

**SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA
UNOR COMPUȘI OXIDICI
NANOCRISTALINI SIMPLI, MICȘTI
ȘI ÎN AMESTEC CU SiO_2 DIN
AZOTAȚI METALICI ȘI POLIOLI**

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor
la

Universitatea Politehnica Timișoara
în domeniul CHIMIE
de către

chim. Alexandra-Carmen Grigorie

Conducător științific:
Referenți științifici:

Prof.univ.dr.chim. Mircea Ștefănescu
C.P. I dr.ing. Gheorghe Ilia
Prof.univ.dr.habil. Titus Vlase
Ponf.univ.dr.ing. Rodica Pode

Ziua susținerii tezei: 15.12.2017

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|---|--|
| 1. Automatică | 9. Inginerie Mecanică |
| 2. Chimie | 10. Știința Calculatoarelor |
| 3. Energetică | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 4. Ingineria Chimică | 12. Ingineria sistemelor |
| 5. Inginerie Civilă | 13. Inginerie energetică |
| 6. Inginerie Electrică | 14. Calculatoare și tehnologia informației |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 15. Ingineria materialelor |
| 8. Inginerie Industrială | 16. Inginerie și Management |

Universitatea Politehnica Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul Școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2017

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității Politehnica Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
Tel./fax 0256 403823
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele în cadrul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului a Universității Politehnica Timișoara.

Tematica tezei de doctorat se înscrie în tendințele actuale ale cercetării științifice și aduce o contribuție importantă la studiul metodelor de sinteză și caracterizare a compușilor oxidici nanocristalini. Teza are ca obiectiv principal sinteza și caracterizarea unor compuși oxidici pe bază de Fe, Zn, Mg și Al prin metoda precursorilor de tip carboxilați, precum și studiul comportării termice a acestor sisteme oxidice în amestec cu SiO₂ prin metoda descompunerii carboxilaților metalici în geluri hibride de silice.

Procedeul de sinteză utilizat pentru obținerea nanomaterialelor oxidice este o metodă originală prin care se obțin pulberi oxidice cu particule de dimensiuni nanometrice la temperaturi relativ joase și cu un randament de practic 100 %.

Rezultatele obținute în urma măsurărilor electrice constituie date importante pentru viitoarele aplicații ale materialelor sintetizate ca și termistori sau condensatori electrice.

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijin parțial din grantul strategic POSDRU/159/1.5/S/137070 (2009) „Creșterea atractivității și performanței programelor de formare doctorală și postdoctorală pentru cercetători în științe ingineresti - ATTRACTING” al Ministerului Educației Naționale, România, proiect co-finanțat din Fondul Social European „Investește în oameni”, în cadrul Programului Operațional Sectorial Dezvoltare Resurse Umane 2007-2013.

Mulțumiri deosebite și recunoștință se cuvin conducătorului de doctorat Prof.univ.dr.chim. Mircea Ștefănescu pentru îndrumarea științifică permanentă, pentru răbdarea, grija și profesionalismul de care a dat dovadă la dezvoltarea mea ca cercetător.

Imi exprim întreaga considerație față de membrii comisiei de doctorat, domnul președinte al comisiei Prof.univ.dr.ing. Nicolae Vaszilcin, domnul C.P. I dr.ing. Gheorghe Ilia, domnul Prof.univ.dr.habil. Titus Vlase și doamna Prof.univ.dr.ing. Rodica Pode care au răspuns solicitării de a face parte din comisia de analiză a tezei, pentru timpul acordat citirii tezei și pentru observațiile făcute.

De asemenea, doresc să aduc mulțumiri membrilor comisiei de îndrumare, domnului Prof.univ.dr.ing. Petru Negrea, doamnei Prof.univ.dr.ing. Florica Manea și doamnei Conf.univ.dr.ing. Marcela Stoia pentru ajutorul acordat pe tot parcursul stagiului doctoral.

Sincere mulțumiri și recunoștință se îndreaptă către doamna Ș.L.dr.ing. Cornelia Muntean pentru sprijinul acordat în permanență în diferitele etape de documentare, experimentare și valorificare a rezultatelor.

Doresc să aduc mulțumiri domnului Conf.univ.dr. Cătălin Nicolae Marin de la Facultatea de Fizică din cadrul Universității de Vest din Timișoara pentru efectuarea și interpretarea măsurărilor electrice și pentru colaborarea deschisă.

Recunoștință și calde mulțumiri doamnei Conf.univ.dr. Gabriela Vlase și domnului Prof.univ.dr.ing. Titus Vlase pentru efectuarea analizei termice, pentru susținerea permanentă și înțelegere.

Mulțumiri colegilor Ș.L.univ.dr. Cosmin Locovei și drd. Bogdan-Ovidiu Țăranu pentru efectuarea măsurărilor de microscopie electronică de transmisie.

Mulțumesc tuturor profesorilor, colegilor și prietenilor care m-au încurajat de fiecare dată.

Mulțumirile mele deosebite se îndreaptă către familia și soțul meu, pentru toată răbdarea și înțelegerea de care au dat dovadă pe parcursul derulării stagiului doctoral și pentru susținerea acordată în finalizarea tezei de doctorat.

Timișoara, decembrie 2017

Chim. Alexandra-Carmen Grigorie

Dedic această teză familiei mele, care m-a sprijinit, a avut încredere în mine și m-a încurajat în toți acești ani.

Grigorie, Alexandra-Carmen

Sinteza și caracterizarea unor compuși oxidici nanocristalini simpli, micști și în amestec cu SiO₂ din azotați metalici și polioli

Teze de doctorat ale UPT, Seria X, Nr. YY, Editura Politehnica, 2017, 180 pagini, 117 figuri, 34 tabele.

Cuvinte cheie: carboxilați metalici, 1,3-propandiol, spinel, metoda sol-gel modificată, nanoparticule, semiconductor.

Rezumat

Originalitatea și caracterul inovativ al cercetărilor stă în folosirea a două metode originale de sinteză pentru obținerea oxizilor pe bază de Fe, Zn, Mg și Al și a sistemelor oxizi-SiO₂.

S-a utilizat pentru prima dată metoda descompunerii combinațiilor complexe ca metodă neconvențională de sinteză a aluminaților de zinc și de magneziu.

S-a prezentat un studiu original asupra formării gelurilor hibride TEOS-azotați metalici-1,3-propandiol în condițiile de lucru impuse de metoda sol-gel modificată utilizată la obținerea sistemelor de oxizi simpli și micști în amestec cu SiO₂.

Caracterizarea acestora s-a realizat prin tehnici de investigare moderne, utilizate în permanență pe parcursul studiilor experimentale.

CUPRINS

INTRODUCERE.....	8
Capitolul 1. Studiu de literatură	10
1.1. Metode de sinteză a sistemelor oxidice	10
1.1.1. Metoda convențională de sinteză	10
1.1.2. Metode neconvenționale de sinteză	12
1.1.2.1. Metoda coprecipitării	12
1.1.2.2. Metoda hidrotermală	13
1.1.2.3. Metoda solvotermală	13
1.1.2.4. Metoda microemulsiei	14
1.1.2.5. Metoda Pechini	14
1.1.2.6. Metoda combustiei	15
1.1.2.7. Metoda descompunerii termice a precursorilor organo-metalici	15
1.1.3. Metoda sol-gel de sinteză a sistemelor oxidice	17
1.1.3.1. Factori care influențează procesul sol-gel	20
1.1.3.2. Avantajele metodei sol-gel	22
1.1.3.3. Materiale hibride organice-anorganice	22
1.1.4. Metode de sinteză utilizate în teză.....	23
1.1.4.1. Metoda descompunerii combinațiilor complexe obținute în reacția redox azotați metalici-dioli	24
1.1.4.2. Metoda sol-gel modificată de sinteză a sistemelor oxidice în matricea de silice.....	25
1.2. Proprietăți și aplicații ale oxizilor	27
1.2.1. Proprietăți ale oxizilor metalici	27
1.2.2. Aplicații ale oxizilor metalici.....	31
1.3. Oxizi simpli și dubli. Generalități și caracteristici	31
1.3.1. Oxizi simpli (Fe_2O_3 , ZnO , MgO , Al_2O_3).....	31
1.3.1.1. Oxidul de fier	31
1.3.1.2. Oxidul de zinc.....	33
1.3.1.3. Oxidul de magneziu	37
1.3.1.4. Oxidul de aluminiu	41
1.3.2. Oxizi dubli de tip spinel.....	44
1.3.2.1. Aluminatul de zinc (ZnAl_2O_4)	46
1.3.2.2. Aluminatul de magneziu (MgAl_2O_4).....	47
1.4. Sisteme oxidice simple și mixte în amestec cu SiO_2	49
1.4.1. Sistemul ZnO-SiO_2 (willemita Zn_2SiO_4)	49
1.4.2. Sistemul MgO-SiO_2	51
1.4.2.1. Enstatita (MgSiO_3)	51
1.4.2.2. Forsterita (Mg_2SiO_4)	52
1.4.3. Sistemul $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (mullitul $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)	54
1.4.4. Sistemul $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (cordieritul $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$)	56

1.5. Tehnici de investigare și caracterizare	58
1.5.1. Analiză termică.....	58
1.5.2. Spectroscopie de infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)	59
1.5.3. Difractometrie de raze X (XRD).....	59
1.5.4. Măsurători magnetice	60
1.5.5. Microscopie electronică de baleiaj (SEM) și spectroscopie de raze X cu dispersie după energie (EDX sau EDAX)	60
1.5.6. Microscopie electronică de transmisie (TEM) și difracție de electroni pe arie selectată (SAED).....	61
1.5.7. Măsurători electrice.....	61

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Capitolul 2. Sinteza oxizilor simpli din precursori de tip carboxilat de Fe(III), Zn(II), Mg(II) și Al(III)..... 63

2.1. Introducere	63
2.2. Sinteza și caracterizarea Fe ₂ O ₃ obținut din amestecul Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O-PEG, respectiv (Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O-1,3-PD)-PEG	64
2.2.1. Amestecul Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O-PEG	65
2.2.1.1. Caracterizarea produșilor sintetizați	68
2.2.1.2. Caracterizarea produșilor de descompunere termică.....	69
2.2.1.3. Concluzii privind amestecul Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O-PEG.....	73
2.2.2. Amestecul (Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O-1,3-PD)-PEG	73
2.2.2.1. Studiul formării carboxilatului de Fe(III) în amestec cu PEG	74
2.2.2.2. Caracterizarea produșilor sintetizați	75
2.2.2.3. Caracterizarea produșilor de descompunere termică.....	76
2.2.2.4. Concluzii privind amestecul (Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O-1,3-PD)-PEG	79
2.3. Obținerea ZnO din precursori de tip carboxilat de Zn(II)	79
2.3.1. Caracterizarea produșilor sintetizați.....	80
2.3.2. Caracterizarea produșilor de descompunere termică	81
2.3.3. Concluzii privind obținerea ZnO	82
2.4. Obținerea MgO din precursori de tip carboxilat de Mg(II)	83
2.4.1. Caracterizarea produșilor sintetizați.....	83
2.4.2. Caracterizarea produșilor de descompunere termică	85
2.4.3. Concluzii privind obținerea MgO	86
2.5. Obținerea Al ₂ O ₃ din precursori de tip carboxilat de Al(III).....	87
2.5.1. Caracterizarea produșilor sintetizați.....	87
2.5.2. Caracterizarea produșilor de descompunere termică	89
2.5.3. Concluzii privind obținerea Al ₂ O ₃	91

Capitolul 3. Sinteza oxizilor dubli din precursori de tip amestec de carboxilați de Zn(II) și Al(III), respectiv de Mg(II) și Al(III) 92

3.1. Obținerea ZnO·Al ₂ O ₃ din amestecul de carboxilați de Zn(II) și Al(III)	92
3.1.1. Studiul formării amestecului de carboxilați de Zn(II) și Al(III)	92
3.1.2. Caracterizarea produșilor de descompunere termică	96
3.1.3. Concluzii privind obținerea ZnAl ₂ O ₄	98

3.2. Obținerea $MgO \cdot Al_2O_3$ din amestecul de carboxilați de Mg(II) și Al(III)	99
3.2.1. Studiul formării amestecului de carboxilați de Mg(II) și Al(III)	99
3.2.2. Caracterizarea produșilor de descompunere termică	101
3.2.3. Concluzii privind obținerea $MgAl_2O_4$	104

Capitolul 4. Influența SiO_2 asupra sintezei oxizilor simpli (ZnO , MgO , Al_2O_3) în geluri hibride de silice, obținuți din compuși de tip carboxilat

Capitolul 4. Influența SiO_2 asupra sintezei oxizilor simpli (ZnO, MgO, Al_2O_3) în geluri hibride de silice, obținuți din compuși de tip carboxilat	105
4.1. Introducere	105
4.2. Sistemul $ZnO-SiO_2$	107
4.2.1. Procedura de sinteză	107
4.2.2. Formarea carboxilatului de zinc(II) în porii gelului de silice	108
4.2.3. Caracterizarea produșilor de calcinare	110
4.2.4. Concluzii privind sistemul $ZnO-SiO_2$	117
4.3. Sistemul $MgO-SiO_2$	118
4.3.1. Caracterizarea produșilor sintetizați	118
4.3.2. Caracterizarea produșilor de calcinare	120
4.3.3. Concluzii privind sistemul $MgO-SiO_2$	122
4.4. Sistemul $Al_2O_3-SiO_2$	123
4.4.1. Caracterizarea produșilor sintetizați	123
4.4.2. Caracterizarea produșilor de calcinare	125
4.4.3. Concluzii privind sistemul $Al_2O_3-SiO_2$	127

Capitolul 5. Influența SiO_2 asupra sintezei oxizilor micști ($ZnO-Al_2O_3$, $MgO-Al_2O_3$) în geluri hibride de silice, obținuți din compuși de tip carboxilat

Capitolul 5. Influența SiO_2 asupra sintezei oxizilor micști ($ZnO-Al_2O_3$, $MgO-Al_2O_3$) în geluri hibride de silice, obținuți din compuși de tip carboxilat	128
5.1. Sistemul $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$	128
5.1.1. Caracterizarea produșilor sintetizați	128
5.1.2. Caracterizarea produșilor de calcinare	130
5.1.3. Concluzii privind sistemul $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$	132
5.2. Sistemul $MgO-Al_2O_3-SiO_2$	133
5.2.1. Caracterizarea produșilor sintetizați	133
5.2.2. Caracterizarea produșilor de calcinare	134
5.2.3. Concluzii privind sistemul $MgO-Al_2O_3-SiO_2$	137

Capitolul 6. Proprietățile electrice ale unor sisteme oxidice cu Zn, Mg și Al

Capitolul 6. Proprietățile electrice ale unor sisteme oxidice cu Zn, Mg și Al	138
6.1. Proprietățile electrice ale ZnO	138
6.2. Proprietățile electrice ale $MgAl_2O_4$	142
6.3. Proprietățile electrice ale $ZnAl_2O_4$	152

Capitolul 7. Concluzii generale

Lista lucrărilor

Bibliografie

INTRODUCERE

Metodele care se utilizează în sinteza materialelor sunt dintre cele mai diferite, menționând că fiecare metodă asigură anumite caracteristici de performanță produsului rezultat. În general, un astfel de material este recomandat pentru o proprietate esențială unei aplicații date: proprietăți termice, electrice, rezistență mecanică ridicată, rezistență chimică foarte bună, textură ordonată la scară micro sau nanometrică.

Obținerea materialelor oxidice prin metode neconvenționale de sinteză s-a impus ca o necesitate fără de care evoluția tehnologiilor de obținere al acestor tipuri de materiale nu ar putea avea loc. Calitatea unui produs este puternic influențată de caracteristicile materiilor prime. Acesta este motivul pentru care de fiecare dată când se dorește realizarea unui produs cu anumite proprietăți, se pornește de la sinteza pulberii dorite. Starea în care se află reactanții este unul dintre cei mai importanți factori ce afectează desfășurarea reacțiilor chimice.

Teza urmărește sinteza compușilor oxidici prin metoda precursorilor de tip carboxilați. Compușii studiați au fost oxizi simpli Fe_2O_3 , ZnO , MgO și Al_2O_3 și oxizi micști $\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ și $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ din carboxilați metalici de Fe (grupa VIII-b), Zn (grupa II-b), Mg (grupa II-a), Al (grupa III-a). S-a urmărit și comportarea termică a acestor sisteme oxidice în amestec cu SiO_2 prin metoda descompunerii carboxilaților în geluri hibride de silice.

La baza acestui studiu au stat date din literatură și experiența colectivului de cercetare în domeniu. Utilizarea metodei neconvenționale de obținere a compușilor oxidici din precursori carboxilați nu evită reacțiile în stare solidă care intervin la formarea compușilor studiați, ci facilitează desfășurarea acestora, acționând asupra factorilor care influențează aceste reacții. În cazul oxizilor metalici din precursori de tip carboxilați prin tratamente termice la temperaturi scăzute se obțin sisteme oxidice cu reactivitate ridicată. Condiția primordială pentru ca o reacție chimică să aibă loc este aducerea în contact a materialelor reactante.

Metoda de sinteză utilizată în teză se bazează pe descompunerea termică a unor precursori combinații complexe de tip carboxilați metalici care conțin ca ligand dianionul malonat ($\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$). Ionii metalici se introduc sub formă de azotați astfel încât aceștia să se găsească în combinația complexă în același raport molar ca și compusul proiectat. Aceste combinații complexe prin conversie termică la temperaturi relativ scăzute generează oxizi simpli sau micști cu proprietăți specifice, pulberi cu reactivitate ridicată.

În amestec cu SiO_2 , prin tratament termic, combinațiile complexe se formează în interiorul porilor gelului de silice, care se descompun, formând oxizii metalici înglobați în matricea de silice.

În prezenta teză s-a ales ca agent reducător diolul cu trei atomi de carbon 1,3-propandiolul (1,3-PD), care în condiții bine stabilite de pH se oxidează **simultan** la atomii de carbon 1 și 3 la grupări carboxilat (COO^-), obținându-se dianionul malonat. În cazul Fe(III) s-a testat ca agent reducător polietilenglicolul. Dacă agentul reducător (diolul) are influență asupra formării ligandului, un rol important îl are și agentul oxidant (azotatul metalic) asupra generării combinației carboxilice. Acești doi parametri influențează caracteristicile morfologice și structurale ale produsului finit.

La începutul cercetărilor în anii 1980, colectivul condus de M. Bîrzescu elaborează o nouă metodă de sinteză a combinațiilor complexe carboxilice

homopolinucleare de metal(II) și (III) bazată pe reacția de oxidare a 1,2-etandiolului (etilenglicol) de către ionul azotat (NO_3^-) din azotații de metale tranziționale (Cu, Co, Ni, Zn, Fe, Cr), simultan cu izolarea compușilor complecși din sistemul de reacție. Astfel de combinații au fost utilizate ca generatori, precursori de oxizi simpli, micști sau metale cu proprietăți deosebite.

În mod similar au fost sintetizați și alți compuși carboxilici homopolinucleari și heteropolinucleari de M(II), M(III), sau amestecuri de M(II)-M(III) din azotați ai metalelor tranziționale (blocul d) și o serie de dioli inferiori (cu catenă scurtă $\text{C}_1\text{-C}_4$).

Pe parcursul cercetărilor a fost pusă la punct o procedură experimentală utilizând metoda termică de analiză prin care se poate stabili în ce măsură azotatul metalic utilizat (oxidant), cât și diolul ales (reducător) conduc la obținerea de compuși carboxilici (evidențierea reacției redox).

În acest sens, în teză, s-a studiat comportarea la încălzire în aer a soluțiilor apoase de dioli (1,3-propandiol și polietilenglicol) și azotații de Fe(III), Zn(II), Mg(II) și Al(III) și s-a constatat că reacția redox are loc cu formare de precursori compuși carboxilici bulk cât și în porii gelului de silice.

Teza cuprinde 7 capitole, urmate de referințe bibliografice și o prezentare a lucrărilor publicate și comunicate.

Capitolul 1 prezintă un studiu de literatură asupra nivelului actual al cercetării în domeniul abordat. O parte importantă a acestui capitol o constituie studiul critic bine documentat referitor la metodele de obținere ale oxizilor simpli, micști și în amestec cu SiO_2 . Totodată se prezintă metodele originale de sinteză utilizate pentru obținerea sistemelor oxidice bulk cât și în gelurile hibride de silice.

Capitolul 2 În cadrul părții experimentale se prezintă obținerea și caracterizarea oxizilor simpli (Fe_2O_3 , ZnO, MgO și Al_2O_3) din combinații de tip carboxilați metalici obținute prin reacția redox dintre azotații metalici și dioli (1,3-propandiolul și polietilenglicolul).

Capitolul 3 prezintă rezultatele referitoare la obținerea și caracterizarea oxizilor micști ($\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ și $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$) din precursori de tip amestec de carboxilați de Zn(II)-Al(III) și Mg(II)-Al(III).

Capitolul 4 cuprinde un studiu original asupra formării combinațiilor carboxilice în porii gelurilor hibride TEOS-1,3-PD (metoda sol-gel modificată) și caracterizarea produșilor de calcinare obținuți în sistemele binare ZnO- SiO_2 , MgO- SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Capitolul 5 prezintă un studiu asupra formării compușilor de tip carboxilați de Zn(II), Mg(II), Al(III) înglobați în porii gelului hibrid de silice. Aceștia se descompun asemănător combinațiilor nedispersate (bulk) la 350 °C cu formarea oxizilor metalici în porii matricei de silice. Prin tratamente termice adecvate se obțin sisteme ternare ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ și MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Capitolul 6 cuprinde un studiu al proprietăților electrice a nanopulberilor de ZnO, ZnAl_2O_4 și MgAl_2O_4 obținute prin metoda combinațiilor complexe de tip carboxilat.

Capitolul 7 cuprinde concluzii generale ale rezultatelor cercetării privind obținerea de sisteme oxidice simple, mixte și în amestec cu SiO_2 din combinații complexe de tip carboxilați metalici.

Bibliografia cuprinde un număr de 322 citări din literatura de specialitate, dintre care 4 sunt citări proprii.

