

Universitatea "Babes-Bolyai", Facultatea de Fizica, Cluj-Napoca, Romania  
&  
Institutul de Cercetari Interdisciplinare in Bio-Nano-Stiinte

---

EFFECTUL LANTANULUI ASUPRA  
MICROSFERELOR TITANOSILICATICE

---

Rezumatul tezei de doctorat

*Awatef Cheniti*

**Coordonator stiintific:**  
Prof. dr. Simon Simion

Cluj-Napoca, 2012

## CUPRINS

<b>INTRODUCERE</b> .....	5
<b>REZULTATE SI DISCUTII</b> .....	7
1. Sinteza prin metoda sol gel si uscare prin pulverizare.....	7
2. Microsfere titanosilicaticice nanostructurate, cu continut scazut de lantan.....	8
2.1 Analize termice.....	8
2.2 XRD .....	8
2.3 SEM .....	10
2.4 FTIR .....	11
2.5 Raman .....	12
2.6 EPR .....	12
2.7 NMR .....	14
2.8 XPS .....	15
3. Microparticule titanosilicaticice nanostructurate, cu continut ridicat de lantan .....	17
3.1 XRD .....	17
3.2 SEM .....	18
3.3 FTIR .....	20
3.4 Raman .....	21
3.5 EPR .....	22
3.6 NMR .....	23
3.7 XPS .....	24
<b>CONCLUZII</b> .....	26
<b>Bibliografie selectiva</b> .....	28

**Cuvinte cheie:** sol gel, uscare prin pulverizare, microsfere, pamanturi rare, analize termice, difractie de raze X, microscopie electronica de baleaj, spectroscopie cu fotoelectrini de raze X, rezonanta electronica de spin, rezonanta magnetica nucleara, spectroscopie Raman si IR.

# INTRODUCERE

---

Teza de doctorat se bazează pe sinteza prin metoda sol gel combinată cu uscarea prin pulverizare a unor sisteme oxidice de interes științific, teoretic și aplicativ. Având în vedere dezvoltarea spectaculoasă a materialelor oxidice cu conținut de pământuri rare, potențialele aplicații în domenii cum ar fi fibre optice, laseri, senzori, cât și în domeniul biomaterialelor, în cadrul acestei teze au fost sintetizate și analizate din punct de vedere structural și morfologic materiale titanosilicatică cu conținut de lantan.

Sistemele silico-titanate au atras atenția cercetătorilor în special pentru aplicații ca și catalizatori și suporturi catalitici, mai ales că nanocompozitele silico-titanate au o fotoactivitate mai mare decât cea a titanului pur [1,2]. Adăugarea oxidului de siliciu în materialele pe bază de titan duce la schimbări importante ale proprietăților, în special la suprafață, incluzând creșterea suprafeței specifice a oxidului de titan [3]. Prin adăugarea de pământuri rare (PR) pot fi schimbate proprietățile fizice și chimice ale sistemelor titanosilicatică. Este cunoscut interesul de a introduce pământuri rare în materiale cu aplicabilitate în fotocataliză datorită faptului că se obține o suprafață îmbunătățită a acestor materiale, în sensul dezvoltării de nanocriștale de dimensiuni mai mici. Adăugarea de pământuri rare duce la o întârziere în dezvoltarea nanocriștalelor în timpul tratamentelor termice [4]. În cazul incorporării de ion de lantan în matrici de dioxid de titan se obține la suprafața materialelor fază cristalină  $\text{La}_2\text{CO}_3$  care duce la o îmbunătățire fotoactivității titanului [5,6]. Oxidul de lantan este des utilizat pentru materialele optice, cărora le conferă densitate scăzută, indice de refracție ridicat, duritate, durabilitate chimică.

Materialele titanosilicatică cu conținut scăzut de  $\text{La}_2\text{O}_3$  au o multiplă utilizabilitate, atât în domeniul optic și cel de fotocataliză, cât și în cel al biomaterialelor. Deși au fost studiate mai intens din punctul de vedere al proprietăților fotocatalitice [7-10], materialele titanosilicatică au o dezvoltare promițătoare și în domeniul de biomateriale [11-15]. Oxidul de titan, cât și în combinație cu cel de siliciu au fost deja utilizate în studii de adeziune și proliferare celulară, și a fost demonstrat faptul că atât dezvoltarea apatitei cât și atașarea și proliferarea celulelor cresc în cazul suprafețelor din oxizi mixți,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , comparativ cu  $\text{TiO}_2$  pur [16]. De asemenea a fost raportat în literatura de specialitate faptul că lantanul îmbunătățește diferențierea osteoblastilor *in vitro*, și nu are nici un efect asupra colagenului de tip I. Lantanul cunoaște un interes major și joacă un rol din ce în ce mai important în

gestionarea mai multor boli sistemice în special în domeniul oncologiei [17-21]. De asemenea este cunoscut și efectul panaturilor rare asupra hidofilicității filmelor de  $\text{TiO}_2$ , atât  $\text{SiO}_2$  cât și  $\text{La}_2\text{O}_3$  demonstrând o imunitate a acestora [22].

Teza este structurată pe șapte capitole, dintre care primul îl constituie introducerea iar cel de-al șaptelea concluziile studiului. Cel de-al doilea capitol tratează aspecte fundamentale legate de sistemele pe baza de titaniu și siliciu, cât și aplicațiile acestora, subliniindu-se rolul aditivității de panaturii rare. Tot în acest capitol este discutată natura defectelor rețelelor de  $\text{SiO}_2$  și  $\text{TiO}_2$ , cât și rolul important pe care îl au acestea în aplicații fotocatalitice.

În capitolul al treilea sunt descrise metodele sol gel și de uscare prin pulverizare, cât și motivele pentru care au fost alese pentru sinteza sistemelor investigate. Metodele experimentale utilizate pentru caracterizarea morfologică și structurală a sistemelor sintetizate sunt prezentate pe scurt în capitolul al patrulea: microscopie electronică de balaj, de forță atomică, analiză termică, difracții de raze X, spectroscopie fotoelectronică cu radiație X, spectroscopie Raman, spectroscopie de rezonanță electronică paramagnetică și de rezonanță magnetică nucleară. În capitolul cinci sunt prezentate echipamentele utilizate pentru sinteza și analiză. Cea mai consistentă parte a acestei teze este capitolul șase, structurat pe trei subcapitole, și cuprinde sinteza și rezultatele experimentale obținute pentru sistemele investigate. Primul subcapitol este dedicat sintezei, prin metodele sol gel și uscare prin pulverizare, de microsferă și microparticule aparținând sistemului Si – Ti – La, atât în domeniul concentrațiilor mai mici de lantan, cât și în cel al concentrațiilor risicate. Scopul propus în celelalte două subcapitole este acela de a analiza proprietățile chimice și fizice ale acestor materiale în funcție de conținutul de lantan, cât și de tratamentele termice aplicate în vederea dezvoltării de structuri utilizate în aplicațiile menționate anterior.

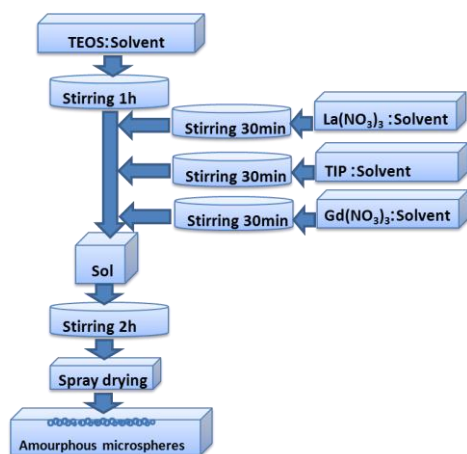
# RESULTATE & DISCUTII

## 1. Microsfere titanosilicatic nanostructurate, cu continut scazut de lantan

Pe baza proprietatilor sistemelor titanosilicaticice cu continut de pamanturi rare, cat si a multilelor avantaje pe care le ofera metoda sol gel combinata cu uscarea prin pulverizare (materiale cu o mai buna omogenitate, temperatura scazuta pentru preparare, controlarea porozitatii inca din preparare, eficienta productiei imbunatatita, etc.) prezentate detaliat in patrea teoretica a tezei, au fost ales pentru sinteza si analiza sistemul  $TiO_2-SiO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ . Au fost astfel sintetizate materiale  $SiO_2:TiO_2=1:1$  (raport atomic) cu continut de  $xLa_2O_3$  ( $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20, 50$ ) dopate cu 1%  $Gd_2O_3$ , iar procesul de preparare si materialele de start utilizate sunt prezentate in Figura 1 si respectiv Tabelul 2. In Tabelul 1 se regasesc detalii despre concentratiile fiecarei probe in parte, domeniile de aplicabilitate, acronimele care vor fi utilizate pe tot pacursul lucrarii, cat si valoarea calculata pentru indicele de refractie, pentru fiecare proba in parte.

**Tabel 1.** Codul probelor, domeniile de aplicabilitate, compozitiile, indicii de refractie calculati

Concentratia de $La_2O_3$	Domeniile de aplicabilitate	Codul	Compozitia	Indicele de refractie
Domeniul de concentratie scazuta de $La_2O_3$	Biomateriale Optica Cataliza	TiSi	0% $Gd_2O_3$ , 100% (50% $TiO_2$ +50% $SiO_2$ +0% $La_2O_3$ )	n=1.7300
		L0	1% $Gd_2O_3$ , 99% (50% $TiO_2$ +50% $SiO_2$ +0% $La_2O_3$ )	n=1.7307
		L1	1% $Gd_2O_3$ , 99% (49.5% $TiO_2$ +49.5% $SiO_2$ +1% $La_2O_3$ )	n=1.7390
		L5	1% $Gd_2O_3$ , 99% (47.5% $TiO_2$ +47.5% $SiO_2$ +5% $La_2O_3$ )	n=1.7728
		L10	1% $Gd_2O_3$ , 99% (45% $TiO_2$ +45% $SiO_2$ +10% $La_2O_3$ )	n=1.8138
Domeniul de concentratie ridicata de $La_2O_3$	Optica Cataliza	L15	1% $Gd_2O_3$ , 99% (42.5% $TiO_2$ +42.5% $SiO_2$ +15% $La_2O_3$ )	n=1.8554
		L20	1% $Gd_2O_3$ , 99% (40% $TiO_2$ +40% $SiO_2$ +20% $La_2O_3$ )	n=1.8970
		L50	1% $Gd_2O_3$ , 99% (25% $TiO_2$ +25% $SiO_2$ +50% $La_2O_3$ )	n=2.1465



**Tabel 2.** Materialele de start utilizate.

Materialele de start		Raportul (%greutate)
Precursori	Solvent	
TEOS	2-methoxietanol	1 : 2
TIP		1 : 2
$Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$		1 : 10
$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$		1 : 10

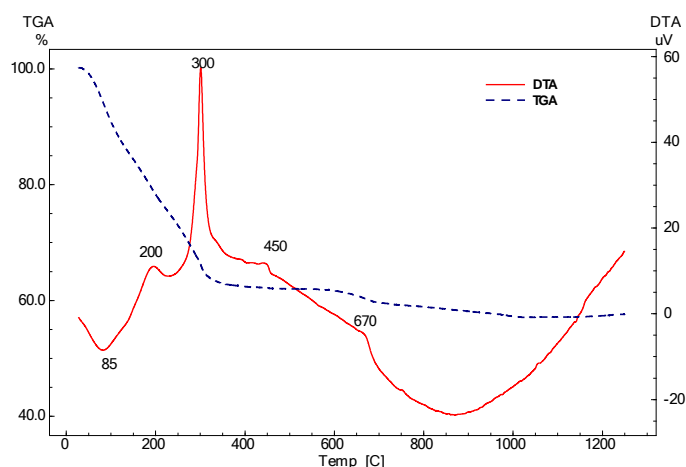
**Figura 1.** Procesul de preparare al sistemului  $TiO_2-SiO_2-La_2O_3$

## 2. Microparticule titanosilicatic nanostructurate, cu continut scazut de lantan

$(50-x)\% \text{TiO}_2 \cdot (50-x)\% \text{SiO}_2 \cdot x\% \text{La}_2\text{O}_3$  ( $x = 0, 1, 5, 10$ ) – notate in continuare L0, L1, L5, L10.

