ZnSO_4), respectiv azotat de indiu ($\text{In}(\text{NO}_3)_3$), mentionandu-se de asemenea agitarea.
3. Dupa 5 h de agitare s-a realizat precipitarea ionilor metalici folosind o baza puternica, hidroxidul de tetrabutil amoniu (TBAOH).
4. Agitarea a fost mentinuta timp de 18 h pentru maturare dupa care a avut loc procesul de autoclavizare la temperatura de 170 °C timp de 24h.

5. Dupa racirea autocalvei la temperatura camerei, precipitatul a fost separat prin filtrare, lasat la temperatura ambianta 2 h, uscat la 100 °C si calcinat in aer la temperatura de 550 °C.
6. Decorarea cu nanoparticule de Pd sau Fe s-a realizat prin impregnare umeda folosind un agent reducator puternic. Indepartarea apei din sistem s-a realizat la o temperatura constanta (45 °C) timp de cateva zile.

Tabelul 1. Materialele oxidice obtinute

Compozitie nominala proba	Surfactant utilizat	Eticheta proba
SnO ₂	Brij 52	SnO ₂ _Bj
SnO ₂ -10% ZnO	Brij 52	Sn10Zn_Bj
SnO ₂ -10% ZnO	CTAB	Sn10Zn_CTAB
SnO ₂ -30% ZnO	CTAB	Sn30Zn_CTAB
Pd/SnO ₂	Brij 52	PdSnO ₂ _Bj
Pd/SnO ₂ -10% ZnO	Brij 52	Pd/Sn10Zn_Bj
Pd/SnO ₂ -10% ZnO	CTAB	Pd/Sn10Zn_CTAB
Pd/SnO ₂ -30% ZnO	CTAB	Pd/Sn30Zn_CTAB
SnO ₂ - 10%In ₂ O ₃	CTAB	SnIn
Pd/SnO ₂ - 10%In ₂ O ₃	CTAB	PdSnIn
Fe/SnO ₂ - 10%ZnO	CTAB	FeSn10Zn
Fe/SnO ₂ - 30%ZnO	CTAB	FeSn30Zn

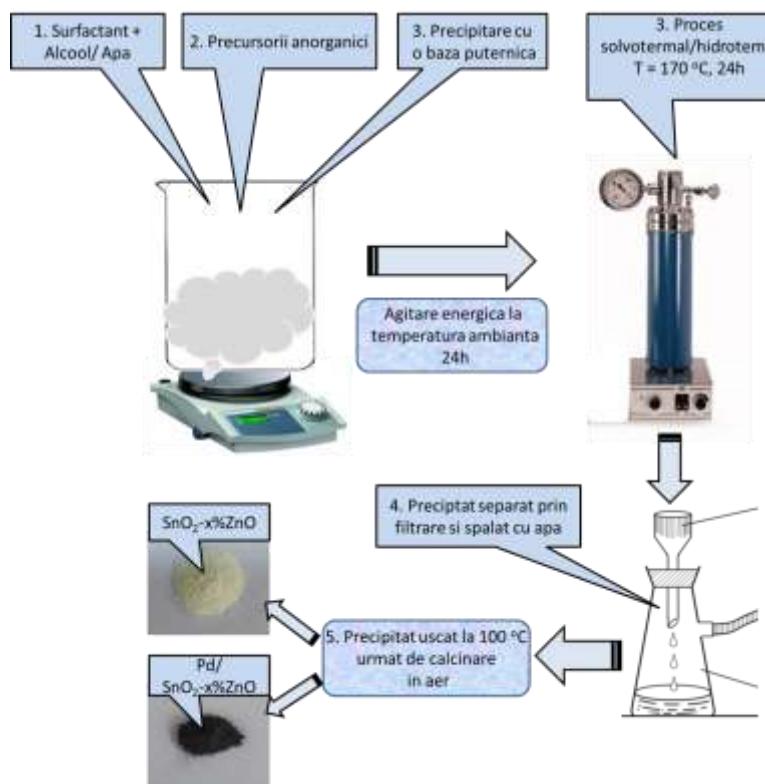


Figura 1. Reprezentarea schematica a procesului de sinteza a pulberilor oxidice mezoporoase.

2. Evaluarea preliminara din punct de vedere structural, morfologic si compozitional a sistemelor MOS-NP sintetizate prin tehnici XRD, SEM, EDS.

Examinarea morfostructurala a probelor s-a facut de la scara macroscopica pana la nivel nanometric si atomic folosind tehnicile microstructurale si spectroscopice consacrate enuntate mai sus.

Analiza de difractie de raze X (XRD) a probelor s-a realizat prin masuratori Bragg-Brentano pe pulberi din probe, identificarea fazelor cristaline folosind baze de date pentru difractogramme de raze X si analiza Rietveld; din aceasta rezulta parametrii celulei elementare pentru fiecare faza cristalina: constantele de retea (a , b , c), dimensiunea mediată pe volum a cristalitelor de difractie (d), precum si gradul de ocupare atomic pe pozitiile cristaline neechivalente din care rezulta gradul de dopare si procentul de greutate a fazelor cristaline.

In toate difractogrammele probelor analizate (vezi figura 2) s-a identificat faza cristalina de SnO_2 tetragonala (grup spatial 136). Numai in cazul probei $\text{Sn}30\text{Zn}_{\text{CTAB}}$ s-a observat prezenta unei faze cristaline reziduale de Zn_2SnO_4 cubica (grup spatial 227) in procente de greutate de aproximativ 9% (vezi figura 3); in proba (SnO_2 Bj52) s-a observat prezenta unei faze cristaline de SnO_2 ortorombic (grup spatial 36) in procent de greutate de 0.56 %. Aranjamentul atomic in celulele elementare ale fazelor de SnO_2 si Zn_2SnO_4 se pot observa in figura 4.

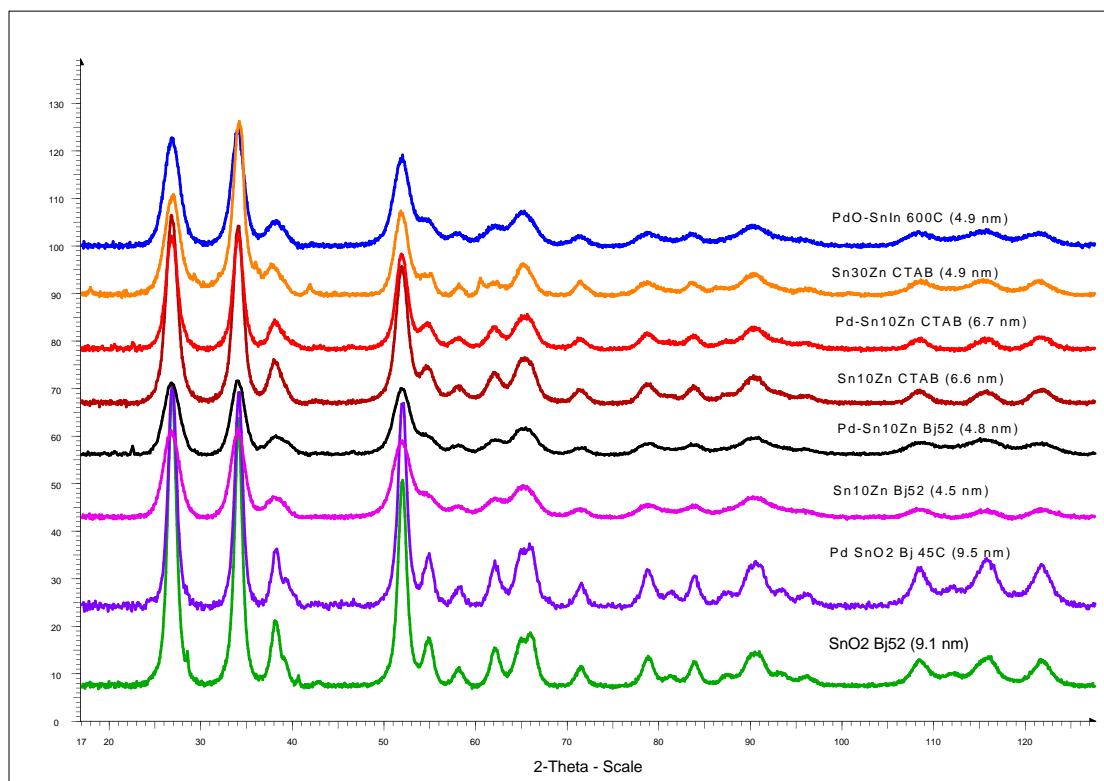


Figura 2. Difractogrammele XRD corespunzatoare probelor analizate.

Din largimea la semi-inaltime a maximelor de difractie se observa diferența în gradul de cristalizare între probele de SnO_2 și SnO_2 decorate cu Pd și cele dopate cu Zn. Astfel, din analiza Rietveld se deduce dimensiunea cristalitelor mediata pe volumul de difractie pentru probele nedopate cu Zn de 9.2-9.5 nm, iar pentru cele dopate cu Zn valori între 4.5-6.7 nm.

Tabel 2. Constante de retea pentru SnO_2 în compusii analizati si dimensiune de cristalite de difractie mediate pe volum.

Proba	a=b [Å]	c [Å]	d [nm]
SnO_2 Bj52	4.7362	3.1864	9.2
Pd-SnO ₂ Bj52	4.7386	3.1868	9.5
Sn_{10}Zn Bj52	4.7387	3.1878	4.5
Pd-Sn ₁₀ Zn Bj52	4.7386	3.1884	4.8
Sn_{10}Zn CTAB	4.7402	3.1873	6.6
Pd-Sn ₁₀ Zn CTAB	4.7404	3.1879	6.7
Sn_{30}Zn CTAB	4.7431	3.1877	5.0
PdO-SnIn 600C	4.7415	3.1973	4.9

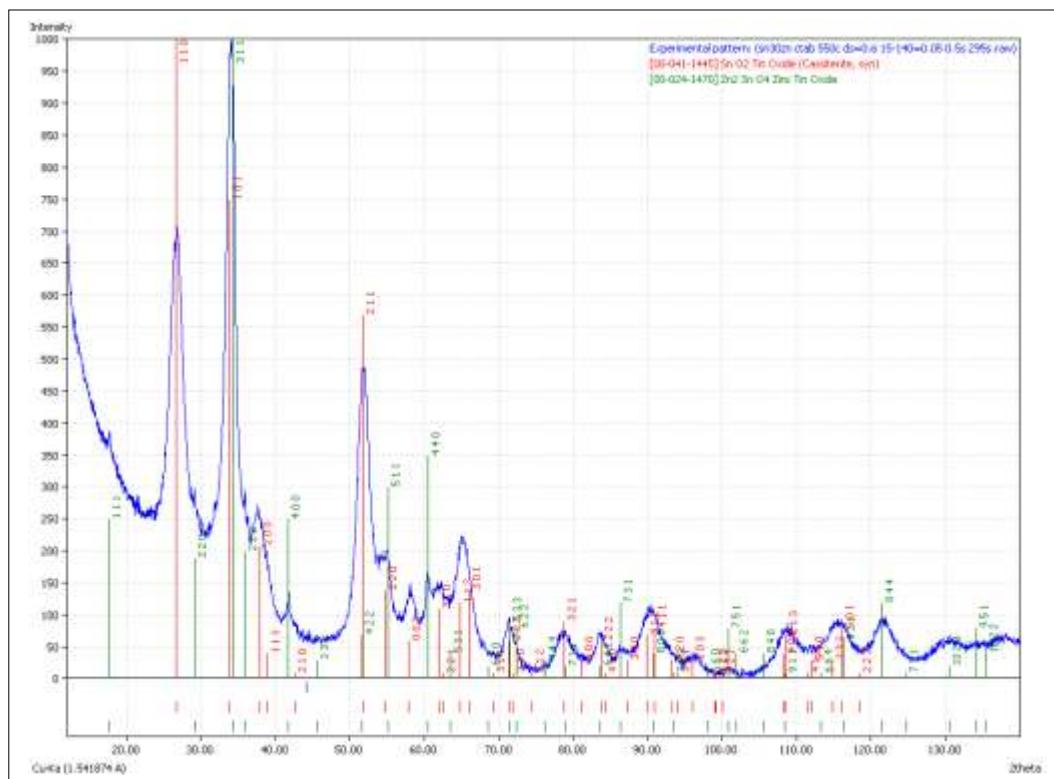


Figura 3. Identificarea fazelor cristaline de SnO_2 tetragonal si Zn_2SnO_4 cubic.

Constantele de retea pentru SnO_2 sunt $a= 4.736 \text{ \AA}$ si $c=3.186 \text{ \AA}$ pentru SnO_2 pur, iar in cazul probelor dopate constanta de retea creste pana la $a=4.742 \text{ \AA}$ si $c=3.188 \text{ \AA}$ pentru probele cu dopaj nominal de 30% (Sn_{30}Zn CTAB) (vezi tabelul 2). Cu toate acestea, in functie de metoda de dopare s-a determinat faptul ca in cazul probelor sintetizate prin metoda CTAB pozitia atomica a atomului de Sn nu accepta substitutie cu Zn prin procedura de fitare Rietveld, si in schimb se observa prezenta in probe a fazei reziduala de Zn_2SnO_4 . In cazul probelor realizate cu surfactant Bj52 dopajul dedus din analiza Rietveld este in proportie de 9-13% pe pozitia atomica a Sn in celula unitara.