CAPITOLUL 1.

STUDIU DE LITERATURĂ

1.1. Metode de sinteză a sistemelor oxidice

Prima cerință a oricărui studiu nou asupra sistemelor oxidice se bazează pe metodele de sinteză ale materialului.

Pentru obținerea materialelor oxidice nanocristaline se folosesc metodele convenționale, clasice bazate pe calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi sau săruri și metodele de sinteză neconvenționale.

1.1.1. Metoda convențională de sinteză

Cea mai comună metodă convențională de preparare a oxizilor metalici este **metoda ceramică**, care implică măcinarea pulberilor de oxizi, carbonați, oxalați sau alți compuși care conțin metalele dorite și încălzirea amestecului la o temperatură suficient de ridicată încât reacțiile în stare solidă să aibă loc cu o viteză cât mai mare. Este însă dificil să se obțină produși omogeni din punct de vedere compozițional chiar și atunci când reacția este aproape de finalizare și ar putea avea loc cristalizarea produsului final [1]. Astfel, ca o alternativă la metodele convenționale, au apărut numeroase metode neconvenționale, mult mai avantajoase.

Majoritatea metodelor de obținere a oxizilor micști care se bazează pe calcinarea amestecurilor de oxizi sau pe descompunerea termică a coprecipitatelor de hidroxizi sau săruri organice au la bază reacțiile în stare solidă. De aceea este necesar să se înțeleagă principiile acestor tipuri de reacții.

Reacțiile în stare solidă

Reacțiile în stare solidă au loc datorită dezordinilor din rețea, care permit migrări de particule prin cristal de la și spre locul unde are loc reacția, proces numit **difuzie**. Potrivit acestui proces, propagarea reacției depinde de viteza de difuziune a partenerilor reacției prin produsul rezultat. Într-o primă etapă, reactanții se află în contact direct, reacția decurgând fără să fie influențată de fenomenul de difuzie. În următoarea etapă, partenerii reacției sunt separați de produsul de reacție, astfel că este necesară difuzia a cel puțin unuia dintre reactanți prin stratul de produs nou format pentru continuarea procesului. În ultima etapă, viteza de reacție scade foarte mult, iar procesul tinde să stagneze [2].

În condiții obișnuite de temperatură, mobilitatea particulelor nodale din solidul cristalin este insuficientă pentru a asigura începerea unei reacții în stare solidă. De aceea, se recurge la activarea termică sau calcinare, adică se ridică temperatura sistemului reactant la o valoare suficient de mare ca particulele nodale să devină bogate din punct de vedere energetic, încât să reacționeze cu partenerul din amestecul de reacție [3]. În acest mod se inițiază reacția în fază solidă la nivelul zonelor de contact dintre reactanți prin procesul de difuzie. Produsul de reacție format în această etapă are o structură amorfă, dezordonată, dar prin creșterea temperaturii sau a duratei de activare termică, acesta trece din starea amorfă în starea cristalină [4].

Factorii care influențează desfășurarea reacțiilor în stare solidă sunt descriși în continuare.

a) Starea inițială a reactanților

Reactivitatea reactanților este în strânsă legătură cu concentrația defectelor de structură din rețelele cristaline ale acestora. Prezența acestor defecte are un rol important în desfășurarea unor procese cum ar fi: difuzia în solide, comportarea pulberilor la sinterizare, recristalizarea, reactivitatea chimică, conductivitatea unor semiconductori [5]. Astfel, este important ca cel puțin unul dintre reactanții din amestecul de reactanți în stare solidă să aibă o concentrație de „defecte ereditare” cât mai mare și deci, o reactivitate cât mai ridicată. Acest lucru se realizează prin alegerea unor materii prime potrivite, care prin descompunere, să dea reactantul dorit într-o formă cât mai activă din punct de vedere chimic [6].

Sinterizarea poate fi definită ca fiind consolidarea unui material dispersat sub acțiunea căldurii, fără topirea totală a materialului. În cazul în care o parte a materiei ajunge la punctul său de topire în timpul acestei densificări este vorba de sinterizare în fază lichidă; în caz contrar, se numește sinterizare în stare solidă [7].

În cazul oxizilor metalici, cu cât temperatura tratamentului termic a diverșilor precursori este mai mică, cu atât reactivitatea oxidului obținut va fi mai mare. Mobilitatea particulelor nodale din structura oxidului este mai mică, astfel că și recristalizarea se realizează mai greu, iar reactivitatea este mai mare, ca urmare a structurii cu multe defecte ce permite o difuzie mai ușoară a partenerului de reacție [6]. Un alt mod de a mări reactivitatea solidelor, acționând asupra concentrației de defecte îl reprezintă activarea mecanică a amestecului prin măcinarea fină a reactanților în mori cu bile. S-a constatat, în unele situații [8], că există posibilitatea obținerii produsului de reacție încă din faza de activare mecanică, tratamentul termic aplicat ulterior având un rol secundar.

b) Dimensiunea, forma și compoziția granulelor de reactanți

Viteza de reacție este influențată de dimensiunea și forma particulelor, precum și de compoziția granulometrică a reactanților. Cu cât dimensiunea granulelor de reactanți este mai mică, cu atât suprafața de contact dintre partenerii de reacție va fi mai mare. S-a observat că granulele cu forme neregulate sunt mai reactive decât cele care au forme regulate, reactivitatea mai mare datorându-se raportului mare suprafață/volum [3]. Distribuția granulometrică a reactanților influențează viteza reacțiilor în stare solidă prin faptul că golurile lăsate între granulele mai mari ar trebui să fie ocupate de granulele mai mici, astfel încât suprafața de contact dintre particulele reactanților să fie cât mai mare [6].

Reducerea dimensiunii particulelor permite o temperatură mai joasă de începere a reacției, ceea ce favorizează creșterea cristalelor și viteza de cristalizare [9].

c) Temperatura și durata de activare termică

Creșterea temperaturii face ca particulele nodale să devină tot mai mobile, astfel încât procesul de difuzie să fie intensificat. S-a constatat că ridicarea temperaturii sau durata de calcinare duc la creșterea vitezei de reacție, respectiv a cantității de produs de reacție. Palierul sau durata de menținere constantă a tratamentului termic influențează desfășurarea reacției prin faptul că depinde de temperatura de reacție (o scădere a temperaturii de reacție poate fi compensată de creșterea palierului și invers) [6]. După o schimbare a temperaturii, nuclee ale noii

faze vor apărea și vor crește în timp. Aceasta creștere are loc în cazul solidelor prin difuzia speciilor și agregare [7].

d) Presiunea și atmosfera de lucru

În unele situații, creșterea presiunii exercitate asupra sistemului de reactanți influențează deplasarea echilibrului spre formarea produșilor de reacție, datorită variației negative a energiei libere. Există însă și cazuri când aplicarea unei presiuni în desfășurarea reacțiilor în stare solidă nu este favorabilă, atunci când apar faze gazoase sau lichide pe parcursul reacțiilor, care duc la o variație pozitivă a volumului sistemului de reactanți [10].

e) Prezența unor mineralizatori în amestecul de reacție

Mineralizatorii sunt mici adaosuri de substanțe care au rolul de a mări viteza reacțiilor în fază solidă și de a reduce timpul necesar pentru transformarea practic completă a reactanților în produs de reacție [6, 10]. Cei mai utilizați mineralizatori sunt: CaF_2 , NaF , $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$, H_3BO_3 .

f) Prezența unor faze lichide sau gazoase în amestecul de reacție

Apariția unor faze lichide sau gazoase în amestecul de reacție ca urmare a unor procese precum topirea eutectică sau sublimarea are de cele mai multe ori o influență favorabilă asupra desfășurării reacției. Acestea reprezintă medii propice pentru ca partenerii de reacție să intre în contact mult mai repede, suprafața de contact dintre aceștia fiind mult mai mare. Astfel, viteza cu care are loc transformarea reactanților în produși de reacție este considerabil mărită [3, 7].

1.1.2. Metode neconvenționale de sinteză

Dezavantajul metodelor în stare solidă, ca neomogenitatea, lipsa controlului stoechiometriei, temperatura ridicată și suprafața redusă, sunt îmbunătățite când materialul este sintetizat folosind o metodă pe bază de soluție [11].

Dezvoltarea unor studii sistematice pentru sinteza nanoparticulelor oxidice este o provocare actuală și, în esență, metodele de obținere neconvenționale pot fi grupate în două categorii principale în funcție de natura transformărilor: lichid-solid și gazos-solid [12]. Transformările lichid-solid sunt, probabil, cel mai pe larg utilizate pentru a controla caracteristicile morfologice cu o anumită versatilitate „chimică” și urmând o abordare de tip „bottom-up” (asamblarea nanoparticulelor din atomi și molecule) [13].

Au fost elaborate o serie de metode specifice, printre care cele mai utilizate sunt prezentate mai jos. Aceste metode oferă un control bun asupra omogenității, purității și dimensiunii particulelor, sunt mai prietenoase cu mediul (consumul de energie este mai redus), iar temperaturile de obținere a produșilor de reacție sunt mai scăzute comparativ cu metodele convenționale [14, 15, 16].

1.1.2.1. Metoda coprecipitării

Aceasta implică în majoritatea cazurilor dizolvarea unei sări (clorură, azotat) în apă (sau alt solvent) pentru a precipita forma oxo-hidroxid, cu ajutorul unei baze. Foarte adesea, controlul dimensiunii și omogenitatea chimică în cazul oxizilor metalici micști de metal sunt dificil de realizat. Cu toate acestea, utilizarea surfactanților și metodele sonochimice apar ca alternative noi și viabile pentru a optimiza caracteristicile morfologice ale solidului rezultat [17]. Aceste metode au

atras atenția datorită faptului că sunt prietenoase cu mediul, ieftine, simple și duc la o producere ușoară pe scală largă a nanomaterialelor [14]. Unul dintre dezavantajele acestei metode este dificultatea controlului dimensiunii particulelor și a distribuției mărimii. Frecvent, precipitarea rapidă și necontrolată conduce la obținerea unor particule mari [18].

Metoda descompunerii termice a coprecipitatelor de hidroxizi sau săruri se află la granița dintre metoda clasică (bazată pe calcinarea unor amestecuri de oxizi, hidroxizi sau săruri) și metodele neconvenționale (în care se pleacă de la sinteza unor precursori). Coprecipitatele de săruri sau hidroxizi prezintă o omogenitate foarte mare [6]. Prin descompunerea la calcinare a coprecipitatelor de hidroxizi, carbonați sau oxalați, Macarovic [2] a obținut oxizi dubli bine cristalizați. Avantajul acestei metode este obținerea unor materiale bine cristalizate. Mai întâi se obține un amestec intim de oxizi în stare amorfă, dar după ridicarea temperaturii și creșterea vitezei de reacție datorată reactivității oxizilor amorfi, se obțin materiale fine, bine cristalizate.

1.1.2.2. Metoda hidrotermală

Prin această metodă se obțin nanoparticule de oxizi metalici prin procesare din soluție la temperaturi și presiuni ridicate. Această operație are loc în autoclave, unde apa accelerează cinetica reacției de hidroliză, iar temperatura ridicată duce la o nucleere și creștere rapidă a particulelor formate. Metoda hidrotermală poate fi definită ca o reacție eterogenă chimică omogenă sau eterogenă ce se desfășoară în prezența solvenților apoși, în condiții de temperatură și presiune ridicată pentru a dizolva sau recristaliza materialele care în condiții normale sunt relativ insolubile [19]. Formarea oxizilor metalici are loc conform mecanismului: ionii de metal din soluție reacționează cu ionii agentului de precipitare, formând precipitatul, care mai apoi se deshidratează sau se descompune în soluție la temperatură ridicată, ducând la nanostructuri de oxizi metalici.

Sinteza hidrotermală are avantajul realizării unei bune omogenități a amestecului de materii prime (deoarece se pleacă de la soluții), obținerii de pulberi foarte bine cristalizate, cu distribuție a dimensiunii particulelor îngustă și cu puritate înaltă, fără precursori scumpi [15]. Unul dintre dezavantajele acestei metode este utilizarea unei aparaturi scumpe, deoarece autoclavele trebuie să reziste la temperaturi și presiuni ridicate și la coroziune.

1.1.2.3. Metoda solvotermală

Metoda solvotermală are același principiu ca și metoda hidrotermală, dar în cazul metodei hidrotermale se folosesc doar soluții apoase ca solubilizant, iar în cazul metodei solvotermale se folosesc de obicei compuși organici. Sinteza solvotermală constă în dizolvarea precursorilor într-un solvent organic și introducerea amestecului rezultat într-un sistem închis de tip autoclavă. Temperatura, presiunea și concentrația precursorilor sunt factori care influențează obținerea nanocristalelor cu dimensiunea și tipurile de cristalizare dorite [20].

În acest caz, complexii metalici sunt descompuși termic, fie prin fierbere într-o atmosferă inertă, fie folosind o autoclavă cu ajutorul presiunii. Un agent activ de suprafață adecvat este de obicei adăugat la mediile de reacție pentru a controla creșterea dimensiunii particulelor și a limita aglomerarea.

Această metodă prezintă avantajul obținerii produsului dorit într-o singură etapă, cu un grad de aglomerare a particulelor scăzut și un control bun asupra

morfologiei particulelor la o temperatură relativ scăzută. Un dezavantaj al metodei ar fi separarea destul de greoaie a nanoparticulelor de faza organică, atunci când compușii organici au vâscozitate mare [13].

1.1.2.4. Metoda microemulsiei

Metoda microemulsiilor este una dintre cele mai recente și versatile metode pentru prepararea nanoparticulelor anorganice și organice. Această metodă permite controlul proprietăților particulelor precum: dimensiunea particulelor, morfologia, omogenitatea și suprafața specifică.

Microemulsiile sunt soluții izotrope, stabile din punct de vedere termodinamic care conțin cel puțin trei componente și anume: o fază polară (de obicei apă), o fază nepolară (de obicei ulei) și un surfactant [21]. Precursorii metalici vor precipita ca oxo-hidroxizi în picăturile apoase, ceea ce duce, de obicei, la materiale monodispersate cu o dimensiune limitată de contactul surfactant-hidroxid. Agregatele moleculelor de surfactant dispersate într-un coloid se numesc micelii, în care grupările hidrofile ale surfactanților sunt orientate spre mediul apos, iar grupările hidrofobe spre interior [22]. Astfel, metoda microemulsiilor este de două feluri: metoda micelilor normale sau emulsii de ulei în apă și metoda micelilor inverse sau emulsii de apă în ulei. În cazul ambelor metode trebuie adăugați surfactanți, pentru formarea unor micelii sferice cu dimensiune nanometrică. În general, pentru obținerea materialelor oxidice se folosește metoda micelilor inverse, picăturile ultrafine de soluție apoasă ce conțin sărurile metalelor respective aflându-se în suspensie în substratul organic. Aceste picături se comportă ca un microreactor, deoarece atunci când emulsia este tratată cu soluție de NaOH are loc coprecipitarea ionilor metalici sub formă de hidroxizi în interiorul picăturilor [13].

Există mai multe avantaje pentru utilizarea acestei metode, inclusiv posibilitatea de a obține particule foarte mici și de a le controla dimensiunea. Dezavantajele includ randamentele de producție scăzută și necesitatea de a folosi cantități mari de lichide [23].

1.1.2.5. Metoda Pechini

Metoda Pechini (după cel care a patentat în 1967 mai multe tehnici experimentale) sau metoda precursorului polimeric este asociată cu formarea unui complex metalic (numit și chelat) cu ajutorul unui acid hidroxicarboxilic, cum ar fi acidul citric. Polimerizarea este declanșată prin încălzirea complexului la 80-100 °C în prezența unui polihidroxicool, cum ar fi etilenglicolul, când se obține o soluție clară. Încălzind această soluție în continuare, la 150-250 °C, au loc reacții de condensare și se obține o rășină omogenă, precursorul polimeric, în care cationii metalici sunt distribuiți uniform în cadrul matricei organice [24]. Prin calcinarea acestei rășini în atmosferă oxidantă, la temperaturi cuprinse între 500 și 800 °C, matricea organică arde, cu formarea oxizilor corespunzători foarte reactivi. Producții obținute pot fi supuși ulterior proceselor de sinterizare și tratament termic în vederea creșterii gradului de cristalinitate [6]. Folosirea precursorilor polimerici asigură în stadiile inițiale ale sintezei dispersie mare și omogenitate bună a cationilor în matricea polimerică, împiedicând aglomerarea sau precipitarea acestora.

Această metodă cunoscută și sub numele de „metoda lichidelor amestecate” are multe avantaje, cum ar fi: omogenitatea chimică a componentelor la scară moleculară, un control direct și precis al stoechiometriei în sistemele complexe la temperaturi relativ scăzute și un grad înalt de reproductibilitate [24]. Dezavantajele

acestei metode sunt costul ridicat al materiilor prime și timpul îndelungat de procesare.

1.1.2.6. Metoda combustiei

Această metodă are la bază o reacție redox puternic exotermă între un agent oxidant (cel mai adesea azotați ai metalelor dorite) și diferiți agenți reducători sau combustibili cu caracter organic [25]. Prin această metodă se pot obține pulberi nanocristaline de oxizi metalici la o temperatură de calcinare mai mică într-un timp mult mai scurt. În general, pulberea obținută prin această metodă prezintă un grad ridicat de puritate, dimensiune mică a particulelor și o mai bună sinterabilitate. Cantitatea foarte mare de căldură generată în timpul combustiei se manifestă sub forma unei flăcări sau foc, motiv pentru care metoda se mai numește și proces de auto-combustie [16].

Soluția ce conține amestecul de materii prime se încălzește rapid la temperaturi sub 500 °C, când are loc inițierea procesului de combustie, cu eliberare de căldură (incandescență sau flăcări) și formare de cenușă sau reziduu (produsul dorit) [6]. Pentru ca inițierea să aibă loc și mai apoi procesul de combustie să evolueze ca reacție auto-propagată, este important să se stabilească un raport molar corespunzător combustibil/oxidant. În cazul unui raport sub-stoechiometric, temperatura din sistemul reactant crește odată cu creșterea raportului molar, la un raport stoechiometric atinge valoarea maximă, urmând ca la creșterea raportului, temperatura să scadă. Acest fenomen are loc datorită faptului că temperatura ridicată din amestecul de reacție se datorează în primul rând exotermicității reacției de combustie [25].

Cei mai utilizați agenți oxidanți sunt azotații metalelor corespunzătoare, datorită prezenței azotului cu cifra de oxidare +5, așadar cu tendință ridicată de reducere a acestuia, care prin încălzire pune în libertate oxigen [16]. De asemenea, azotații sunt în general ușor solubili în apă, astfel că se asigură o bună omogenitate a soluțiilor. Agentul reducător sau combustibilul determină atât temperatura maximă care se atinge în timpul combustiei, cât și volumul de gaze degajate. Cu cât volumul de gaze este mai mare și temperatura din sistemul reactant mai mică, cu atât se obțin particule mai fine, cu dimensiuni nanometrice. Un combustibil bun trebuie să aibă capacitatea de a forma combinații complexe cu cationii metalici, de aceea cei mai folosiți agenți reducători sunt aminoacizii glicină, uree și β -alanină [6].

1.1.2.7. Metoda descompunerii termice a precursorilor organo-metalici

Oxizii simpli și în special cei micști s-au obținut de-a lungul timpului din mai mulți precursori, prin reacția de descompunere termică a compușilor coordinativi. Acești precursori pot să aparțină grupei de complecși micști anion-cation sau grupei de compuși coordinativi polinucleari [2]. Această metodă de sinteză prezintă numeroase avantaje [1], printre care: accesibilitatea, deoarece majoritatea materiilor prime au costuri moderate, dimensiunea particulelor mai mică de 50 nm, omogenitatea oxizilor micști și reproductibilitatea sintezei. Cel mai important avantaj îl prezintă, însă, posibilitatea de a obține combinații diverse, în funcție de ionii metalici aleși și de coordinarea lor cu o varietate de liganzi.

În ultimii ani, cei mai studiați au fost compușii carboxilici de tipul formațiilor, oxalaților, maleaților și ftalaților. S-a constatat așadar că, spre deosebire de compușii monocarboxilici (formiat [26], propionat [27], malonat [28], succinat [28], cei dicarboxilici sunt materiale promițătoare datorită exotermicității lor în timpul

descompunerii. De asemenea, acizii polihidroxicarboxilici (acid oxalic [29], malonic [30], citric [31], tartric [32] prezintă o afinitate distinctă față de ionii metalici, comportându-se ca agenți de complexare cu diferiți atomi donori de oxigen. În timpul oxidării degradative, la încălzire, a compușilor coordinativi cu ligand de tip carboxilat este posibil să se izoleze diferiți intermediari, precum oxalați și maleați din complexii de tip tartrat, malonați și acetați din compușii de tip maleat [33]. Complecșii de tip oxalat sunt considerați a fi „precursorii pionieri” în ceea ce privește sinteza oxizilor micști, motiv pentru care proprietățile lor termice au fost îndelung studiate. Primele încercări de a obține direct și la temperaturi joase oxizii metalici doriți i-au aparținut lui J. Pâris și R. Pâris [34]. Prin descompunerea termică a unor complecși metalici trioxalați la ~ 500 °C s-au obținut oxizii dubli corespunzători. Avantajul utilizării acestor complecșilor este temperatura mai joasă de obținere, spre deosebire de temperatura mai ridicată și timpul mai îndelungat (1100 °C, 20 ore) utilizate la calcinarea unui amestec de oxizi simpli (de exemplu MgO și Cr_2O_3) pentru obținerea oxidului dublu MgCr_2O_4 . În România, Macarovici et al. au obținut diferiți oxizi dubli [2] prin descompunerea termică a unor complecși micști, cu anion complex și cation complex, cum ar fi oxalato-titanați, mandelato-zirconați, tartrato-titanați etc. Spre deosebire de metoda calcinării diferitelor săruri, s-au putut obține oxizi dubli cu compoziție stoichiometrică bine definită, iar în majoritatea cazurilor, descompunerea complexului a avut loc concomitent sau a fost urmată imediat de formarea oxidului dublu. Temperaturile de obținere au fost, de asemenea, mai joase decât în cazul amestecului mecanic de oxizi simpli.