### 2.1 Analiza termice

Proprietatile termice ale materiallor preparate au fost studiate prin analize termice (DTA-TGA) in vederea evidetierii temperaturilor la care au loc perderile de masa, descompunerea componentelor organice, eliminarea nitratilor, respectiv la care procesul de



**Figura 2.** Termogramele corespunzatoare probei L0

cristalizare este maxim si au loc tranzitiile de faza. Pe baza curbelor DTA au fost stabilite temperaturile de tratament termic necesare obtinerii de materiale amorse fara reziduri datorate precursorilor, cat si materiale oxidice policristaline: 350, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 and 1200°C. In Figura 2 sunt prezentate analizele DTA-TGA ale probei L0 ca si exemplu.

### 2.2 XRD

Difractogramele de raze X pentru probele netratate si pentru cele tratate termic la temperatura de 350°C pun in evidenta structura amorfa caracterizata prin picul de difractie larg caracteristic, dintre  $2\theta \sim 20^\circ$  and  $30^\circ$  (Figurile 3). Acest pic este mult mai larg si creste in intensitate pentru microsferile tratate termic la temperatura de 350°C sugerand ca un alt tip de aranjament exista in interiorul starii amorfe care apare din cauza cresterii temperaturii.

Proba L0 isi pastreaza caracterul amorf pana la temperatura de 800°C, in timp ce probele cu continut mai scazut de lantan (L0, L1, L5) dezvoltaza faze cristaline la acest tratament termic. Mai mult decat atat, probele L0 and L1 prezinta nanocristale de  $\text{TiO}_2$  – anatase (21-1272) [23] inca de la tratamentul termic la 700°C.

Odata cu cresterea temperaturii de tratament termic se evidentiaza in difractogramele de raze X (Figura 3) dezvoltarea primelor faze cristaline de anatase (in cazul probelor L0 si L2) si rutile (21-1276) (in cazul probei L5). Din difractogramele probei L10 se observa dezvoltarea simultane a fazelor de anatase si rutile la temperatura de tratament termic de 900°C. La temperaturi de tratament termic mai ridicate se observa o crestere a fazei de rutile pentru probele L0, L1 si L5, in timp ce pentru proba L10 aceasta faza se diminueaza. Un aspect

notabil il confera prezenta fazei de anatas pentru proba L1 pana la temperatura de tratament de  $1100^{\circ}\text{C}$ , rezultat care este confirmat si de analizele de spectroscopie Raman care vor fi prezentate ulterior (Figura 9). Pe langa faza de anatase se dezvolta dupa tratamentul termic la  $1100^{\circ}\text{C}$  o noua faza,  $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  (83-0946), faza care este identificata si in probele cu concentratie mai mare de lantan (L5 and L10) inca de la o temperatura de  $1000^{\circ}\text{C}$ .

In cazul probelor cu continut de lantan (L1, L5 si L10) se observa si prezenta nanocristalelor specifice fazei  $\text{La}_2\text{O}_3$  (22-0369) dupa tratamente termice ridicate. Odata cu cresterea cantitatii de lantan (L5 and L10) se dezvolta nanocristale de  $\text{SiO}_2$  (coesite) (46-1045) de 25-35 nm ca dimensiune, cat si o faza cristalina  $\text{La}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ , neindexata in baza de date (JCPDS).

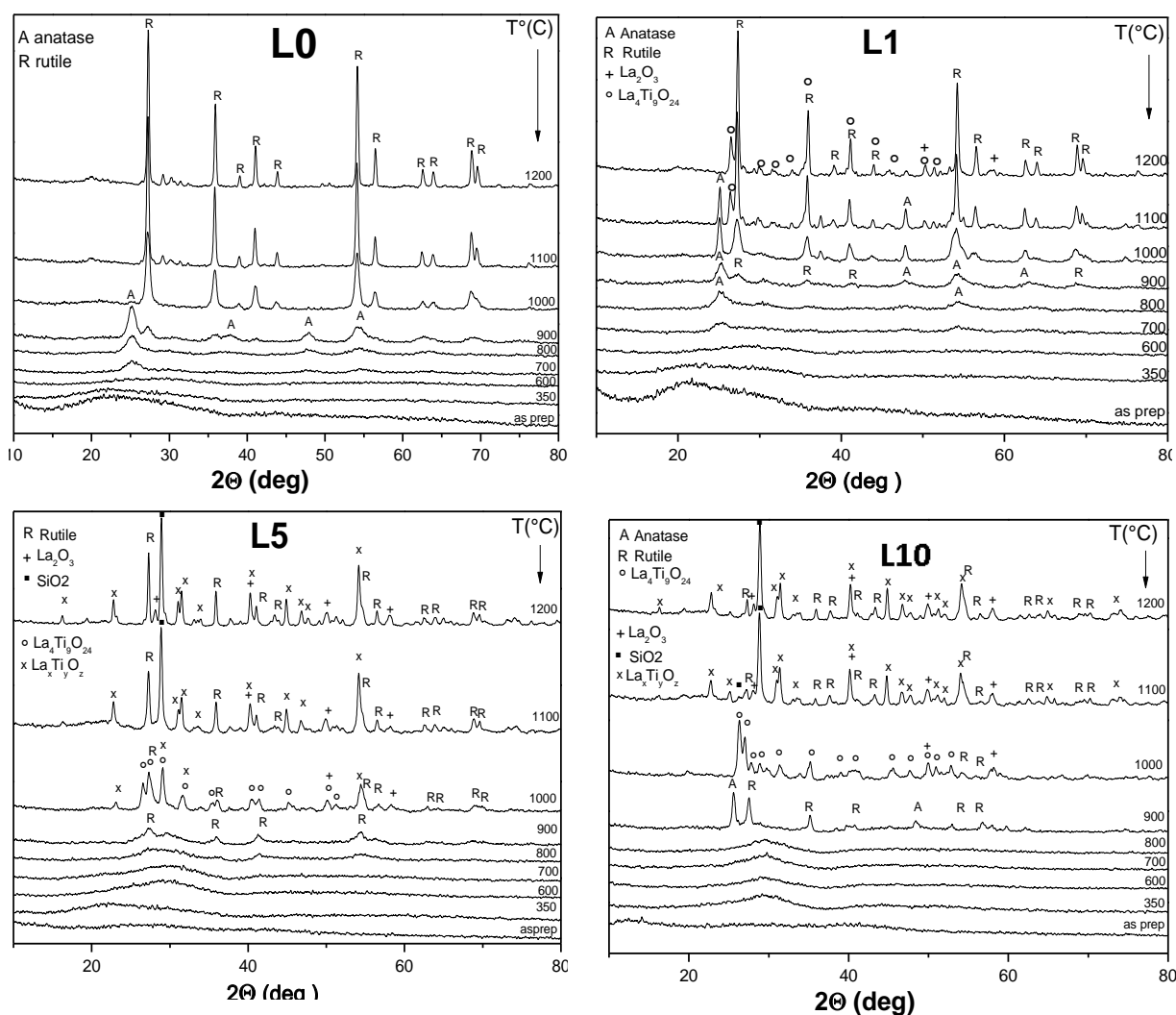
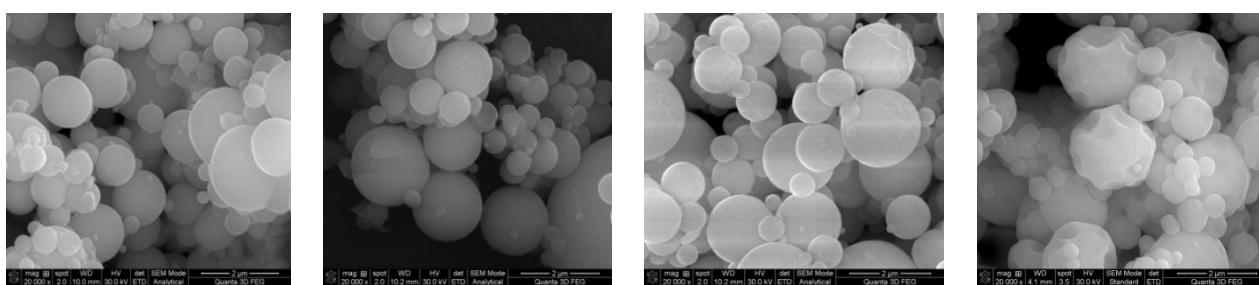


Figura 3. Difractogramele XRD ale probelor L0, L1, L5 si L10.

### 2.3 SEM

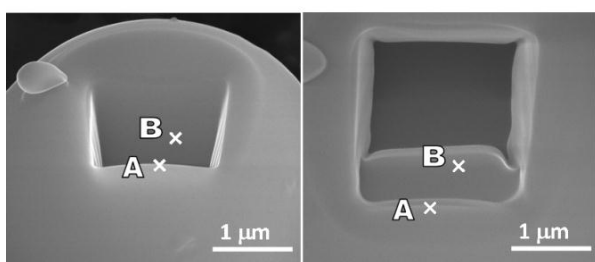
Dupa cum se observa in Figura 4, probele preparate prin metoda sol gel sunt particulele bine definite si au forma sferica cu diametrul mai mic de 5  $\mu\text{m}$ , cu o suprafata neteda, fara pori vizibili la suprafata.

In cazul microsferelor cu continut mai ridicat de lantan (L10) se observa faptul ca peretii sunt deformati din cauza ciocnirilor dintre microsferes in timpul uscarii prin pulverizare, cat si datorita coliziunii microsferelor cu peretii cicloului. Odata cu cresterea concentratiei de lantan peretii microsferelor sunt mai putin rigizi si in consecinta mai usor de distorsionat.

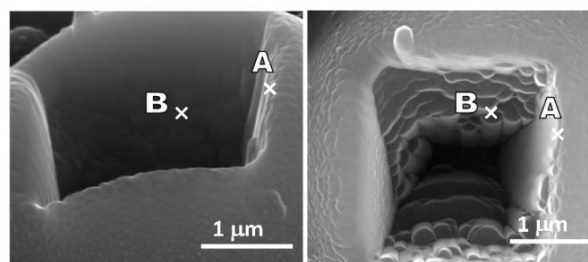


**Figura 4.** Imagini SEM ale probelor L0, L1, L5 si L10.

Microscopia electronica de baleaj (SEM) ofera o perspectiva mai buna (Figura 5 si 6) in ceea ce priveste acoperirea nanocrisialelor oxid de titan de siliciu in stare amofa. In acest sens, a fost realizata o sectiune cu un fascicul de ioni. Prin efectuarea sectiunii transversale s-a dovedit ca microsferesle nu sunt goale in interior, spre deosebire de microsferesle alumino-silicatices raportate in prealabil de grupul nostru [24].



**Figura 5.** Imagini SEM (la unghiuri diferite) ale microsferelor preparate, apartinand probei L0. Sectiunea transversala realizata cu fasciculul de ioni de galiu (A = muchie, B = sectiune).



**Figura 6.** Imagini SEM (la unghiuri diferite) ale microsferelor apartinand probei L0, tratata termic la 1100°C. Sectiunea transversala realizata cu fasciculul de ioni de galiu (A = muchie, B = sectiune).

In Figura 7 sunt prezentate la diferite magnificatii imaginile SEM ale probelor L0, L1, L5 si L10, tratate termic la 1100°C. Se pot observa nanocrisialele dezvoltate pe surafata microsferelor, in concordanta cu difractogramele de raze X prezentate anterior.