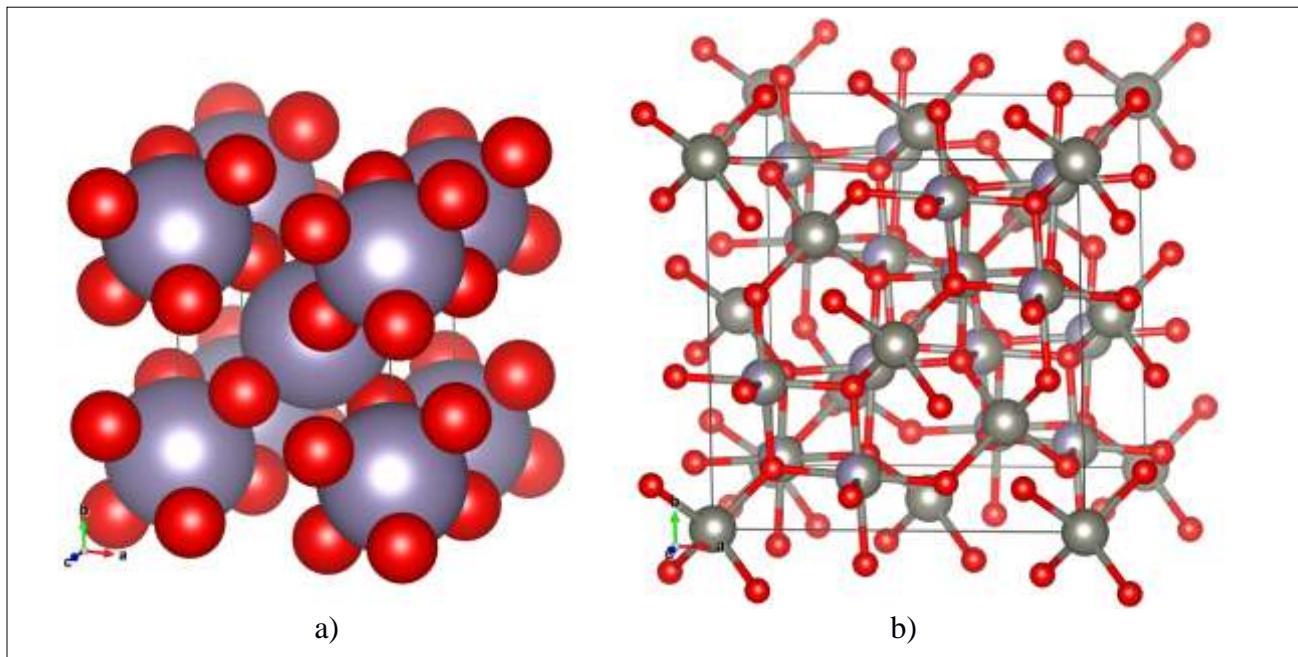
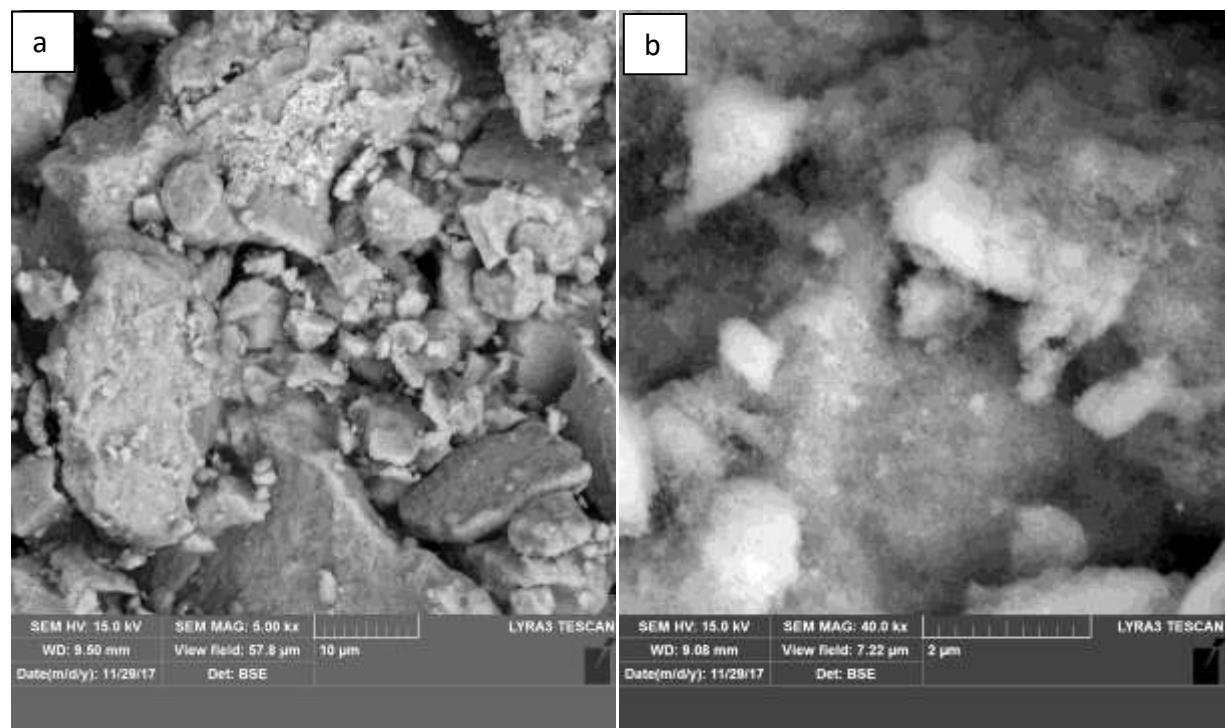
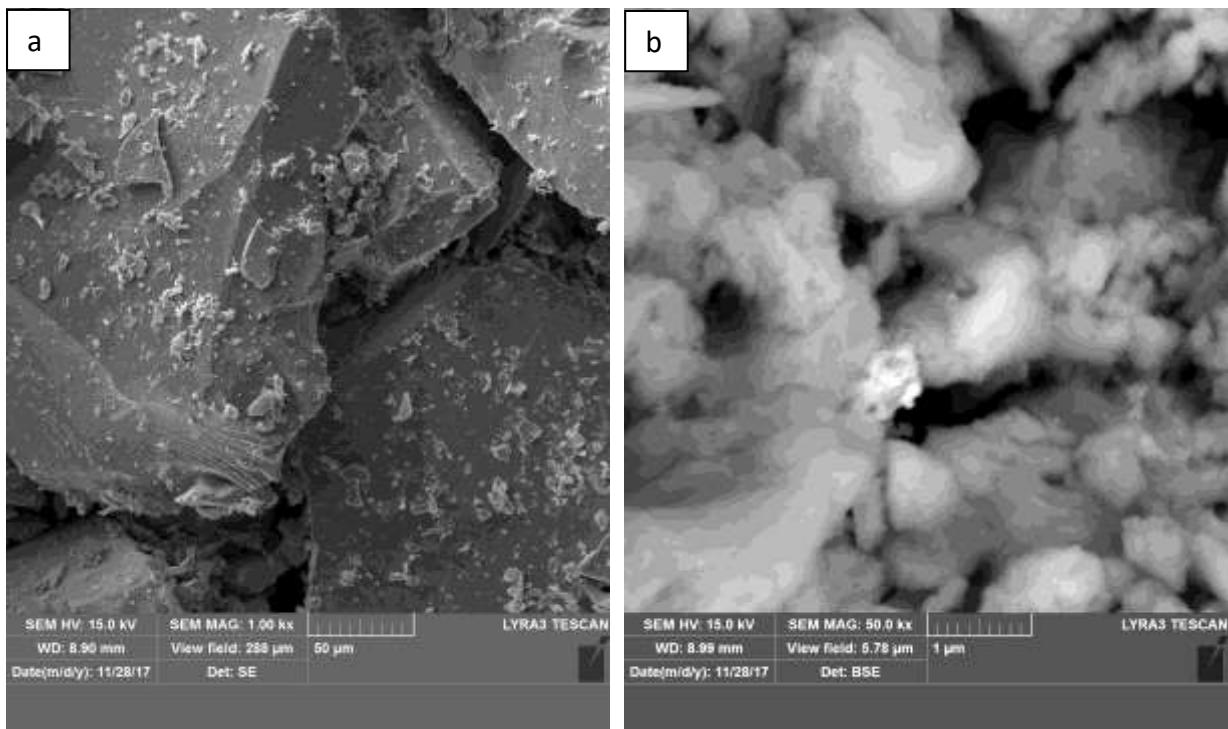


Figura 4. Reprezentarea 3d a celulei unitare pentru SnO_2 tetragonal si Zn_2SnO_4 cubic.

Investigatiile morfologice si compozitionale la nivel global s-au facut prin microscopie electronica analitica cu baleaj (SEM, EDS) folosind microscopul electronic Tescan Lyra III prevazut cu unitate analitica EDS Bruker. Data fiind conductivitatea electrica limitata a probelor examineate, fapt ce determina incarcarea electrostatica a probelor cu generarea de artefacte in imaginile SEM, pentru observarea probelor s-a redus tensiunea de accelerare la 15 kV si s-a utilizat detectorul de electroni retroimprastiați (BSE).

In figurile de mai jos (figurile 2-4) au fost selectate imagini SEM illustrative obtinute pe 3 din cele 10 probe sintetizate si analizate, si anume probe care constau in matricea oxidica de SnO_2 pur sau cu adaoi de ZnO sau In_2O_3 , impregnate cu paladiu: Pd_Sn10Zn_CTAB, Pd_SnO₂_Bj si PdO-SnIn. Sunt prezentate imagini de ansamblu ale pulberilor, inregistrate la mariri mici (1-5 kx) precum si detalii la mariri de 40-50 kx. Imaginile la mariri mici arata modul de aglomerare a pulberilor preparate in agregate cu dimensiuni de ordinul zecilor de micrometri. Imaginile la mariri mari demonstreaza morfologia mezoporoasa a tuturor pulberilor preparate, indiferent de protocolul de sinteza sau de surfactantul utilizat.



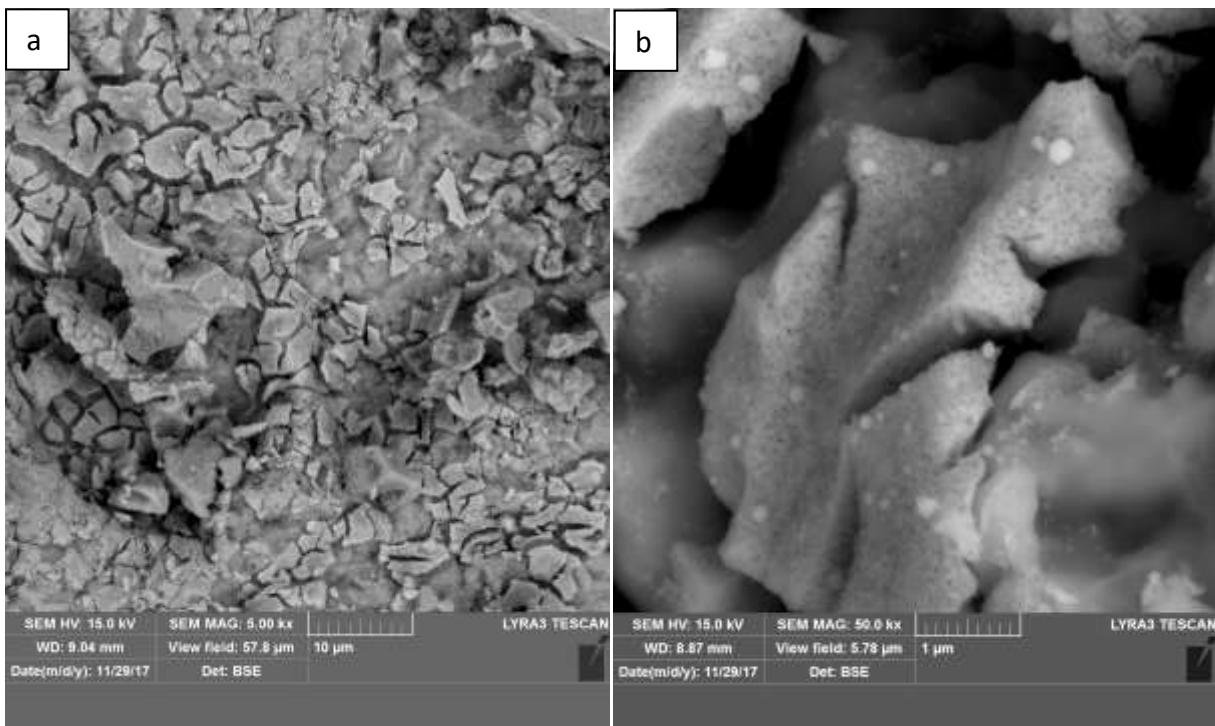


Figura 4. (a) Imagine SEM de ansamblu (marire 5000x) si (b) detaliu la marire mare (50 kx) al suprafetei granulelor mezoporoase in cazul probei PdO-SnIn.

Suprafata „grauntilor” de pulbere observata la mariri mari are un aspect difuz, sugerand o morfologie la scala nanometrica (nanocristalite si nanopori), dincolo de rezolutia spatiala a instrumentului in conditiile date.

O diferență notabilă de ordin morfologic apare în cazul probei PdO-SnIn în raport cu celelalte două. Imaginea SEM la marire mare din figura 4b arată granule ale caror suprafete prezintă pori cu diametre în domeniul 15-20 nm, spre deosebire de celelalte 2 probe a caror porozitate nu poate fi vizualizată, ci doar dedusa din aspectul difuz al suprafetei și marginilor granulelor. Diferența morfologică se datorează cel mai probabil aplicării unui tratament termic suplimentar la 600 °C, după impregnarea cu Pd, spre deosebire de celelalte probe impregnate cu Pd care au fost numai uscate la 45 °C.

Compoziția chimică a compusilor preparați și omogenitatea compozitională a acestora la scara micrometrică au fost evaluate prin tehnica microanalizei EDS disponibilă pe instrumentul SEM utilizat. S-a urmat pe de o parte evidențierea stoichiometriei globale a produsilor de reacție în comparație cu valorile de compozitie nominale cât și modul și nivelul de dispersare a elementelor chimice, în special a elementului adăugat în urma etapei de impregnare. În acest sens au fost achiziționate harti elementale prin cartografierea intensității locale a semnalelor de radiatii X caracteristica elementelor detectate.

Valorile medii ale componenților atomice de Sn, O și Zn măsurate în cazul probelor neimpregnate sunt trecute în tabelul următor:

Tabelul 3. Compozitia atomica masurata prin spectroscopie EDS in raport cu compozitia nominala.

Eticheta proba	Compozitie nominala proba	Compozitie atomica nominala (at%)			Compozitie atomica masurata (at%)		
		Sn	O	Zn	Sn	O	Zn
Sn10Zn_Bj	SnO ₂ -10% ZnO	31	65.5	3.5	26.6	71.5	1.9
Sn10Zn_CTAB	SnO ₂ -10% ZnO	31	65.5	3.5	29.3	68.7	2
Sn30Zn_CTAB	SnO ₂ -30% ZnO	26	63	11	28	53.3	18.7

În figura 5 este prezentată una din cartogramale elementale obținute, și anume cea referitoare la proba PdSnO₂-Bj pentru a ilustra distribuția spatială a elementelor Sn, O și Pd. Pe de o parte se observă o perfectă suprapunere a semnalelor de Sn și O, ceea ce atesta oxidarea staniului, cum era de așteptat. În mod similar, în cazul probelor pe baza de SnO₂ și ZnO în proporție de 10% sau 30%, s-a observat o suprapunere perfectă a semnalelor de Sn, Zn și O, ceea ce atesta distribuția uniformă a zincului în raport cu matricea gazda de SnO₂. Pe de altă parte, însă, în cazul probelor impregnate, semnalul de Pd prezintă maxime locale, ceea ce indică o distribuție neuniformă a acestuia și o tendință de aglomerare în arii cu dimensiuni ce pot ajunge până la ordinul micrometrilor patrati. Un spectru EDS tipic probei de PdSnO₂-Bj este prezentat în figura 5f unde se pot observa elementele chimice identificate: Sn, O și Pd. Din analiza cantitativă a spectrelor achiziționate în mai multe regiuni pe această probă rezultă următoarele valori medii ale concentrațiilor atomice: Sn 29.9 at%, O 67.7 at% și Pd 2.2 at%. Valorile măsurate se înscriu într-o marja de 10% față de valorile nominale, în acord cu limitările metodei folosite privind evaluarea cantitativă a elementelor usoare (Z<11) și morfologia probei.