Un rol în dezvoltarea metodei precursorilor folosind compușii coordinativi l-au avut Brezeanu et al. [35] care au utilizat compuși de coordonare polinucleari ca precursori pentru obținerea unor oxizi micști cu diferite structuri (spinel, perovskit, granat) și cu o dimensiune medie a cristalitelor în intervalul 10-40 nm.

Este important să se menționeze selectivitatea unora dintre precursori, cum ar fi cazul precursorilor tartrat care au fost utilizați cu succes pentru obținerea unor oxizi micști puri, dar unde precursorii de tip malat nu au dat rezultate [33]. Prin descompunerea termică a unor precursori organo-metalici de tip tartrat sau oxalat s-au putut obține oxizi simpli $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Mn_xO_y , Co_3O_4 și NiO [36] sau micști de tip spinel ZnCr_2O_4 [37], CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 [36]. Metoda s-a dovedit a fi avantajoasă din punct de vedere al versatilității sale, a costului scăzut și a faptului că este prietenoasă cu mediul.

În cazul complecșilor, omogenitatea și dispersia produșilor obținuți prin descompunere termică este asigurată la scară moleculară. Reacția de formare a oxidului mixt este exotermă, astfel că odată începută, se continuă fără distrugerea omogenității până la terminarea reacției. Omogenitatea fină, moleculară, elimină în mare parte procesul de difuzie, rezultând produși de reacție de puritate ridicată, la temperaturi relativ joase și după un timp relativ redus de încălzire [2].

Indiferent de metoda utilizată pentru obținerea nano-oxizilor ultrafini, studiile au arătat că procesul de cristalizare nu urmează o nucleație și un mecanism de creștere tradițional. Ideea că nucleația este o etapă cheie a cristalizării pare în esență corectă și are o anumită valabilitate generală, cel puțin în mecanismele de cristalizare solid-solid (de exemplu, încălzirea oxo-hidroxizilor pentru a forma oxizi). Atunci când etape suplimentare de cristalizare a fazelor lichid/gaz sunt implicate în formarea finală a nanoparticulei (de exemplu, în metodele solvotermale), alte etape, cum ar fi procesul de coacere controlat de difuzia Ostwald, pot fi de asemenea importante.

În ultimul timp, au apărut o mulțime de noi cercetări în ceea ce privește transformarea solid-solid și două teorii principale descriu cristalizarea ca având loc

prin nucleere la suprafață (o singură particulă) și/sau prin nucleere de interfață (două sau mai multe particule) [38]. Acestea se datorează naturii chimice a oxidului și a temperaturii, efectele de suprafață fiind probabil predominante la temperaturi mai ridicate [39]. Astfel, pentru caracterizarea structurală a materialelor inițiale, amorfe în XRD, este necesară înțelegerea influenței nanostructurii asupra proprietăților morfologice ale oxizilor. Pe măsură ce dimensiunile materialelor sunt reduse la scară nanometrică, proprietățile specifice care diferă de materialul bulk pot apărea, așadar este de dorit să se obțină nanoparticule. Este bine cunoscut faptul că structura și proprietățile materialelor pot fi adaptate prin controlul procesului [40].

1.1.3. Metoda sol-gel de sinteză a sistemelor oxidice

Metoda sol-gel a fost utilizată în special la obținerea compozitelor rezultate prin înglobarea de particule oxidice în matrici anorganice. În general, obținerea nanocristalitelor prin metode obișnuite este greu de realizat datorită tendinței acestora de a se aglomera cu formare de agregate, ceea ce face dificilă exploatarea proprietăților unice ale acestora. Pentru limitarea creșterii cristalelor și a agregării particulelor se practică sinteza directă a nanocompozitelor, prin includerea nanoparticulelor într-o matrice corespunzătoare, de exemplu sisteme ca NiFe_2O_4 [41], ZnFe_2O_4 [42] și Fe_2O_3 [43], $(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ [44] înglobate în matrici cum ar fi SiO_2 .

Matricea amorfă are un rol deosebit de important în **reducerea mișcării particulelor**, precum și a creșterii dimensiunilor acestora în timpul formării nanocristalelor, prin limitarea aglomerării și realizarea unei distribuții înguste a dimensiunilor. O matrice poroasă oferă suficiente situri de nucleere pentru formarea nanoparticulelor. Proprietățile nanoparticulelor dispersate în matrici solide diferă semnificativ de cele ale materialului masiv. Procedul sol-gel s-a impus în tehnică în primul rând datorită posibilității de obținere de produse oxidice de forme dorite la temperaturi joase. Procesarea sol-gel este una din metodele care s-au dovedit utile în vederea obținerii unor materiale ceramice cu porozitate controlată [45, 46], deoarece amestecarea componentilor și reacțiile au loc în fază lichidă la temperaturi apropiate de temperatura ambiantă, iar tratamentul termic realizat la temperaturi mult mai scăzute decât cele convenționale. Din punct de vedere chimic, procesul sol-gel înseamnă formarea unei rețele anorganice în soluție la temperatură scăzută având ca rezultat obținerea unei structuri amorfe.

Dioxidul de siliciu este un polimer $(\text{SiO}_2)_n$ cu o rețea tridimensională infinită, în care siliciul este înconjurat tetraedric de 4 atomi de oxigen. În starea naturală se prezintă în 3 forme cristaline polimorfe: cuarțul, tridimitul și cristobalitul, care se transformă greu unul în altul (Fig. 1).

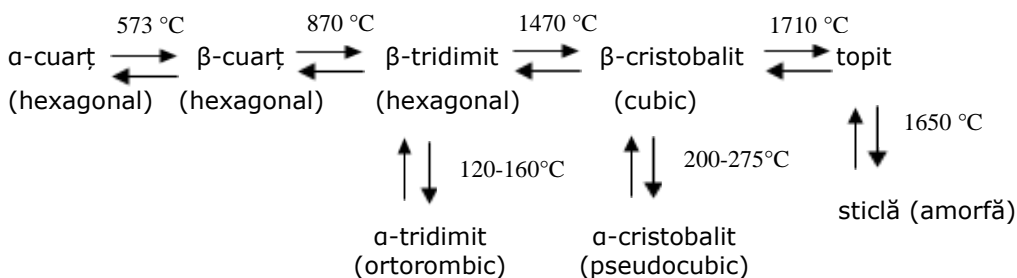


Fig. 1. Transformările de fază ale SiO_2 [2]

Cristobalitul este forma stabilă a silicei la temperaturi de peste 1470 °C. Structura sa este bazată pe o rețea cubică cu fețe centrate care constă în 6 ioni (2 Si^{4+} și 4 O^{2-}), asociați cu fiecare punct al rețelei (Fig. 2). Structura poate fi descrisă ca o rețea de tetraedre de SiO_2 unite la colțuri. Sub temperatura de 1470 °C, silicea devine tridimit sau cuarț (sub 827 °C), ambele având o rețea hexagonală.

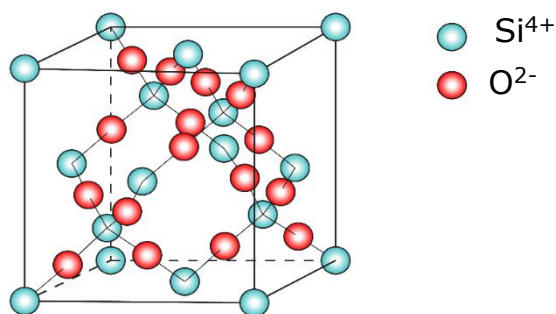


Fig. 2. Structura cristalină a cristobalitului
(<http://teachingresources.grantadesign.com/phasediagrams/PhaseDiagramCodeS-A.html>)

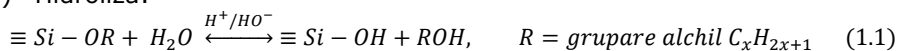
Procesul sol-gel se bazează pe hidroliza precursorilor metalici, de obicei alcoxizi într-o soluție alcoolică, având ca rezultat hidroxidul corespunzător. Condensarea hidroxidului prin eliminarea apei conduce la formarea unei structuri de tip rețea. Din punct de vedere structural, hidroliza și condensarea duc mai întâi la particule solide suspendate în lichid, care poartă denumirea de sol. Particulele conțin la suprafață grupări încă active, care în etapele de condensare ulterioare iau forma unui gel. Acesta este definit ca o rețea solidă care conține lichid în porii săi [47]. Când majoritatea grupărilor -OH condensează, se realizează gelifierea și se obține un gel poros dens. Gelul este un polimer cu un schelet tridimensional înconjurat de pori interconectați. Îndepărtarea solvenților și uscarea adecvată a gelului conduce la pulbere ultrafină de oxihidroxid metalic, iar tratamentul termic ulterior duce la pulberea corespunzătoare de oxid metalic [48].

Prin urmare, procesul sol-gel presupune următoarele transformări ale precursorilor în mediu apos: hidroliză → polimerizare → nucleație → creștere.

Procesul sol-gel se poate desfășura prin două căi: ruta non-alcoxică și ruta alcoxică. Ruta non-alcoxică folosește săruri anorganice (cloruri, oxiclururi, azotați) ca precursori. Aceasta implică îndepărtarea anionului anorganic pentru a obține oxidul dorit. Această rută poate fi însă aplicată numai unui număr limitat de cationi. Ruta alcoxică implică hidroliza unui alcoxid metalic urmată de condensare [49]. Comparativ cu sărurile anorganice, reacțiile precursorilor alcoxidici au o cinetică a reacțiilor mai bine controlată și generează produși precum alcooli sau apă, care pot fi îndepărtați rapid în timpul procesului de uscare [50]. În cazul unui precursor neionizat, ca alcoxizii, reacțiile de hidroliză și polimerizare conduc la structuri polimerice lineare conținând legăturile M-O-M, favorizate de o hidroliză lentă în comparație cu polimerizarea [51].

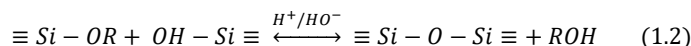
Procesul sol-gel poate fi privit așadar ca un proces de formare a rețelei în două etape, prima etapă fiind hidroliza alcoxidului metalic, iar al doilea constând într-o reacție de policondensare. Cel mai mare interes îl prezintă alcoxizii metalici în matrici de SiO_2 . Reacțiile care descriu procesul sol-gel sunt următoarele [52]:

a) Hidroliza:

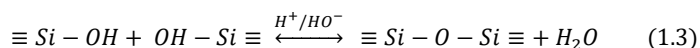


b) Reacția de condensare, care duce la o punte metal-oxigen-metal și poate urma două scheme diferite:

Alcoxolarea:



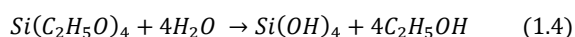
Oxolarea:



cu eliminarea speciei protonate fie ca alcool (alcoxolare), fie ca apă (oxolare) [53].

Reacția de hidroliză înlocuiește gruparea alcoxid (OR) cu gruparea hidroxil (OH). Reacțiile următoare de condensare care implică grupările silanol produc legăturile siloxanice Si-O-Si alături de produșii alcool (ROH) sau apă [54]. Astfel, se formează o rețea tridimensională [47].

Tetraetilortosilicatul (TEOS) este cel mai utilizat precursor alcoxidic. TEOS-ul hidrolizează ușor în prezența apei, viteza depinzând de pH soluției [55]:



Silanolul (TEOS hidrolizat) urmează apoi reacții de condensare formând legături de siloxan. Ultrastructura și textura gelului sunt stabilite de timpul de gelifiere. Procesele ulterioare precum îmbătrânirea, uscarea pot de asemenea contribui la formarea ultrastructurii gelului [50].

După gelifiere, există încă multe grupări alcoxid reziduale și grupări -OH necondensate prezente în produs. În etapa de îmbătrânire (timpul între formarea gelului și uscarea sa), aceste grupări reacționează unele cu altele pentru a forma în continuare apă și alcooli. Prin urmare, timpul de îmbătrânire are un impact major asupra proprietăților texturale ale materialului. Etapele următoare de condensare conduc la o densificare a materialului și la o contractare a gelului. Îmbătrânirea poate fi accelerată de temperaturi ridicate, dar acest lucru poate conduce la formarea de fisuri în gelurile pure [47].

Schimbările structurale care apar în timpul maturării gelurilor influențează procesul de uscare. Atunci când uscarea se realizează prin evaporare în condiții normale, rețeaua de gel se contractă ca urmare a presiunii capilare, iar produsul obținut este denumit xerogel. Dacă are loc o uscare supercritică folosind o autoclavă la temperaturi mai mari decât temperaturile critice ale solvenților, apare o contracție mai mică în rețeaua gelului, iar produsul poartă numele de aerogel. Acest lucru apare deoarece nu există nicio presiune capilară și interfață lichid-vapori, care protejează mai bine structura poroasă. Pulberile de aerogel au de obicei porozități mai mari și suprafețe specifice mai mari decât pulberile xerogel [48]. Uscarea se mai poate face și prin înghețare, când se obțin criogeluri. Aceasta se bazează pe înghețarea fazei lichide din pori și sublimarea solidului rezultat sub vid [6].

Toate etapele sunt redate schematic în figura 3.

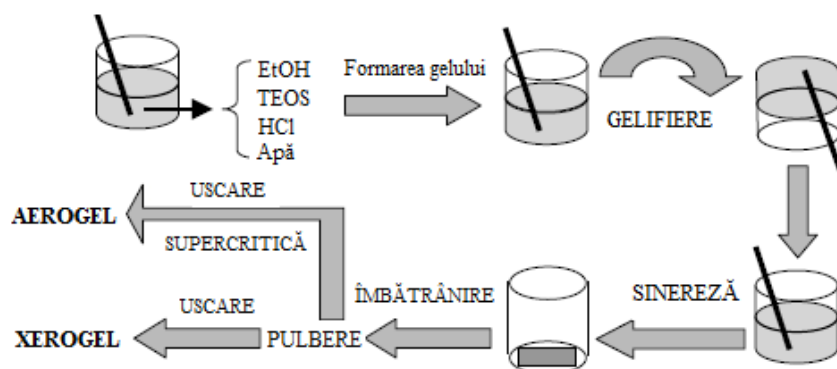


Fig. 3. Diagrama schematică pentru diferite etape ale procesului sol-gel

După un interval de timp care variază în funcție de condițiile experimentale, are loc o fază în care solidul SiO_2 pierde solventul și devine mai dens. Această etapă se numește sinereză. Solidul obținut se spală și se usucă pentru a da un xerogel sau aerogel [56].

1.1.3.1. Factori care influențează procesul sol-gel

Mulți factori influențează cinetica reacțiilor de hidroliză și de condensare: raportul apă/TEOS, catalizatorul, temperatura, natura precursorului, natura solventului, pH-ul soluției [52]. Ward și Ko [57] consideră că tocmai controlul acestor factori (numiți parametrii sol-gel) face diferența între sol-gel și alte metode de preparare. Toți acești factori influențează structura gelului inițial și proprietățile materialului în toate etapele de procesare ulterioare. Alți parametrii importanți ai procesării sol-gel se referă la îmbătrânire și la condițiile de uscare care pot influența mult produsul final.

a) Natura alcoxidului

În mod uzual, cei mai folosiți reactanți sunt alcoxizii cu formula generală: $\text{M}(\text{OR})_y$, unde M = element cu valența y, iar R = grupare alcoxid [58]. Viteza reacției de hidroliză este influențată de tipul de precursor ales, datorită diferitelor împiedicări sterice ale grupărilor alchil. Cu cât gruparea alchil este mai mare, cu atât este mai aglomerat nucleul M pentru o substituție nucleofilă de ordin II (SN_2) și hidroliza va fi astfel mai lentă. Cu cât este mai lung lanțul, cu atât efectul inductiv asupra atomului central este mai slab, iar reacția de substituție este mai lentă [53].

Lungimea lanțului alchil influențează de asemenea și etapa de condensare, chiar și sub condiții blânde de hidroliză, iar mai mulți cercetători au arătat că precipitarea are loc cu lanțurile cu grupări alchil mai scurte, precum etil sau propil, dar un sol mai stabil se obține cu butoxil ca grupare alchilică [49].

b) Natura solventului

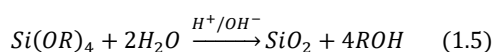
Un rol major îl are solventul utilizat, din cauza diferenței de polaritate și a momentului de dipol care influențează viteza de hidroliză și reacțiile de condensare [53]. Cei mai utilizați solvenți sunt alcoolii. Atunci când alcoolul în care are loc solvatarea este același cu ligandul alcoxidului se produce creșterea numărului de

coordinare a metalului, astfel că stabilitatea unui astfel de sol crește odată cu creșterea caracterului electropozitiv al metalului.

Întrucât alcooxizii sunt nemiscibili cu apa, alcoolul utilizat ca solvent are rolul de a asigura omogenitatea sistemului, favorizând procesul de hidroliză [6].

c) pH-ul la hidroliză

Conform datelor din literatură, hidroliza TEOS-ului catalizată de acizi este o reacția nucleofilă de tip SN_2 . Reacția este una de echilibru, ceea ce înseamnă că alcoolul și grupările SiOR rămân în gel. Brinker și Scherer [55] au arătat că până la $pH = 7$ scăderea concentrației de H^+ duce la scăderea vitezei de hidroliză. În cazul în care aceste reacții sunt complete, se obține SiO_2 complet condensat, redat simplificat prin următoarea ecuație:



Cel mai utilizat precursor este TEOS deoarece este ușor de purificat și are o viteză de reacție relativ lent și controlabilă [59].

d) **Catalizatorii** au un efect major asupra structurii finale a rețelei derivate. Pentru alcoxizii care au viteze scăzute de hidroliză, catalizatorii acizi sau bazici pot fi folosiți pentru a îmbunătăți procesul [48].

Reactivitatea slabă a siliciului este în general activată prin utilizarea de catalizatori acizi sau bazici. Cataliza acidă duce la o hidroliză mai rapidă a TEOS și la formarea de nanocompozite cu dimensiuni sub 100 nm și morfologie caracteristică. Cataliza bazică conduce în schimb la hidroliză mai lentă și policondensare mai rapidă, rezultând particule coloidale compacte, cu dimensiuni mult peste 100 nm, aceste materialele nemaiputând fi considerate nanocompozite [52]. De aceea, nanocompozitele preparate prin procesul sol-gel sunt în general obținute prin cataliză acidă.

e) **Raportul molar apă:TEOS** influențează gradul de hidroliză al alcoxidului, timpul de gelifiere și caracteristicile produsului rezultat. În cazul în care cantitatea de apă este mai mică decât cea necesară pentru stoechiometria reacției de hidroliză se formează în urma condensării radicali de alcoxizi nehidrolizați și polimeri liniari sau slab ramificați [60].

Reacția de hidroliză este completă la un raport molar apă:TEOS ≥ 4 , atunci când reacția de policondensare poate evolua în toate direcțiile, rezultând polimeri tridimensionali ramificați [6].

f) **Temperatura** joacă un rol foarte important atât în faza de policondensare, cât și în dezvoltarea fazei solide [61]. Este un parametru care influențează viteza reacțiilor de hidroliză și condensare și timpul de gelifiere [6].

g) **Temperatura de sinterizare** are un rol important în consolidarea structurii poroase. Gelurile uscate suferă o contracție urmată de o compactizare în timpul tratamentului termic. Odată cu creșterea temperaturii și începerea procesului de sinterizare, are loc la început o scădere a dimensiunii porilor, după care o închidere a acestora [6].

1.1.3.2. Avantajele metodei sol-gel

Metoda sol-gel este o metodă foarte utilizată în prezent datorită faptului că oferă o bună omogenitate, deoarece amestecarea are loc la nivel molecular [62], proprietăți unice (suprafață mare raportată la volum, distribuția dimensiunii particulelor restrânsă) și temperaturi de procesare mai scăzute [63]. Acest lucru se poate realiza numai printr-un control bun a dimensiunii și morfologiei particulelor. De aceea, trebuie controlat cu atenție procesul sol-gel, iar creșterea nucleelor trebuie prevenită [64].

Versatilitatea sa și posibilitatea de a obține materiale de puritate ridicată, economia de energie prin utilizarea unor temperaturi de sinteză scăzute fac ca metoda sol-gel să fie una dintre cele mai apreciate metode pentru obținerea oxizilor simpli și micști. În același timp, prețul ridicat al alcoxizilor și timpul mare de gelifiere limitează aplicarea acestei metode [65]. Procesul sol-gel are aplicații la obținerea mai multor categorii de materiale: filme subțiri și acoperiri ceramice, utilizate în domeniul opticii și electronicii, pulberi și granule folosiți ca precursori sau pigmenți ceramici, fibre trase direct din solul vâscos folosite ca materiale refractare, compozite ce combină proprietăți ce nu pot fi atinse de un singur material, materiale hibride organice-anorganice cu diferite utilizări [6]. Materialele obținute prin această metodă prezintă o serie de aplicații în domeniul tehnologiilor de fabricație a catalizatorilor, sticlei, filtrelor, senzorilor, datorită numeroaselor avantaje pe care le prezintă, comparativ cu metodele convenționale.

Avantajul metodei sol-gel în prepararea materialelor mono-componente se referă la puritatea foarte mare dată de precursorii folosiți și la posibilitatea de a crea proprietăți texturale ale produsului final, mai ales suprafața specifică și distribuția dimensiunii porilor. Pentru sistemele multi-componente, există posibilitatea de a introduce câțiva componenți într-o singură etapă, de a impune constrângeri cinetice unui sistem (de a stabiliza fazele metastabile) și de a controla atât structura și dimensiunea nanometrică a particulelor, cât și compoziția la nivel molecular [48].

1.1.3.3. Materiale hibride organice-anorganice

Oxizii metalici sunt o clasă de compuși atractivi datorită aplicațiilor sale în cataliză, senzori, optică, electronică și în conversia și stocarea energiei. Pentru a obține oxizii metalici la scară nanometrică cu dimensiuni, formă și compoziție definite, metodele tradiționale a reacțiilor în stare solidă bazată pe reacției precursorilor sub formă de pulbere, nu sunt potrivite [66]. În contrast cu aceste procedee la temperatură ridicată, au apărut metode care prezintă numeroase avantaje precum: posibilitatea obținerii unor materiale metastabile, omogenitate compozițională și puritate superioară obținute la temperaturi moderate cu echipamente de laborator simple, influențarea morfologiei particulelor în timpul transformării precursorilor în oxidul metalic final.