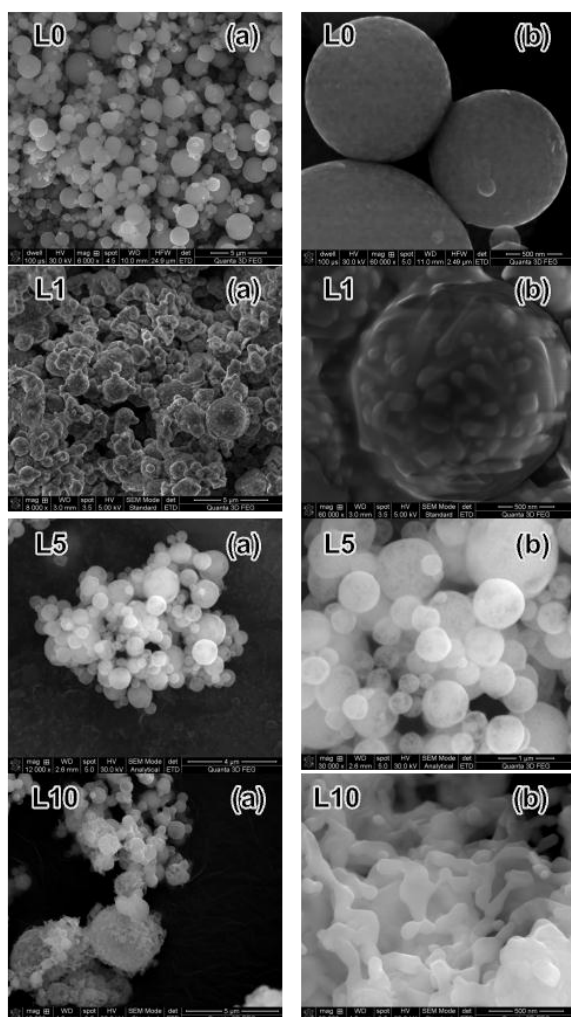


Figura 7. Imagini SEM ale probelor L0, L1, L5 si L10 tratate termic la 1100°C (a, b – diferite magnificatii).

Tabel 3. Atribuirea benzilor de absorbtie ale probelor inainte si dupa tratamentul termic

Nr. de unda( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuire
1650	HOH
1597	C=C
1509, 1406, 1382	C-O, $\text{CO}_2$
1046	$\text{CH}_3$
939	C-C
1080, 950	Ti-O-Si
800-650	Ti-O-Ti (Rutil)
640, 525, 470, 410	La-O, $\text{La}_2\text{O}_3$
884, 845, 532, 476	Si-O-Si

## 2.4 FTIR

Spectrele FTIR inregistrate pe probele L0 si L10 sunt prezentate in Figura 8, iar atribuirile benzilor de absorbtie se regasesc in Tabelul 3.

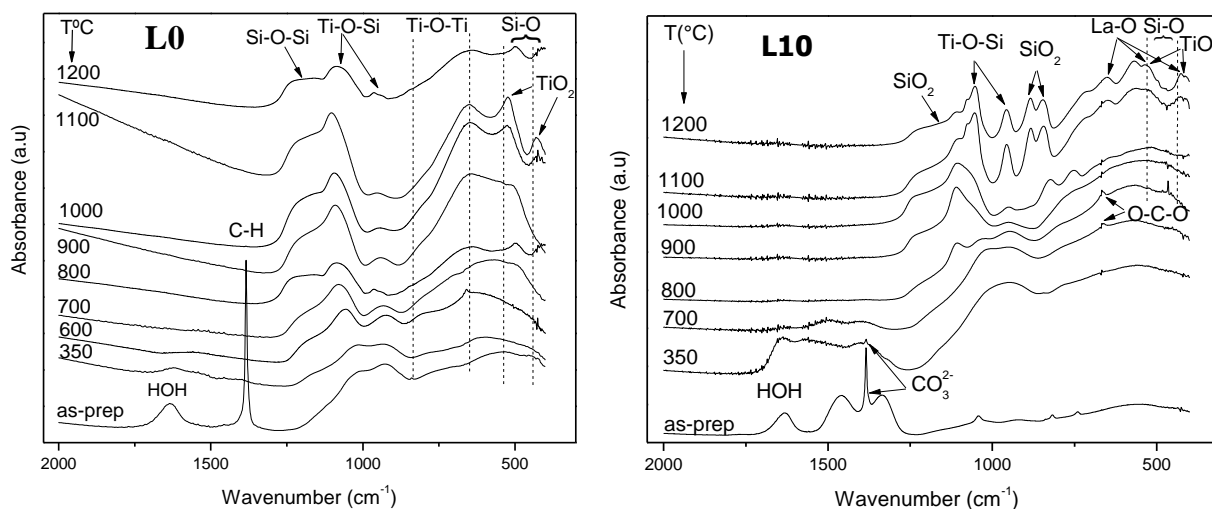
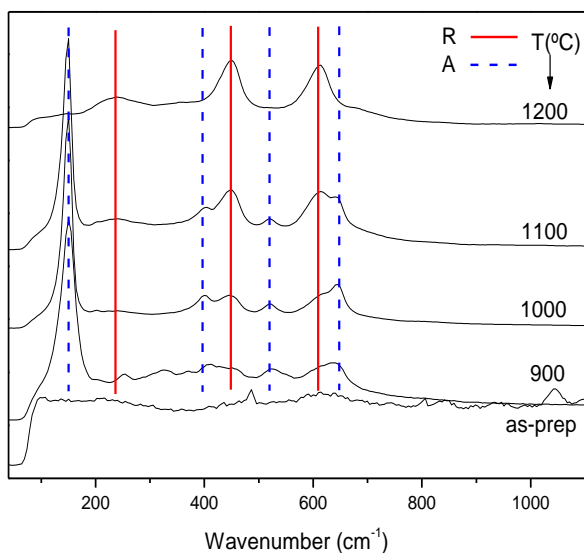


Figura 8. FTIR spectra of the L0 and L10 samples.

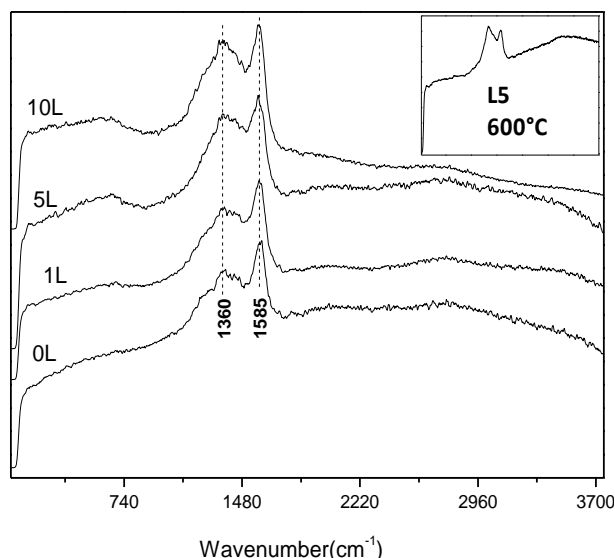
## 2.5 Raman

In cazul tratamentelor termice la 350, 600, 700 and 800°C benzile Raman sunt acoperite de semnalul de fluorescenta, putand fi evidentiata numai benzile D si G specifice carbonului (Figura 10).

In cazul probei L1, prezentata in acest rezumat ca si exemplu, se observa in caul tratamentelor termice de 900°C, benzi la numerele de unda 150, 400, 525 si respectiv 645 $\text{cm}^{-1}$  asociate fazei de anatas. Odata cu cresterea temperaturii de tratament termic pana la 1100°C se observa ocrestere in intensitatea a benzilor Raman corespunzatoare fazei anatase, iar in cazul tratamentului la 1200°C apar doar benzile specifice rutilului, in concordanta cu rezultatele obtinute prin irfactie de raze X. De remarcat este prezenta anatasilui la temperatura de 1100°C.



**Figura 9.** Spectrele Raman ale probei L1.



**Figura 10.** Spectrele Raman ale probelor L0, L1, L5 si L10 tratate termic la 350°C. Insertul reprezinta un exemplu de tratament termic la 600°C – L5.

## 2.6 EPR

Doparea cu gadoliniu a permis utilizarea ionilor  $\text{Gd}^{3+}$ , ca centre de rezonanta paramagnetica sensibili la mediul lor inconjurator si capabili de a da informtii cu privire la modificarile structurale survenite in vecinatatea acestora datorita schimbarilor care au loc in compozitia matricii si in gradul de cristalinitate [25-28]. Ionii de  $\text{Gd}^{3+}$  introdusi in concentratii mici in matricea de sticla prezinta, de obicei, trei semnale tipice cu valori ale factorului giromgnetic la  $g \sim 5.9, 2.8$  si  $2.0$  (spectrul in ‘‘U’’), specific matricilor policristaline dezordonate care contin ioni de  $\text{Gd}^{3+}$  destul de omogen distribuiti [25,26,29,30]. Spectrele

microsferelor netratate termic sunt dominate astfel de o linie larga centrata la  $g \sim 2.0$  care reflecta o vecinatate relaxata in matricea amorfa, dar se observa si linii mici la  $\sim 5.9$  and  $2.8$ . Acestea indica faptul ca exista pozitii in matricea amorfa unde ionii de  $Gd^{3+}$  se afla in camp intermediar. Largimea liniei de la  $g \sim 2.0$  din spectrele EPR, care reflecta in mod direct schimbarile in rata de relaxare spin-retea si cel mai important in dinamica medie a anizotropiei factorului  $g$ , se modifica in intervalul de temperatura investigat. Linia larga de la  $g \sim 2.0$  din spectrele probelor tratate termic la  $350, 700$  and  $900^\circ C$  ne indica ca ionii de  $Gd^{3+}$  sunt preponderent dispusi in faza reziduala necristalina, in camp cristalin slab, rezultat in urma relaxarii structurale dar inca cu un grad mare de dezordine in jurul lor.

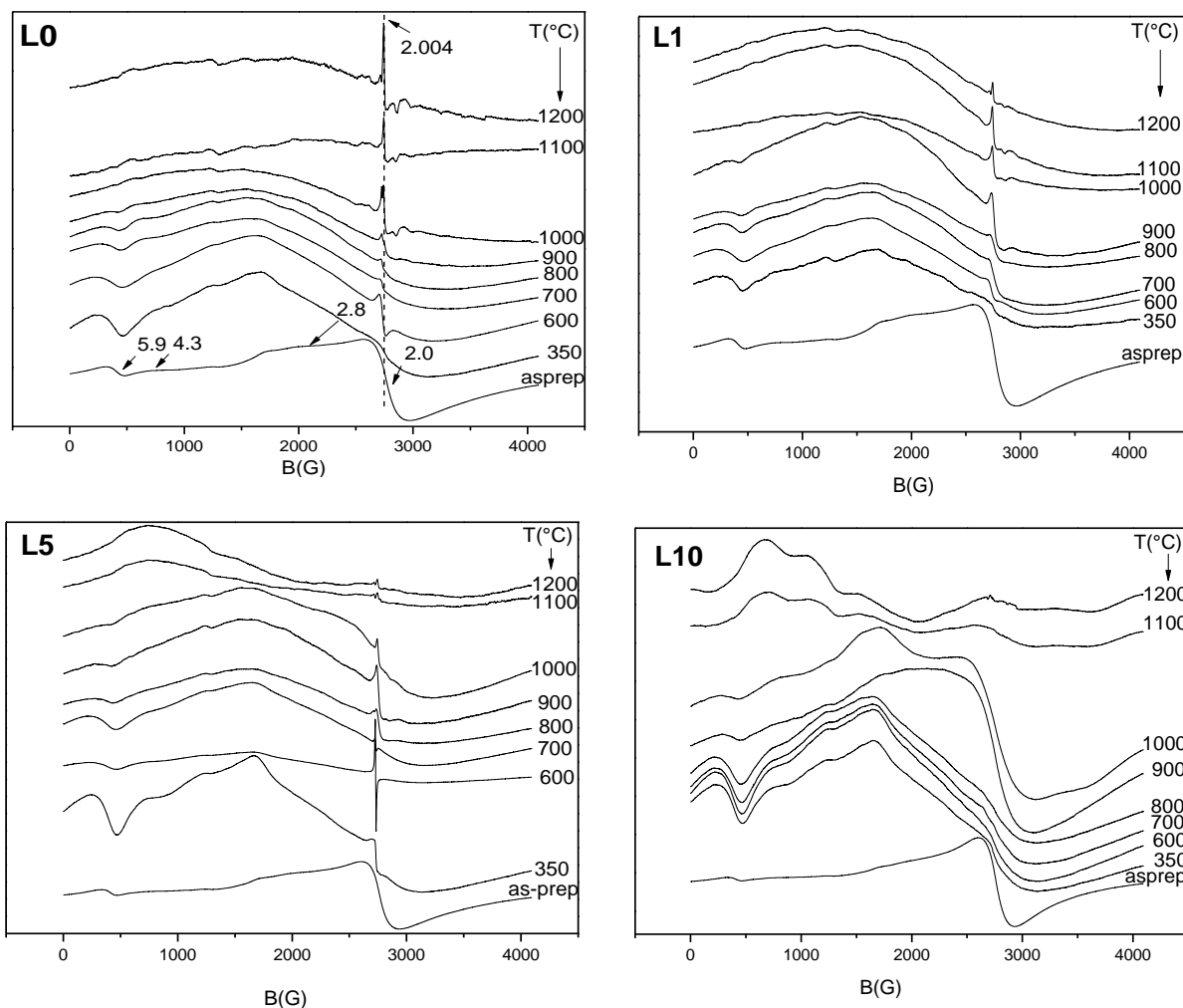
Schimbarile structurale induse de tratamentul termic in probele titanosilicaticice amorfe sunt bine reflectate in spectrele EPR ale probelor partial cristaline (Figura 11). Spectrele EPR indica faptul ca procesul de tratament termic joaca un rol important in formarea de centrui paramagnetici aditionali.