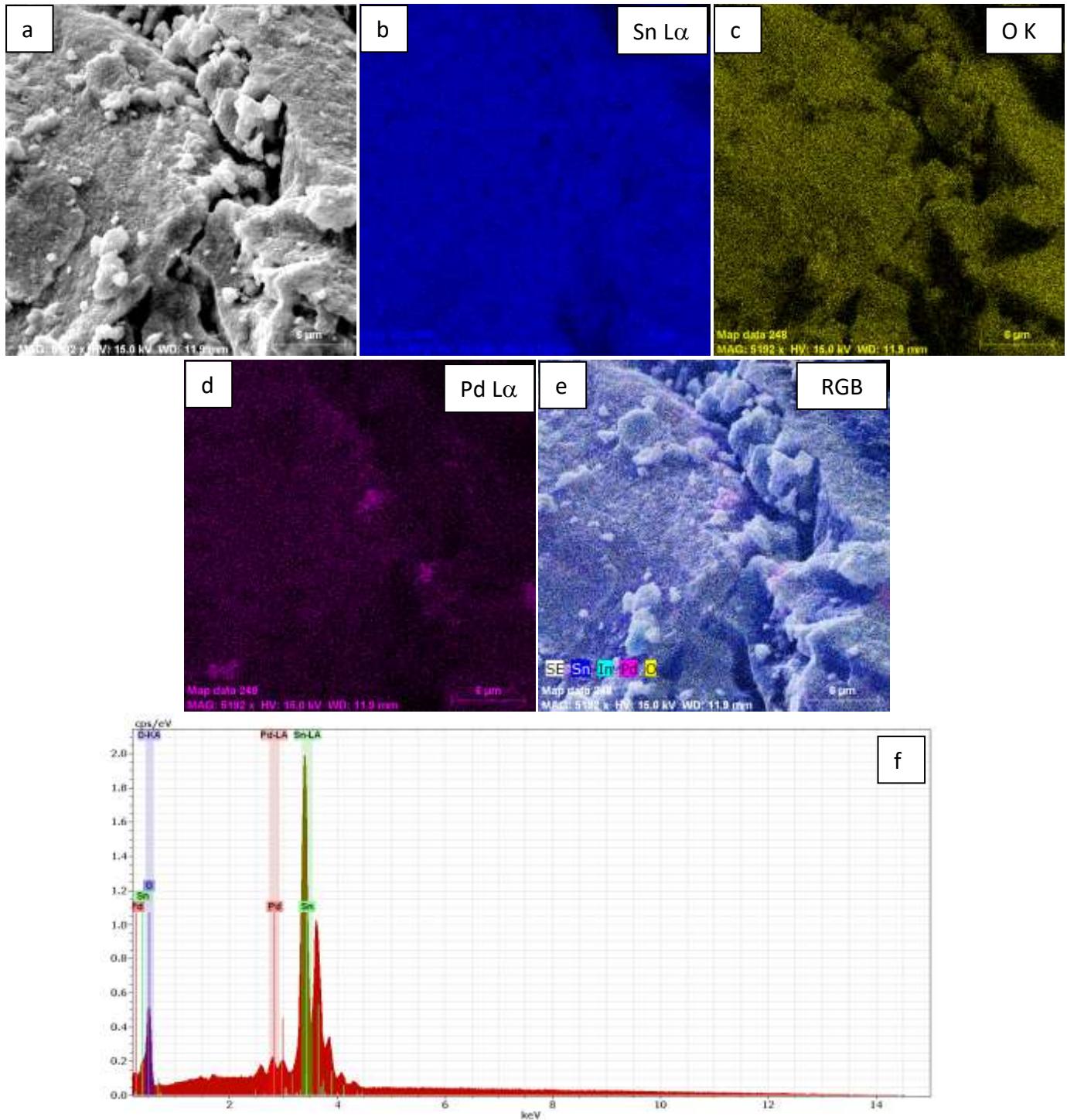


Figura 5. Cartografie chimica elementala obtinuta prin SEM-EDS pe proba PdSnO₂-Bj, cu prezentarea hartilor spectrale corespunzatoare Sn, O si Pd: (a) Imaginea SEM (BSE) a ariei analizate; (b) cartograma semnalului de Sn (linia L α); (c) cartograma semnalului de O (linia K); cartograma semnalului de Pd (linia L α); (d) cartograma compusa prin suprapunerea semnalelor de Sn, O si Pd; (f) Spectru EDS global.

3. Proprietati microstructurale si spectroscopice ale sistemelor MOS-NP rezolvate spatial prin HRTEM, STEM, EFTEM, EELS, EDS.

Pentru elucidarea aspectelor legate de morfologie, structura atomica si compositie chimica la scala nanometrica, probele au fost analizate prin tehnici specifice de microscopie electronica prin transmisie. S-au utilizat microscopapele electronice JEM ARM 200F si JEM 2100 prevazute cu unitati analitice EDS si EELS. Probele au fost preparate pentru investigatiile TEM prin mojarare si dispersare prin ultrasonare in suspensie de alcool etilic. Cate o picatura din aceste suspensii a fost depusa pe cate o grila de microscopie electronica prevazuta cu membrana de carbon ultrasubtire cu orificii micrometrice.

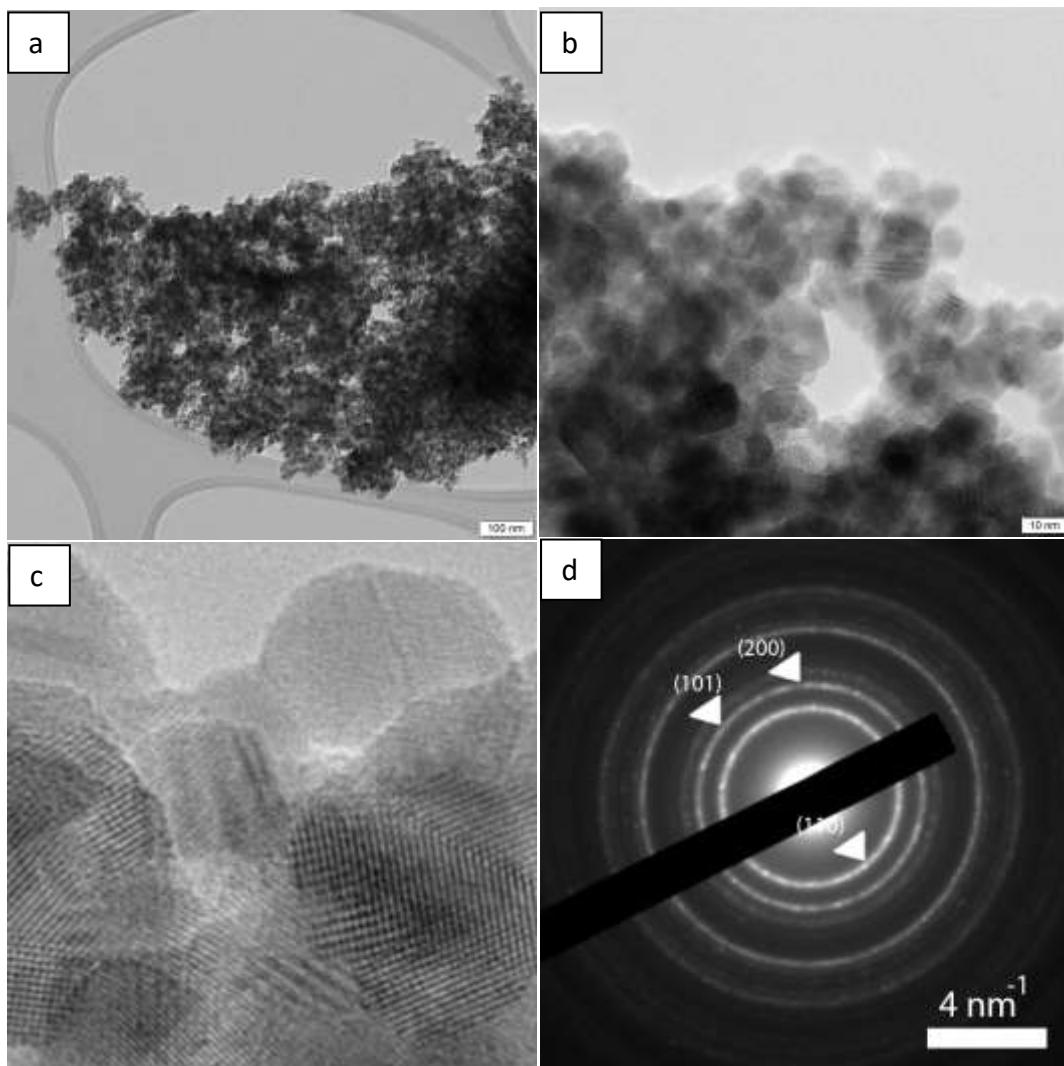


Figura 6. (a) Formarea de aglomerate mozoporoase alcătuite din particule nanometrice de SnO_2 în cazul probei $\text{SnO}_2\text{-Bj}$; (b) Imagine TEM care ilustrează dimensiunea medie a nanoparticulelor de SnO_2 în jurul valorii de 10 nm; (c) imagine HRTEM a nanoparticulelor de SnO_2 care demonstrează prezenta defectelor microstructurale în interiorul nanoparticulelor; (d) diagrama SAED care atesta formarea fazei tetragonale a SnO_2 .

Probele au fost observate atat in conditii de contrast de difractie (TEM, SAED) cat si contrast de faza (HRTEM). In cadrul acestui raport sunt selectate o serie de rezultate reprezentative in corelatie cu caile de sinteza utilizate.

Investigatiile TEM asupra probelor de **SnO₂ pur** (figura 6) arata formarea fazei cristaline tetragonale (casiterita, grup spatial 136, P4₂/mnm). Pulberea obtinuta este alcatauita din nanocrystalite cu dimensiuni in jurul valorii medii de 10 nm, in perfect acord cu rezultatele XRD. Observarea nanocrystalitelor la mariri mari in conditii HRTEM indica prezenta de defecte cristaline extinse sub forma de defecte planare in interiorul nanocrystalitelor (figura 6c).

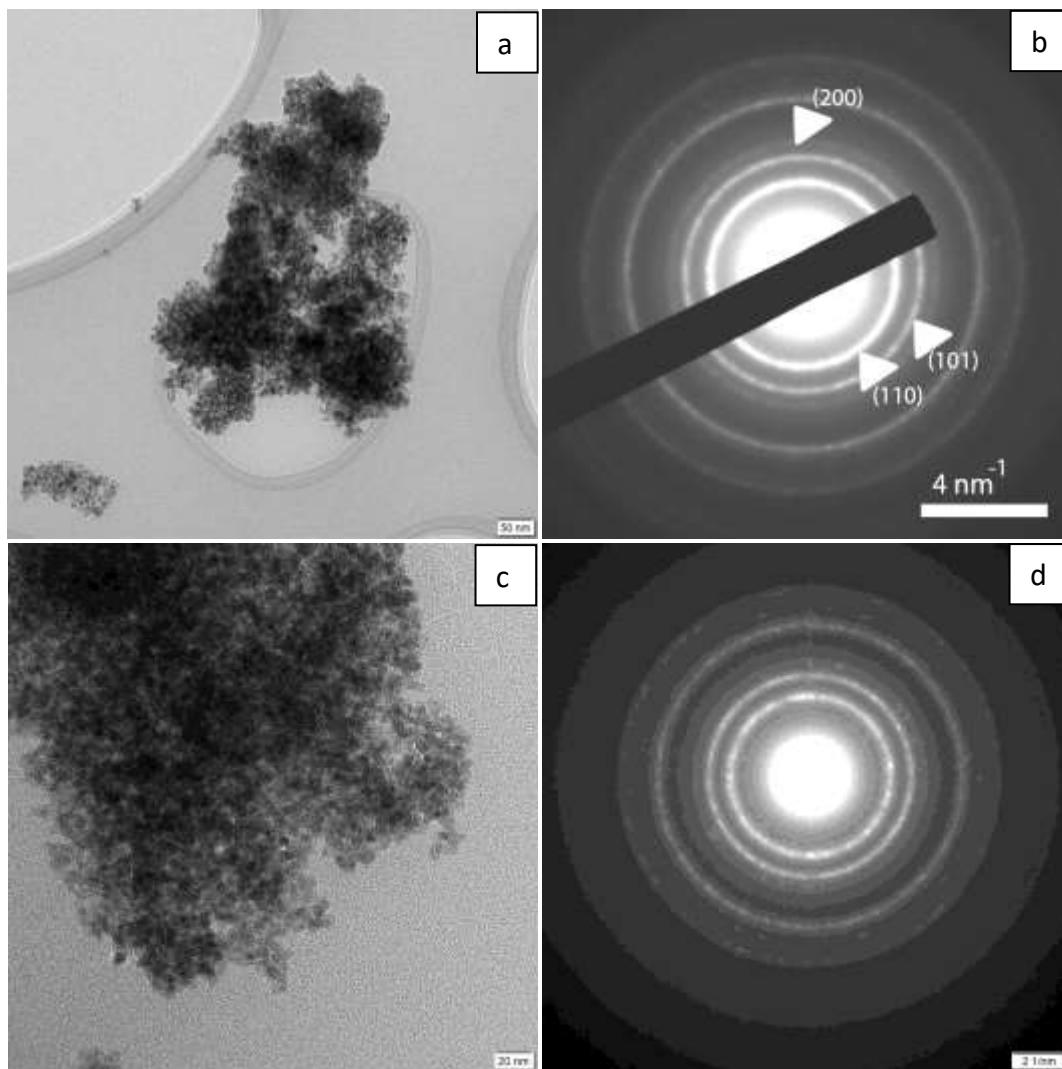


Figura 7. Imagine TEM (a) si diagrama SAED asociata (b) care demonstreaza sintetizarea fazei tetragonale de SnO₂ in cazul probei Sn10Zn_CTAB; imagine TEM (c) si diagrama SAED asociata (d) care demonstreaza sintetizarea fazei tetragonale de SnO₂ in cazul probei Sn30Zn_CTAB.

Investigatiile TEM asupra probelor de **SnO₂ cu adaos de ZnO** in proportii nominale de 10% si 30% molar au avut ca scop urmarirea modului in care zincul intra in compusul sintetizat.