O tendință recentă în domeniul științei sol-gel este utilizarea precursorilor hibridi organic-anorganici pentru a sintetiza materiale cu proprietăți noi [67]. Nanocompozitele hibride au avut o dezvoltare explozivă în ultimii ani. Condițiile de sinteză blânde ale procesului sol-gel, cum ar fi temperaturile de procesare scăzute și versatilitatea stării coloidale permit amestecarea componentelor organice și anorganice la scara nanometrică în aproape orice raport [68].

Materialele compozite hibride au ca punct de pornire ideea de a combina proprietățile compușilor organici și anorganici într-un material unic. Unele dintre cele mai vechi și mai cunoscute materiale hibride organice-anorganice provin din industria

vopselurilor, unde pigmenți anorganici precum TiO_2 au fost suspendați în amestecuri organice.

În ultimii douăzeci de ani, datorită popularității metodei sol-gel, a fost dezvoltată o nouă metodologie pentru a produce aceste materiale hibride, bazate pe formarea *in situ* a umpluturilor anorganice pornind de la precursori metalo-organici [67]. Acest sistem depășește limitarea datorată labilității termice a polimerilor și oferă posibilitatea de a obține materiale bifazice, în care fazele anorganice și organice se amestecă la scară nanometrică până la sub-micrometrică, pornind de la temperatura camerei. Datorită dimensiunii fazelor, aceste materiale se numesc **nanocompozite**. Cu toate acestea, proprietățile acestor materiale nu reprezintă doar suma contribuțiilor individuale ale ambele faze, ci sunt și cele ale unui nou material, unde rolul interfețelor interioare devine predominant [53].

Natura interacțiunii dintre cele două materiale la interfață are un rol important, astfel că două clase principale pot fi distinse [68]. Hibrizii din clasa I includ toate sistemele în care nu există legături covalente sau iono-covalente între componentele organice și anorganice. În această clasă, sunt prezente doar legăturile Van der Waals, de hidrogen sau forțe electrostatice. Dimpotrivă, în clasa a II-a de hibrizi, cel puțin anumite părți din componentele anorganice și organice sunt legate prin legături covalente puternice sau legături iono-covalente [69]. Hibrizii pot fi caracterizați de asemenea de tipul și dimensiunea precursorilor organici sau anorganici. Precursorii pot fi doi monomeri separați sau polimeri sau pot fi legați covalent. În general, are loc separarea fazei între componentele organice și anorganice din cauza insolubilității reciproce. Cu toate acestea, este posibil să se obțină hibrizi omogeni sau cu o singură fază, alegând monomeri bifuncționali care prezintă componente organice și anorganice, sau prin combinarea ambelor tipuri de componente în faze în care unul dintre ei este în exces mare [56, 69]. Ambele faze anorganice și organice joacă un rol major pentru proprietățile chimice și fizice [70].

Există patru tipuri de nanomateriale hibride organice-anorganice:

- materiale nanocompozite în care una sau mai multe entități moleculare sunt încorporate într-o matrice anorganică (de obicei SiO_2);
- materiale grefate în care un nano-obiect este legat covalent la o matrice solidă (polimer sau oxid);
- materiale nanostructurate, care corespund unei singure faze în care entitățile moleculare și matricea anorganică sunt legate în mod permanent;
- nanomateriale interactive, care sunt materialele viitorului și implică cuplarea mai multor proprietăți, această cuplare fiind controlată interactiv la scară nanometrică [56].

În ultimul deceniu, **materiale hibride organice-anorganice** au fost considerate materiale inovatoare avansate în domeniul ceramicii, chimiei polimerilor, chimiei organice și anorganice, mecanicii și electrochimiei. Proiectarea și sinteza materialelor hibride devine o zonă fascinantă cu numeroase interese științifice și tehnologice în domeniile opticii, mecanicii, ionoelectronicii și biologiei [70].

1.1.4. Metode de sinteză utilizate în teză

În prezenta teză, s-au utilizat două metode originale de sinteză ale grupului de cercetare, neconvenționale, care au la bază obținerea unor combinații complexe de tip carboxilat, prin reacția redox dintre azotații metalici de Fe(III) , Zn(II) , Mg(II) și Al(III) cu capacități de complexare diferite și doi polioli (polietilenglicol și 1,3-propandiol).

1.1.4.1. Metoda descompunerii combinațiilor complexe obținute în reacția redox azotați metalici-dioli

Printre metodele de obținere a oxizilor cu proprietăți deosebite, descompunerea termică a combinațiilor complexe capătă o răspândire tot mai mare, având în vedere avantajele pe care le prezintă față de metodele convenționale [2]. Un loc important ocupă combinațiile complexe cu liganzi anioni ai acizilor carboxilici, combinații care se descompun la temperaturi relativ scăzute și generează produși ușor volatili. Din această categorie de liganzi face parte și dianionul malonat ($C_3H_2O_4^{2-}$) [71, 72].

Prepararea sistemelor oxidice prin descompunerea termică a complexelor metalici cu liganzi organici reprezintă un subiect de mare interes, deoarece permite obținerea de particule oxidice pure și stoechiometrice. Descompunerea termică a **combinațiilor complexe cu liganzi anion carboxilat** a devenit un subiect de interes recent datorită diverselor lor aplicații. Capacitatea de complexare a anionului carboxilat și descompunerea acestora la temperaturi relativ joase permit obținerea ca produși finali de termoliză a unor oxizi metalici utilizați intens ca și catalizatori, coloranți ceramici, fotoconductori, senzori de gaze, materiale magnetice [30, 32, 35].

Obținerea combinațiilor complexe are la bază reacția de oxidare a diolilor la dianionul carboxilat de către azotații unor metale, reacție studiată pentru prima dată de M. Bîrzescu [73] și utilizată de grupul de cercetare în care îmi desfășor activitatea doctorală.

Obținerea și caracterizarea combinațiilor complexe care conțin ca liganzi anionii carboxilați au făcut obiectul a numeroase studii [74, 75, 76, 77]. A fost studiată reacția de oxidare în soluție apoasă și la cald a 1,2-etandiolului (etilenglicol) la dianionul glioxilat, $C_2H_2O_4^{2-}$ de către azotații unor metale **simultan** cu izolarea în sistemul de reacție a glioxilaților acestora [76, 77]. Glioxilații, ca și alte combinații complexe care conțin ca liganzi anioni ai acizilor carboxilici ($HCOOH$, $C_2H_2O_4$, $C_3H_4O_4$) reprezintă precursori pentru obținerea de oxizi simpli și micști cu proprietăți specifice, folosiți în diferite domenii (electrocataliză, obținerea de miezuri magnetice pentru bobine de înaltă frecvență, de memorii magnetice).

În funcție de condițiile de lucru diolii se pot oxida la diferiți produși de oxidare. Polioli se pot oxida la aldehide, acizi carboxilici, compuși cu funcțiuni mixte, în funcție de agenții de oxidare și de condițiile de lucru [75]. Astfel, etilenglicolul se poate oxida la: aldehida glicolică, glioxal, acizii glicolic, glioxilic și oxalic. În mediu puternic acid și cu oxidanți energici, oxidarea etilenglicolului este degradativă, cu ruperea legăturii C-C rezultând aldehidă formică, acid formic, dioxid de carbon.

Obținerea numai a unuia din produșii de oxidare constituie o problemă dificilă comportând condiții de lucru bine stabilite: un oxidant adecvat, concentrația reactanților, aciditatea, temperatura, viteza de încălzire [78]. S-a constatat că, spre deosebire de reacția cu etilenglicolul, reacțiile de oxidare selectivă a altor dioli superiori, în aceleași condiții, comportă dificultăți deosebite. Concentrația reactanților, tăria redox a oxidantului, aciditatea mediului, activitatea catalizatorului, regimul de temperatură sunt factori ce trebuie controlați riguros pentru a obține, ca produs majoritar, un anumit compus. Aciditatea mediului, datorată hidrolizei azotatului metalic sau adaosului unei soluții acide în sistemul de reacție, potențează caracterul oxidant al anionului azotat [79].

În literatură, metoda descompunerii combinațiilor complexe de tip carboxilat obținute prin reacția redox azotați-diol este tot mai frecvent citată, fiind una dintre metodele neconvenționale avantajoase pentru obținerea de sisteme simple și mixte.

Prin această metodă au fost obținute sisteme oxidice simple și mixte de tip ferite și cromiți [72, 74].

În cadrul studiilor noastre s-a utilizat metoda descompunerii combinațiilor complexe de tip carboxilați metalici pentru formarea și stabilizarea oxizilor metalici ca fază unică. Metoda de sinteză urmărește obținerea de pulberi oxidice cu anumite particularități care determină majoritatea proprietăților produsului finit. Pulberile obținute prezintă următoarele caracteristici:

- granulație fină și suprafață specifică mare;
- distribuție omogenă la scară moleculară (condiții de maximă reactivitate);
- tendință redusă de aglomerare și puritate avansată;
- dimensiunea particulelor la scară nanometrică;
- grad ridicat de cristalinitate la temperatură joasă.

Particularitatea acestei metode constă în faptul că precursorii sistemelor oxidice (combinații complexe carboxilice) se obțin *in situ*, prin reacția redox dintre azotații metalici și dioli.

Metoda are la bază oxidarea diolilor de către azotații metalici, simultan cu izolarea din sistemul de reacție a combinațiilor complexe în stare solidă. Datele experimentale obținute la sinteza unor compuși au condus la ideea că oxidarea diolilor cu azotați metalici are loc numai la gruparea -OH legată la atomul de C primar [71, 77]. În general, grupările hidroxil ale diolilor situate la atomi de C primar pot reacționa individual sau simultan în reacția redox cu ionul azotat, reacția fiind dificil de condus spre obținerea unui produs unitar de oxidare, rezultând probabil amestecuri de produși de oxidare.

Metoda de sinteză a precursorilor (combinații complexe) constă în solubilizarea azotaților metalici în cantitățile de dioli corespunzătoare stoechiometriei ecuațiilor chimice. Pentru a stabili condițiile optime de sinteză a combinațiilor complexe s-au realizat studii de analiză termică și spectroscopie FTIR. Conform studiilor de analiză termică, precursorii de tip carboxilați metalici se descompun termic, în aer, până la temperatura de ~400 °C, cu formarea sistemului oxidic corespunzător. Se constată că la descompunerea combinațiilor complexe rezultă C, CO și CO₂. Prin tratamente termice adecvate a reziduurilor rezultate la 400 °C în urma descompunerii termice în aer, din analiza XRD se pun în evidență sisteme oxidice simple sau mixte [74, 80, 81].

Un rol important în desfășurarea reacției redox cu formarea combinației complexe îl are efectul catalitic al ionilor metalici din sistem. Temperatura de declanșare a reacției redox este influențată de aciditatea acvacationului metalic, aceasta fiind cu atât mai scăzută cu cât caracterul acid al acvacationului este mai pronunțat.

În cadrul tezei s-a urmărit lărgirea gamei de polioli (polietilenglicol și 1,3-propandiol), cât și cea a ionilor metalici studiați: Fe (VIIIb), Zn (IIb), Mg (IIa), Al (IIIa) care prezintă capacități de complexare diferite. Se va discuta comportarea și contribuția cationilor metalici în reacția redox ca oxidanți, cât și cea a polietilenglicolului și 1,3-propandiolului ca agenți reducători, pentru formarea combinațiilor complexe carboxilice.

1.1.4.2. Metoda sol-gel modificată de sinteză a sistemelor oxidice în matricea de silice

Pentru metoda sol-gel există numeroase variante de sinteză publicate în literatura de specialitate care urmăresc obținerea de nanoparticule cât mai fine, în condiții avantajoase [50, 64, 66].

În cadrul tezei, noi am utilizat o nouă procedură originală a metodei sol-gel de sinteză, **metoda sol-gel modificată**. Metoda constă în obținerea de geluri în sistemul TEOS-diol-azotat metalic folosind un tratament termic controlat. Diolul prezent în sistem interacționează atât cu TEOS, cât și cu azotatul metalic. Interacția diolului cu TEOS în timpul procesului de gelifiere influențează formarea gelurilor și în final, morfologia matricii de silice rezultate. În timpul tratamentului termic al gelurilor, diolul interacționează cu azotații metalici printr-o reacție redox conducând la formarea unor compuși de tip carboxilați înglobați în porii matricii de silice (precursori pentru nanomateriale). Tratamentul termic controlat aplicat acestor precursori conduce la formarea fazelor oxidice nanocristaline înglobate în matricea de silice. Metoda sol-gel implică condiții particulare: natura diolului, raportul molar al reactanților, concentrația oxidului metalic în porii matricii, tratamentul termic, pentru fiecare sistem oxidic studiat, în special în cazul celor care conțin ioni cu valențe variabile [82].

Nanoparticulele pot fi înglobate folosind matrici organice de formă polimerică sau anorganice de tip SiO_2 . Rolul matricii este foarte important, deoarece ea transformă nanoparticulele în nanomateriale cu proprietăți speciale. Folosirea de matrici anorganice ca matrici pentru nanoparticule reprezintă o cale eficientă de preparare a particulelor cu mărimi uniforme și morfologie controlată.

Prin înglobarea precursorilor oxidici în matrici hibride, tratamentul termic necesar pentru descompunerea acestor precursori induce conversia matricii organic-anorganice într-o matrice anorganică cu morfologie modificată, dependentă de natura componentului organic.

TEOS-ul este cea mai convenabilă sursă moleculară de siliciu. Utilizarea sa în sinteza silicaților a fost cel mai frecvent asociată procedurii sol-gel. Deși este nemiscibil cu apa și nu este foarte reactiv, utilizarea TEOS în medii apoase poate aduce unele avantaje. În condiții acide, cinetica hidrolizei este maximă la $\text{pH} = \sim 2-3$ [83], în timp ce condensarea este foarte lentă. Dimpotrivă, la pH neutru, hidroliza este foarte lentă și condensarea este rapidă. Soluțiile apoase ale azotaților metalici sunt adesea acide. De exemplu, pH -ul soluției apoase de azotat de aluminiu este ~ 2 . Dacă este necesar, cum este în cazul azotaților metalelor alcaline sau alcalino-pământoase, o cantitate mică de acid azotic poate fi utilă pentru a scădea pH -ul și pentru a se obține o soluție apoasă diluată de azotați și acid silicic. Folosirea acestei soluții oferă avantajul unui control vizual simplu care dă informații despre hidroliza TEOS-ului. Alcoolul de siliciu este nemiscibil cu soluția apoasă, dând emulsii sub agitare. Când amestecul devine clar, TEOS-ul este hidrolizat. La pH acid, concentrație scăzută și temperatura camerei, cinetica condensării acidului silicic este scăzută, iar soluțiile pot rămâne clare câteva luni. Îmbătrânirea soluției (timp sau temperatură) poate fi utilă în ajustarea eterogenității pulberii, de vreme ce acidul silicic poate condensa ușor în soluție fără nicio modificare a azotatului metalic [84].

Desfășurarea proceselor de sinteză a unor compuși ce au loc cu viteze mari (energice) pot fi controlate și dirijate prin înglobarea reactanților în porii gelurilor de silice când dispersia are loc la scară moleculară, mecanismul de reacție putând fi controlat din punct de vedere cinetic.

1.2. Proprietăți și aplicații ale oxizilor

1.2.1. Proprietăți ale oxizilor metalici

Cunoștințele actuale despre materialele oxidice dovedesc faptul că proprietățile lor fizico-chimice sunt influențate de dimensiunea acestora. Proprietățile optice, de transport, chimice, magnetice sau electrice sunt importante în utilizarea materialelor oxidice ca senzori, materiale ceramice, absorbanți, semiconductori sau catalizatori. O serie de noi aplicații în cadrul acestor domenii se bazează pe dependența de dimensiune a nanomaterialelor oxidice.

Proprietăți optice

Conductivitatea optică este una dintre proprietățile fundamentale ale oxizilor metalici și poate fi evidențiată experimental prin măsurători de reflectivitate și absorbantă. În timp ce reflectivitatea este în mod clar dependentă de dimensiune, difuzia poate arăta schimbări majore când dimensiunea caracteristică oxidului (dimensiunea particulei primare sau secundare) este în sau înafara intervalului lungimii de undă a fotonului [13].

Proprietăți de transport

Materialele oxidice pot prezenta conductivitate ionică sau conductivitate ionică/electronică și, experimental, este bine stabilit faptul că ambele pot fi influențate de nanostructura solidului [7].

În cazul oxizilor metalelor de tranziție, orbitalii 3d se suprapun cu orbitalii de tip 2p ai oxigenului, formând benzi de energie, ceea ce ar trebui să ducă la apariția unei conductivități metalice. Însă ionii metalelor de tranziție sunt destul de mici (mai ales cei de tip 3d), conducând la formarea unei benzi de energie îngustă [13].

Proprietăți chimice

Oxizii metalici sunt folosiți în domeniul absorbției și catalizei. Cele trei caracteristici esențiale pentru aplicarea lor ca și absorbanți sau catalizatori sunt: a) mediul de coordonare a suprafeței atomilor; b) proprietățile redox; c) starea de oxidare la straturile de suprafață.

Prin urmare, materialele cu o suprafață specifică mare, având cele mai multe goluri sau defecte sunt de un mare interes pentru cataliză [85].

Proprietăți luminofoare

Substanțele care prezintă fenomenul de luminescență se numesc substanțe luminescente sau luminofoare. Acestea sunt alcătuite din două părți: o substanță gazdă sau matrice și o substanță activă sau activatorul (partea care suferă fenomenul de luminescență).

Oxizii simpli și dubli sunt foarte mult utilizați ca substanțe gazdă. Oxidul de aluminiu activat cu 1% Ti dă la excitație cu raze catodice luminescență de culoare roșie, iar spinelii $ZnAl_2O_4$ și $MgAl_2O_4$ activați cu 0,01-0,02% Mn dau în atmosferă reducătoare o culoare verde și în atmosferă oxidantă, o culoare de luminescență roșie [2].

Proprietăți magnetice

Ionii metalelor de tranziție 3d au un comportament special deoarece orbitalii lor de tip d sunt doar parțial ocupați.

Proprietățile magnetice sunt de obicei împărțite în proprietăți intrinseci, care depind de material, precum magnetizarea de saturație (M_s) și anizotropia magnetocristalină (K) și proprietăți extrinseci, care depind în mare măsură de modul în care a fost pregătit materialul. Astfel, coercivitatea H_c și remanența M_r sunt proprietăți extrinseci, care variază puternic cu mărimea și forma particulelor [86].

Când o substanță este introdusă într-un câmp magnetic de intensitate H (Tesla), intensitatea magnetizării J ($A \cdot m^{-1}$) se stabilește prin intermediul susceptibilității magnetice κ prin relația:

$$J = \kappa \cdot H \quad (1.6)$$

Permeabilitatea magnetică μ reprezintă tendința liniilor magnetice de forță de a trece printr-un mediu, raportat la tendința acestora de a trece prin vid.

Un alt parametru important pentru caracterizarea proprietăților magnetice ale materialelor este momentul magnetic m , care nu se obține direct, ci se află din relația în care avem valoarea măsurată a susceptibilității molare. Pentru a induce magnetizarea, proba trebuie expusă unui câmp magnetic exterior H , iar magnetizarea M se înregistrează cu ajutorul unui magnetometru. Pornind de la starea inițială nemagnetică ($M = 0$ la $H = 0$), magnetizarea M crește mai întâi liniar cu creșterea H la valori negative ale H , apoi neliniar, atingând un maxim la valori pozitive ale H . Aceasta reprezintă **magnetizarea de saturație M_s** . Dacă după îndepărtarea câmpului magnetic exterior, magnetizarea este diferită de 0, aceasta reprezintă **magnetizarea remanentă sau remanența M_r** . Câmpul magnetic H_c pentru care M_s devine 0, se numește **câmp coercitiv** [48].

Dependența grafică a magnetizării cu câmpul magnetic se numește ciclu sau curbă de histereză (Fig. 4).

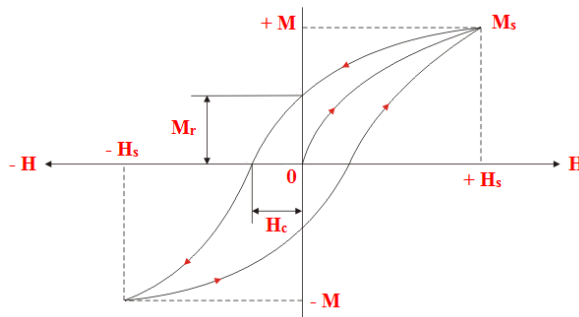


Fig. 4. Ciclu de histereză

(<https://www.electrical4u.com/hysteresis-loop/>)

În funcție de parametrii susceptibilitate și permeabilitate magnetică, materiale se pot clasifica în mai multe categorii: diamagnetice, paramagnetice, feromagnetice, antiferomagnetice, ferimagnetice, superparamagnetice [86].

Diamagnetismul este proprietatea fundamentală a tuturor substanțelor. În materialele diamagnetice, atomii nu prezintă moment magnetic în absența unui câmp magnetic exterior. Susceptibilitatea magnetică este mică, negativă și independentă de temperatură.

Materialele paramagnetice sunt atrase de către un câmp magnetic și posedă electroni necuplați care sunt orientați la întâmplare în diferiți atomi. Susceptibilitatea magnetică este pozitivă, mică și variază cu temperatura.

Materialele feromagnetice prezintă o aliniere paralelă a spinilor electronici și au moment magnetic net total, permeabilitate magnetică ridicată și susceptibilitate mare și pozitivă. Prin încălzirea materialului, datorită agitației termice a atomilor, magnetizarea de saturație scade ca urmare a scăderii gradului de aliniere a momentelor magnetice, astfel încât poate deveni paramagnetic. Temperatura de tranziție de la starea de feromagnetism la starea de paramagnetism se numește temperatură Curie.