Spectrele EPR pentru microsferetele tratate termic in intervalul sunt caracterizate printr-un semnal ingust, suprapus peste componenta spectrala, la  $g = 2.004$ . In conformitate cu literatura [31] aceste linii sunt atribuite vacantelor de oxigen la titan ( $V_{Ti}$ ) cu spin electronic neimperecheat. Acest semnal nu se regaseste in cazul probei L10, lantanul inhiband formarea de vacante de oxigen. Semnal EPR similar cu cel din jurul valorii  $g \sim 2.004$  a fost observat si descris in literatura in cazul anatasului dopat cu C-dopat [32],  $TiO_2$  dopat cu B [33] sau  $TiO_2$  dopat cu N [34]. Semnalul de la semnalul  $g = 2.003 - 2.005$  a fost de asemenea atribuit in literatura de specialitate [35] unui electron captat la o vacanta de oxigen.

Spectrele EPR prezinta o usoara asimetrie a liniei de rezonanta (se abat de la o functie pur Lorentziana) care poate fi explicata prin prezenta unei anizotropii usoare si/sau a unui fundal de rezonanta relativ larg de o foarte joasa amplitudine. Largimea liniei spectrelor EPR, care reflecta in mod direct schimbarile in rata de relaxare spin-retea si cel mai important in dinamica medie a anizotropiei factorului  $g$ , se modifica in intervalul de temperatura investigat.

Din difractogramele de raze X se evidentiaza fazele cristaline care se devolta odata cu tratamentele termice (Figura 3). Integrarea ionilor de  $Gd^{3+}$  in aceste faze este observata in spectrele EPR.

Analiza spectrele EPR de la tratamente termice ridicate se complica datorita multitudinii de faze dezvoltate la aceste temperaturi. In cazul tratamentelor termice la  $1100$  si  $1200^\circ C$  ionii de  $Gd^{3+}$  sunt integrati in faza  $La_xTi_yO_z$ , atat pentru sistemele L5 cat si L10 (Figura 11).



**Figura 11.** Spectrele EPR ale probelor L0, L1, L5 si L10 inainte si dupa tratamentele termice.

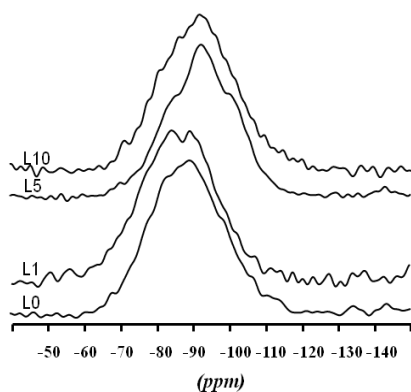
## 2.7 NMR

Analizele MAS-NMR efectuate pe nucleul de  $^{29}\text{Si}$  luand in considerare cele patru stari de coordnare ale tertraedrului  $\text{SiO}_4$  legate in retea de sticle oxidice. Potrivit  $Q^{(n)}$  notatiei, unde  $n \leq 4$  reprezinta numarul oxigenilor legati, valorile deplasarii chimice reprezinta prezenta anumitor unitati  $\text{SiO}_4$  [36]. Distributia tetraedrelor  $\text{SiO}_4$  este estimata din deconvolutia spectrelor NMR realizata cu ajutorul programului DmFit program [37].

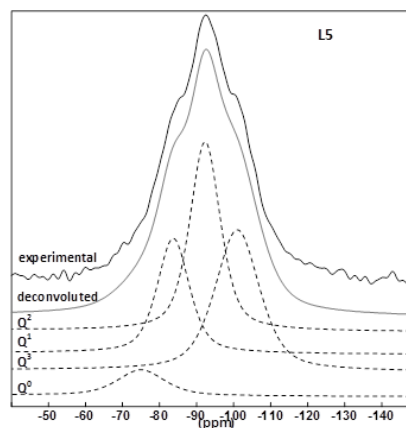
Spectrele  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR ale probelor L0, L1, L5 and L10 (Figura 12) obtinute prin metoda sol-gel indica prezenta majoritara a unitatilor  $Q^4$ ,  $Q^3$ ,  $Q^2$ ,  $Q^1$  si  $Q^0$ . Rezultatele deconvolutiilor realizate pe aceste spectre sunt prezentate in Tabelul 4. Figura 13 este un exemplu de deconvolutie a spectrului NMR in cazul probei L5.

Din deplasarea chimica a unitatilor  $Q^n$  (Tabelul 4 si Figura 12) se poate observa o usoara deplasare spre valori ppm mai mari, ceea ce indica o structurare a acestor unitati in matricea amorfă, odata cu cresterea continutului de lantan.

Ponderea unitatilor  $Q^n$  si largimea liniilor corespunzatoare au fost calculate (Tabelul 4) si reprezentate in Figura12 pentru L0, L1, L5 si L10 preparate prin metoda sol gel. Din aceste date se poate concluziona faptul ca proba L0 prezinta cel mai inalt grad de dezordine structurala, in timp ce proba L1 este cea mai ordonata din punct de vedere structural.



**Figura 12.** Spectrele  $^{29}\text{Si}$  NMR ale probelor L0, L1, L5 si L10 preparate prin metoda sol gel.



**Figura 13.** Deconvolutia spectrului  $^{29}\text{Si}$  NMR a probei L5 preparata prin metoda sol gel.

**Tabel 4.** Deplasarea chimica (A), fractiile relative (B) si largimea la semiinaltime ale unitatilor  $Q^n$  pentru probele L0, L1, L5 si L10 preparate prin metoda sol gel.

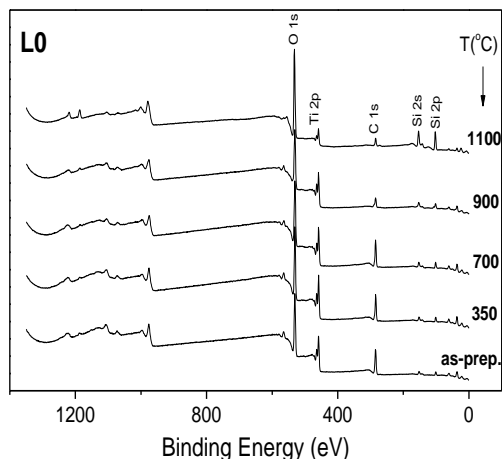
$Q^n$ (ppm) X (% La)	$Q^0$	$Q^1$	$Q^2$	$Q^3$	$Q^4$	$Q^n$ (%) X (% La)	$Q^0$	$Q^1$	$Q^2$	$Q^3$	$Q^4$
0	-75	-81.28	-89.99	-101	-	0	6.98	10.11	61.9	21	-
1	-70.82	-82.05	-91.12	-99.64	-	1	14.51	36.32	31.22	17.95	-
5	-75	-83.7	-92.3	-101	-	5	7.04	21.91	34.06	36.7	-
10	-72.93	-82.1	-92.6	-	-109.13	10	6.81	9.89	71.13	-	12.16

$Q^n$ (ppm) X (% La)	$Q^0$	$Q^1$	$Q^2$	$Q^3$	$Q^4$
0	-75	-81.28	-89.99	-101	-
1	-70.82	-82.05	-91.12	-99.64	-
5	-75	-83.7	-92.3	-101	-
10	-72.93	-82.1	-92.6	-	-109.13

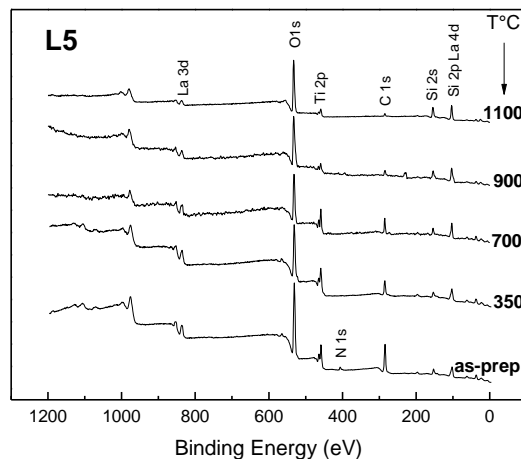
## 2.8 XPS

Spectrele XPS obtinute pentru probele L0 si L5 indica prezenta oxigenului si a carbonului, impreuna cu titanul, siliciul si lantanul (L5), dupa cum se poate observa si din Figurile 14, 15 si Tabelul 5. Au fost inregistrate de asemenea spectrele de inalta rezolutie corespunzatoare Si 2p (110-90eV), Ti 2p (470-450eV), La 3d (870-820eV), O 1s (545-520eV) si C 1s (295-270eV), prezentate in detaliu in cadrul tezei.

Aparitia C in spectrele XPS se datoreaza moleculelor organice care nu au fost in totalitate eliminate de la suprafata microsferelor in procesul de uscare prin pulverizare, cat si adsorbției acestuia pe suprafata probelor expuse la mediul inconjurator, dar intr-o masura mai mica [38].



**Figura 14.** Spectrele XPS ale probei L0.



**Figura 15.** Spectrele XPS ale probei L5.

In Tabelul 5 se observa o scadere a concentratiei de carbon la suprafata probelor odata cu cresterea tratamentului termic, ca urmare a eliminarii acestor componente organice. Compozitia procentuala relativa a principalelor elemente in cazul probelor L0 si L5 inainte si dupa tratamente termice estimata din spectrele XPS indica o scadere a concentratiei de titan la suprafata odata cu cresterea temperaturii de tratament termic, in timp ce siliciul creste procentual la suprafata. concluzionand faptul ca suprafata microsferelor este acoperita de un strat de dioxid de siliciu. Aceste rezultate coroborate cu cele de difractie de raze X indica faptul ca microsferele tratate termic prezinta la suprafata de un strat subtire de oxid de siliciu in stare amorfa.

**Tabel 5.** Compozitia procentuala relativa a principalelor elemente, estimata din spectrele XPS, in cazul probelor L0 si L5 inainte si dupa tratamente termice.