Imaginile si difractogramele din figura 7 au fost obtinute pe doua probe de nanopulberi preparate prin aceeasi metoda de sinteza, insa concentratiile molare nominale de ZnO au fost de 10%, respectiv 30%. Se observa ca indiferent de continutul de zinc, s-a obtinut o singura faza cristalina, cea a SnO₂ tetragonal, ca si in cazul fazei pure. Difractogrammele achizitionate pe diverse aglomerari de nanocrystalite nu au evideniat prezenta vreunei faze cristaline secundare, in speta ZnO. Diferentele fata de faza pura sunt de ordin morfologic, dimensiunea medie a nanocrystalitelor in cazul probelor cu continut de zinc fiind in jurul valorii de 5 nm.

Pentru confirmarea prezentei zincului in structura, au fost inregistrate spectre EDS pe mai multe aglomerari de nanoparticule. Un spectru EDS tipic este prezentat in figura 8a unde se observa prezenta elementelor Sn, Zn si O. Maximele de Cu si C vizibile in spectru se datoreaza imprastierilor electronice pe grila TEM din Cu prevazuta cu membrana de carbon.

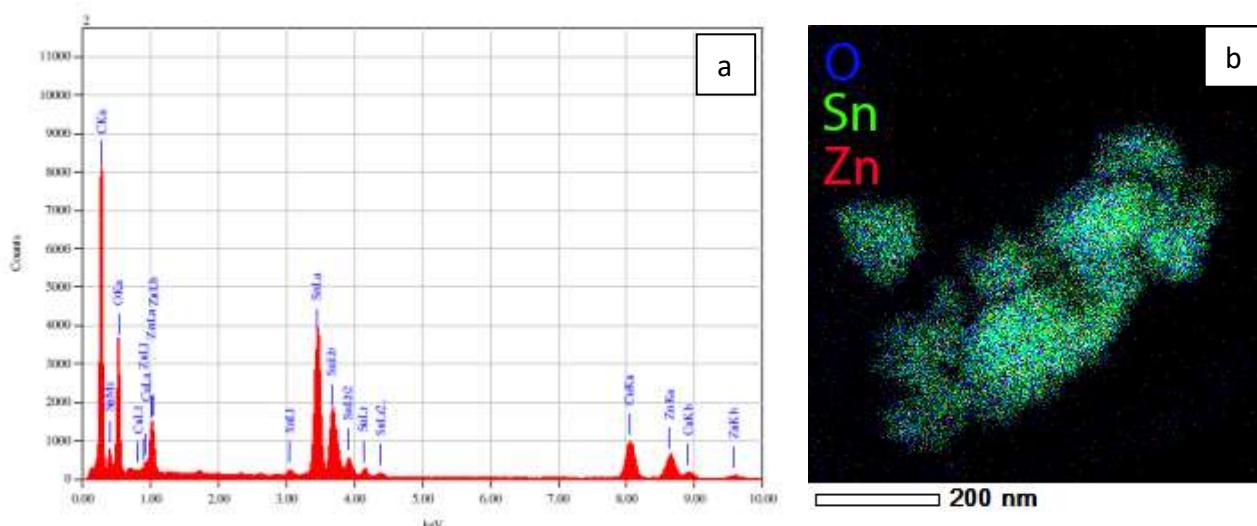


Figura 8. Spectru EDS tipic (a) si cartograma chimica elementala (b) in cazul probei Sn10Zn.

Compozitia chimica elementala pentru Sn, Zn si O arata valori medii in bun acord cu cele nominale pentru Sn si O, in timp ce pentru Zn aceste valori sunt mai mici decat cele nominale si prezinta fluctuatii locale. De exemplu, in cazul probei Sn30Zn_CTAB fractiile atomice nominale sunt Sn/Zn/O sunt 26/11/63, in timp ce valorile medii masurate sunt de 28/9/63, adica in medie cu cca 18% mai putin fata de valoarea nominala in cazul Zn. De asemenea, tot in cazul Zn, s-au evideniat variatii compozitionale locale (de la o aglomerare de nanoparticule la alta) de pana la 6% in jurul valorii medii de 9%. Pentru evidenitarea omogenitatii compozitionale a nanoparticulelor preparate, probele au fost investigate de asemenea in mod STEM-EDS obtinandu-se harti compozitionale. O astfel de cartograma este prezentata in figura 8b corespunzator probei SnO10ZnO_Bj. Se observa o suprapunere perfecta a cartogramelor corespunzatoare elementelor Sn, Zn si O reprezentate in 3 culori diferite, respectiv verde, rosu si albastru.

Toate aceste rezultate de microscopie electronica analitica prin transmisie atesta faptul cu Zn a intrat in reteaua cristalina a SnO₂, fara sa fi fost segregat chimic cu formarea de faze cristaline secundare.

In continuare au fost analizate probele pe baza de **SnO₂ impregnate cu Pd**.

Un prim exemplu este aratat in figura 9 in cazul probei PdO_SnIn. Ca si in cazurile precedente, se constata formarea unei faze cristaline unice corespunzatoare SnO_2 tetragonal, cu cristalite nanometrice de ordinul a 5 nm asociate in aglomerari mezoporoase cu dimensiuni micronice.

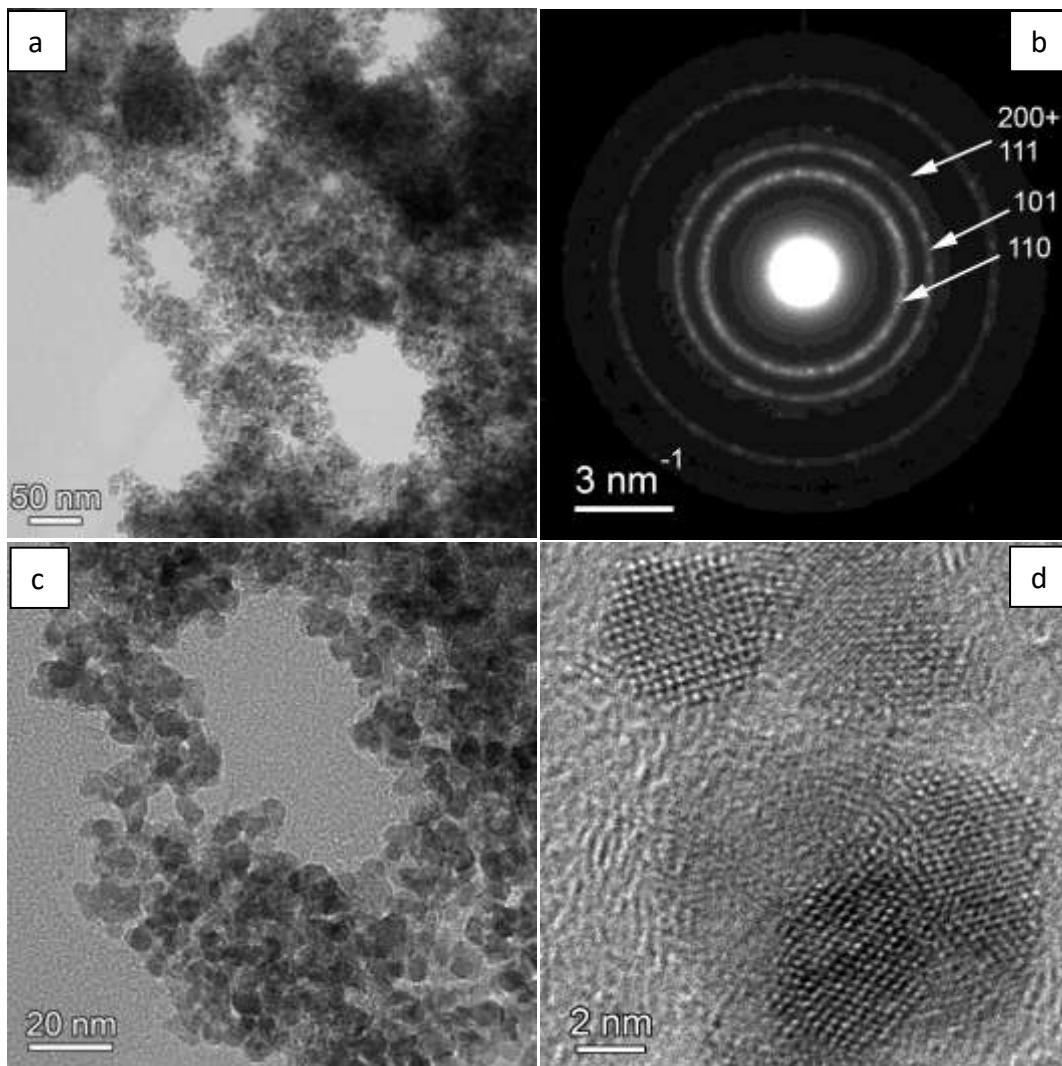


Figura 9. (a) Formarea de aglomerate mezoporoase alcătuite din particule nanometrice de SnO_2 în cazul probei PdO_SnIn; (b) diagrama SAED care atesta formarea fazei tetragonale a SnO_2 ; (c) Imagine TEM care ilustreaza dimensiunea medie a nanoparticulelor de SnO_2 în jurul valorii de 10 nm ; (d) imagine HRTEM a nanoparticulelor de $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ care demonstreaza prezenta defectelor microstructurale in interiorul nanoparticulelor.

In difractogramele de electroni nu s-a putut evidenția prezenta unei faze cristaline secundare pe baza de indiu sau paladiu. Observatiile HRTEM la mariri mari prezinta structura atomica a nanoparticulelor de SnO_2 , cu grad ridicat de dezordine la nivel atomic (figura 9d) sau cu prezenta unor defecte cristaline extinse (figura 10 a si b).

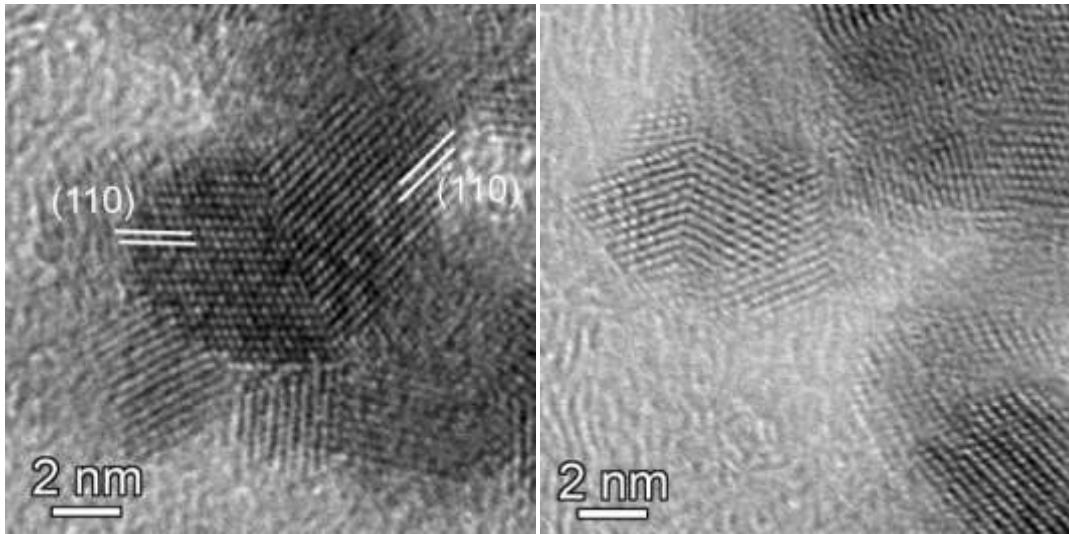


Figura 10. Imagini HRTEM care arata formarea defectelor planare in interiorul nanoparticulelor de SnO₂ in cazul probei PdO_SnIn.

Pentru confirmarea prezentei in structura a elementelor Pd si In, s-a recurs la microanaliza EDS efectuata pe mai multe aglomerari de nanoparticule. In spectrele EDS se pot observa liniile caracteristice tuturor elementelor (Sn, O, Pd, In) precum si cele ale C si Cu datorita grilelor TEM utilizate. Exista o suprapunere parciala a liniilor spectrale L in cazul Pd, In si Sn in domeniul spectral 2-5 eV (figura 11a) datorata apropierea in sistemul periodic dintre aceste elemente cu Z=46, 49 si 50, fapt care reduce acuratetea analizei cantitative a acestor elemente. Pentru a imbunatati precizia analizei cantitative, in cazul Sn s-a folosit linia spectrala Sn K α la 25.2 keV (figura 11b). Compozitia atomica nominala Sn/O/In a probei PdO_SnIn cu continut nominal de In₂O₃ de 10% molar este de 28.1/65.6/6.3, iar valorile masurate si mediate sunt 21.7/70.3/6.7, cu un continut de Pd de aproximativ 1 at%.

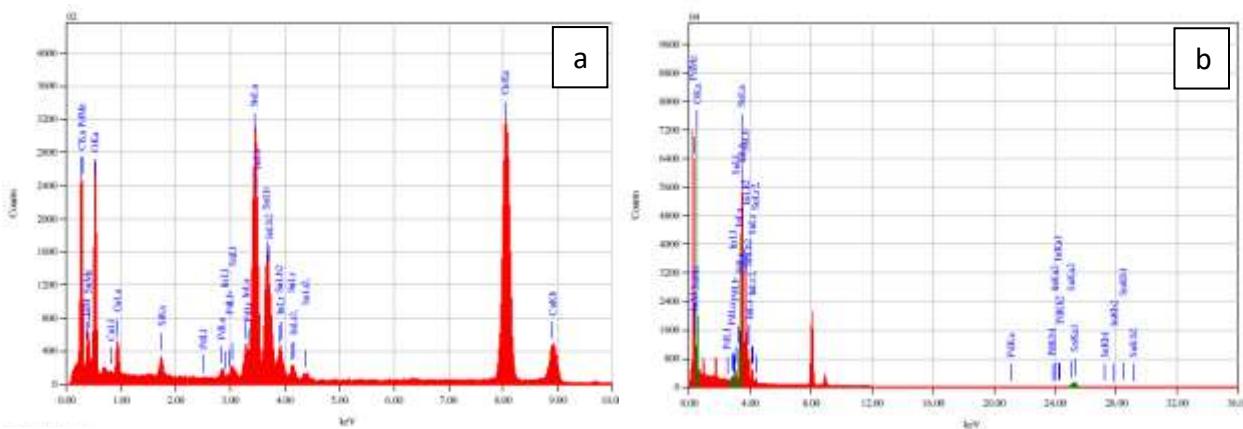


Figura 11. Spectre EDS in domenii spectrale 0-10 keV (a) si 0-36 keV (b) demonstrand prezenta elementelor Sn, O, In, Pd, cu suprapunerea liniilor spectrale L in domeniul 2-5 eV. Pentru analiza cantitativa a Sn s-a folosit linia spectrala K α la 25.2 keV.