Materialele antiferomagnetice se aseamănă cu materialele feromagnetice, dar au spinii electronici aliniați antiparalel, momente magnetice egale, permeabilitate pozitivă și susceptibilitate mică. Peste o anumită temperatură, numită temperatură Néel, materialele antiferomagnetice devin paramagnetice.

Materialele **ferimagnetice** au o orientare antiparalelă a spinilor, care prezintă momente magnetice inegale, rezultând un moment magnetic net [87].

Superparamagnetismul este un fenomen prin care materialele magnetice pot arăta o comportare similară paramagnetismului la temperaturi sub temperatura Curie sau Néel [88]. În materialele superparamagnetice, câmpul coercitiv și cel remanent devin nule.

Proprietăți electrice

Mai multe proprietăți electrice depind de dimensiunea particulelor și de compoziție. Rezistența electrică și constanta dielectrică, pentru unele sisteme, cresc ca urmare a dimensiunilor mici ale particulelor. Materialele care conduc curentul electric se numesc conductori electrici. Oxidul de aluminiu, de exemplu, nu permite trecerea sarcinilor electrice și este folosit pentru obținerea de izolatori [89].

Conductivitatea electrică σ_{ac} (numită și conductibilitatea electrică specifică) este mărimea fizică prin care se caracterizează capacitatea unui material de a permite transportul sarcinilor electrice atunci când este plasat într-un câmp electric. Mărimea inversă conductivității este **rezistivitatea electrică** ρ ($\Omega \cdot m$). Conductivitatea electrică ($S \cdot m^{-1}$) se definește ca raportul dintre densitatea curentului electric J produs prin plasarea materialului în câmpul electric E :

$$\sigma = \frac{J}{E} = \frac{1}{\rho} \quad (1.7)$$

Materialele se clasifică în:

- materiale electroizolante (dielectrice) cu $\rho = 10^8 - 10^{18}$ ($\Omega \cdot cm$)
- materiale semiconductoare cu $\rho = 10^{-3} - 10^{10}$ ($\Omega \cdot cm$)
- materiale conductoare cu $\rho = 10^{-5} - 10^{-3}$ ($\Omega \cdot cm$)

La majoritatea materialelor, conductivitatea electrică depinde mult de temperatură, în cazul semiconductorilor aceasta crește cu temperatura.

Materialele electroizolante se caracterizează prin stări de polarizare electrică, care sunt stări de electrizare suplimentară și apar în prezența câmpului electric intern sau extern. Aceste materiale se numesc dielectrice pentru că au capacitatea de a se polariza sub acțiunea câmpului electric E . Starea de polarizație electrică P caracterizează starea materiei prin existența momentului electric al unității de volum diferit de zero.

Materialele electroizolante sunt cele mai numeroase materiale electrotehnice, folosindu-se pe de o parte la izolarea electrică între elementele

conductoare de curent electric, iar pe de altă parte, ca dielectrice în condensatoarele electrice.

Permitivitatea electrică sau **constanta dielectrică** ϵ ($F \cdot m^{-1}$) este o mărime care indică rezistența opusă la polarizare electrică a unui dielectric. Permitivitatea caracterizează proprietățile electrice ale unui mediu și este dată de relația:

$$\epsilon = \frac{D}{E} \quad (1.8)$$

În practică este utilizată o mărime adimensională exprimată prin raportul dintre permitivitatea unui mediu și cea a vidului, numită permitivitate relativă:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (1.9)$$

Permitivitatea absolută a materialului este:

$$\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 = (1 + \chi_e) \cdot \epsilon_0 \quad (1.10)$$

unde χ_e este susceptibilitatea electrică a materialului.

Materialele cu permitivitate relativă mică se folosesc ca și izolatoare în circuitele electronice, precum și în dispozitivele electronice. Materialele cu permitivitate dielectrică ridicată se folosesc ca și dielectrice pentru condensatoare, precum și în componentele electronice semiconductoare ca înlocuitor pentru SiO_2 [89, 90].

Proprietăți semiconductoare

Oxizii care posedă proprietăți semiconductoare tipice se numesc semiconductori oxidici. Conductivitatea electrică a oxizilor variază în limite foarte largi, de la valori mari, caracteristice metalelor (cum este cazul oxizilor: SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , CdO) la valori caracteristice izolatoarelor (Bi_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2) [91].

Pentru ca un compus să fie semiconductor, caracteristica esențială este ca separarea dintre banda de valență a orbitalilor și cea de conducție să fie mai mică de 5 eV, condiție îndeplinită de oxizii mai sus menționați [48]. Semiconductorii au proprietăți electrice care sunt intermediare între conductorii electrice (metale și aliaje metalice) și izolatori (materiale ceramice și polimeri). Aceștia au făcut posibilă apariția circuitelor integrate, care au revoluționat în totalitate industria electronică și a calculatoarelor de-a lungul ultimelor trei decenii [92].

Conductivitatea electrică se datorează tranzițiilor electronice între nivelele $(n-1)$ d și ns. Numărul electronilor pe nivelele $(n-1)$ d este diferit, în timp ce nivelele ns sunt libere [2]. Într-un semiconductor de tip p, conductivitatea se face în principal prin goluri, în timp ce pentru conductorii de tip n, aceasta implică electronii. Electronii mobili sunt rezultatul nestoechiometriei intrinseci sau a prezenței unui dopant în structură. Pentru a accelera mișcarea electronilor prin banda de valență spre banda de conducție este necesară o energie mai mare decât a benzii de valență, iar acolo unde banda de valență este mică, excitarea termică este suficientă pentru a realiza acest lucru [92].

1.2.2. Aplicații ale oxizilor metalici

Oxizii metalici și nanomaterialele oxizilor metalici prezintă proprietăți fizice și chimice unice și au aplicații potențiale în multe domenii ale chimiei, științei materialelor și fizicii [93]. Compușii oxidici pot adopta un număr mare de geometrii structurale și pot prezenta caracteristici metalice, semiconductoare sau izolatoare. Pentru aplicațiile tehnologice, oxizii sunt utilizați la fabricarea circuitelor microelectronice, senzorilor, catalizatorilor, dispozitivelor piezoelectrice, pililor de combustie și învelișurilor pentru protejarea suprafeței împotriva coroziunii. În domeniul nanotehnologiei, scopul este de a obține nanostructuri sau nanoparticule cu proprietăți speciale față de cele ale speciei „bulk” [94].

Datorită dimensiunilor mici și a suprafețelor specifice mari, nanoparticulele prezintă proprietăți care sunt surprinzător diferite de cele ale materialului bulk [95]. Proprietățile lor pot fi dirijate în timpul sintezei și a etapelor de procesare, astfel că nanoparticulele oxidice metalice sunt de o importanță tehnologică mare datorită proprietăților dependente de mărimea particulelor [16].

Eficiența ridicată a nanoparticulelor oxidice se datorează nu numai suprafețelor specifice mari, dar și concentrației ridicate a defectelor de structură din rețeaua cristalină.

Pe măsură ce dimensiunea particulelor este redusă la câțiva nanometri, atomii constituenți prezintă medii de coordonare cu multe defecte. Majoritatea atomilor au valențe nesatisfăcute și aparțin suprafeței [85].

1.3. Oxizi simpli și dubli. Generalități și caracteristici

1.3.1. Oxizi simpli (Fe_2O_3 , ZnO , MgO , Al_2O_3)

1.3.1.1. Oxidul de fier

Fierul face parte din grupa a VIII-a secundară a sistemului periodic și este cel mai răspândit element tranzițional. Starea de oxidare cea mai stabilă a Fe este (III). Structura electronică a fierului $[\text{Ar}]4s^23d^6$ definește proprietățile acestuia și a compușilor pe care îi formează. Numărul mare de electroni d necuplați explică feromagnetismul acestui element și proprietatea de a forma ioni colorați, mai ales complecși [96].

Tabelul 1 prezintă principalele proprietăți fizico-chimice ale fierului [92, 97].

Tabelul 1. Proprietățile fizico-chimice ale fierului

Mărime fizică	Valoare (u. m.)
Densitate (20 °C)	7,86 g/cm ³
Punct de topire	1535 °C
Punct de fierbere	2861 °C
Conductivitate electrică	9,6 × 10 ⁶ S/m
Conductivitate termică (25 °C)	80,4 W/(m·K)
Căldură specifică	25,1 J/(kg·K)
Rezistivitate electrică (20 °C)	9,61 × 10 ⁻⁸ (Ω·m)
Coefficient de dilatare termică liniară (25 °C)	12 m/m (× 10 ⁶)

Fe și O formează mai mulți compuși oxidici precum: FeO (wüstit), Fe₃O₄ (magnetită), α-Fe₂O₃ (hematită), γ-Fe₂O₃ (maghemită) și ε-Fe₂O₃. Diagrama de fază a Fe-O arată predominanța Fe₂O₃ stoichiometric pentru cea mai mare parte a temperaturilor [13].

Structura cristalină a oxizilor de fier (α-Fe₂O₃ și γ-Fe₂O₃)

Cele mai multe studii fizico-chimice sunt orientate spre fazele **α-Fe₂O₃ și γ-Fe₂O₃**. Așa cum se întâmplă și cu oxizii care conțin Ti, se pare că, prezența unor anioni cum ar fi Cl⁻ favorizează puternic obținerea unui anumit polimorf, α-Fe₂O₃, în timp ce precursorii de tip azotat conduc la γ-Fe₂O₃ [98] la concentrații scăzute ale precursorului în soluția de preparare, dar la concentrații mai mari conduc la un amestec al celor două faze [13].

α-Fe₂O₃ (hematita) prezintă structură cristalină de tip corindon și cristalizează în sistem hexagonal (trigonal) și conține șase unități stoichiometrice. Hematita poate fi de asemenea încadrată în sistemul romboedric, având o constantă de rețea $a_{rh} = 0,5427$ nm [92]. Toți ionii de Fe au o coordonare octaedrică. Hematita este antiferomagnetică la temperaturi sub 950 K, în timp ce sub temperatura Morin (260 K) este feromagnetică [6].

γ-Fe₂O₃ (maghemita) are o structură de spinel invers ca a magnetitei (Fe₃O₄), dar cu câteva vacanțe electronice. Are o celulă elementară cubică, fiecare celulă de maghemită conținând 32 de ioni O²⁻, 21 și 1/3 ioni Fe^{III} și 2 și 1/3 vacanțe. Opt cationi ocupă pozițiile tetraedrice, iar cationii rămași sunt distribuiți la întâmplare în pozițiile octaedrice. Maghemita este ferimagnetică la temperatura camerei. Temperatura Curie a fost estimată între 820 K și 986 K [92].

Proprietăți și aplicații

Proprietățile magnetice ale oxizilor de Fe au fost studiate pe larg, în special utilizarea maghemitei în materialele compozite Fe₂O₃-SiO₂ cu proprietăți magneto-optice și folosirea magnetitei și maghemitei ca substanțe de contrast în imagistica de rezonanță magnetică.

Se consideră că povestea magnetismul a început cu mineralul magnetită (Fe₃O₄), primul material magnetic cunoscut omului. Cu toate acestea, oxidarea magnetitei, care are loc la temperaturi foarte scăzute (> 50 °C), are ca rezultat formarea maghemitei (γ-Fe₂O₃). Ambele sunt materiale foarte similare din punctul de vedere al structurii (tip spinel) și proprietăților magnetice, ceea ce face dificilă diferențierea lor, dar acestea diferă în mod semnificativ în ceea ce privesc caracteristicile optice și electrice. Avantajul principal al maghemitei față de magnetită este stabilitatea chimică. Adaptabilitatea maghemitei se bazează pe posibilitatea de a obține acest material sub formă de particule de diferite morfologii, de la sfere la elipsoide, într-o gamă largă de dimensiuni, între 2 și 1000 nm, care depind de procedurile de sinteză [86].

Printre numeroasele sisteme oxidice, oxizii de fier prezintă o importanță deosebită în aplicațiile tehnologice, industriale și biomedicale, în stocarea de date magnetice, ca ferrofluide [99] sau în orientarea magnetică a transportului de medicamente [100]. Oxizii de fier sunt materialele cele mai investigate în tehnicile biomedicale, datorită biocompatibilității superioare în raport cu alte materiale magnetice. Dintre aceștia, numai maghemita și magnetita sunt capabile să îndeplinească cerințele necesare pentru aplicațiile biomedicale. Aceste cerințe includ

momente magnetice suficient de ridicate, stabilitate chimică în condiții fiziologice și toxicitate scăzută [101, 102].

Pentru a preveni efectele care ar dăuna biocompatibilității nanoparticulelor de oxizi de fier, s-au folosit la suprafața acestora mai mulți polimeri naturali sau sintetici, precum dextranul, polietilenglicolul (PEG), polivinilalcoolul (PVA), polivinilpirolidona (PVP) [101, 103, 104].

Metode de sinteză

Dintre oxizii fierului, cel mai greu se obține γ -Fe₂O₃ și ϵ -Fe₂O₃, comparativ cu α -Fe₂O₃ și Fe₃O₄. Este important ca γ -Fe₂O₃ să se obțină direct ca fază unică, bine cristalizată, din precursori și prin metode adecvate.

Maghemita a fost obținută prin deshidratarea lepidocrocitei (γ -FeOOH) [105] sau prin oxidarea magnetitei [106]. Cea mai frecventă metodă de obținere a nanoparticulelor de γ -Fe₂O₃ este descompunerea termică a sărurilor de Fe³⁺ în diferite condiții [86]. În ultimii ani, interesul a fost orientat spre sinteza din precursori organici: Fe(acac)₃ [107], Fe(CO)₅ în prezența oxigenului rezidual din sistem [108], complexul Fe-uree [Fe(CON₂H₄)₆](NO₃)₃ [109], o soluție omogenă de acid stearic și azotat de Fe(III) hidratat [110], glioxilat și succinat de Fe(III) [75]. Aceste sinteze asigură temperaturi de sinteză scăzute, dimensiune mică a particulelor, o distribuție omogenă a componentilor la nivel molecular, comparativ cu metodele convenționale.

Nanoparticule de α -Fe₂O₃ cu diametrul mediu al cristalitelor de 20 nm și FeOOH (goethită) au fost obținute prin hidroliza controlată a sărurilor de Fe³⁺ [86]. Folosind metoda hidrotermală, Tadic et al. [111] au obținut nanoparticule de hematită cu un diametru mediu al cristalitelor de 8 nm și au realizat un studiu amplu asupra proprietăților magnetice ale acesteia.

Datorită faptului că proprietățile oxizilor de fier depind în mare măsură de mărimea particulelor și formă, metoda de preparare trebuie aleasă astfel încât să ofere materialul dorit pentru o anumită aplicație, iar particule care se obțin să fie uniforme și cu morfologie bine controlată. În prezent, compozitele care conțin nanoparticule de γ -Fe₂O₃ sunt intens studiate pentru potențialele lor aplicații. Sistemele acestor particule foarte mici prezintă proprietăți specifice, în comparație cu materialele bulk, ceea ce oferă noi modalități de utilizare a structurilor magnetice în tehnologie. Aceste proprietăți sunt dependente de dimensiunea particulelor, interacțiunile particulă-matrice și de gradul de dispersie a nanoparticulelor în matrice. Capacitatea de a controla acești parametri care depind în principal de metoda de preparare este de o importanță crucială din punct de vedere fundamental și industrial [86].

1.3.1.2. Oxidul de zinc

Zincul este un metal din grupa a II-a secundară a sistemului periodic. Acesta are valența II, iar configurația electronică este: 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s². Energiile de ionizare pentru obținerea ionilor Zn⁰→Zn⁺→Zn²⁺→Zn³⁺ au valorile de: 9,39 eV, 17,96 eV, respectiv 39,70 eV. Raza atomică a zincului este 1,37 Å, iar raza ionului Zn²⁺ este de 0,83 Å [97].

Din punct de vedere al configurației electronice, zincul are, atât în stare atomică, cât și în combinațiile sale, toți orbitalii d complet ocupați, astfel că nu se încadrează în categoria elementelor tranziționale. Acesta prezintă unele asemănări cu elementele grupei a II-a principale, mai ales cu magneziul prin faptul că, de

exemplu, sulfații lor sunt izomorfi. Pe de altă parte, tendința mare de a forma numeroase combinații complexe, îl apropie de metalele tranzitionale [96].

Tabelul 2 prezintă principalele proprietăți fizico-chimice ale zincului [92, 96, 97].

Tabelul 2. Proprietățile fizico-chimice ale zincului

Mărime fizică	Valoare (u. m.)
Densitate (20 °C)	7,13 g/cm ³
Punct de topire	420 °C
Punct de fierbere	906 °C
Conductivitate electrică	16,6 × 10 ⁶ S/m
Conductivitate termică (25 °C)	116 W/(m·K)
Rezistivitate electrică (20 °C)	5,9 μΩ/cm
Coefficient de dilatare termică liniară (25 °C)	30,2 m/m (x 10 ⁶)

Din punct de vedere a structurii cristaline, zincul face parte din grupa magneziului, care include metalele ce cristalizează într-o rețea hexagonală compactă (HC) [112].

Parametrii rețelei hexagonale a zincului sunt $a_1 = a = 2,6594 \text{ \AA}$ și $a_3 = c = 4,9370 \text{ \AA}$, prin urmare, $a_3/a_1 = 1,856$. Se obține astfel un factor de compactitate $\eta = 0,64$, care este mai mic decât factorul de compactitate a unei rețele cubice cu volum centrat, unde $\eta = 0,680$. În procesul de oxidare termică, scăderea compactității favorizează pătrunderea oxigenului în rețeaua zincului, ceea ce crește mult rata de oxidare [91].

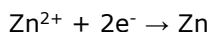
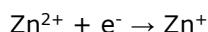
Structura cristalină a oxidului de zinc (ZnO)

Structura cristalină a oxidului de zinc este de tip wurtzit, hexagonală (Fig. 5), cu parametrii rețelei cristaline: $a = 3,249 \text{ \AA}$ și $c = 5,206 \text{ \AA}$. Fiecare atom de zinc este coordonat tetraedral cu patru atomi de O, iar electronii d ai zincului hibridizează cu electronii p ai oxigenului [113]. Oxidul de zinc are o legătură covalentă Zn-O puternică [13].

Oxidul de zinc stoechiometric are o rezistivitate foarte mare, dar de obicei conține atomi de zinc în exces, aceștia influențând structura defectelor, conductivitatea electrică și piezoelectricitatea.

Structura de wurtzit este polară, iar o compresie mecanică în direcția c va produce tensiuni pozitive sau negative în această direcție, depinzând de polaritatea axei c. Aceste două fețe ale cristalului se comportă diferit în ceea ce privesc energiile lor de suprafață, ratele de creștere și caracteristicile de corodare și abraziune. Planul în care se află atomii de oxigen are o energie de suprafață joasă, rata de creștere mică și șlefuieste și zgârie mai rapid decât planul atomilor de zinc [113].

Un ion de Zn^{2+} este transferat în golurile rețelei, captând un electron cedat de la un ion O^{2-} :



iar anionul $2O^{2-} \xrightarrow{-4e^-} O_2$ și moleculele de O_2 părăsesc sistemul [2].

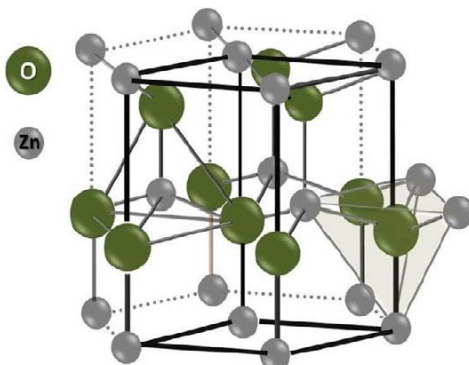


Fig. 5. Structura cristalină a wurtzitei hexagonale ZnO [114]

Mult timp s-a considerat că cristalele de ZnO au un exces de atomi de zinc (ocupând poziții interstițiale) care se comportă ca „impurități donoare”, conferindu-i oxidului o conducție de tip n [115] sau că aceasta este cauzată de prezența unor locuri vacante de oxigen. Cu toate acestea, calculele recente coroborate cu măsurătorile de rezonanță paramagnetică pe cristale de ZnO de puritate ridicată au demonstrat că atribuirea defectelor native nu poate fi justificată corect. S-a arătat că locurile vacante de oxigen sunt de fapt donori profunzi și nu pot contribui la conductivitatea de tip n [116]. În plus, s-a constatat că celelalte defecte punctiforme (de exemplu, interstițiile de Zn și anti-siturile de Zn) sunt de asemenea cauze puțin probabile observate la conductivitatea de tip n la cristalele de ZnO. În schimb, cauza ar fi putea fi legată de încorporarea neintenționată de impurități care acționează ca donori de mică adâncime, cum ar fi hidrogenul. Prin calculele de densitate funcțională s-a demonstrat că interstițiile de H formează o legătură puternică cu O în ZnO și acționează ca un donator de mică adâncime, contrar comportamentul amfoter al interstițiilor de H în semiconductorii convenționali [117]. Ulterior, interstițiile de H au fost identificate și caracterizate în ZnO. În orice caz, H interstițial este foarte mobil și poate difuza cu ușurință din probe, ceea ce face dificilă explicarea stabilității conductivității de tip n la temperaturi relativ ridicate [118]. Mai recent, s-a sugerat că H poate substitui O în ZnO și acționează ca un donator de mică adâncime [117].

Proprietăți și aplicații

Cercetările teoretice și experimentale referitoare la oxidul de zinc prezintă o importanță remarcabilă ce se explică prin numărul foarte mare de aplicații ale acestui material, începând cu ingredientii netoxici din unguenții folosiți în medicină [91], în loțiunile de soare ca blocant UV [13], utilizarea lui în calitate de catalizator în industria cauciucului, fotocatalizator, dar și în calitate de material piezoelectric pentru confecționarea traductoarelor de diferite tipuri, a celulelor solare, a electrozilor transparenti [91] și în sistemele optice liniare sau non-liniare [13].