T(°C)	Elemental composition (at.%) – L0				Ti/Si
	O	C	Ti	Si	
as-prepared	50.2	30.3	9.3	10.2	0.91
350°C	50.1	21.7	10.9	17.3	0.63
700°C	50.1	19.6	10.2	20.1	0.5
900°C	49	22.3	7.5	21.2	0.35
1100°C	52.4	8.4	2.3	36.9	0.06

T(°C)	Elemental composition (at.%) – L5					Ti/Si
	O	C	La	Ti	Si	
as-prepared	43	42.6	1.3	5.7	7.4	0.77
350°C	49	32.3	1.7	8.5	8.5	1
700°C	51.4	27.6	1.6	8.4	11	0.76
900°C	70.2	13.2	1.4	3.4	11.8	0.28
1100°C	62.2	7.8	0.9	3.4	25.7	0.13

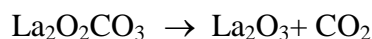
### 3. Microsfere titanosilicatic nanostructurate, cu continut scazut de lantan

$(50-x)\% \text{TiO}_2 \cdot (50-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{La}_2\text{O}_3$  ( $x = 15, 20, 50$ ) – notate in continuare *L15, L20 si L50*

#### 3.1 XRD

Difractogramele probelor L15, L20 si L50 (Figura 16) evidentiaza prezenta diferitelor nanocritale dezvoltate odata cu aplicarea tratamentelor termice. Singura faza cristalina dezvoltata in intervalul de temperatura 350-600°C pentru probele L15 si L20 este  $\text{La}_2\text{CO}_5$  (23-0320). Din difractograma probei L50 se observa un caracter predominant amorf pana la temperatura de tratament termic de 650°C, temperatura de la care incepe procesul de nucleatie al fazei cristaline  $\text{La}_2\text{CO}_5$ .

Odata cu cresterea temperaturii de sinterizare se dezvolta o noua faza cristalina,  $\text{La}_2\text{O}_3$  (05-0602), ca urmare a descompunerii  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , in concordanta cu analizele termice:



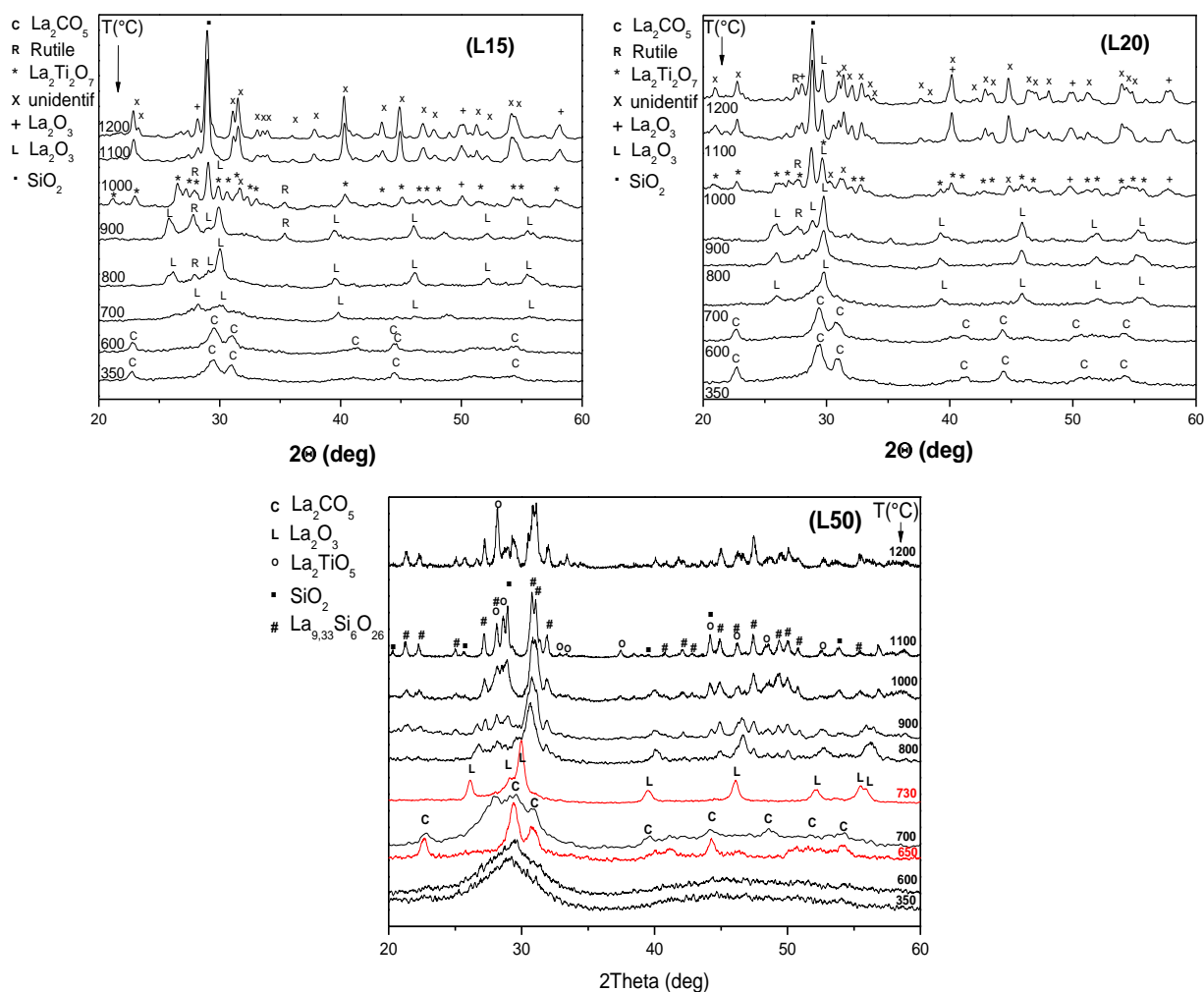
Temperatura de tranzitie de la faza cristalina  $\text{La}_2\text{CO}_5$  la  $\text{La}_2\text{O}_3$  creste proportional cu concentratia de oxid de lantan introdus in matrice. Datorita nerezolvarii corespunzatoare a fazelor cristaline in cazul probei L50 tratata la 700°C s-au aplicat doua tratamente termice intermediare si anume: 650 respectiv 730°C.

Daca tranzitia  $\text{La}_2\text{CO}_5 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3$  a fost finalizat la 700°C pentru primele doua sisteme (L15 si L20), difractogramele XRD pentru cea de-a treia proba (L50), arata faptul ca aceste faze ( $\text{La}_2\text{CO}_5, \text{La}_2\text{O}_3$ ) coexista la aceasta temperatura, tranzitia completandu-se la 730°C [39].

Faza cristalina  $\text{La}_2\text{O}_3$  dezvoltata la 700°C pentru probele L15 si L20 se mentine pana la 1000°C respectiv 1200°C. Dupa temperatura de 700°C, in cazul probei L15, pe langa aceasta faza cristalina se dezvolta nanocristale de rutil, mentinandu-se pana la 1200°C. Faza de rutil poate fi observata pentru proba L20 in intervalul de temperatura 800°C - 1200°C. De mentionat este faptul ca nanocristale de rutil nu se dezvolta in cazul probei L50. In cazul probelor L15 si L20, odata cu cresterea tratamentului termic la 1000°C se dezvolta nanocristale de  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , cat si  $\text{SiO}_2$  (coesit). Odata cu cresterea tratamentului termic la 1100°C si 1200°C se observa o vrestere a nanocristalelor  $\text{La}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$  alaturi de cele specifice coesitului.

In intervalul de temperatura 800 – 1200°C se dezvolta in cazul probei L50 nanocristale de:  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  –faza tip apatita (49-0443),  $\text{La}_2\text{TiO}_5$  (15-0335) si  $\text{SiO}_2$  (coesit). Cresterea temperaturii de tratament in acest interval de temperatura duce la crestere nanocristalelor specifice acestor faze. Temperatura de cristalizare a fazei apatitice este mai scazuta decat cea obtinuta in cazul prepararii prin reactie din faza solida si raportata in literatura (1500°C) [40,41].





**Figura 16.** Difractogramele XRD ale probelor L15, L20 si L50.

### 3.2 SEM

Au fost înregistrate imaginile SEM ale probelor preparate prin metoda sol gel și uscare prin pulverizare, din care se observă obținerea de microsferă în cazul probei L15 și de microparticule pentru probele L20 și L50 (Figura 17). În cazul microsferelor L10 se observă faptul că pereteii sunt deformați din cauza ciocnirilor dintre microsferă în timpul uscării prin pulverizare, cât și datorită coliziunii microsferelor cu pereteii cicloului. Se observă o deformare mai accentuată a peretilor microsferelor L15 decât în cazul probei L10. Odată cu aplicarea tratamentului termic forma sferică nu mai este bine definită și se observă o aglomerare de microparticule (Figura 18). Prin creșterea tratamentului termic pentru proba cea mai mare concentrație de lantan (L50), dimensiunea particulelor apar diminuate datorită atât datorită îndepărtării apei, a moleculelor organice rămase în probe prin uscarea prin pulverizare, cât și datorită densificării și schimbărilor structurale [42]. Microparticulele diminuate duc la formarea de aglomerări, cu grad ridicat de porozitate.



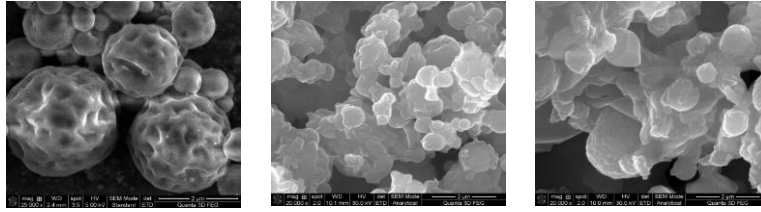


Figura 17. Imagini SEM ale prpbelor L15, L20 si L50 preparate prin metoda sol gel.

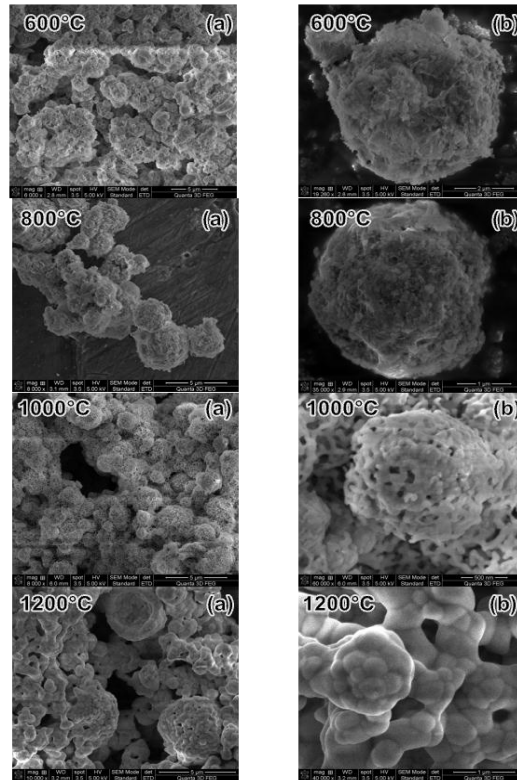


Figura 18. Imagini SEM ale probei L15 la diferite tratamente termice si magnificari (a, b).