Analiza microstructurala a probei Pd-SnO₁₀ZnO-Bj este rezumata in figura 12. Din punct de vedere morfologic, proba este alcautuita ca si in cazurile precedente din nanoparticule cu dimensiuni de ordinul a 5 nm. Difractograme de electroni inregistrate in regiuni distincte ale unor aglomerari de nanoparticule arata pe de o parte formarea fazei tetragonale de SnO₂, dar si prezinta unor spoturi de difractie suplimentare identificate ca apartinand fazei Pd metalic. Cartografia STEM-EDS in cazul acestei probe arata aglomerarea locala a Pd sub forma de clusteri cu dimensiuni de ordinul a 100 nm (figura 12d).

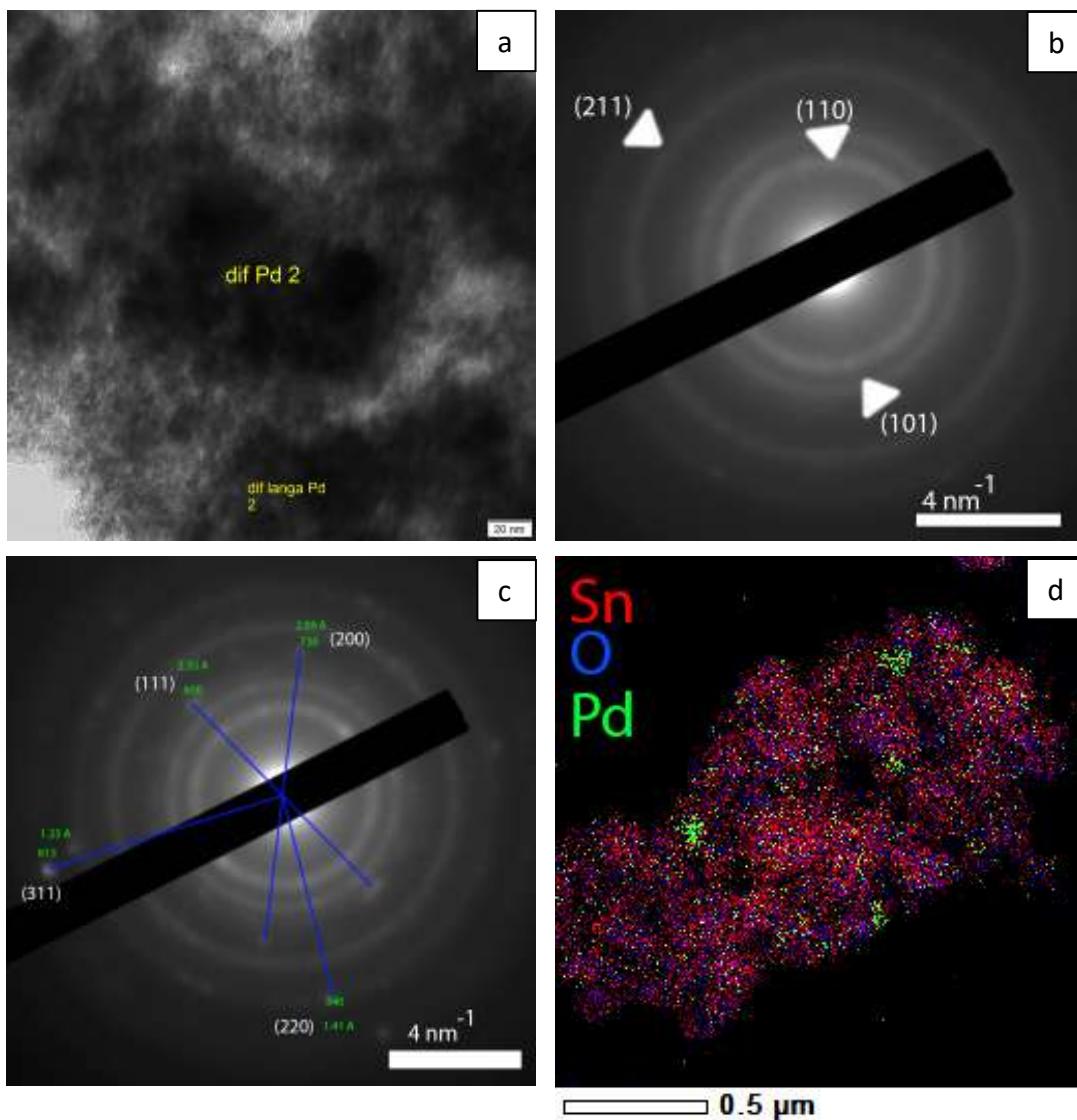


Figura 12. (a) Imagine TEM la marire mica a unei aglomerari de nanoparticule corespunzatoare probei Pd-SnO₁₀ZnO-Bj; (b), (c) diagrame SAED inregistrate in doua regiuni invecinate ale aglomerarii de nanoparticule din (a) din care rezulta formarea unei faze cristaline suplimentare cu caracter local; (d) cartograma elementala STEM-EDS care arata regiuni cu dimensiuni de ordinul 100 nm cu continut ridicat de Pd.

4. Morfologia 3D la scala nanometrica prin tomografie cu electroni: optimizarea parametrilor de achizitie a seriilor tomografice.

Investigatiile microstructurale clasice prezentate in sectiunile anterioare au aratat pe de o parte o distribuire spatiala omogena a elementelor Sn, Zn, In care au intrat in sinteza hidrotermala si o tendinta de segregare a Pd introdus in sistem prin tehnica impregnarii umede. Segregarea Pd in relatia cu aglomerarile de nanoparticule pe baza de SnO_2 a fost evidentiata prin cartografiere STEM-EDS. Aceasta tehnica, alaturi de imagistica TEM si difractia de electroni nu poate evidenta, insa, modul in care Pd este distribuit in raport cu matricea mezoporoasa pe baza de SnO_2 . In reprezentarea 2D din figura 12d clusterii de Pd ar putea fi localizati atat pe suprafata „grauntelui” mezoporos de SnO_2 cat si in volumul acestuia. Pentru inlaturarea acestei nedeterminari este necesara o reprezentare 3D cu o rezolutie la scala nanometrica. In acest sens, in cadrul acestui proiect se introduce pentru prima data pe plan national in stiinta materialelor tehnica tomografiei cu electroni la scala nanometrica. Tehnica porneste de la achizitia unei serii de imagini ale aceluiasi obiect microscopic aflat in diverse orientari in raport cu fasciculul electronic incident al unui microscop electronic prin transmisie, orientari obtinute prin inclinarea obiectului (portprobei microscopului) la unghiuri bine definite. Mai precis, se achizitioneaza cate o imagine TEM pentru fiecare unghi de inclinare a portprobei intr-un domeniu unghiular cat mai mare (e.g. $-70 \div +70$ grade), cu un increment unghiular cat mai fin (de regula 1 grad). Seriile de imagini inregistrate sunt apoi procesate in sensul reconstruirii formei 3D a obiectului microscopic investigat.

In cazul acestui proiect seriile de tomografie au fost achizitionate folosind microscopul JEOL 2100, configurat in modul de microscopie electronica prin transmisie cu baleaj (STEM). A fost urmarita optimizarea parametrilor de achizitie ai seriilor de imagini in sensul optimizarii rezolutiei, reducerii contrastului de natura cristalografica (contrast de difractie), respectiv a timpului de achizitie.

A fost analizat sistemul nanoporos pe baza de SnO_2 dopat cu Zn si decorat cu Pd (indicativ PdSn10Zn). Prepararea probei in vederea unei achizitii de calitate a seriilor de imagini necesare imagisticii 3D a constat in dispersarea prin metode specifice (mojarare in vas de agat, dispersare in alcool etilic) a pulberii PdSn10Zn pe o grila TEM din Cu, cu membrana de carbon cu orificii. Pe grila de microscop au fost dispersati anterior markeri de Au sub forma de nanoparticule sferice de dimensiune 5 nm. Utilizarea markerilor de Au este necesara pentru alinierea seriilor de imagini in procesarile de imagini ulterioare achizitiei.

Pentru evitarea contaminarii cu C a probei, grila de microscop a fost supusa unui tratament in plasma.

Seriile de imagini au fost achizitionate automat, folosind programul JEOL Recorder. Parametrii de achizitie au fost optimizați conform celor descrise mai jos:

1. In vederea reducerii contrastului de difractie, microscopul a fost configurat in modul de microscopie de transmisie cu baleaj; au fost folosite lungimi ale camerei de 8-10 cm, iar pentru achizitia imaginilor s-a fost folosit detectorul inelar tip camp intunecat (ADF).
2. In vederea cresterii calitatii reconstructiei 3D s-a ales achizitionarea unei serii unghiulare de imagini care sa acopere intervalul $-65 \div +65$ grade, cu o discretizare de 1 grad. Imaginile au fost achizitionate la o dimensiune de 1024x1024 pixeli.

3. Focalizarea automata a imaginii s-a realizat pe o plaja de 1600 nm, folosind o discretizare de 25 nm. Este de mentionat focalizarea adaptiva in functie de zona de scanare ce asigura focalizarea imaginii atat in centru cat si pe margini, independent de unghiul la care se realizeaza achizitia imaginii.
4. Viteza de scanare pentru corectiile anterioare achizitionarii imaginii la un anumit unghi (focalizare, corectie de drift) a fost aleasa in sensul reducerii timpului de achizitie a seriei de imagini, fara o pierdere semnificativa a intensitatii semnalului ADF.
5. Viteza de achizitie a fiecarei imagini din seria tomografica a fost facuta in sensul cresterii calitatii imaginii.

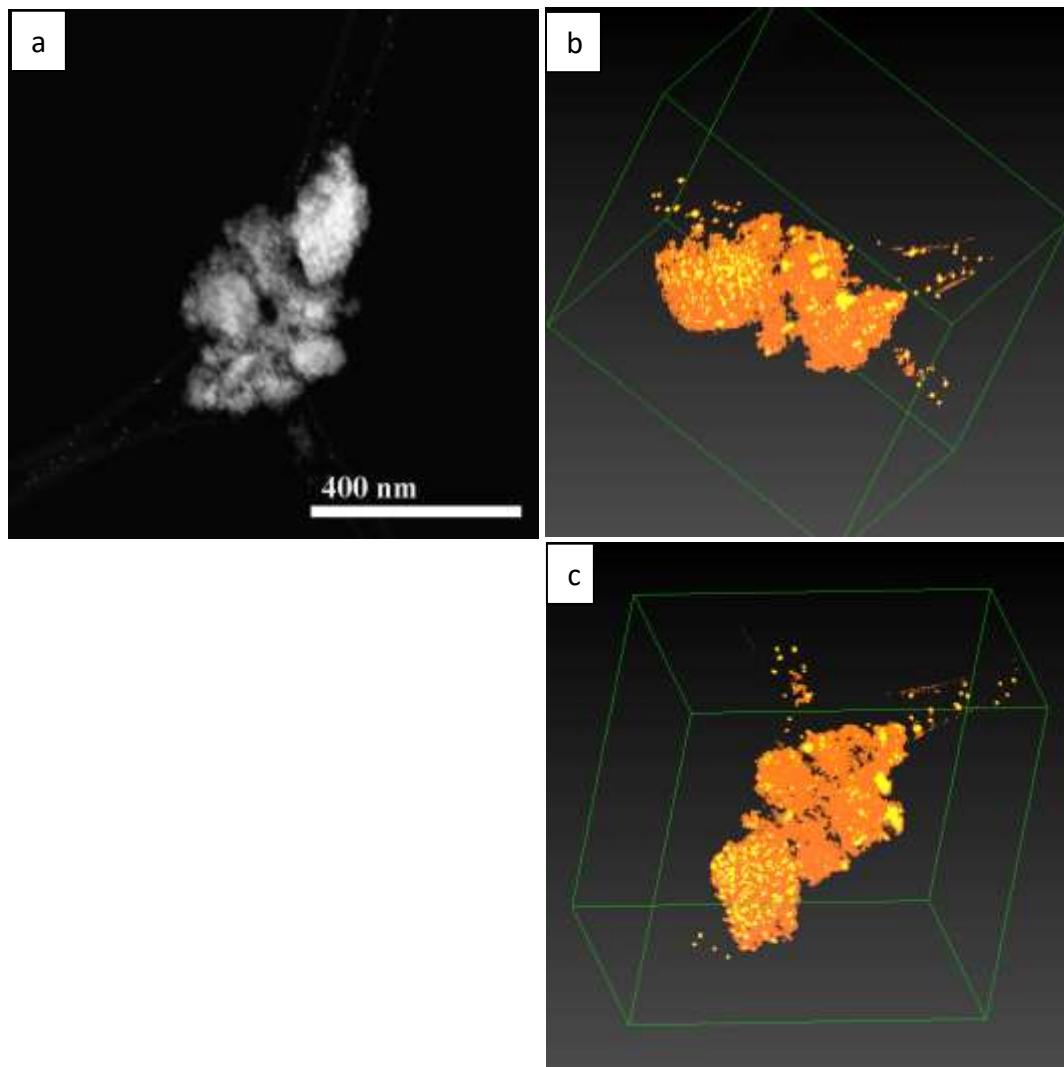


Figura 13. Imagine STEM in camp-intunecat (sus) si reconstructii 3D segmentate (jos) pentru proba PdSn10Zn.

Reconstructia 3D a seriilor de imagini, precum si segmentarea acestora in vederea unei reprezentari intuitive au fost realizate folosind o suita de programe, dintre care: Fiji (pentru mici corectii de contrast asupra imaginilor), JEOL Kompozer (pentru alinieri si reconstructii 3D

preliminare), IMOD (pentru aliniere finala si reconstructie), tomo3d (pentru reconstructie). Vizualizarea reconstructiei, precum si segmentarea acestora pe interval de nivale de gri a fost realizata exclusiv cu programul JEOL Visualizer Kai.

Au fost observate avantaje si dezavantaje ale folosirii diverselor programe descrise mai sus. S-a observat o imbunatatire substantiala a calitatii alinierii seriilor unghiulare de imagini (implicit a reconstructiei 3D) odata cu folosirea metodei bazata pe markeri de Au, implementata in suita de programe IMOD.

In figura 13 sunt prezentate: imaginea in camp intunecat (ADF) a unui cluster de nanoparticule de SnO₂ decorat cu Pd (a) si reconstructia 3D prezentata din doua perspective diferite (b) si (c). Avand in vedere tipul de detector folosit pentru inregistrarea imaginilor (detector camp intunecat - ADF) , contrastul din imagine se datoreaza exclusiv numarului atomic Z, astfel incat zonele mai luminoase pot fi asociate elementelor cu Z mai mare. Segmentarea realizata pe nivale de gri din reconstrctia 3D sugereaza formarea de clusteri de Pd.