Aceste aplicații se bazează pe unele caracteristici importante ale acestui oxid: stabilitate chimică și termică ridicată, bandă interzisă largă, tranziții electronice bandă-bandă directe, rezistivitate electrică mică, grad înalt de orientare

a cristalitelor în straturile subțiri [115]. De un interes deosebit este faptul că ZnO poate avea nanostructuri noi (nano-inele, nano-arcuri, nano-elice), care nu sunt în mod tipic observate la alți oxizi, ceea ce se datorează caracteristicilor polare ale suprafețelor. Aceste nanostructuri prezintă potențiale aplicații în construirea unor dispozitive funcționale nanoelectrice [20].

Oxidul de zinc este un compus semiconductor de tipul n-II-IV cu o bandă interzisă largă (3,3 eV) [15]. Este inclus în grupa semiconductorilor binari de tipul $A^{II}B^{VI}$, compuși formați prin interacțiunea elementelor din grupa a II-a secundară (Cd, Zn și Hg) și a celor din grupa a VI-a principală (O, S, Se, Te). Cele două grupe sunt simetrice în sistemul periodic față de grupa a IV-a, în care se găsesc elemente semiconductoare tipice (diamant, germaniu, siliciu) [91].

Oxidul de zinc este, așadar, un material de bază important datorită costului scăzut, valorii mari a lărgimii benzii interzise, valorii mari a energiei de legătură a excitonului (60 meV) [20] și a proprietăților luminescente [119]. ZnO face parte din categoria oxizilor conductori și transparenti în domeniul vizibil, având o conductivitate electrică ridicată (mai ales în cazul în care este dopat cu Al sau In). Cristalele de ZnO sunt transparente în domeniul spectral vizibil și ultraviolet. Indicele de refracție (pentru $\lambda = 5893 \text{ \AA}$) este de 2,068 [91].

În ultimii ani, oxidul de zinc și materialele asociate cu acesta au atras atenția din ce în ce mai mult datorită aplicațiilor ca materiale filtrante pentru emițători de lumină ultravioletă [15], pentru aplicații optoelectronice în domeniul undelor scurte (verde, albastru și ultraviolet) [120, 121], stocare de informații și senzori [122] având proprietăți similare cu cele ale nitritului de galiu (GaN), folosit la LED-uri [123].

Este cunoscut faptul că poluarea mediului a devenit din ce în ce mai serioasă odată cu dezvoltarea industriei. Oxidul de zinc este foarte mult folosit în senzorii de gaz. S-a confirmat faptul că nanomaterialele de ZnO sunt eficiente în detectarea agenților oxidanți și reducători ca dioxidul de azot, formaldehidă, acetonă și etanol. Totuși, mai sunt multe probleme de rezolvat, precum: îmbunătățirea răspunsului, reducerea temperaturii de operare și păstrarea stabilității. Nanoparticulele de ZnO de tipul „sfere poroase” sunt însă candidați promițători pentru aplicații în domeniul senzorilor de gaz. Mao et al. au observat o performanță excelentă la concentrații scăzute de acetonă [14].

Metode de sinteză

În natură, oxidul de zinc se găsește sub forma unui mineral numit **zincit**. ZnO cristalin este termocromic, schimbându-și culoarea când este încălzit în aer de la alb la galben și revenind la culoarea inițială când este răcit [112].

Pentru obținerea ZnO au fost utilizate diferite metode: precipitare [124], piroliză prin pulverizare [125], proces hidrotermal [15], solvotermal [20], sol-gel [64, 126], combustie [127], metoda pirosolilor [128].

Pulberi de oxid de zinc cu diferite morfologii (prismă, elipsoid, floare, ganteră, naofire, nanotije) au fost cu succes preparate prin procesul hidrotermal (la 60 °C, timp de 6 ore într-o autoclavă Thai), folosind ca și precursori azotatul de zinc și NaOH [15]. S-a observat că forma pulberii de ZnO depinde de concentrația alcalină, astfel că la concentrație scăzută, microstrucura pulberii are formă de prismă, iar la concentrație mai ridicată, formă de floare. A fost de asemenea studiată activitatea fotocatalitică a pulberii, care depinde de cristalinitatea și morfologia particulelor.

Vafae și Ghamsari [64] au obținut nanoparticule de ZnO cu formă sferică și diametrul mediu al cristalitelor de 3-4 nm prin metoda sol-gel. În acest studiu s-a folosit trietanolamina (TEA) ca surfactant. S-a ales cel mai bun raport al precursorilor astfel încât oxidul de zinc obținut să dea cele mai bune proprietăți optice.

Parra și Haque [123] au studiat efectul temperaturii de calcinare asupra proprietăților structurale și optice ale nanoparticulelor de ZnO. S-au obținut nanoparticule de ZnO printr-o metodă chimică simplă apoasă cu parametrii controlați, fără a fi implicat alt agent de captare. Pe măsură ce temperatura de calcinare a crescut de la 200 la 500 °C, dimensiunea cristalitelor a crescut de la 30 nm la 44 nm. S-a observat faptul că absorbția nanoparticulelor de ZnO depinde de dimensiunea particulelor.

Oxizii semiconductori, ca o importantă serie de materiale candidate pentru dispozitive optoelectronice și senzori, au atras atenția în mod considerabil în cercetarea științifică și în aplicațiile tehnologice. Recent, structurile unidimensionale de ZnO, inclusiv nanofire și nanotuburi au atras interesul în domeniul nanotehnologiei, în ultimii ani o atenție deosebită fiind acordată sintezei ZnO folosind tehnica evaporării rezistive urmată de oxidare uscată (oxidare termică în prezență de oxigen) [129].

Mai mulți autori au obținut ZnO prin descompunerea termică a unor precursori organici: citrat de zinc [130], malonat de zinc [131, 132] sau succinat de zinc [133].

1.3.1.3. Oxidul de magneziu

Magneziul aparține grupei a II-a principale a sistemului periodic, grupa metalelor alcalino-pământoase. Acesta își păstrează luciul metalic la aer, datorită unui strat protector, transparent și subțire de oxid, asemănându-se din acest punct de vedere cu aluminiul. Are valența II, iar configurația electronică este: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Magneziul cristalizează într-o rețea hexagonală compactă regulată, astfel încât fiecare atom are 12 vecini la distanțe egale [112].

Tabelul 3 prezintă principalele proprietăți fizico-chimice ale magneziului [97].

Tabelul 3. Proprietățile fizico-chimice ale magneziului

Mărime fizică	Valoare (u.m.)
Densitate (20 °C)	1,74 g/cm ³
Punct de topire	650 °C
Punct de fierbere	1100 °C
Conductivitate electrică	22,6 × 10 ⁶ S/m
Conductivitate termică (25 °C)	156 W/(m·K)
Rezistivitate electrică (20 °C)	4,39 μΩ/cm
Coeficient de dilatare termică liniară (25 °C)	24,8 m/m (x 10 ⁶)

Având un înveliș de gaz rar, ionii metalelor alcalino-pământoase au o tendință foarte slabă de a forma complecși. Datorită raportului sarcină/rază de 3,3, combinațiile magneziului au un caracter parțial covalent (se cunoaște faptul că sarcina mare concentrată în volum mic favorizează formarea de legături covalente) [96].

Structura cristalină a oxidului de magneziu (MgO)

Oxidul de magneziu cristalizează în sistemul cubic și prezintă aceeași rețea cristalină, de tip NaCl (halit) ($a = 4,2112 \text{ \AA}$) [6], asemănătoare cu a altor oxizi ai metalelor alcalino-pământoase (Fig. 6). În natură, MgO apare sub forma unui mineral, **periclaz** [96].

Între ionii din rețea se exercită forțe de legătură electrostatice, iar coordinația Mg:O este de 6:6, fiecare ion fiind înconjurat de 6 ioni de semn contrar [2]. Legătura ionică din MgO favorizează, în general, defecte Schottky [112], adică rămâne neocupat locul unui anion sau cation în rețeaua cristalină. Fața nepolară (100) este cea mai stabilă suprafață, astfel că particulele de MgO au de obicei o formă cubică [13].

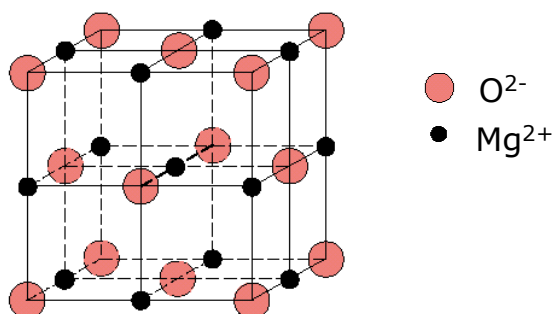


Fig. 6. Celula elementară a MgO
(adaptare după [92])

În starea sa „bulk”, MgO este un compus ionic cu o lărgime a benzii interzise de 7 eV. Pentru nanoparticulele mici de MgO se poate măsura o reducere a benzii interzise folosind tehnici de absorbție optică, iar efectele potențialului electrostatic Madelung pot fi mai slabe decât cele din MgO bulk. Cationii de Mg în fața (100) sunt penta-coordinați și au o încărcare apropiată de cationii din bulk. Acești atomi au o activitate mai scăzută și pot să nu prezinte interes în aplicațiile chimice ale nanoparticulelor de MgO. Pe de altă parte, atomii de Mg localizați la colțurile sau marginile rețelei din nanoparticulele de MgO au un număr de coordinare relativ mic și o încărcare pozitivă, care este substanțial mai mică decât cea din bulk. Un aspect important în ceea ce privește nanoparticulele de MgO este posibila prezență a locurilor libere de oxigen. Acestea pot avea o influență foarte mare asupra proprietăților chimice și electronice ale nanoparticulelor. Locurile vacante anionice din MgO sunt cunoscute ca centre F (din cuvântul german „farbe” = culoare), deoarece atunci când centrul este localizat la suprafața oxidului, tranziția se încadrează în spectrul vizibil, schimbând astfel culoarea materialului. În funcție de sarcină pot exista centre F, F⁺ și F²⁺ care corespund înlăturării unui atom de O neutru, al unui anion O⁻ sau O²⁻ [134]. Centrele F pot fi descrise ca o pereche de electroni prinsă în cavitatea lăsată de oxigenul lipsă. Ele pot produce stări electronice localizate cu mult deasupra benzii de valență a MgO. Centrele F⁺ constau într-un singur electron asociat cu locul vacant și dau naștere unui semnal tipic în EPR (rezonanță paramagnetică electronică) [135]. În cele din urmă, centrele F²⁺ au un deficit mare de electroni și au tendința de a ioniza moleculele legate [136].

Studiile teoretice au arătat că prezența unor locuri libere de O este esențială pentru a avea nanoparticule de MgO cu activitate chimică ridicată [134, 136]. De fapt, locurile libere de O sunt atât de reactive încât acestea pot să nu fie stabile în mediul chimic al majorității reacțiilor catalitice.

Pentru mai multe aplicații industriale MgO este dopat cu cantități mici de metale tranzitionale. Un astfel de dopaj poate induce transformări structurale și poate fi folosit pentru a stabili nanoparticule de MgO care expun fețele (110) sau (111). Dopajul, de asemenea, poate duce la perturbații ale proprietăților electronice ale nanoparticulelor prin favorizarea formării locurilor libere de O sau prin introducerea unor noi stări ocupate deasupra benzii de valență a MgO [137].

Proprietăți și aplicații

Expansiunea nanotehnologiei în diferite domenii a generat cercetarea cu privire la noi materiale ce au proprietăți optimizate.

Printre compușii grupelor IIA-VIB ai metalelor alcaline și alcalino-pământoase, MgO ocupă o poziție specială datorită proprietăților sale interesante și versatile și a potențialelor aplicații industriale în farmaceutică [138], ecrane LCD cu electroluminescență, plasmă sau cu fluorescență [139], materiale de acoperire reflectorizante și anti-reflectorizante [140], aditivi pentru combustibilii lichizi grei [141], cataliză [142], în dispozitivele optoelectronice [143], senzori de gaz, pigmenți [144], în industria chimică ca epurator pentru gazele poluante din aer (CO_2 , NO_x , SO_x) [13] și din apă [145], în fotocataliză [146].

Proprietăți noi și folositoare ale MgO apar când este folosit ca pulbere nanocristalină [63]. Nanoparticulele de MgO pot fi folosite ca adsorbanti reactivi, au fost utilizate pentru decontaminarea agenților chimici de luptă [147] și pentru reducerea clorofluorocarburilor [148].

Datorită suprafeței mari, active din punct de vedere electrochimic, a biocompatibilității unice, a stabilității chimice și proprietăților catalitice, nano/microstructurile de MgO pot fi utilizate pentru a fabrica biosenzori amperometrici extrem de sensibili. În majoritatea biosenzorilor, nanostructurile de MgO servesc ca materiale foarte absorbante pentru imobilizarea enzimei [149].

Metode de sinteză

MgO se găsește în natură sub formă de periclaz, singura formă cristalină a oxidului de magneziu. În trecut, periclazul a fost sintetizat prin calcinarea mai multor tipuri de săruri sau prin deshidratarea brucitului $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [150].

Mai multe metode de sinteză precum metoda sol-gel [151], hidrotermală [152], piroliza prin pulverizare în flacără [153], depunere chimică a fazei gazoase [154], metoda surfactanților [85] au dus la obținerea nanoparticulelor de MgO. Oricum, morfologia și proprietățile oxidului de magneziu rezultat depind foarte mult de metoda de sinteză și de condițiile de procesare [63].

Metoda combustiei a fost raportată de Kaviarasu et al. [16] ca fiind o metodă versatilă de a sintetiza nanoparticule de MgO, folosind $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ca agent oxidant și glicina ca și combustibil. Prin încălzirea la 185 °C și menținerea amestecului oxidant-combustibil până la eliminarea N_2 și CO_2 a fost obținut MgO ca reziduu (20 nm). Pulberea sintetizată a fost calcinată la 700 °C când au rezultat nanoparticule de MgO cu diametrul mediu al cristalitelor de 23 nm. Observațiile asupra absorbției optice a pulberilor de MgO au indicat faptul că oxidul de magneziu

sintetizat prin metoda combustiei este potrivit pentru adsorbția și disocierea moleculelor polare, remedierea deșeurilor toxice.

Nanoparticule de MgO au fost obținute prin precipitare rapidă folosind $Mg(NO_3)_2$, $NaHCO_3$, NaOH și PVP (agent surfactant) la temperatura camerei [94]. După uscarea precursorului rezultat, $Mg(OH)_2$, la 80 °C, prin calcinare la 350 °C, 3 ore, s-au obținut nanoparticule de MgO cu structură hexagonală și diametrul mediu al cristalitelor de 20 nm.

Kim et al. [155] au studiat efectul adăugării acidului acetic la metoxidul de magneziu asupra stabilizării precursorului și a comportamentului de cristalizare a nanoparticulelor de MgO rezultate prin metoda sol-gel. Astfel, după adăugarea acidului acetic, temperatura de cristalizare a gelului scade semnificativ, de la 350 °C la 250 °C. Chowdhury și Kumar [156] au sintetizat MgO cu un grad ridicat de cristalinitate folosind acid oxalic și acetat de magneziu ca precursor, care este mai ieftin decât etoxizii de magneziu. Prin calcinarea oxalatului de magneziu la 1000 °C, timp de 14 ore s-a obținut faza unică de MgO cu structură cubică și diametrul mediu al cristalitelor de 69 nm.

Bagheri et al. [93] au raportat obținerea pulberii de MgO sub formă de nanoparticule printr-o metodă simplă, metoda condensării prin reflux folosind diferite șabloane. S-a constatat că acestea influențează mărimea și speciile particulelor. Nanostructurile de MgO preparate, cu diametrul mediu al cristalitelor între 4-7 nm au fost utilizate pentru degradarea fotocatalitică a colorantului organic carmin indigo din apă.

Este bine cunoscut faptul că sinteza hidrotermală, procesul sol-gel, precipitarea, piroliza prin pulverizare, metoda surfactantului și metoda solvothermală produc nanopulberi cu cristalinitate ridicată. Cu toate acestea, aceste procese sunt de obicei greu de realizat, din punct de vedere economic, pentru producerea pe scară largă a nanomaterialelor. Pramanik [157] pare a fi primul autor care a propus descompunerea termică a unei soluții de azotați metalici și polivinilalcool (PVA), ca o metodă simplă pentru prepararea oxizilor de ordinul nanometrilor. Cu toate acestea, autorul nu a sintetizat nanopulberi de MgO și nici nu a studiat cinetica creșterii acestora. Meshkani și Rezae [158] au folosit, de asemenea, o soluție de azotat de magneziu și PVA pentru a obține MgO. Autorii au accelerat reacția de hidroliză utilizând o soluție apoasă de amoniac, dar au dizolvat PVA folosind apă caldă, în loc să îl ardă. Într-adevăr, combustia prin metoda sol-gel utilizând PVA oferă o cale foarte simplă și ieftină de a obține pulberi de dimensiuni nanometrice, care au o compoziție omogenă din punct de vedere chimic, suprafață specifică mare, dimensiuni uniforme și reactivitate bună fără a fi nevoie de etape elaborate în timpul sintezei.

Procesul de combustie din metoda sol-gel are loc în trei etape consecutive. În primul rând, sărurile metalice, de exemplu azotatul de magneziu, se dizolvă în apă și se amestecă cu un agent de complexare adecvat, pentru a se forma gelul. Gelul este lăsat să se formeze și să asigure o stabilizare sterică sau polimerică a dispersiei coloidale. Apa este eliminată printr-o încălzire corespunzătoare și, în final, întregul sistem este încălzit până când procesul de combustie consumă matricea organică și lasă oxidul. Ca și agenți de complexare și formatori de gel pot fi folosiți: acidul citric, glicina, ureea, hidrazina, PVA, polietilenglicolul (PEG), acidul poliactic (PAA). PVA-ul a fost selectat ca și agent de complexare, deoarece este un material prim ieftin, biodegradabil și ne-toxic [159].

Bueno et al. [144] au studiat influența timpului și a temperaturii în etapa de ardere din procesul de sinteză asupra morfologiei și microstructurii MgO nanocristalin sintetizat folosind metoda sol-gel asistată de combustia PVA.

S-a observat că dimensiunea cristalitelor de MgO crește odată cu creșterea temperaturii, în timp ce suprafața specifică scade odată cu creșterea temperaturii. Energia de activare pentru creșterea cristalitelor a fost estimată la $\sim 223,7$ kJ/mol. Controlând parametrii de proces s-a obținut MgO în rețea cubică cu fețe centrate (Fcc), aparținând grupului spațial Fm-3m, cu diametrul mediu al cristalitelor în intervalul 13,6-98,7 nm și o suprafață specifică de până la 81,54 m²/g.

Diferiți autori au obținut MgO prin descompunerea termică a unor precursori organici: oxalat de magneziu [160], precursor polimeric de tip citrat [161], acetat de magneziu [162].

Kumar și Kumar [63] au obținut nanoparticule de MgO folosind Mg(NO₃)₂·6H₂O și acid oxalic ca precursori și etanol ca solvent. Oxalatul de magneziu rezultat în urma procesului sol-gel a fost calcinat la 500, 600, 800 și 1000 °C, obținându-se faza unică fcc de periclaz MgO cu diametrul mediu al cristalitelor ce crește de la 6,5 nm (500 °C) la 73,5 nm (1000 °C).

Samodi et al. [163] au studiat formarea MgO prin metoda chimică pe cale umedă la temperatură joasă. Pornind de la acetatul de magneziu Mg(CH₃COO)₂·4H₂O, soluție de amoniac ca agent de precipitare și polietilenglicol (PEG) și polivinilalcool (PVA) ca surfactanți, au fost obținute nanoparticule de MgO cu diferite morfologii. Rezultatele experimentale au arătat că surfactanții și solvenții au un rol important în compoziția precursorului, care are efecte determinante asupra morfologiei nanoparticulelor și a dimensiunii cristalitelor de MgO obținute.

1.3.1.4. Oxidul de aluminiu

Aluminiul este al treilea element ca răspândire terestră, după oxigen și siliciu. Este un metal ce aparține grupei a III-a principale a sistemului periodic, are valența III și configurația electronică: 1s²2s²2p⁶3s²3p¹. Aluminiul cristalizează în rețea cubică cu fețe centrate [96].

În tabelul 4 sunt prezentate principalele proprietăți fizico-chimice ale aluminiului [92, 97].

Tabelul 4. Proprietățile fizico-chimice ale aluminiului

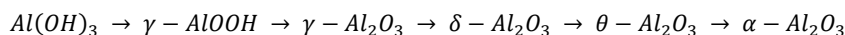
Mărime fizică	Valoare (u.m.)
Densitate (20 °C)	2,7 g/cm ³
Punct de topire	660 °C
Punct de fierbere	2518 °C
Conductivitate electrică	37,7×10 ⁶ S/m
Conductivitate termică (25 °C)	237 W/(m·K)
Rezistivitate electrică (20 °C)	2,6548 μΩ/cm
Coeficient de dilatare termică liniară (25 °C)	23,1m/m (x 10 ⁶)

Conductivitatea termică este de două ori mai mare decât a fierului și jumătate din cea a cuprului [96].

Structura cristalină a oxidului de aluminiu (Al₂O₃)

Oxidul de aluminiu este un oxid complex din punct de vedere structural, având mai multe faze metastabile: η-, γ-, δ-, θ-, β-, κ-, χ- și α-Al₂O₃ [164], care în cele din urmă, trec în faza stabilă α-Al₂O₃.

α - Al_2O_3 cu structură hexagonală și parametri de rețea $a = 4,758 \text{ \AA}$ și $c = 12,991 \text{ \AA}$ este cea mai stabilă fază a oxidului de aluminiu, din punct de vedere termodinamic. Calcinarea gipsitului $\text{Al}(\text{OH})_3$ arată o serie de descompuneri și transformări ale fazelor compușilor spre cele mai stabile faze la temperaturi mai ridicate [65]. Odată cu creșterea temperaturii de calcinare, seria de transformări este:



Factori precum mărimea particulei, viteza de încălzire, impurități și atmosfera pot influența secvența fazelor de transformare a oxidului de aluminiu, datorită efectului cineticii de transformare. După Gitzen [165], γ - Al_2O_3 se transformă în δ - Al_2O_3 când e calcinat la temperaturi mai mari de $800 \text{ }^\circ\text{C}$. δ - Al_2O_3 se transformă în θ - Al_2O_3 la temperaturi mai mari de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. În final, θ - Al_2O_3 se transformă în α - Al_2O_3 la calcinare peste $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Prezența impurităților poate provoca însă schimbări ale valorilor temperaturilor la care au loc transformările de fază [164]. Nenițescu [96] a susținut că la temperaturi de peste $900 \text{ }^\circ\text{C}$, forma γ - Al_2O_3 trece în forma α - Al_2O_3 .