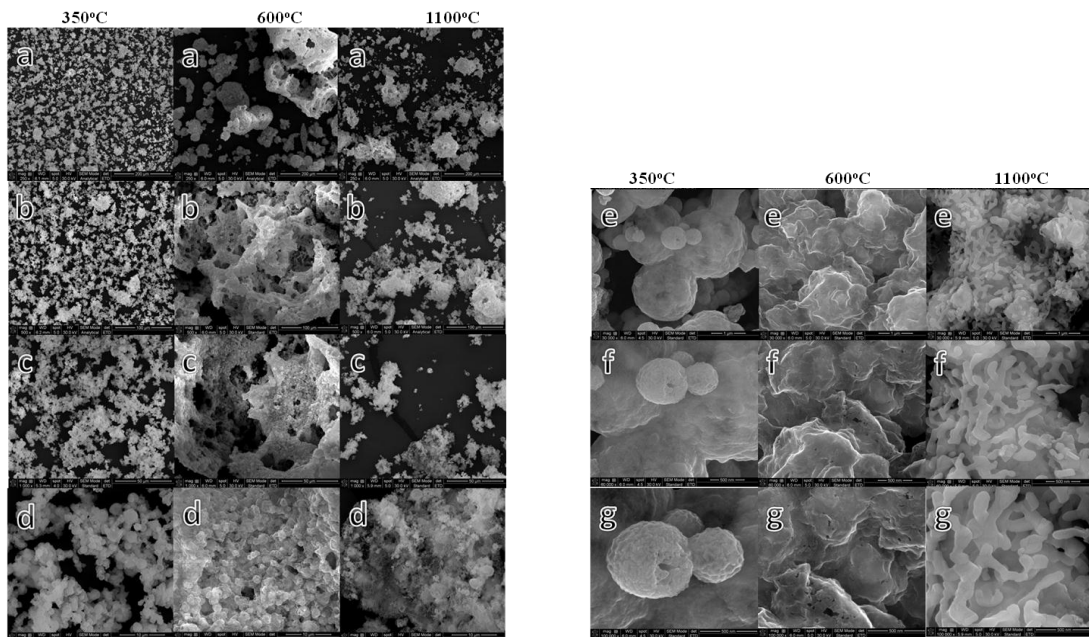


Figura 19. Imagini SEM ale probei L50 la diferite tratamente termice si magnificari (a, b, c, d, e, f, g).

## 3.3 FTIR

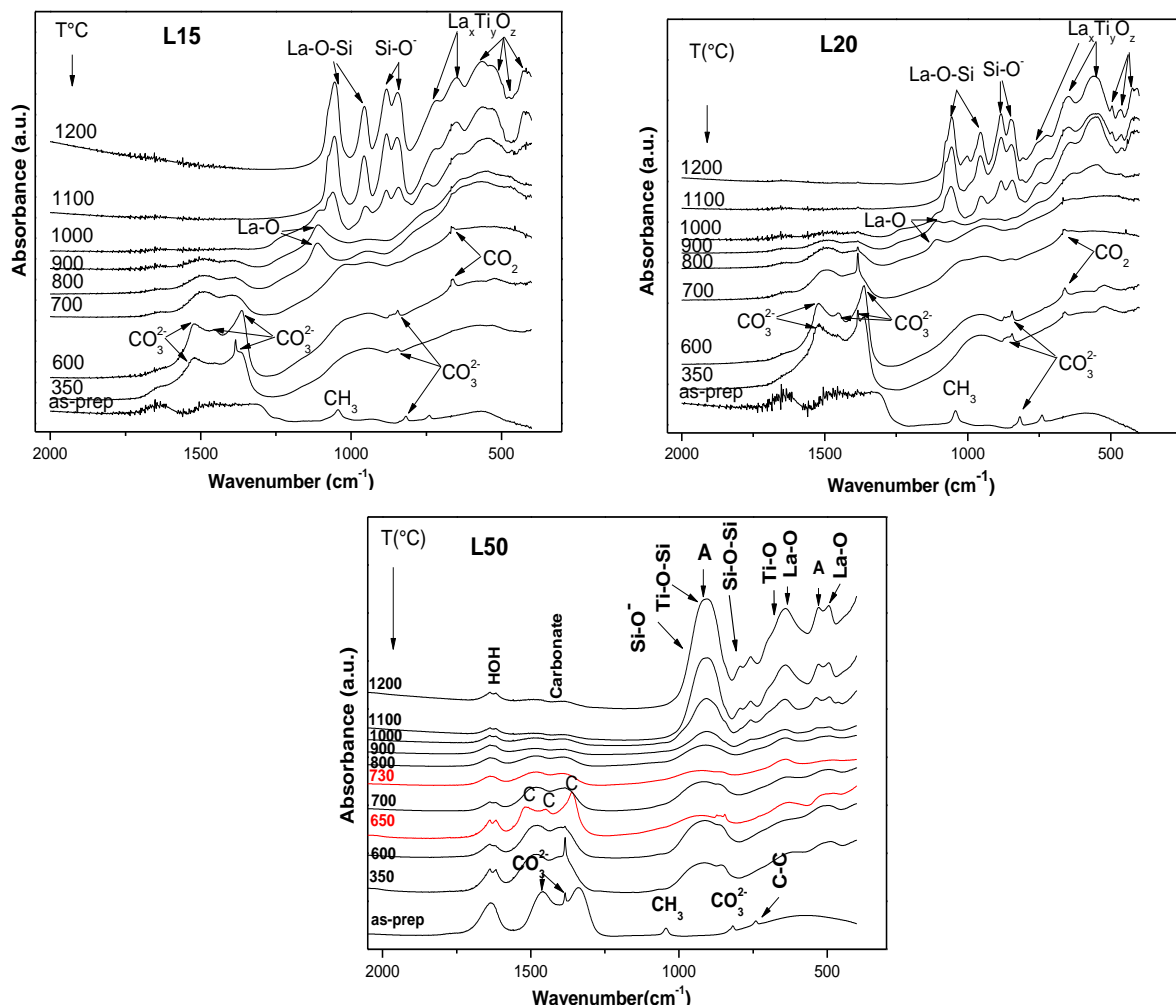


Figura 20. Spectrele FTIR ale probelor L15, L20 si L50.

Spectrele FTIR ale probelor L15, L20 si L50 sunt prezentate in Figura 20, iar atribuirea benzilor se regaseste in Tabelele 6-8.

**Tabel 6.** Atribuirile benzilor de absotbtie ale probelor L15 si L20 preparate prin metoda sol gel inainte si dupa tratamentele termice la 350, 600 si 700°C.

T(°C)	Numar de unda (cm <sup>-1</sup> )			Atribuire	Faza
	350°C	600°C	700°C		
preparete				HOH band	
1622				CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	La <sub>2</sub> CO <sub>5</sub>
1455,1340	1523,1360	1523,1360,1460	1500,1364,2344	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Si-O	La <sub>2</sub> CO <sub>5</sub>
826	850	850		OCO	La <sub>2</sub> CO <sub>5</sub>
	662	662	662	CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	La <sub>2</sub> CO <sub>5</sub>
	518	518			

**Tabel 7.** Atribuirile benzilor de absotbtie ale probelor L15 si L20 dupa tratamentele termice la 800, 900, 1000 si 1100°C.

T(°C)		Numar de unda (cm <sup>-1</sup> )		Atribuire	Faza
800°C	900°C	1000°C	1100°C		
475	1105,475	1105	1114	La-O	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		950-1065	950-1065	La-O-Si	
		842-884	842-884	Si-O <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>
		760,650,556,492,466,420	760,650,556,492,466,420		La <sub>x</sub> Ti <sub>y</sub> O <sub>z</sub>

**Tabel 8.** Atribuirile benzilor de absorbție ale probei L50 preparata prin metoda sol gel înainte și după tratamentele termice la 350, 650 și 730°C.

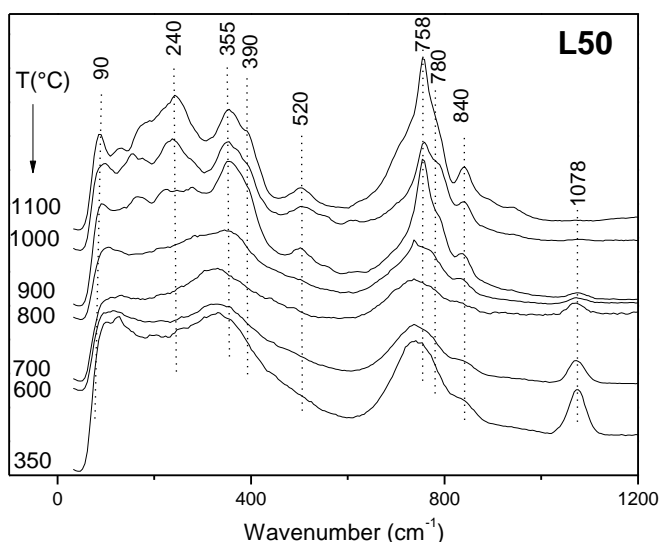
T(°C)	Numar de unda (cm <sup>-1</sup> )			Atribuire	Faza
	350°C	650°C	730°C		
preparate					
1638	1638	1638	1631	HOH band	
1455, 1340	1485, 1386	1485, 1378	1485, 1378	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (1)	La <sub>2</sub> CO <sub>5</sub>
835	889	889	858	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (3)	La <sub>2</sub> CO <sub>5</sub>
			491, 639 cm <sup>-1</sup>	La-O	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

**Tabel 9.** Atribuirile benzilor de absorbție ale probei L50 după tratamentele termice la 800, 900, 1000 și 1100°C

T(°C)		Numar de unda (cm <sup>-1</sup> )		Atribuire	Faza
800°C	900°C	1000°C	1100°C		
1634				H <sub>2</sub> O	
913-521	913-521	913-532	913-524		La <sub>9,33</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>26</sub>
958	958	958	958	La-O-Si	
		852-983	852-983	Si-O	SiO <sub>2</sub>

### 3.4 Raman

Benzile Raman observate în jurul valorilor de 240, 355, 758 și 840 cm<sup>-1</sup> (Figura 21) se pot atribui fazei de tip apatita, La<sub>9,33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub>, rezultate în bună concordanță cu spectrele Raman ale acestei faze raportate în literatură [43]. După tratamentul termic la 800°C se observă o creștere în intensitate ale acestor benzi, o corelație bună existând cu difractogramele XRD prezentate anterior.

**Figura 21.** Spectrele Raman ale probei L50.**Tabel 10.** Atribuirile benzilor Raman pentru proba L50.

Nr. de unda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuire benzi
1070	La <sub>2</sub> CO <sub>5</sub>
310, 355, 445	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
240, 270, 355, 375, 840	La <sub>9,33</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>26</sub>
90, 780	La <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>
125, 206, 390, 510	SiO <sub>2</sub>
935	Si-O-Ti
800	Si-O-Si
755	Si-O and O-Si-O
705	Ti-O-Ti
605	Si-O

In spectrele Raman ale probei L50 pot fi observate benzi in jurul valorilor 840 si 390  $\text{cm}^{-1}$ , specifice vibratiei simetrice de intindere a unitatii  $\text{SiO}_4$  [44]. Benzile Raman de la numerele de unda at 125, 206, 390 si 510  $\text{cm}^{-1}$  indica prezenta coesitului ( $\text{SiO}_2$ ), iar cea de la 520  $\text{cm}^{-1}$  este asociata cu vibratia antisimetrica de rasucire a tetraedrelor  $\text{SiO}_4$ , observandu-se totodata o crestere in intensitate odata cu tratamentele termice aplicate. Aparitia acestei benzi se datoreaza proprietatii ionilor de lantan de a depolimeriza reseaua de oxid de siliciu [45]. La numere de unda mai mari, spectrele Raman inregistrate pe proba tratata termic la 350, 600 si 700°C prezinta o banda intensa (1070  $\text{cm}^{-1}$ ) specifica carbonatului de lantan [46,47], in buna concordanta cu rezultatele XRD.

### 3.5 EPR

Spectrele EPR ale probelor L15, L20 si L50 prezinta spectru U caracteristic ionilor de  $\text{Gd}^{3+}$ , descris anterior in cazul probelor cu continut scazut de lantan. Pentru tratamentele termice la 1100°C si respectiv 1200°C se observa faptul ca lantanul inhiba formarea vacantelor de oxigen. Din difractogramele de raze X ale probelor L15, L20 si L50 se observa prezenta fazelor cristaline care se dezvoltă odata cu tratamentele termice aplicate, spectrele EPR indicand integrarea ionilor de  $\text{Gd}^{3+}$  in aceste faze. Razelor ionice specifice ionilor de  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  si  $\text{La}^{3+}$  sunt 0.93, 0.68, 0.5 si respectiv 1.06Å. Ionii de  $\text{Gd}^{3+}$  pot fi astfel integrati in faza cristalina  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  dezvoltata in probele L15 si L20 tratate termic la 1000°C. Pe baza valorilor apropiate ale razelor ionice in cazul ionilor de  $\text{Gd}^{3+}$  si  $\text{La}^{3+}$  putem concluziona integrarea ionii de  $\text{Gd}^{3+}$  in faza  $\text{La}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$  (Figura 22). In cazul probei L50 ionii de  $\text{Gd}^{3+}$  sunt integrati in faza de tip apatita, dezvoltata dupa tratamentul termic de 800°C.