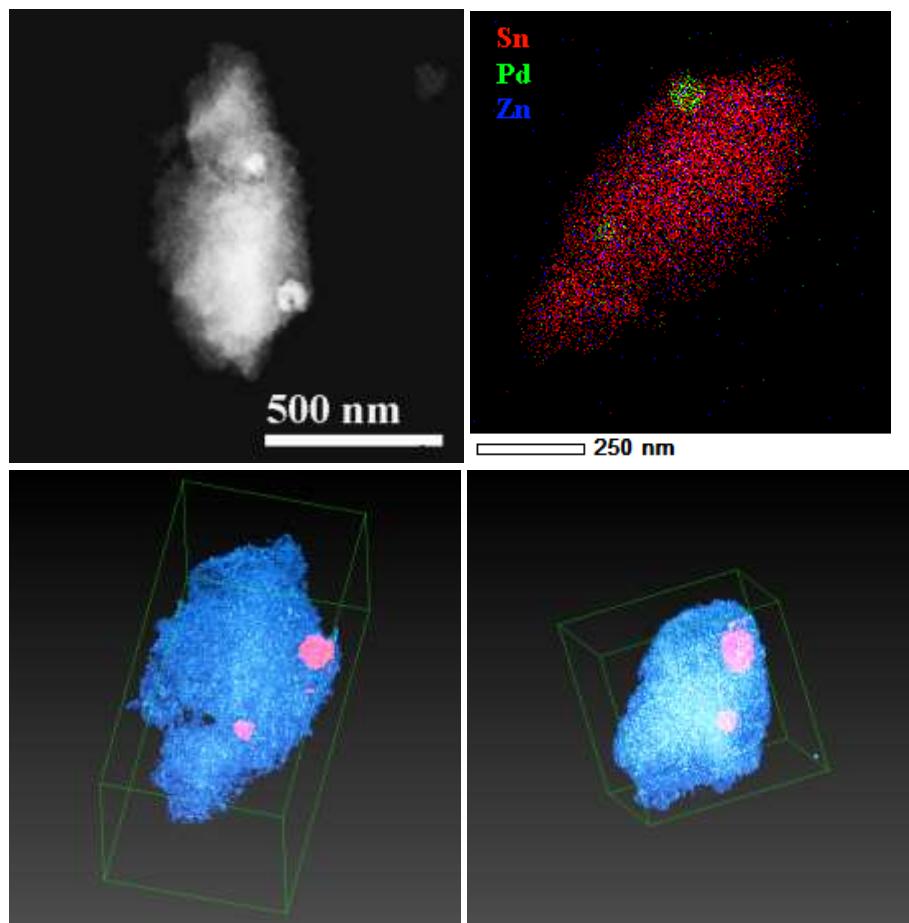


Figura 14. Imagine STEM, cartograma EDS si tomograma a unei aglomerari de SnO₂ impregnata cu Pd in cazul probei PdSn10Zn.

Formarea de clusteri de Pd in proba PdSn10Zn este confirmata prin corelarea imagisticii 3D cu spectroscopie cu raze X (EDS). Astfel, in figura 14 este prezentata imaginea tip camp-

intunecat a unei zone din proba PdSn10Zn (figura 14a) precum si cartograma EDS care confirma ca zonele luminoase din figura 14a sunt intr-adevar clusteri de Pd (figura 14b). In figura 14 c si d sunt prezentate doua perspective diferite ale reconstructieei 3D, segmentate dupa nivele de gri.

Toate reconstructiile de mai sus au fost realizate folosind suite de programe IMOD.

5. Caracterizari spectroscopice complementare de suprafata si volum prin EPR si XPS.

5.1 Chimia suprafetei (XPS)

In vederea evaluarii chimiei suprafetei, materialele obtinute au fost investigate prin spectroscopie de fotoelectroni cu raze X (XPS) utilizand un echipament PHI Quantera SXM (USA – JAPAN) vidat in domeniu de vid ultrainalt ($10^{-9} - 10^{-10}$ Torr) in camera de analiza. Sursa de raze X este Al K α monocromatizata (1486.6 eV), iar rezolutia energetica a analizorului dupa energii ajunge la largimea naturala a nivelor atomice (~ 0.5 eV). Calibrarea energetica si in intensitate se fac dupa recomandarile ISO – TC201 (Surface Chemical Analysis – SCA) , iar calibrarea interna dupa linia carbonului , C1s din hidrocarburile adsorbite din atmosfera.

Sensibilitatea la suprafata : volumul detectat se duce in adancimea probei la ~ 15 nm.

Erorile experimentale din raport sunt evaluate astfel:

- Erorile privind atribuirea energiilor de legatura (Binding Energies, BE), care sunt amprente spectrale ale elementelor cat si ale speciilor atomice asociate : ± 0.2 eV
- Erorile privind analizele cantitative (concentratiile atomice relative) : $\pm 5\%$.

Spectrele generale inregistrate pe un domeniu larg al energiilor de legatura (0-1100 eV) au evideniat prezenta pe suprafata a tuturor elementelor introduse din precursori anorganici.

Spectrele de inalta rezolutie inregistrata pentru cele mai proeminente tranzitii Sn3d (Figura 15a) si Zn2p3/2 (Figura 15b) pentru probele cu acelasi continut de Zn (SnO_2 -10% mol. ZnO), releva prezenta pe suprafata a Sn^{4+} reseptiv Zn^{2+} . Energia de legatura usor deplasata spre energie de legatura mai mica (486.7 in Sn10Zn_CTAB comparativ cu Sn10_ZnBj) se datoreaza cel mai probabil modificarilor in morfologia probelor.

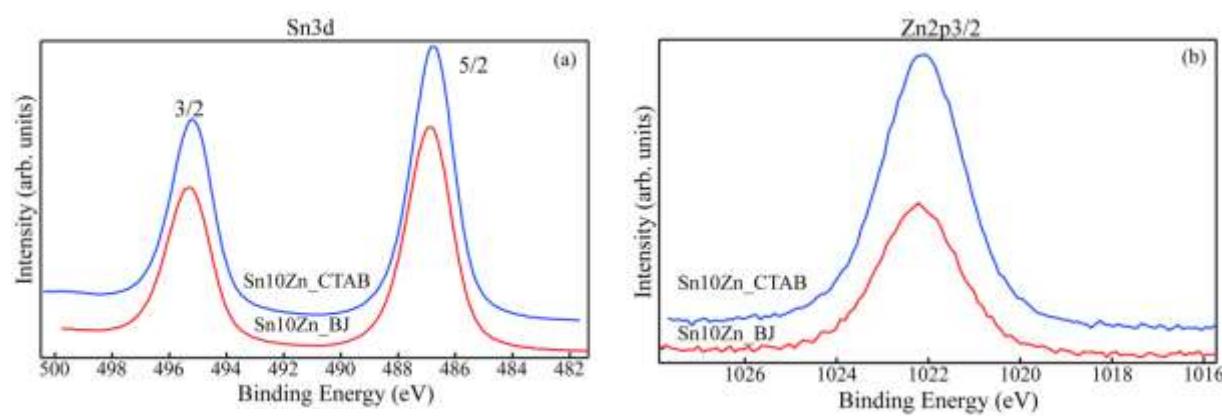


Figura 15. Spectrele Sn3d de inalta rezolutie pentru Sn10ZnBj si Sn10ZnCTAB

In figura 16 sunt prezentate spectrele deconvolute pentru singletul O1s asociate probelor mai sus mentionate. In urma deconvolutiei au fost detectate si cuantificate urmatoarele specii chimice ale oxigenului atribuite astfel:

- la 530.3/ 530.8 eV oxigenul legat in retea (66.5 % pentru Sn10ZnBj si 68.3% pentru Sn10Zn_CTAB)
- - la 532/531.9 eV grupari OH adsorbite pe suprafata (26.8% pentru Sn10ZnBj si 27.6% pentru Sn10Zn_CTAB)
- la 532.9 eV este detectata apa (6.7% pentru Sn10_ZnBj si 4.1% pentru Sn10Zn_CTAB)

De remarcat ca ruta de sinteza solvotermală favorizează prezenta pe suprafata a unei ponderi mai mari de apa și OHads cu scaderea ponderii oxigenului de rețea, lucru care ar putea conduce la o îmbunătățire a proprietăților sensibile ale acestui material.

Tabel concentratii atomice relative

O1s	Zn2p3	Sn3d5
68.29	4.15	27.56 - Sn10ZnBj
65.54	6.53	27.93 - Sn10ZnCTAB
	13.09	86.91 - Sn10ZnBj
	18.94	81.06 - Sn10ZnCTAB

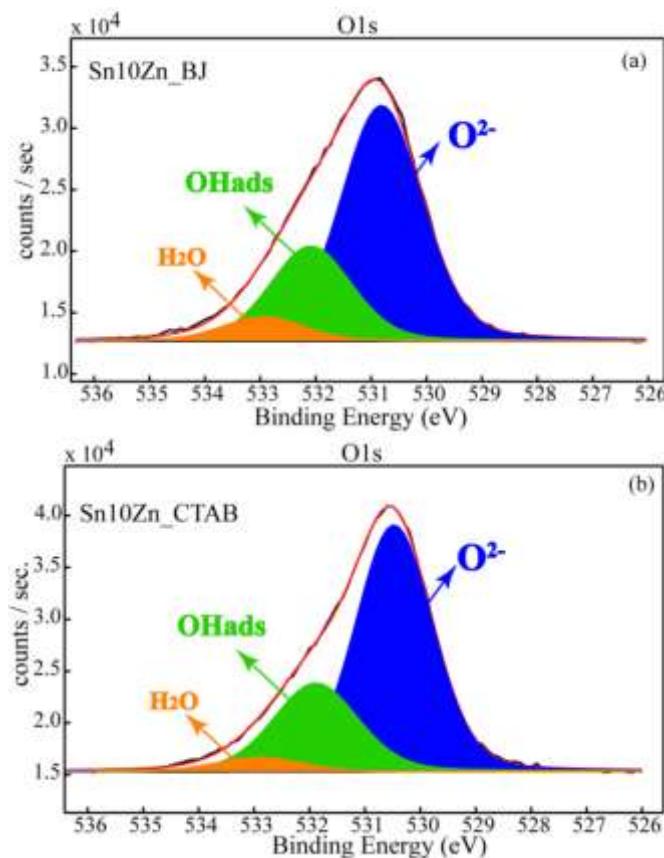


Figura 16. Spectrele O1s deconvolute pentru probele Sn10Zn_Bj si Sn10Zn_CTAB.

In continuare (Figura 17) sunt prezentate spectrele de inalta rezolutie pentru tranzitiile Sn3d (Figura 17a) si Zn2p3/2 (Figura 17b) pentru probele cu continut diferit de Zn (10 si 30% mol.). Cresterea continutului de Zn de la 10 la 30% nu aduce modificarile in ceea ce priveste starile de oxidare ale elementelor, acestea mentinandu-se ca Sn^{4+} respective Zn^{2+} . Deplasarea chimica spre energii de legatura mai mici, observata in tranzitiilor mai sus mentionate este asociata doar modificarilor structurale si de morfologie induse de prezenta zinchului.

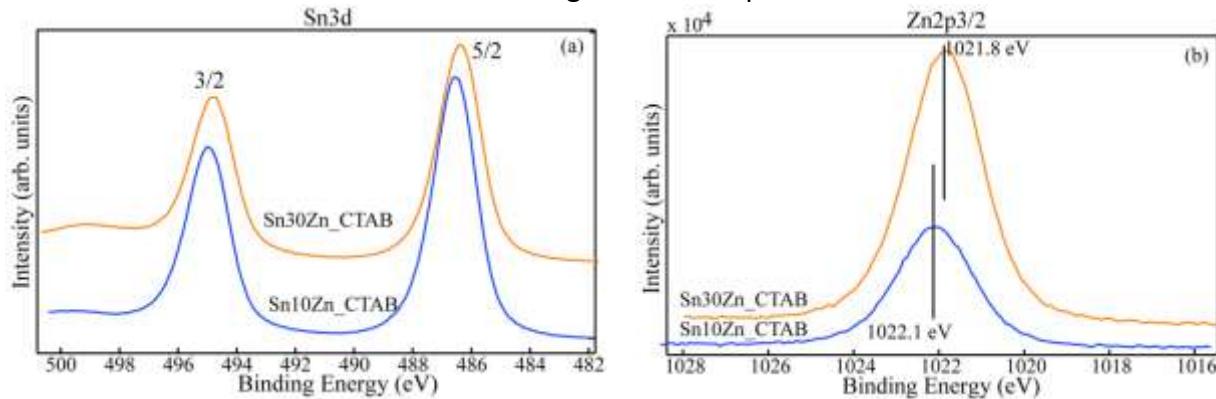


Figura 17. Spectrele Sn3d de inalta rezolutie pentru Sn10ZnCTAB si Sn30ZnCTAB

Chimia oxigenului, dupa deconvolutia O1s, in cazul probelor cu continut diferit de Zn (Figura 18) conduce la urmatoarele concluzii:

- pe suprafata au fost detectate acelasi specii chimice mai sus mentionate.
- cresterea continutului de Zn favorizeaza o crestere a ponderii oxigenului de retea, proba Sn30ZnO_CTAB avand o suprafata mai putin hidratata, ca urmare a modificarilor texturale (porozitatea inclusand suprafata specifica si distributia dimensiunilor porilor). De remarcat ca in cazul acestei probe ponderea gruparilor OH adsorbite pe suprafata se menține aproximativ in acelasi domeniu (26.3% fata de 27.6% in proba Sn10Zn_CTAB) scaderea semnificativa fiind data doar de apa detectata pe suprafata (2.3% comparativ cu 4.1% in proba Sn10Zn_CTAB).

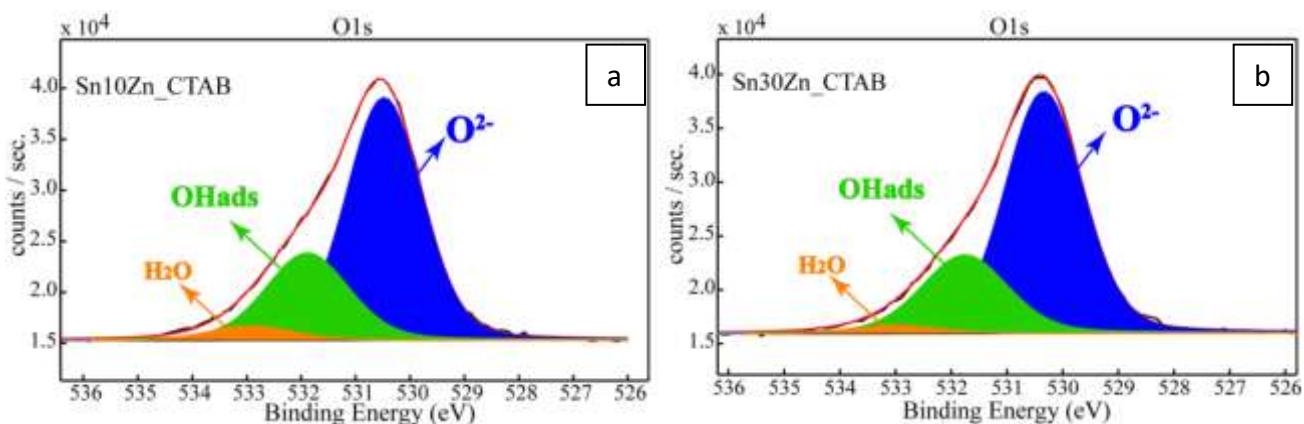


Figura 18. Spectrele O1s decovoluate pentru probele Sn10Zn_CTAB si Sn30Zn_CTAB.