α - Al_2O_3 prezintă structură cristalină de tip corindon, în care fiecare cation Al^{3+} este înconjurat de 6 anioni O^{2-} , iar fiecare anion O^{2-} se leagă de 4 cationi Al^{3+} . Legăturile Al-O care formează octaedrii $[\text{AlO}_6]$ au lungimi diferite, 3 legături Al-O au $1,852 \text{ \AA}$, iar celelalte 3 legături au $1,972 \text{ \AA}$, având caracter parțial covalent [2, 6].

Rețeaua γ - Al_2O_3 se deosebește de cea a α - Al_2O_3 prin faptul că ionii de Al^{3+} ocupă golurile octaedrice ale rețelei, ca în rețeaua fazei α , dar ionii de O^{2-} sunt aranjați cubic compact [2].

Figura 7 prezintă celula elementară a α - Al_2O_3 , care cristalizează în sistem hexagonal sau trigonal.

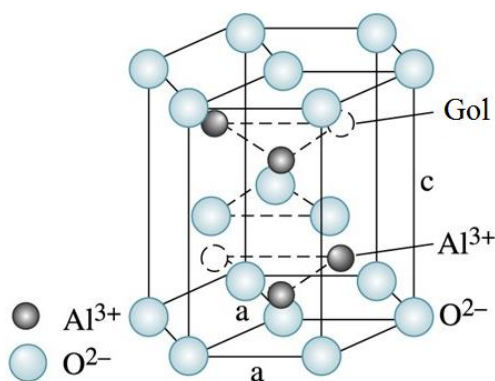


Fig. 7. Celula elementară a corindonului
(<http://slideplayer.com/slide/4128375/>)

Celula elementară a α - Al_2O_3 conține 6 unități în prisma rombică, adică $1/3$ din prisma hexagonală [6].

Studiile teoretice despre clusterelor mici $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ ($n \leq 15$) au arătat anumite asemănări structurale, electronice și chimice cu unele suprafețe ale α - Al_2O_3 . γ - Al_2O_3 este faza nanostructurată cea mai frecvent obținută prin cele mai multe metode de sinteză, dar, de asemenea, este sintetizat și α - Al_2O_3 polimorf cu suprafață mare.

Corindonul, structura $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ este faza cea mai stabilă din punct de vedere termodinamic, dar lucrarea lui McHale et al. [166] a evidențiat faptul că $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ are o energie de suprafață mai mică și devine stabilă energetic la dimensiuni apropiate de 10 nm (suprafață BET de circa 75 m²/g). Ei au arătat, de asemenea, că energia suprafețelor este influențată de moleculele de apă și de grupările hidroxil. Caracteristicile de suprafață ale fazei gamma au fost studiate pe larg de către Knozinger și Ratnasamy [167], iar Busca [168] și-a alcătuit cea mai recentă lucrare pe baza proprietăților de suprafață ale fazelor polimorfe principale gamma și alfa.

În plus, studiile moderne au arătat că chimia suprafeței de **alumină** nanostructurată depinde nu numai de dimensiunea particulei primare, ci și de caracteristicile ce țin de nanoporozitate. Polimorful gamma trece prin etape complexe pentru a trece în faza alpha prin creșterea temperaturii; faza delta se observă în mod tipic între 973-1273 K, evoluând în faza teta care trece în final în faza alfa la temperaturi între 1273-1373 K. Transformarea $\gamma\text{-}\delta\text{-}\theta$ este topotactică, cu sinterizare vastă și pierderea de suprafață, dar menține împachetarea cubică fcc a sub-rețelei de oxigen. Această transformare complexă a fost abordată teoretic, confirmând ideea migrării atomului de aluminiu, în timp ce atomul de oxigen rămâne fix [169].

Numărul și natura intermediarilor, precum și temperatura transformării fazei γ în faza θ depinde de un număr mare de parametri, ca natura precursorilor sau a pH-ului și de dimensiunea inițială a fazei gamma. Faza $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se obține printr-un mecanism de creștere (nucleație) prin care etapa cheie este reordonarea anionilor din structura cubică în structura hexagonală [13].

Proprietăți și aplicații

Atenția în sistemul Al-O este centrată pe Al_2O_3 stoichiometric datorită importanței sale ca și component catalizator sau absorbant și material ceramic într-o multitudine de procese industriale. Alumina nanostructurată este utilizată mai nou ca suport al fazelor active în domeniul catalizei sau este acoperită cu alte materiale, cum ar fi YAG sau nano-Ni/-W, pentru a produce materiale cu proprietăți mecanice cu o mare rezistență la deformare la temperaturi medii (YAG) sau cu duritate peste 30 GPa (Ni, W) [170]. Există șapte faze Al_2O_3 , deși doar patru, α , δ , θ , și γ sunt de obicei implicate în cele mai multe procese industriale.

Pulberea fină de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ are un potențial ridicat pentru o arie foarte largă de aplicații precum materiale cu rezistență ridicată, ceramice electronice și catalizatori [65].

Alumina este unul dintre oxizii ceramici cei mai importanți și are o gamă largă de utilizări. Încă din 1970, a fost folosit ca material pentru implanturi datorită compatibilității sale cu țesuturile și a bunelor proprietăți mecanice [171].

Nano-pulberile de alumină au aplicații la temperatură ridicată și sunt folosite în multe industrii, precum: ca material refractar, electronică, metalurgică, opto-electronică, microelectronică și compozite ceramice fine [112, 170]. Aceste aplicații se datorează proprietăților aluminei, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, care are densitatea de 3,95-4,1 g/cm³, punct de topire de 2072 °C și punct de fierbere de 2977 °C. Alumina are, de asemenea, o rezistență ridicată la abraziune prin compresie, rezistență chimică mare, rezistență ridicată la șoc termic, grad ridicat de refractivitate, rezistență dielectrică ridicată și este transparentă la frecvențele undelor radio [164]. Banda interzisă de 9,9 eV face ca oxidul de aluminiu să fie un material promițător ca și izolator. Datorită siturilor acide sau bazice de la suprafață, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ este folosit ca fază solidă în cromatografie și ca și catalizator eterogen sau suport catalitic [112].

Metode de sinteză

Mai multe procese convenționale au fost folosite pentru sinteza α - Al_2O_3 : amestecare mecanică [172], precipitare [173], metoda sol-gel, folosind ca precursori tri-izopropilatul de aluminiu [174] sau azotatul de aluminiu [175, 176] și combustia [177]. Sinteza mecanică a α - Al_2O_3 necesită bile pentru amestecarea mecanică, ceea ce face posibilă introducerea de impurități cu ușurință. Reacția în fază de vapori pornind de la un precursor în stare gazoasă necesită temperaturi mai mari de 1200 °C. Metoda precipitării prezintă dezavantajul complexității sale și a consumului de timp necesar spălărilor repetate. Formarea directă a α - Al_2O_3 prin metoda hidrotermală implică temperatură și presiune ridicată. Metoda combustiei a fost folosită pentru a obține pulberi de α - Al_2O_3 , chiar dacă pulberea obținută din acest proces este de obicei foarte agregată, dar conține nanoparticule primare. Metoda sol-gel bazată pe precursori folosește de obicei alcoxi metalici ca materii prime, dar prețul ridicat al alcoxizilor și timpul mare de gelificare limitează aplicarea acestei metode [159].

α - Al_2O_3 sub formă de pulbere a fost sintetizat prin metoda sol-gel [176], folosind un precursor polimeric citrat derivat din azotat de aluminiu și soluție de acid citric. Raportul molar acid citric:azotat metalic a jucat un rol important în tranziția de fază și controlul morfologiei aluminei. Faza unică α - Al_2O_3 s-a format după tratamentul termic la 1000 °C. Raportul molar tot mai mare de acid citric: azotat de aluminiu s-a dovedit a fi în favoarea tranziției γ - Al_2O_3 către α - Al_2O_3 , în timp ce precursorul cu raportul de acid citric: azotat de aluminiu = 1:1 a condus la pulberea ultrafină, bine dispersată de α - Al_2O_3 , cu o dimensiune a particulelor de 200 nm.

Varghese et al. [178] au studiat efectul polivinilalcoolului (PVA) asupra sintezei nanoparticulelor de α - Al_2O_3 prin metoda sol-gel. PVA a fost utilizat ca agent stabilizator de suprafață. Rezultatele au indicat faptul că adăugarea de PVA a influențat dimensiunea particulelor și a redus gradul de agregare.

În ultimii ani, atenția a fost îndreptată spre obținerea de nano-pulberi de α - Al_2O_3 cu puritate ridicată prin mai multe rute: uscarea prin înghețare a soluțiilor de sulfat [179], descompunerea compușilor organo-metalici în fluide supercritice [180], electrorotire [181]. Multe dintre aceste tehnici produc nanoparticule care sunt fie amorfe, fie în faza γ - Al_2O_3 . Prin unele tehnici, alumina își pierde natura nanocristalină prin calcinări repetate, iar din cauza faptului că γ - Al_2O_3 se transformă în α - Al_2O_3 , intervine creșterea rapidă a particulelor. Procesul de creștere a particulelor distruge proprietățile pulberilor de alumina nanocristaline inițiale. La aceste tehnici, se pot adăuga acizi concentrați, cum ar fi acidul sulfuric, acidul clorhidric sau acidul azotic care reacționează cu aluminiul pentru a forma săruri de aluminiu [164].

Zaki et al. [182] au obținut α - Al_2O_3 prin procesul Pechini la o temperatură de calcinare relativ scăzută. Pentru sinteza nanoparticulelor s-a folosit un polimer obținut din acid citric și etilenglicol prin metoda amestecării prin topire, ca agent de chelare pentru cationii de aluminiu. Prin calcinare la 925 °C s-au obținut nanoparticule cu diametrul mediu al cristalitelor de 8-16 nm.

1.3.2. Oxizi dubli de tip spinel

Spinelii sunt clasa de minerale cu formula generală AB_2O_4 care cristalizează în sistemul cubic, cu anionii aranjați într-o rețea împachetată cubic [183], unde A reprezintă un cation metalic bivalent, care în mod normal ocupă un gol tetraedric, iar B reprezintă cationi metalici trivalenți care ocupă în mod normal, golurile

octaedrice ale rețelei. Denumirea acestei clase de compuși oxidici provine de la mineralul aluminat de magneziu ($MgAl_2O_4$) [184].

Structura spinelului este un sistem cubic format din 32 atomi de oxigen [185] care determină o rețea cubică cu fețe centrate ce prezintă goluri tetraedrice sau octaedrice.

Există trei tipuri de spineli, în funcție de modul de ocupare al golurilor [2, 6]:

- a) **Spineli normali** (Fig. 8), AB_2O_4 , în care cationii A ocupă 1/8 din golurile tetraedrice (8 goluri tetraedrice), iar cationii B ocupă 1/2 din golurile octaedrice (16 goluri octaedrice).

Pentru a evidenția cationii coordinați octaedric, în literatură [112] se folosește paranteza dreaptă, $A[B_2]O_4$.

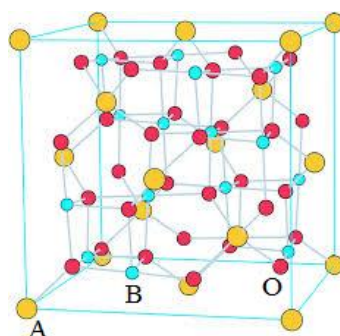


Fig. 8. Structura spinelului normal cubic [186]

- b) **Spineli inversi** (Fig. 9), în care cationii B se află în proporție de 50% în goluri tetraedrice și 50% în goluri octaedrice, iar cationii A în cealaltă jumătate de goluri octaedrice ocupate, $B[AB]O_4$. Spineli inversi cu formula AFe_2O_4 sunt denumiți ferite.

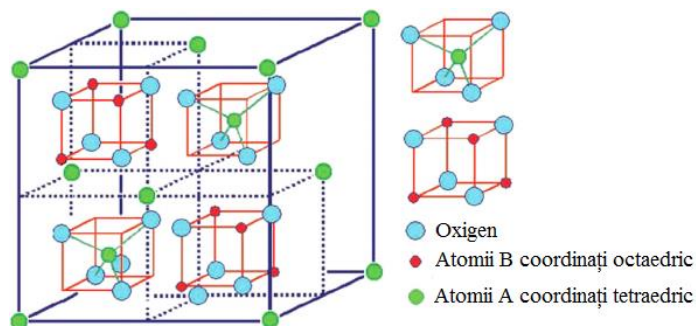


Fig. 9. Structura spinelului invers cubic [187]

În spineli inversi, 8 ioni M^{III} ocupă golurile tetraedrice, iar cei 8 ioni M^{II} sunt distribuiți la întâmplare alături de ceilalți ioni M^{III} în 16 goluri tetraedrice [2, 96].

- a) **Spineli micști**, în care există o ocupare neomogenă a golurilor, astfel încât cationii A și B se află în ambele tipuri de goluri.

Pentru stabilirea tipului de spinel din punct de vedere structural, în literatură [112] se folosește factorul de ocupare, λ , care reprezintă fracțiunea de atomi B aflați în pozițiile tetraedrice. Pentru spinelul normal, $\lambda=0$, în timp ce pentru spinelul invers, $\lambda=0,5$.

Ionii A și B cu configurații electronice d^0 favorizează structura de spinel normal, iar atunci când A^{2+} este un ion d^6 , d^7 , d^8 sau d^9 și B^{3+} este Fe^{3+} este favorizată structura de spinel invers [6]. Rețeaua spinelului normal este caracterizată prin constanta de rețea a și prin parametrul intern u (care specifică poziția anionului de oxigen în celulă) [188].

Printre numeroasele solide anorganice, oxizii micști de tip spinel AB_2O_4 sunt foarte cunoscuți pentru acțiunea lor puternic catalitică. Acești oxizi sunt netoxici, ieftini, materiale foarte stabile cu rezistență mare la acizi și baze, puncte de topire ridicate [11, 95] și suprafață specifică relativ mare. Aceste proprietăți le-au făcut potrivite pentru folosirea ca și catalizatori eterogeni solizi pentru transformări organice [95].

Pe lângă larga lor utilizare ca și catalizatori, oxizii spinelici sunt de mare interes datorită folosirii lor ca materiale magnetice, pigmenți și materiale refractare. Spinelii de tip aluminat au stabilitate termică ridicată, rezistență mecanică mare și suprafață specifică scăzută [11].

1.3.2.1. Aluminatul de zinc ($ZnAl_2O_4$)

$ZnAl_2O_4$, cunoscut și sub numele de **gahnit**, este un oxid de tip spinel, cu structură împachetată cubică cu fețe centrate și simetrie în grupul spațial $Fd3m$ [188]. $ZnAl_2O_4$ poate fi scris $Zn[Al_2]O_4$ pentru a arăta că toți cationii Al^{3+} ocupă golurile octaedrice [112]. Având substratul $(n-1)d$ complet, Zn^{2+} preferă o coordonare tetraedrică, cu legături sp^3 , astfel cationii se situează în centrul tetraedrilor formați din 4 anioni de O^{2-} [2].

Proprietăți și aplicații

$ZnAl_2O_4$ are stabilitate chimică și termică ridicată, rezistență mecanică mare, suprafață specifică joasă, fiind potrivit pentru un domeniu larg de aplicații, ca înveliș optic ori „matrice-gazdă”, materiale ceramice la temperatură înaltă, catalizatori și suporturi catalitice. În ultimii ani, spinelul $ZnAl_2O_4$ a fost pe larg folosit ca și catalizator în reacții precum: degradarea toluenului gazos, transesterificarea uleiurilor vegetale, combustia izobutanului [189] și în multe reacții catalitice ca și catalizator eterogen, precum reacții de cracare, deshidratare, hidrogenare și dehidrogenare [95, 190].

Aluminatul de zinc este, de asemenea, un material semiconductor potrivit pentru aplicațiile fotoelectronice în UV, datorită benzii interzise largi ($\sim 3,8$ eV) [189]. Investigațiile recente au arătat că acest sistem poate fi folosit ca material transparent și electro-conductiv la lungimi de undă mai mari de 320 nm [190]. Acest lucru a atras considerabil interesul în rândul cercetătorilor pentru o varietate de aplicații. Aluminatul de zinc a fost studiat ca material candidat pentru acoperiri optice reflectorizante în industria aerospațială [188].

Degradarea fotocatalitică a poluanților organici din ape precum coloranți, fenol și pesticide folosind diferite materiale semiconductoare a atras atenția în ultimul timp. Recent, nanocompozitul $ZnO/ZnAl_2O_4$ a fost folosit pentru fotodegradarea colorantului metiloranj, sub iradiere cu lumină artificială UV.

Battiston et al. a observat activitatea fotocatalitică satisfăcătoare a particulelor de $ZnAl_2O_4$ pentru degradarea colorantului Procion roșu din soluție apoasă [189].

Aluminatul de zinc este cunoscut a fi activ în sinteza metanolului și reducerea selectivă a oxizilor de azot, în special prin adăugare de Cu și în sinteza stirenului din acetofenonă.

Metode de sinteză

Aluminatul de zinc este preparat în mod clasic și pe scară largă prin calcinarea la temperatură ridicată a amestecului de oxizi de aluminiu și zinc sau a produselor cu alumină poroasă impregnată cu soluții de compuși de zinc. În ultimul timp, $ZnAl_2O_4$ a fost obținut prin mai multe metode: coprecipitare [95, 190], sinteză hidrotermală [191], metoda sol-gel [11], solvotermală [192] sau metoda combustiei [193]. Aluminatul de zinc a fost obținut de mai mulți autori prin descompunerea termică a unor precursori organici de tip citrat [194, 195, 196].

Suprafața mare a aluminatului de zinc este prima condiție importantă pentru scopuri catalitice. În general, suprafețele mari determină dimensiuni ale particulelor mici. Prin metoda Pechini s-au obținut nanoparticule de spinel $ZnAl_2O_4$ cu diametrul mediu al cristalitelor de 20 nm după un tratament termic la 1000 °C, timp de o oră [197].

Aluminatul de zinc a fost obținut prin descompunerea termică a gelului Zn-Al preparat prin metoda sol-gel folosind acid oxalic ca agent de chelatare [11]. Prin încălzirea precursorului la 700 °C s-au obținut nanoparticule cu diametrul particulelor de 15-20 nm (TEM).

Metoda solvotermală este o metodă potrivită pentru a obține spinelul $ZnAl_2O_4$ în condiții blânde de temperatură și presiune. Staszak et al. [198] au obținut nanoparticule de $ZnAl_2O_4$ cu diametrul mediu al cristalitelor de 3 nm în condiții solvotermale la temperatura de 200 °C și presiune de 2,5 MPa, folosind acetat de zinc și izopropoxid de aluminiu ca precursori și 1,4-butandiol ca solvent.

1.3.2.2. Aluminatul de magneziu ($MgAl_2O_4$)

$MgAl_2O_4$ prezintă structură cristalină de tip spinel și cristalizează în sistem cubic [6]. Celula elementară a spinelului aluminat de magneziu ($MgAl_2O_4$) poate fi exprimată ca $Mg_8Al_{16}O_{32}$ în care cei 32 de anioni de O^{2-} sunt împachetați cubic. Această împachetare compactă conține 64 de cationi divalenți coordinați tetraedric la goluri și 32 de cationi trivalenți coordinați octaedric la goluri, din care sunt ocupate numai 24 [184] (8 goluri tetraedrice cu Mg^{2+} și 16 goluri octaedrice cu Al^{3+}) [96]. Prin urmare, celula elementară a spinelului $MgAl_2O_4$ este considerat o celulă gazdă capabilă să mențină un număr mare de cationi bivalenți și trivalenți în soluție solidă [184]. În timpul formării spinelului, la ambele interfețe MgO/spinel și spinel/ Al_2O_3 , pentru echilibrarea sarcinii, trei ioni Mg^{2+} difuzează în interior pentru fiecare doi ioni Al^{3+} care difuzează în exterior. De aceea, pentru fiecare moleculă de spinel care se formează la interfața MgO/ $MgAl_2O_4$, trei molecule de spinel se formează la interfața Al_2O_3 / $MgAl_2O_4$ rezultând creșterea mai rapidă a spinelului în partea oxidului de aluminiu.

Experimentele au arătat că filme de $MgAl_2O_4$ se formează la un raport de 1:3 între MgO și Al_2O_3 [199].

Proprietăți și aplicații

Spinelul $MgAl_2O_4$ este material ceramic important din punct de vedere funcțional, datorită rezistenței ridicate la atacul chimic și a excelentelor proprietăți optice și dielectrice [200]. Punctul de topire ridicat ($2135\text{ }^\circ\text{C}$), rezistența mecanică bună la temperaturi ridicate, constanta dielectrică mică și proprietățile catalitice bune au făcut ca $MgAl_2O_4$ să fie utilizat în industria metalurgică, electro-chimică, radio-tehnică [183], în industria materialelor refractoare și a senzorilor [200].

Stabilitatea foarte bună la radiații îl face un material atractiv pentru aplicațiile de transmisie optică în domeniul vizibil și IR ale spectrului în ceramicele transparente [183]. Experimental, banda interzisă în $MgAl_2O_4$ este raportată a fi aproximativ $7,8\text{ eV}$ [188]. O aplicație relativ nouă a $MgAl_2O_4$ este în domeniul catalizei [201], unde poate fi utilizat ca suport pentru catalizatorii metalici datorită acidității sale scăzute, caracterului hidrofob, rezistenței termice ridicate, compatibilității cu faza metalică și a faptului că este inert chimic [183]. Spinelul nanocristalin este, de asemenea, un material aditiv de joasă densitate pentru combustibilii solizi [202].