Este cunoscut [48] faptul ca  $\text{La}_2\text{O}_3$  complet decarbonat poate genera ioni paramagnetici in jurul valorii de  $g \sim 2.000 \pm 0.001$  detectabili de tehnica EPR. De asemenea a fost demonstrat faptul ca in materialele izolatoare, la temperatura ridicata, pot fi captati electroni si goluri, formandu-se centrii  $\text{O}^-$  si  $\text{O}_2^-$  [49]. Specrul EPR al  $\text{O}^{2-}$  pentru  $\text{La}_2\text{O}_3$  prezinta un semnal paramagnetic la  $g \sim 2.006$ , semnal care se poate regasi si la o valoare cu 0.003 mai mare, variatie care poate aparea din cauza dificultatilor intampinate la eliminarea impuritatilor de carbon de la suprafata [50]. Semnalele EPR prezente in probele L15, L20 si L50 in cazul tratamentelor termice din intervalele 700 - 1000°C (L15) si respectiv 700 - 1200°C (L20, L50) (spectrele marcate cu rosu) pot fi astfel atribuite acestor fenomene.

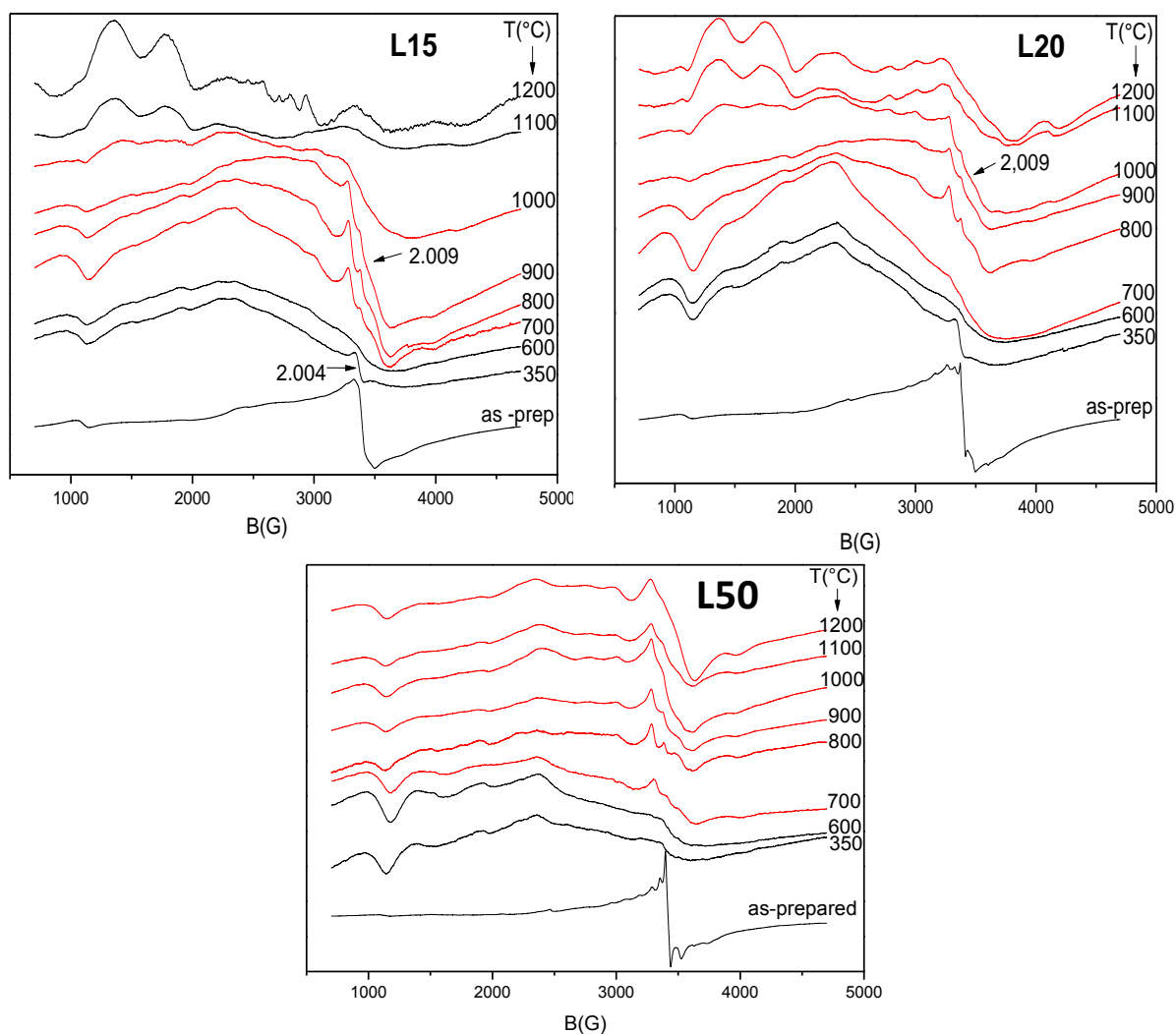


Figura 22. Spectrele EPR ale probelor L15, L20 si L50.

### 3.6 NMR

Au fost inregistrate spectrale  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR ale probelor L15 si L50 (Figura 23) preparate prin metoda sol gel si efectuate dconvolutii in vederea estimarii valorilor corespunzatoare deplasarii chimice pentru unitatile  $Q^{(n)}$ , in scopul de a evalua distributia teraedrelor  $\text{SiO}_4$ . Astfel este identificata prezenta

unitatilor  $Q^4$ ,  $Q^2$ ,  $Q^1$  si  $Q^0$ , regasite si in probele cu continut scazut de lantan. Deplasarea chimica (A), fractiile relative (B) si largimea la semiinaltime ale unitatilor  $Q^n$  pentru probelor

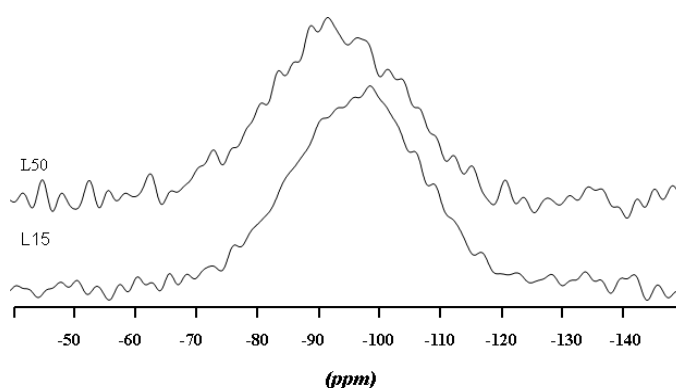


Figure 23. Spectrele  $^{29}\text{Si}$  NMR ale probelor L0, L1, L5 si L10 preparate prin metoda sol gel.

L15 si L50 preparate prin metoda sol gel sunt prezentate in Tabelul 11. Se poate observa faptul ca proba L50 prezinta cel mai ridicat grad de deordine structurala.

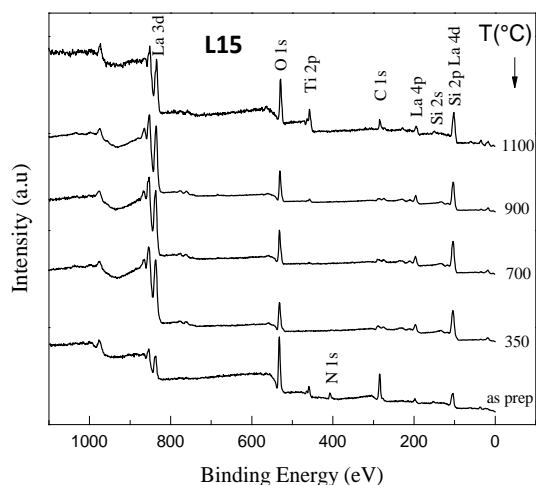
**Tabel 11.** Deplasarea chimica (A), fractiile relative (B) si largimea la semiinaltime ale unitatilor  $Q^n$  pentru probelor L15 si L50 preparate prin metoda sol gel.

$Q^n$ (ppm) X (% La)	$Q^0$	$Q^1$	$Q^2$	$Q^4$	$Q^n$ (%) X (% La)	$Q^0$	$Q^1$	$Q^2$	$Q^4$
15	-75.87	-86.33	-97.96	-110	15	3.53	16.87	63.28	16.32
50	-75.87	-85.5	-94.84	-109.34	50	1.75	17.23	78.3	2.73

$Q^n$ (ppm) X (% La)	$Q^0$	$Q^1$	$Q^2$	$Q^4$
15	7.51	12.54	19.06	21.36
50	13.81	18.1	23.28	9.31

### 3.7 XPS

Dezvoltarea fazelor cristaline pe suprafata probelor are o importanta deosebita in cazul aplicatiilor catalitice. **L15:** Din compozitia procentuala relativa a principalelor elemente, estimata din spectrele XPS, in cazul probei L15 inainte si dupa tratamente termice (Tabelul 11) se poate observa o crestere a lantanului la suprafata microsferelor odata cu cresterea tratamentului termic. In cazul tratamentului termic la 350°C se observa la suprafata microsferelor numai prezenta lantanului, oxigenului si carbonului, procentul atomic al acestor elemente fiind comparabil cu cel calculat in cazul fazei  $La_2CO_5$ . Coreland aceste rezultate cu cele XRD, unde se observa numai prezenta acestei faze la 350°C, putem concluziona faptul ca nanocristalele  $La_2CO_5$  sunt predominante la suprafata. Acest rezultat este important in aplicatii catalitice. Concentratia carbonului la suprafata scade datorita descompunerii atat rezidurilor organice din precursori cat si fazei  $La_2CO_5$ .



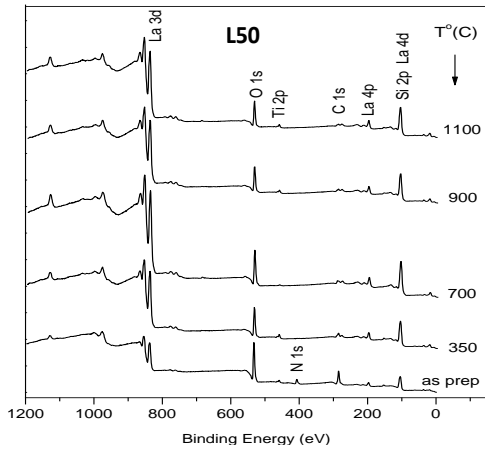
**Figura 24.** Spectrele XPS ale probei L15.

**Tabel 12.** Compozitia procentuala relativa a principalelor elemente, estimata din spectrele XPS, in cazul probei L15 inainte si dupa tratamente termice.

T(°C)	Compozitia elementală (%at)					
	O	C	La	Ti	Si	Ti/Si
prep.	42.82	50.98	2.59	3.61	-	-
350	63.2	20.4	16.4	-	-	-
700	62.43	21.33	15.8	0.44	-	-
900	63.9	14.19	19.42	2.49	-	-
1100	47.72	27.71	7.47	9.9	7.2	1.37



**L50:** Din spectrele XPS ale probei L50 preparata prin metoda sol gel se observa prezenta N 1s. In Tabelul 19 este prezentata compozitia procentuala relativa a principalelor elemente, estimata din spectrele XPS, in cazul probei L50 inainte si dupa tratamente termice. Valorile electronegativitatii in cazul Ti si La fiind 1.5 si respectiv 1.1 [51,52], posibilitatea transferului de electroni de la La la Ti este favorabila in cazul legaturilor Ti-O-La.



**Figura 25.** Spectrele XPS ale probei L50.

**Tabel 13.** Compozitia procentuala relativa a principalelor elemente, estimata din spectrele XPS, in cazul probei L50 inainte si dupa tratamente termice.