Paladiul a fost detectat pe suprafata in toate probele ca paladiu metalic. Energiile de legatura 335.2 eV gasite pentru Pd3d5/2 precum si paramentrul spin - orbita \sim 5.3 eV reprezinta o amprenta pentru prezenta paladiului metalic (Pd^0).

In vederea evidențierii efectului de compozitie indus de prezenta in cantitati diferite a Zn si In asupra proprietatilor sensitive ale materialelor, SnO_2 pur a fost de asemenea preparat urmand protocolul de sinteza mai sus mentionat. De remarcat ca in cazul depunerii Pd pe SnO_2 , acesta a fost detectat pe suprafata majoritar Pd^0 insa o pondere de Pd oxidat ca Pd^{2+} este de asemenea prezenta, fapt ce este confirmat de largimea la semiinaltime mai mare si de asimetria mai pronuntata in cazul acestei probe – Pd/SnO_2 (Figura 19).

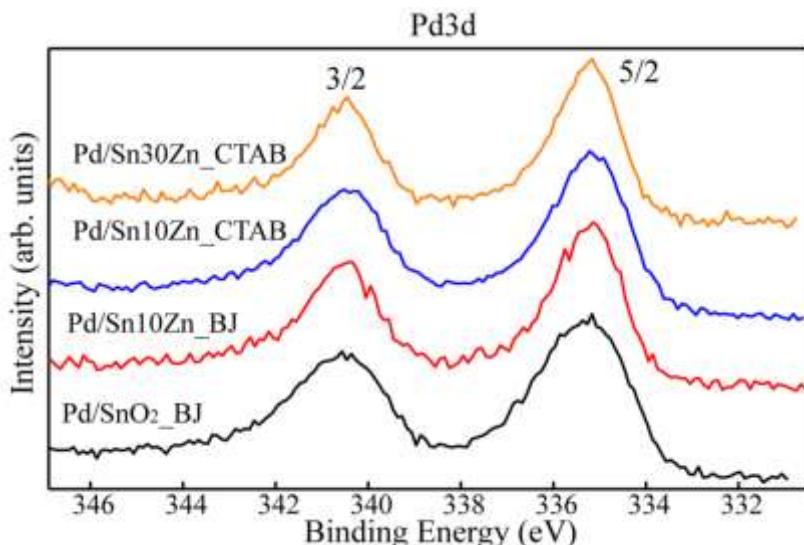


Figura 19. Spectrele Pd3d de inalta rezolutie suprapuse pentru probele de tip Pd/Sn-Zn.

In toate probele de tip Pd/SnO_2 modificat cu Zn a fost detectat N pe suprafata (Figura 20). Pentru clarificarea modului in care acesta este legat, au fost demarate investigatii prin spectroscopie RES.

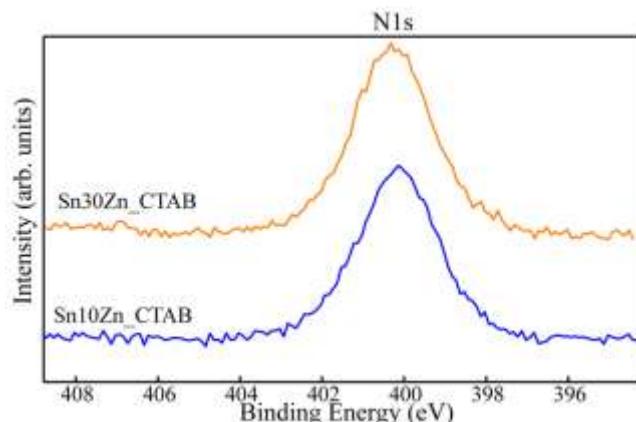


Figura 20. Spectrele N1s de inalta rezolutie suprapuse pentru probele de tip Pd/Sn-Zn.

In figura 21 sunt prezentate spectrele de inalta rezolutie inregistrate pentru tranzitiiile Pd3d, Sn3d, In3d precum si spectrul O1s decovolutat pentru proba Pd/SnIn. In cazul acestei probe, Pd a fost depus prin impregnare umeda, insa fara a folosi un agent reducator. Proba tratata termic dupa impregnarea cu o solutie apoasa de azotat de Pd releva prezenta pe suprafata a Pd oxidat in starea de oxidare 2+, asa cum se observa in figura 21a, pentru energia de legatura caracteristica Pd3d_{5/2} la 335.9 eV. Sn este present pe suprafata ca Sn⁴⁺ la energia de legatura 486.4 eV. Deplasarea spre energie de legatura mai mica se datoreaza modificarilor structurale induse de incorporarea In³⁺ in matricea de SnO₂, cel mai probabil avand loc o substitutie a ionilor Sn⁴⁺ prin In³⁺. De remarcat ca difractia de raze X nu a evidențiat prezenta unei faze caracteristice pentru In₂O₃, ci doar faza de SnO₂ indexat in simetria de tip casiterita.

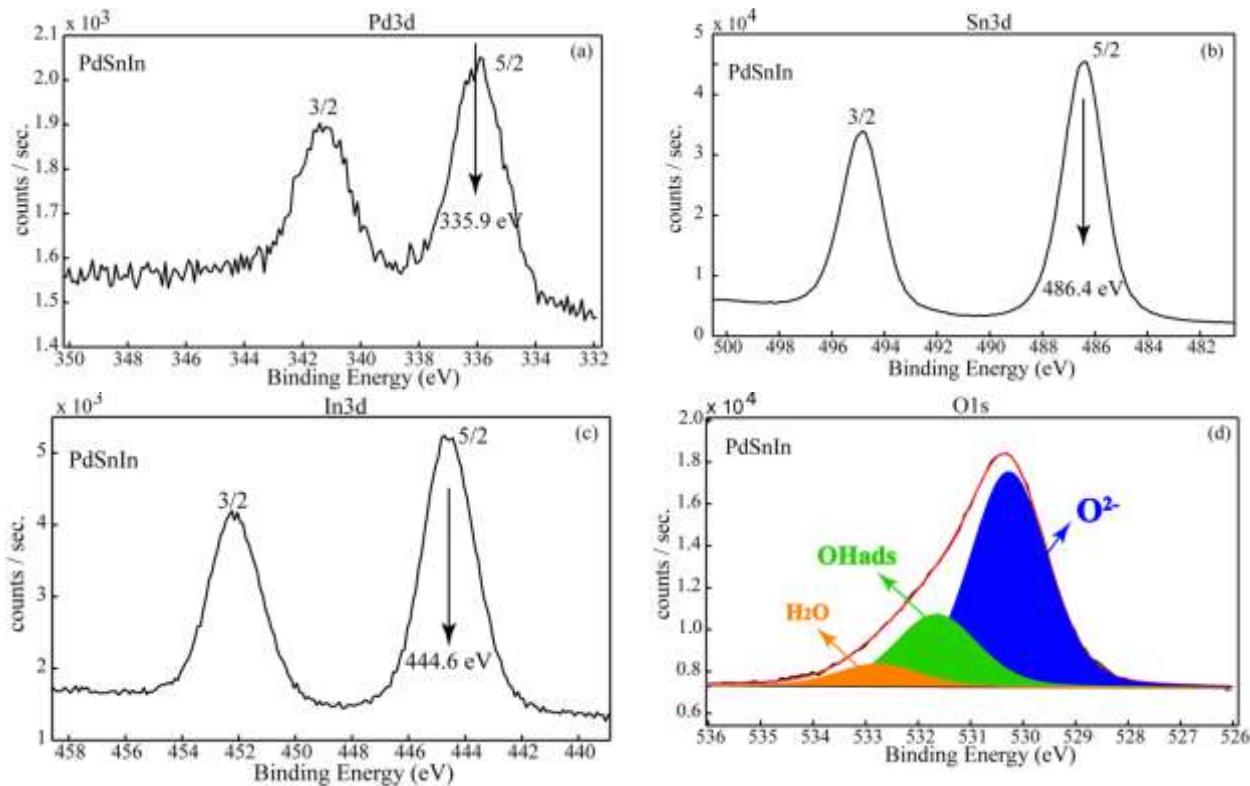


Figura 21. Spectrele Pd3d, Sn3d, In3d de inalta si spectrul O1s decovolutat pentru proba Pd/SnIn.

Concentratii atomice relative

O1s	Pd3d	In3d5	Sn3d5
68.83	0.63	3.04	27.50
2.01	9.76	88.23	

5.2 Investigatii prin spectroscopie RES

Au fost investigate mai multe probe sub forma de pulbere din sistemul SnO₂-ZnO, cu continut variabil de Zn si cu 2 tipuri de surfactant. Prezentam aici rezultatele pe probele SnO₂-BJ52, Sn10Zn-BJ52, Sn10Zn-CTAB si Sn30Zn-CTAB. Au fost efectuate masuratori de rezonanta electronica de spin (RES) in regim continuu in benzile de frecventa X (9.4 GHz) si Q (34 GHz) la temperatura camerei (RT), folosind spectrometrele de tip Bruker din cadrul Centrului de cercetari prin tehnici RES avansate (CetRESav) din INCDFM. Probele au fost introduse in tuburi de cuart calibrate cu diametrul interior/diametrul exterior de 2 mm/3 mm si, respectiv, 3 mm/4 mm pentru masuratorile in benzile Q si X.

Spectrele inregistrate in banda X prezinta o intensitate foarte mica, aproape de limita de detectie, pentru toate probele. Aceasta indica prezenta defectelor paramagnetice in concentratii mici, de ordinul ppm. In banda Q, de sensibilitate mai mare, se disting clar diferente intre spectrele RES ale fiecarei probe, dupa cum este prezentat in figura 22. Trebuie sa mentionam ca si spectrele din banda Q au intensitate mica, cele prezentate in figura 22 fiind obtinute cu scanari multiple (8 scanari) si in conditii de putere de microunde relativ mari (3 mW – 18 dB) si amplitudine de modulatie a campului magnetic de 3 G (0.3 mT).

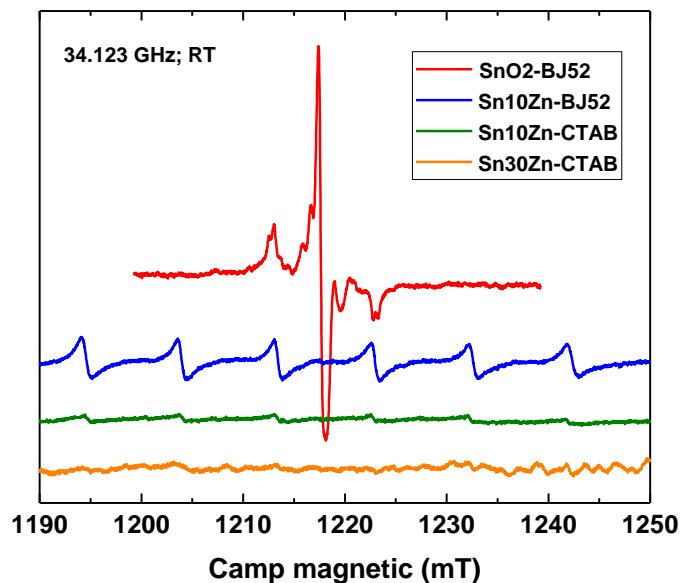


Figura 22. Spectre RES in banda Q inregistrate la RT pentru probele indicate.

Proba SnO₂ pur prezinta un spectru complex, specific prezentei mai multor defecte sau tipuri de interactie. In figura 23a detaliem spectrul RES al probei si indicam factorii giromagnetic ai tranzitiilor RES de intensitate mai mare. Conform literaturii de specialitate, acest spectru RES este cel mai apropiat de cazul raportat in ref. 1, corespunzator prezentei unui centru paramagnetic de azot ¹⁴N (izotop cu spin nuclear $I = 1$, abundenta 99.6%) avand urmatorii parametri spectrali:

- tensor giromagnetic cu simetrie ortorombica: $g_1 = 2.0053$, $g_2 = 2.0023$, $g_3 = 1.9978$;
- tensor interacție hiperfina (mT): $A_1 = 4.17$, $A_2 = 0.083$, $A_3 = 0.078$.

In plus, prezinta mai multor linii RES slabe, care „moduleaza” semnalul principal, este explicata prin interacția super-hiperfina cu Sn, avand 2 izotopi (¹¹⁷Sn, ¹¹⁹Sn) cu spin nuclear $I = \frac{1}{2}$

si cu abundenta totala de aproximativ 16%. Simularea spectrului din banda Q tinand cont doar de centrul N este reprezentata in figura 23b [1]. Prin compararea celor doua spectre din figurile 2a si 2b se remarcă faptul ca in cazul probei SnO_2 -BJ52, in spectrul RES mai apare o linie intena si foarte ingusta centrată la aproximativ $g = 2.0026$, cu proprietati diferite de saturare, cel mai probabil provenind de la un radical de suprafata.

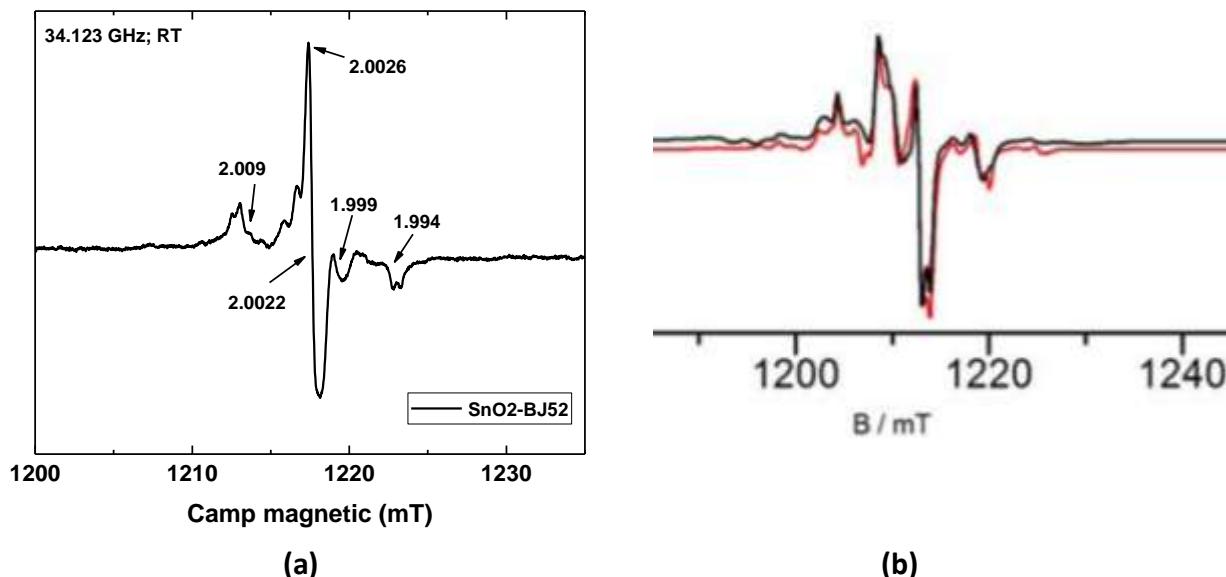


Figura 23. Spectrul RES in banda Q al probei SnO_2 -BJ52 cu indicarea valorilor factorilor giromagnetic ai liniilor RES mai intense (a) si simularea spectrului din banda Q cu parametrii spectrali ai centrului N conform ref. 1.