T(°C)	Compozitia elementala (%at)					Ti/Si
	O	C	La	Si	Ti	
Prep.	50.7	38.8	4.9	4.3	1.3	0.3
350	53.64	22.05	15.68	5.43	3.2	0.59
700	62.99	14.69	21.71	-	0.61	-
900	58.18	13.55	21.33	4.10	2.84	0.69
1100	55.68	12.72	22.45	6.11	3.04	0.49

# CONCLUZII

---

Au fost sintetizate prin metoda sol gel combinata cu uscarea prin pulverizare microsferice (L0-L15), respectiv microparticule (L20, L50) cu caracter amorf si diametru mai mic de 5  $\mu\text{m}$ . In timpul sintezei pH-ul a fost ajustat la o valoare corespunzatoare pentru a stabili solutia inainte de pulverizare. Din punct de vedere al fabricarii, uscarea prin pulverizare ofera avantajul de a fi un proces cu un numar de pasi considerabil redus comparativ cu metoda clasica. Folosind aceasta tehnica numarul de operatii se reduce, este imbunatatita eficienta productiei si se obtine o reducere a costurilor, tehnica putand fi usor automatizata pentru produse de linie. Cresterea continutului de lantan in matrice duce la cresterea indicelui de refractie al microsferelor, respectiv al microparticulelor obtinute.

Microsferele sintetizate s-au dovedit a fi necristaline, fapt confirmat de difractia de raze X. Analizele DTA au pus in evidenta temperaturile la care se pierde apa si se descompun componentele organice, respectiv la care procesul de cristalizare este maxim. Prin difractie de raze X, au fost identificate fazele cristaline (anatas, rutil,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{TiO}_5$ ,  $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  cat si o faza tip apatita,  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ) formate in microsfericele policristaline obtinute dupa tratamentele termice, cat si faptul ca introducerea lantanului in matrice favorizeaza formarea nanocristalitelor de dimensiuni mai mici, fenomen important in procesul de cataliza. Prezenta fazei de tip apatita  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  in probele cu un continut ridicat de lantan face ca aceste materiale sa aiba aplicabilitate in domeniul pilelor de combustie, senzorialor de oxigen sau membrane separatoare.

Pentru probele cu concentratie de 20% si mai ales pentru 15% continut de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , nanocristalele predominante dezvoltate in urma tratamentelor termice sunt specifice unei structuri policlor,  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , o faza intens investigata in literatura de specialitate pentru potentiale aplicatii tehnologice.

Doparea cu gadoliniu a permis utilizarea ionilor  $\text{Gd}^{3+}$ , ca centre de rezonanta paramagnetica sensibili la mediul lor inconjurator si capabili de a da informatii cu privire la modificarile structurale survenite in vecinatatea acestora datorita schimbarilor care au loc in compozitia matricii si in gradul de cristalinitate. Modificarile ordinii locale din jurul ionilor de  $\text{Gd}^{3+}$  sugereaza integrarea acestor ioni in fazele nanocristaline dezvoltate dupa tratamentele termice, substituind lantanul din aceste faze.



S-a dovedit faptul ca o concentratie de 1% oxid de lantan duce la obtinerea de microsferes cu un ridicat caracter amorf ( $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR), comparativ cu restul concentratiilor investigate, cat si la mentinerea nanocristalelor specifice anatasului la temperaturi de pana la  $1100^{\circ}\text{C}$ , prezenta acestui fapt fiind evidentiata de analizele de difractie de raze X si confirmat prin spectroscopie Raman.

Pentru probele cu continut de scazut lantan analizele XPS subliniaza faptul ca microsferesle tratate termic au suprafete bogate in oxid siliciu, in timp ce titanul domina in interior. Aceste rezultate, completate de cele XRD, SEM si EDX sustin ideea ca suprafetele microsfereslor tratate termic sunt si raman acoperite dupa tratamentele termice de un strat de siliciu in stare amorfa.

Microsferesle tratate termic prezinta astfel o suprafata mai prietenoasa pentru interactiuni viitoare cu medii biologice, permitandu-le o mai buna integrare in tesutul nativ.

Pentru o concentratie mai mare de oxid de lantan (15-50%) se dezvoltas la suprafata probelor nanocristale specifice fazei  $\text{La}_2\text{CO}_5$ , un rezultat important in aplicatiile catalitice. Odata cu cresterea concentratiei de oxid de lantan in matrice se observa o crestere a temperaturii de tranzitie de la  $\text{La}_2\text{CO}_5$  la  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

**BIBLIOGRAFIE SELECTIVA:**

- [1] J. Yu, J. C. Yu and X. Zhao, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 24, (2002), 95.
- [2] S. Hong, M. S. Lee, S. Park and G. Lee, *Catal. Today* 87, (2003), 99.
- [3] A. Nilchi, S. Janitabar-Darzi, S. Rasouli-Garmarodi, *Materials Sciences and Applications*, (2011) 2, 476-480.
- [4] Mohamed, I.A. Mkhalid, *Journal of Alloys and Compounds*, volume 501, pages 143-147 (2010).
- [5] K.T. Ranjit, I. Willner, S.H. Bossmann, A.M. Braun, Lanthanide oxide-doped titanium dioxide photocatalysts: novel photocatalysts for the enhanced degradation of *p*-Chlorophenoxyacetic acid, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001)1544.
- [6] Zhang, H.X. Zhang, Y.X. Xu, Y.G. Wang, Europium doped nanocrystalline titanium dioxide: preparation phase transformation and photocatalytic properties, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 2261.
- [7] Gao; Wachs, I.E. *Catal. Today* 1999, 51, 223.
- [8] Y. Zang, Y. Wu, M. Chen, L. Wu, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 353 (2010) 216-225.
- [9] W. Dong, C.W. Lee, X. Lu, Y. Sun, W. Hua, G. Zhuang, S. Zhang, J. Chen, H. Hou, D. Zhao, *Appl. Catal. B-Environ.* 95 (2010) 197-207.
- [10] H. Nur, *Mater. Sci. Eng., B* 133, 1-3 (2006) 49-54
- [11] M.S. Dadash, S. Karbasi, M.N. Esfahani, M.R. Ebrahimi, H. Vali, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 22 (2011) 829–838.
- [12] Shibli, S. Mathai, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 19 (2008) 2971–2981.
- [13] V. Ääritalo, S. Areva, M. Jokinen, M. Lindén, T. Peltola, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 18 (2007) 1863-1873.
- [14] Areva, V. Ääritalo, S. Tuusa, M. Jokinen, M. Lindén, T. Peltola, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 18 (2007) 1633–1642.
- [15] A.M. Seco, M.C. Gonçalves, M.R. Almeida, *Mater. Sci. Eng., B* 76 (2000) 193–199.
- [16] O. Ponta, E. Vanea, **A. Cheniti**, P. Berce, S. Simon, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 135, Issues 2–3, 15 August 2012, Pages 863–869.
- [17] Kapoor, *J. Cell. Biochem.* (2009) 106, 193.
- [18] Feng, H. Xiao, X. He, Z. Li, F. Li, N. Liu, Y. Zhao, Y. Huang, Z. Zhang, Z. Chai, *Toxicol. Lett.* (2006) 165, 112.
- [19] Fei, L. Yuanlei, W. Yang, X. An, L. Guohui, *J. Rare Earths* 25 (2007) 359.

- [20] Bernard, L. Anthony, A. Daniel, R. Nadya, M. Natalie, B.D. Tilman, *Kidney Int.* (2005) 67, 1062.
- [21] Paiva, M.S. de Oliveira, S.N. Yunes, L.G. de Oliveira, J.B. Cabral-Neto, C.E.B. de Almeida, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* (2009) 82, 423.
- [22] Guan, Y.-S. Yin, *Mater. Chem. Phys.* (2005) 92, 10.
- [23] *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* 25, 7, 82 (1969).
- [24] M.Todea, R.V.F.Turcu, B.Frentiu, M.Tamasan, H.Mocuta, O.Ponta, S.Simon, *J. Mol. Struct.* 1000 (2011) 62–68.
- [25] O. Ponta, H. Mocuta, M. Vasilescu, S.Simon, *J Sol-Gel Sci Technol*, 58 (2) (2011) 530-534.
- [26] S. Simion, A.D. Udvar, *J. Am. Ceram. Soc.* 93, 2760 (2010) 1-4.
- [27] S. Simon, R. Pop, V. Simon, M. Coldea, *J. Non-Cryst. Solids*, 331, 1 (2003).
- [28] E.Culea, L.Pop, S. Simon, *Mater. Sci. Eng. B* 112:59 (2004).
- [29] Hussain, Y. Prabhakara Reddy, S. Buddhudu, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 1813.
- [30] Kliava, A. Malakhovskii, I. Edelman, A. Potseluyko, E.A. Petrakovskaja, S. Melnikova, T. Zarubina, G. Petrovskii, Y. Bruckental, Y. Yeshurun, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 104406.
- [32] Li, D.S. Hwang, N.H. Lee, S.J. Kim, *Chem. Phys. Lett.* 404 (2005) 25–29.
- [33] Fittipaldi, V. Gombac, T. Montini, P. Fornasiero, M. Graziani, *Inorg. Chim. Acta* 361 (2008) 3980–3987.
- [34] Feng, Y. Wang, Z. Jin, J. Zhang, S. Zhang, Z. Wu, Z. Zhang, *New J. Chem.* 32 (2008) 1038–1046.
- [35] Kuznetsov, N. Serpone, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 15110–15123.
- [36] Zhang, P. J. Grandinetti, J. F. Stebbins, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 4004.
- [37] Massiot, F. Fayon, M. Kapron, I. King, S. Le Calve, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.* 40 (2002) 70.
- [38] Sheng ,CAI Wei-ping, WAN Li-xi, SHI Ming-da, LUO Xiang-dong, JING Wei-ping *Trans nonferrous Met. Soc. China* 19(2009) s743-s747.
- [39]Carlos Vazquez-Vasques, M.Arturo Lopez-Quintela, *Journal of solid state Chemistry* 179(2006) 3229-3237.
- [40] Célérier, C. Lberty, F Asart, P. Lenormand, P. Stevens, *Ceram. Int.* 32(2006) 271.
- [41] Nakayama, M. Higuchi, *J. Mater.Sci.Lett.*2001, 20, 913.
- [42] **A. Cheniti**, O.Ponta, L.Tarle, T. Radu, S. Simon, *Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications* Vol. 6, No. 5-6, May - June 2012, p. 560 – 563

- [43] Reyna, A. F. Fyents, M. Mczka, J. Hanuza, K. Boulahya, U. Amador, J. Solid State Chem.197 (2006) 522.
- [44] Lucazeau, N. Sergent, T. Pagnier, A, Shaula, V. Kharton, F.M.B. Marques, J. Raman Spectrosc. 38 (2007) 21.
- [45] Kepinski, Woldzimierz Mista, Janina Okal, Marek Drozd, Mirosław Maczka, Solid State Sciences 7 (2005) 1300-1311.
- [46] Vieira, J.C Oliveira, A.L.Shaula, A.Cavaleiro, B.Trindade; Surface Coatings Technology 206 (2012) 3316-3322.
- [47] Klingenberg, M. A. Vannice, Chem. Mater.8 (1996) 2755.
- [48] Louis, Tien Lin Chang, Maggy Kermace, Tiep Le Van Jean Michel Tatibouet and Lichel che; Catalysis Today, 13 (1992) 283-289
- [49] Wang and Jack H. Lunsford, J. Phys. Chem. 1986, 90, 3890-3891.
- [50] Xiang, Jack H. Lunsford; J.Phys. Chem. 1986, 90, 3890-3891.
- [51] Benjaram Reddy, Biswajit Chowdhury, Panagiotis G. Smirniotis, Applied Catalysis A: General. Volume 219(2001) 53-60.
- [52] Lee, Concise Inorganic Chemistry, 4<sup>th</sup> Edition, p. 160.