S-a aratat ca acest centru N este un centru substitutional, cu un atom N pe pozitie de O, inconjurat de 3 atomi Sn echivalenți, excludându-se posibilitatea existenței unor centri interstitiali sau de tip NO_x^- pe baza studiilor combinate RES si DFT (Density Functional Theory) [1]. Modelele structurale avute în vedere în acest studiu sunt prezentate în figura 24. Cea mai probabilă sursă a acestui centru N este hidroxidul de tetrabutil amoniu (TBAOH).

Probele obținute prin adăos de Zn la sinteza prezintă spectre RES complet diferite de spectrul probei SnO_2 pur. Ambele probe Sn_{10}Zn , cu surfațanti diferenți, prezintă același tip de spectru RES, dar cu intensitate de 5 ori mai mare în cazul probei Sn_{10}Zn -BJ52 față de proba Sn_{10}Zn -CTAB (figura 22). Spectrul constă în sase liniile RES centrate aproximativ la $g = 2$ de intensitate, largime și separare egale, specific ionilor izolați de Mn^{2+} ($3d_5$, $S = 5/2$) în medii polycristaline. În acest caz, se observă doar interacția hiperfină a spinului electronic cu spinul nuclear $I = 5/2$ al izotopului ^{55}Mn (abundență 100%), pentru tranzitie electronică principală/centrală. Separarea hiperfină este $A = 9.5 \text{ mT} = 88.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, valoare specifică ionului Mn^{2+} într-o inconjurare octaedrica cu sase ioni O^{2-} [2]. O valoare similară a fost raportată în ref. 3 pentru ioni Mn^{2+} izolați în SnO_2 nanocrystalin, cu localizare către suprafață. Având în vedere largimea de linie relativ mare, $\Delta H_{\text{pp}} = 0.8 \text{ mT}$ și faptul că liniile RES nu se saturează până la puteri de microunde de 3 mW (18 dB), considerăm că și în cazul nostru ioni Mn^{2+} au o localizare în zone de cristalinitate slabă, corespunzător stratelor superficiale ale nanoparticulelor.

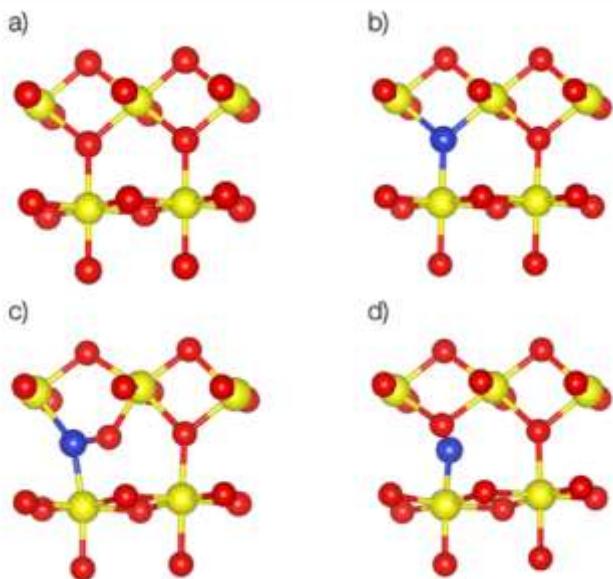


Figura 24. Modele structurale ale SnO_2 pur (a) si SnO_2 dopat cu N in pozitie substitutionala (b) si interstitiala (c si d). Atomii N sunt reprezentati cu albastru, Sn cu galben si O cu rosu.

La substitutia Sn^{4+} cu Zn^{2+} ne asteptam sa avem o crestere a numarului vacanteelor de oxigen, pentru compensare de sarcina. Totusi, in spectrele RES nu s-a observat semnalul RES specific vacanteelor ionizate. Vacantele de oxigen (sarcini electrice echivalent pozitive) nu sunt paramagnetice, dar devin paramagnetice prin captura de electroni. In urmatoarea etapa ne propunem sa efectuam experimente RES pe probe supuse unor tratamente termo-chimice sau supuse iluminarii UV *in-situ*, astfel incat sa generam electroni si goluri in proba, pentru a studia activarea in stare paramagnetica a vacanteelor de oxigen si respectiv defectelor asociate oxigenului, cel mai simplu exemplu fiind radicalul superoxid (O_2^-). Totusi, nu trebuie exclusa posibilitatea ca Zn^{2+} sa intre in retea interstitial. In acest caz s-ar induce tensiuni suplimentare in retea si de asemenea nu ar mai fi induse vacante de oxigen pentru compensare de sarcina.

Trebuie sa subliniem faptul ca in probele cu adaos de Zn, Mn^{2+} este o impuritate neintentionata - nativa, cu concentratie de ordinul ppm, cel mai probabil provenind din precursorul de Zn, deoarece nu apare in spectrul RES al probei SnO_2 pur. In acest caz, prezenta Mn^{2+} in spectre si deci in reteaua SnO_2 poate fi asociata cu prezenta Zn^{2+} in retea. Se remarcă sensibilitatea metodei RES in identificarea de impuritati paramagnetice la astfel de concentratii foarte mici. In plus, remarcam ca:

- adaosul de Zn inhiba formarea defectelor paramagnetice care apar in SnO_2 pur;
- surfactantul CTAB inhiba formarea centrilor Mn^{2+} in stratele superficiale ale SnO_2 , acesti centri fiind favorizati de surfactantul BJ52. Am putea deduce acelasi efect asupra intrarii Zn^{2+} in reteaua SnO_2 : surfactantul BJ52 favorizeaza intrarea Zn^{2+} in retea, iar CTAB inhiba intrarea in retea a Zn^{2+} , zincul fiind regasit preponderent pe suprafata. Acest rezultat/ aceasta ipoteza este

confirmata de rezultatele XPS, vizand concentratia Zn pe suprafata probelor Sn₁₀Zn, concentratie care este mai mare in cazul utilizarii surfactantului CTAB.

Urmeaza sa se analizeze influenta centrilor Mn²⁺ de pe suprafata, implicit a tipului de surfactant asupra proprietatilor senzitive ale nanoparticulelor. De asemenea se va analiza influenta adaosului de Zn, corelata cu descresterea numarului defectelor de azot asupra proprietatilor senzitive ale nanoparticulelor.

6. Evaluarea proprietatilor morfostructurale ca functie de parametrii de sinteza in scopul optimizarii metodei de sinteza chimica cu privire la suprafata specifica a structurii MOS, dimensiunea, forma si dispersia nanoparticulelor de Fe/Pd.

In cadrul acestei etape s-au parcurs o serie de pasi preliminari in studiul unui sistem nanocompozit mezoporos de tip MOS-NP cu proprietati de senzor de gaz. Acest sistem a fost ales ca obiect de studiu propice introducerii pentru prima data pe plan national a tomografiei cu electroni in caracterizarea nanomaterialelor, alaturi de tehnici de caracterizare microstructurale si spectroscopice consacrate. Materialul ales ca suport nanostructurat mezoporos este SnO₂ in stare pura sau cu dopaj de Zn si/sau In, la care s-au adaugat prin tehnica impregnarii umede nanoparticule de Pd. In cadrul acestei prime etape s-a urmarit modul in care calea de sinteza si compozitia nominala influenteaza caracteristicile morfostructurale si compozitionale ale sistemului nanostructurat, cu posibile repercusiuni asupra calitatilor de senzor de gaze care vor fi investigate in etapele urmatoare.

Din coroborarea datelor morfologice si microstructurale rezulta ca in cazul tuturor sistemelor preparate s-a obtinut un material nanostructurat, alcătuit din nanoparticule cu dimensiuni in domeniul 5-10 nm. Faza cristalina obtinuta este faza SnO₂ tetragonală (casiterita), atat in cazul compozitiei pure cat si prin adaugarea de ZnO sau In₂O₃ in proportii molare de 10-30%. Studiile noastre au aratat ca dimensiunea nanoparticulelor in cazul sistemului SnO₂ pur este in medie de cca. 2 ori mai mare decat in cazul sistemelor cu continut de Zn sau In. Cu cat concentratia dopantului este mai mare (e.g. 30% ZnO) cu atat sunt mai pregante variatiile compozitionale locale. In general, valorile masurate in cazul concentratiei de Zn sunt mai mici decat valorile nominale. Aceste rezultate demonstreaza acceptarea limitata a Zn in reteaua SnO₂ si, pe de alta parte rolul de inhibitor de crestere jucat de Zn. Toate acestea pot fi legate de starea de oxidare diferita in cazul Zn (stare 2+) si In (valenta 3+) fata de Sn (valenta 4+) in reteaua de SnO₂ si de diferenta dintre razele ionice ale Sn⁴⁺ (0.071 nm) in comparatie cu Zn²⁺ (0.074 nm) sau In³⁺ (0.081 nm). Razele ionice mai mari ale Zn²⁺ si In³⁺ determina o usoara dilatare a celulei cristaline a SnO₂ in cazul sistemelor dopate. Starea de valenta diferita a ionilor de Zn si In determina in mod necesar prezenta unor vacante de O in structura SnO₂ pentru compensare de sarcina. Acest lucru explica defectele structurale evidențiate prin microscopie electronica de inalta rezolutie in cazul probelor cu continut de Zn sau In. Defecte structurale extinse s-au observat de asemenea si in cazul probelor de SnO₂ pure, cauza aparitiei acestora fiind cel mai probabil legata de modul de crestere in conditii de presiune ridicata (crestere hidrotermala). Tratamentele termice la temperaturi de pana la 600 °C ulterioare impregnarii umede cu Pd nu au influentat dimensiunea nanoparticulelor de SnO₂. Totusi, la nivel morfologic se constata o compactare a granulelor nanostructurate, cu reorganizarea structurii de pori, rezultand pori mai mari (20 nm) si o reducere a suprafetei specifice a matricii mezoporoase. De

asemenea, tehniciile spectroscopice utilizate (XPS, EPR) au indicat prezența unor urme de azot ca urmare a utilizării în calea de sinteza a hidroxidului de tetrabutil amoniu.

Concluziile acestei prime etape de proiect vor fi luate în considerare în cadrul etapei următoare în care vor fi testate performanțele de senzor de gaze ale sistemului studiat.

7. Diseminare

Rezultatele obținute pe parcursul acestei etape de proiect sunt încă în curs de procesare pentru publicare sau fac subiectul unor articole/manuscrisse și prezentări orale și poster la conferințe internaționale. Subliniez implicarea activă a tinerilor cercetatori în activitățile de achiziție și procesare a datelor precum și la activități de diseminare prin participarea acestora la conferințe internaționale. De asemenea, în cazul celui mai tanăr membru al grupului, din bugetul alocat acestei etape de proiect s-a achitat taxa de participare la scoala de EELS și EFTEM (<https://www.felmi-zfe.at/teaching/III-courses/european-eels-eftem-school/>) care se va organiza la începutul anului următor la Graz, Austria.

Articole și manuscrise

1. Gas sensing properties of NiO/mesoporous SnO₂

A. Stanoiu, S. Somacescu, C.E. Simion, J. M. Calderon-Moreno, O.G. Florea

IEEE Xplore Digital Library, DOI: 10.1109/SMICND.2017.8101166

Proceedings of International Conference of Semiconductors 2017 (CAS), 93-96 (2017)

<http://ieeexplore.ieee.org/document/8101166/>

2. Mesoporous Ni, Ce modified YSZ with bimodal pore size distribution: catalytic performance and electrochemical assessment

M. Florea, N. Cioatera, P. Osiceanu, J. M. Calderon-Moreno, C. Ghica, F. Neatu, S. Somacescu*

In curs de finalizare pentru trimitere la Applied Catalysis B.

Participare la conferințe internaționale:

1. Gas sensing properties of NiO/mesoporous SnO₂,

A. Stanoiu, S. Somacescu, C.E. Simion, Jose Maria Calderon-Moreno, O.G. Florea,

International Semiconductor Conference CAS 2017 Sinaia, Romania 11-14 Octombrie 2017

Prezentare orală

2. Gas sensing mechanism involved in H₂S detection with NiO loaded SnO₂ gas sensors

C.E. Simion, O.G. Florea, A. Stanoiu

International Semiconductor Conference CAS 2017 Sinaia, Romania, 11-14 Octombrie 2017

Prezentare orală

3. Analytical TEM/STEM Investigations of Ion Tracks in CaF₂: Facts and Doubts

C. Ghica, R. F. Negrea, M. Karlušić, Z. Siketić, M. Jakšić, M. Schleberger and S. Fazinić

9th International Conference on Nanomaterials - Research & Application NANOCON 2017, Brno,
Cehia, 18-20 Octombrie 2017

Prezentare orala

4. Microstructural characterization of BNT-BT ferroelectric thin film by advanced TEM techniques

C. M. Istrate, R. F. Negrea

9th International Conference on Nanomaterials - Research & Application NANOCON 2017, Brno,
Cehia, 18-20 Octombrie 2017

Poster

5. Microstructural and analytical investigations of SnO₂ nanowires for gas sensing applications

V.A. Maraloiu, C. Ghica, D. Zappa, E. Comini

9th International Conference on Nanomaterials - Research & Application NANOCON 2017, Brno,
Cehia, 18-20 Octombrie 2017

Poster

Pagina web a proiectului:

<http://www.infim.ro/ro/projects/caracterizarea-la-scala-nanometrica-materialelor-functionale-avansate-de-la-2d-la-3d>

Obiectivele si activitatile prevazute pentru aceasta etapa au fost indeplinite integral.

Director proiect,

Dr. Cornelius GHICA

Referinte

1. E. Albanese, C. Di Valentin, G. Pacchioni, F. Sauvage, S. Livraghi, E. Giamello, J. Phys. Chem C 119 (2015) 26895–26903.
2. E. Simanek, K. A. Muller, J. Phys. Chem. Sol. 31 (1970) 1027-1040.
3. A. Popa, O. Raita, M. Stan, O. Pana, G. Borodi, L. M. Giurgiu, Appl. Magn. Reson. 42 (2012) 453–462.