Pentru aplicații sale numeroase, sunt preferate nanoparticulele de spinel, deoarece particulele nanocristaline ale spinelului $MgAl_2O_4$ oferă cu siguranță proprietăți fizice și chimice bune [200].

Metode de sinteză

În mod tradițional, prin metoda convențională de reacție în stare solidă este destul de dificil să se prepare pulberi ale spinelului nanocristalin de $MgAl_2O_4$ din oxizi simpli și amestecuri. Motivul este acela că temperatura de sinteză a particulelor de spinel $MgAl_2O_4$ este mai mare de $1450\text{ }^\circ\text{C}$, iar particulele sintetizate sunt predispuse la aglomerare, creștere [200] și eterogenitate chimică [40].

Obținerea $MgAl_2O_4$ cu puritate și reactivitate ridicată, omogenitate chimică, dimensiune mică a particulelor și distribuție uniformă a dimensiunii depinde în principal de metoda de sinteză [183]. Cu toate că metoda convențională bazată pe calcinarea amestecurilor mecanice de oxizi sau săruri este cea mai utilizată pentru sinteza $MgAl_2O_4$ are unele dezavantaje, cum ar fi temperaturi ridicate de sinteză, chiar și cu mineralizatori precum ZnO și $AlCl_3$. Un alt inconvenient este numărul mare de operații (măcinare, amestecare, ardere consecutivă), care poate impurifica materialul produs.

Multe metode neconvenționale, cum ar fi: coprecipitarea [203], metoda sol-gel [204], liofilizarea [205], procesul Pechini modificat [206], combustia [207, 208], activare mecanică prin amestecare cu bile [209] sunt în prezent folosite pentru a produce spinelul $MgAl_2O_4$ la temperaturi relativ mici. Cu toate că aceste metode de sinteză pot conduce la nanoparticule, unele dintre ele necesită echipamente și materii prime costisitoare [200], iar neomogenitatea, lipsa stoechiometriei și suprafața specifică scăzută a produsului sunt alte dezavantaje care pot apărea [40].

Aluminatul de magneziu a fost obținut și prin descompunerea termică a unui precursor polimeric de tip citrat [161] sau dintr-un complex de tip metal-chitosan [210]. Folosind acid oxalic ca agent de complexare și HNO_3 ca agent oxidant au fost obținute nanoparticule de $MgAl_2O_4$ printr-o metodă de sinteză la temperatură joasă [183]. S-a obținut spinelul nanocristalin $MgAl_2O_4$ cu dimensiunea medie a cristalitelor de 30 nm și morfologie uniformă la temperaturi mai mici ($700\text{ }^\circ\text{C}$) decât cele utilizate în metodele convenționale.

Zawrah et al. [184] au raportat obținerea pulberilor de spinel prin co-precipitarea unor cantități stoechiometrice de MgCl₂ și AlCl₃ la 80 °C. Pulberea obținută la această temperatură a fost un amestec de hidroxizi dubli de Mg și Al, 2Mg(OH)₂ · Al(OH)₃, împreună cu o cantitate mică de gipsit, Al(OH)₃ și brucit, Mg(OH)₂. După tratamentul termic la 1000 °C, s-a obținut pulberea cristalină de spinel MgAl₂O₄ cu diametrul mediu al particulelor de 25-60 nm. Formarea dominantă a spinelului începe la temperaturi mai mari de 600 °C prin reacția în stare solidă între periclaz (MgO) și alumina polimorfă obținută din descompunerea gipsitului sau al hidroxidului dublu. Datorită reactivității ridicate a γ-Al₂O₃ și a MgO (obținuți din descompunerea hidroxidului dublu) și a amestecării lor intime, conversia completă a precursorilor către MgAl₂O₄ a fost atinsă prin calcinare la 1000 °C, cu cantități mici de periclaz detectate. Peste 1000 °C, s-au observat picuri cu intensități mai bine definite, indicând creșterea cristalitelor odată cu creșterea temperaturii de calcinare.

Tripathy și Bhattacharya [202] au propus o metodă rapidă și ieftină de obținere a MgAl₂O₄ nanocristalin, metoda pirolizei prin flacără. Azotații de magneziu și aluminiu au fost amestecați cu acid citric și glicină, care au servit inițial ca agenți de chelare, iar mai apoi ca și combustibili. Prin calcinarea pulberii fine, în urma combustiei, au fost obținute la 700 și 900 °C nanoparticule de MgAl₂O₄ cu diametrul mediu al cristalitelor de 14 nm, respectiv 24 nm.

1.4. Sisteme oxidice simple și mixte în amestec cu SiO₂

Structurile silicaților conțin unități tetraedrice, cu vârfuri comune sau mai rar cu muchii sau fețe comune și atomi de siliciu tetracoordinați. Fiecare atom de oxigen aflat în poziția terminală contribuie la sarcina unității SiO₄ cu valoarea -1 și fiecare atom de oxigen de la două unități diferite are contribuție de sarcină zero [2].

1.4.1. Sistemul ZnO-SiO₂ (willemita Zn₂SiO₄)

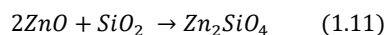
Willemita este un minereu important din sistemul ZnO-SiO₂ împreună cu hemimorfitul, Zn₄(OH)₂Si₂O₇·H₂O și sauconita pură sau zinc-silita, Zn₃Si₄O₁₀(OH)₂·nH₂O (n = ~4). Din diagrama de fază a sistemului ZnO-SiO₂, confirmată de Bunting [211], s-a constatat că faza α-Zn₂SiO₄ este singurul compus binar termodinamic stabil cu excepția ZnSiO₃ care poate fi sintetizat la temperaturi mai mari de ~850 °C și presiuni mai mari de 3 GPa [212].

Cea mai comună și stabilă fază cristalină a silicatului de zinc este faza alpha (**willemita**). α-Willemita este un neosilicat sau ortosilicat care constă în tetraedre izolate SiO₄⁴⁻ și tetraedre ZnO₄⁶⁻ [6, 212]. Pentru sistemul ZnO-SiO₂, reacția dintre ZnO și SiO₂ la temperaturi ridicate poate conduce la formarea silicatului de zinc ceramic (Zn₂SiO₄) la temperaturi mai mici decât cele pentru reacțiile convenționale în stare solidă.

Din cauza temperaturii ridicate de calcinare și a timpului de reacție lung (temperatura de calcinare pentru sinteza Zn₂SiO₄ este de aproximativ 1300 °C), metoda convențională de reacție în stare solidă conduce la agregarea particulelor rezultate care prezintă distribuție dimensională largă. Diferite metode au fost utilizate pentru a obține particulele ultrafine de Zn₂SiO₄, cum ar fi sol-gel [213], combustie [214], piroliza prin pulverizare [215], hidrotermală [216] și metoda precipitării [217]. Cea mai scăzută temperatură atinsă pentru obținerea particulele ultrafine de willemită prin metoda sol-gel a fost între 850 și 1100 °C, care necesită un minim de 30 de minute pentru a obține faza α-Zn₂SiO₄. Reynaud et al. [218] au

scăzut temperatura de reacție la 200 °C, folosind un proces sol-gel apos în care a fost utilizată ca sursă de siliciu o soluție $H_2Si_2O_5$, iar reacția a fost condusă sub presiune autogenă într-un cuptor căptușit cu Teflon. Cu toate acestea, acest proces apos sol-gel nu poate duce la formarea de nanoparticule.

Zn_2SiO_4 se pune în evidență începând de la ~750 °C [219], prin reacția dintre ZnO și SiO_2 :



Tammann a raportat că ZnO și SiO_2 reacționează la aproximativ 775 °C [220] pentru a forma Zn_2SiO_4 , ceea ce a fost confirmat de calorimetria cu scanare diferențială prin apariția unui vârf exoterm. Leverenz [221] a raportat faptul că faza Zn_2SiO_4 începe să se formeze prin difuzia în fază solidă a ZnO la suprafața SiO_2 .

Takagi a făcut un studiu detaliat cu privire la formarea Zn_2SiO_4 din ZnO și SiO_2 [222]. El a calculat energia de activare ca fiind 40,8 kcal/mol (171 kJ/mol) și a confirmat că difuzia în fază solidă a fost factorul care controlează viteza de formare a fazei Zn_2SiO_4 . Prin urmare, este puțin probabil ca temperatura de sinteză a Zn_2SiO_4 să fie mai mică de 770 °C, atât timp cât mecanismul de formare a fazei se bazează pe difuzia în fază solidă [212].

Silicatul de zinc există în trei faze diferite: α -, β - și γ - Zn_2SiO_4 și care prezintă diferite culori de emisie: emisie verde (α - Zn_2SiO_4), emisie galben (β - Zn_2SiO_4) și emisie roșie (γ - Zn_2SiO_4). Între fazele polimorfe ale willemitei, faza β - Zn_2SiO_4 este cunoscută ca fiind fază metastabilă care poate apărea numai în anumite condiții [223].

Taylor [224] a obținut α - Zn_2SiO_4 prin transformarea fazei ortorombice β - Zn_2SiO_4 prin încălzire la 960 °C, urmat de o răcire ușoară. Prin încălzirea hemimorfitei $Zn_4(OH)_2SiO_7 \cdot H_2O$ în aer la 550 °C, acesta se deshidratează și se transformă la 725-760 °C în β - Zn_2SiO_4 . Datele de literatură arată că la 960 °C faza β - Zn_2SiO_4 se transformă în α - Zn_2SiO_4 . Faza β - Zn_2SiO_4 se obține atunci când raportul molar Si/Zn este mai mare decât cel stoichiometric.

α - Zn_2SiO_4 (willemite) are structură romboedrică, în timp ce pentru β - Zn_2SiO_4 în literatură este raportată faza ortorombică și triclinică în funcție de metodele de sinteză utilizate [212]. Ionul central de siliciu are o sarcină pozitivă cu patru atomi de oxigen cu sarcină negativă (-2) astfel că fiecare legătură siliciu-oxigen este egală cu jumătate ($1/2$) din energia totală a legăturii de oxigen. Această condiție face ca oxigenul să se lege de alt ion de siliciu și, prin urmare, un tetraedru SiO_4^{4-} să se lege de un altul [225]. Willemite cristalizează în sistem romboedric. Ionii de zinc sunt coordonați tetraedric cu ionii de oxigen. Ionii de siliciu sunt, de asemenea, coordonați tetraedric cu ionii de oxigen în tetraedre regulate ceva mai mici și mai puține. Ionii de oxigen au coordonare cationică triunghiulară cu un ion de siliciu și doi ioni de zinc (Fig. 10) [226].

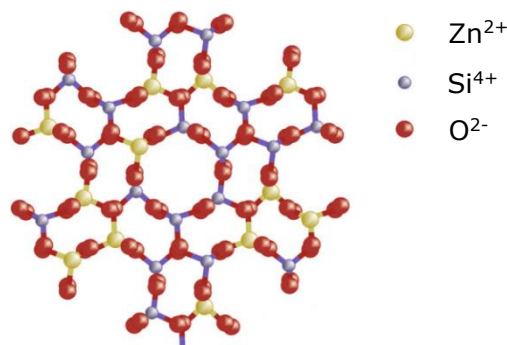


Fig. 10. Structura cristalină a willemitei [226]

Silicatul de zinc ceramic (willemite) este un material tehnologic important datorită proprietăților pe care le posedă: o bună rezistență mecanică, conductivitate electrică, conductivitate termică, coeficient de dilatare termică scăzut și proprietăți dielectrice [225]. Acesta este un material avansat atractiv care are un viitor promițător în aplicațiile industriale ca material luminescent și pigment [219]. Prin doparea cu diverși ioni pot fi obținute materiale luminescente cu o gamă largă de culori. De exemplu, datorită eficienței luminescente ridicate, a purității culorii și a stabilității chimice și termice ridicate, Zn₂SiO₄:Mn²⁺ este folosit pentru display-urile avansate cu plasmă ale televizoarelor [223, 226].

1.4.2. Sistemul MgO-SiO₂

1.4.2.1. Enstatita (MgSiO₃)

Enstatita sau metasilicatul de magneziu (MgSiO₃) face parte din grupul orto-piroxenelor (Mg,Fe)₂Si₂O₆ [227]. Este un silicat prezent în rocile terestre și cele de pe Lună și meteoriți și este considerat ca fiind un constituent important din mantaua superioară a Pământului [228].

Enstatita prezintă structură cristalină de tip inosilicați, cu structură lanț sau bandă de tetraedri [SiO₄], cristalizează în sistem ortorombic [6] și aparține grupului spațial PbcA, cu parametrii celulei a = 18,2353 Å, b = 8,8181 Å, c = 5,1791 Å la 23 °C [228].

Există trei faze polimorfe ale enstatitei. Protoenstatita este polimorful de temperatură ridicată, în general fiind instabilă la temperatura camerei. Aceasta a fost folosită ca o componentă în materialele ceramice cu rezistență mecanică excelentă și dilatare termică redusă. Fazele polimorfe la temperatură scăzută sunt ortoenstatita și clinoenstatita. Identificarea fazelor polimorfe ale enstatitei într-un amestec este dificilă, deoarece atât ortoenstatita cât și clinoenstatita au picurile lor cele mai intense la 2θ = 31,1 ° și ambele au un pic mare la 2θ = 28,1 ° care coincide cu cel mai intens pic al protoenstatitei [229].

Jones et al. [230] au reușit să reducă temperatura de formare a protoenstatitei pure prin tratamente specific asupra soluției și ulterior asupra pulberii. Ei au sintetizat enstatita printr-o metodă asistată de apă oxigenată și anume hidroliza alcooxizilor de către H₂O₂ și H₂O. Prin această metodă au reușit să

obțină protoenstatita pură printr-un tratament specific al acestei soluții (uscare prin congelare), urmată de un tratament termic până la 1250 °C.

Enstatita este un biomaterial prelucrabil, care poate fi utilizat în proteze dentare și ortopedice [231].

Prezența enstatitei în sinteza forsteritei (Mg_2SiO_4) este un fenomen frecvent, care poate fi în detrimentul proprietăților Mg_2SiO_4 la temperaturi ridicate, deoarece enstatita disociază în forsterită și un lichid bogat în SiO_2 format la 1557 °C [232]. Dacă omogenitatea chimică a precursorilor nu este suficientă, Mg_2SiO_4 , $MgSiO_3$ și SiO_2 pot co-exista fără să reacționeze complet unul cu altul până la 1500 °C sau chiar mai sus, ceea ce duce la prezența atât a forsteritei cât și a enstatitei în sistemul de sinteză [84].

1.4.2.2. Forsterita (Mg_2SiO_4)

Forsterita (Mg_2SiO_4) este un silicat de magneziu cristalin, numit după biologul german Johann Forster [233]. Este un compus intermediar în sistemul $MgO-SiO_2$, fiind cunoscută ca mineral natural ce aparține grupului olivinei [234]. Mg_2SiO_4 prezintă structură cristalină de tip nesosilicați, cu tetraedrii $[SiO_4]$ izolați și cristalizează în sistem ortorombic [6].

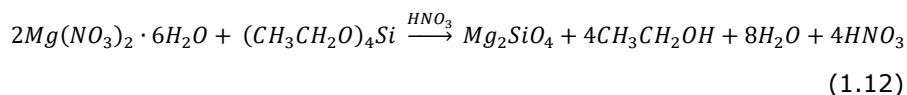
La fel ca clinoenstatita, forsterita are o conductivitate electrică extrem de scăzută. Acest lucru face ca ceramica forsterită să fie un material de substrat ideal pentru electronică [234]. Este un material de interes pentru ingineri și designeri, mai ales ca un mediu activ pentru laserul acordabil [235], datorită proprietăților sale refractare bune, a punctului de topire la 1890 °C, permitivității dielectrice reduse, expansiunii termice, stabilității chimice și proprietăților excelente de izolare chiar și la temperaturi ridicate [233, 236].

Forsterita prezintă și o biocompatibilitate ridicată și proprietăți mecanice bune, de aceea poate fi utilizată în chirurgia ortopedică și maxilo-facială și în domeniul stomatologic pentru diferite proteze dentare și osoase [237]. În ciuda cererii ridicate de pe piață, producția forsteritei nanocristaline pure cu granulație controlată este încă o provocare pentru industrie. Cauza principală este viteza lentă a reacției de obținere a silicatului de magneziu din oxizi; acest lucru este legat de rata de difuzie relativ scăzută a sistemului care controlează formarea enstatitei și/sau a oxidului de magneziu în produsul final [238].

Brindley și Hayami [239] au studiat reacția dintre MgO și SiO_2 . Ei au propus că MgO reacționează inițial la suprafața SiO_2 pentru a forma $MgSiO_3$. Ulterior, MgO difuzează prin stratul de enstatită și formează faza forsterită. Scăderea distanțelor

de difuzie prin producerea de particule mai mici și formarea unei pulberi omogene determină formarea mai rapidă a structurii de forsterită la temperaturi mai scăzute [240].

Reacția și nuclearea nanopulberilor de forsterită poate fi după cum urmează:



Nucleația și creșterea forsteritei cu temperatura poate fi descrisă de teoria mecanismului nucleație-agregare-aglomerare-creștere [241]. Conform acestui mecanism, particulele de forsterită trec prin următoarele etape: a) nucleație pentru a forma nanocristalite amorfe de forsterită în timpul gelifierii; b) aglomerarea (lipirea) acestor cristalite prin atracții moleculare cum ar fi forțe van der Waals care

cauzează minimizarea energiei libere la suprafață; c) forțele van der Waals acționează ca un agent de cimentare în interiorul aglomeratelor, iar calcinarea la ~800 °C are ca rezultat agregarea (fuzionarea) particulelor aglomerate pentru a forma particule secundare [242].

Metode de sinteză

Proceduri diferite au fost folosite pentru a prepara forsterita, inclusiv prin încălzirea pulberilor de MgO și SiO₂ la temperaturi ridicate [239] sau prin tehnici sol-gel [242]. În timpul sintezei forsteritei, este foarte dificil să se evite formarea MgSiO₃ sau/și MgO, fiind necesare tratamente termice până la 1200-1600 °C pentru a obține ca fază unică forsterita [84]. Există multe studii în literatura de specialitate [233, 235, 243] în care forsterita a fost preparată prin măcinarea cu bile și tratament termic, dar produsul final nu a fost omogen și a avut faze nedorite de MgSiO₃.

Tavangarian et al. [234] au raportat sinteza și formarea nanoparticulelor de forsterită prin activare mecanică, urmată de calcinare, pornind de la talc și carbonat de magneziu. Rezultatele au arătat că forsterita nu a fost obținută direct, iar formarea enstatitei a fost inevitabilă în timpul sintezei forsteritei. Enstatita formată a reacționat cu MgO rămas, formând faza unică forsterită. Nanoparticulele de forsterită au avut diametrul cristalitelor de 30 nm, după 10 ore de activare mecanică și calcinare la 1000 °C, timp de 10 min, iar diametrul mediu al particulelor a fost de 135 nm.

Naghiu et al. [238] au sintetizat forsterita pornind de la azotat de magneziu și TEOS prin metoda sol-gel. Gelurile obținute au fost tratate termic la 800, 900 și 1000 °C. S-a observat că forsterita este faza cristalină principală în cazul probelor calcinate la 900 și 1000 °C, dar MgO este prezent în toate probele. La 800 și 900 °C, diametrul mediu al cristalitelor de forsterită este de ~60 nm, în timp ce la 1000 °C, se formează agregate de particule de ordinul micrometrilor.

Burlitch et al. [244] a reușit să prevină separarea fazei de MgO prin hidroliza alcoxiziilor cu apă oxigenată. Cristalizarea a avut loc la 750 °C, fiind obținută forsterita ca fază unică, bine cristalizată la 1000 °C.

Mirhadi et al. [240] au obținut forsterita ca fază unică prin combinarea metodelor sol-gel și a măcinării cu bile, folosind azotat de magneziu și silice ca precursori. Faza unică de forsterită sub formă de pulbere nanocristalină cu diametrul mediu al cristalitelor de ~16 nm a fost obținută prin metoda sol-gel, urmată de măcinarea cu bile timp de 5 ore și tratament termic la 750 °C timp de 1 oră. Absența fazelor MgSiO₃, MgO și SiO₂ în produsul final arată efectul benefic al utilizării concomitente a metodelor sol-gel și a procedurilor de activare mecanică.

Pulbere nanocristalină de forsterită a fost sintetizată folosind zaharoză ca agent de chelatizare și material „template” dintr-o soluție apoasă de azotat de magneziu și silice coloidală [236]. Nano-pulberile sintetizate au avut dimensiunea particulelor mai mică de 200 nm, iar dimensiunea medie a cristalitelor pentru pulberile calcinate la 800 °C timp de 3 ore a fost în intervalul 10-30 nm. De asemenea, a fost studiat efectul adăugării unei cantități de 2 și 4% forsterită asupra temperaturii de nucleație și dimensiunii cristalitelor. Prezența unor cantități mici de Mg₂SiO₄ a accelerat evident cristalizarea forsteritei. Din datele DTA, temperatura de formare a Mg₂SiO₄, fără niciun adaos a fost 760 °C, iar aceasta a scăzut până la 700 °C când s-a adăugat 4% forsterită. Dimensiunea uniformă a particulelor în această tehnică se datorează distribuției omogene a ionului metalic în soluție.

Kharaziha și Fathi [245] au obținut forsterita ca fază unică încă de la 800 °C prin metoda sol-gel, folosind ca precursori azotat de magneziu, SiO₂, PVA, sucroză și acid azotic. Gelul obținut după uscare la 100 °C a fost calcinat la 800 °C, pentru 2 ore, când s-au obținut nanoparticule cu diametrul mediu al cristalitelor de 17-20 nm.

1.4.3. Sistemul Al₂O₃·SiO₂ (mullitul 3Al₂O₃·2SiO₂)

Mullitul natural este un mineral rar, iar formarea lui necesită temperaturi ridicate și condiții de presiune joasă [246]. Mullitul a fost găsit la contactul intruziunilor magmatice cu sedimentele bogate în Al₂O₃ de pe Insula Mull (Scoția), de unde provine și numele său.

Importanța mullitului și a ceramicelor pe bază de mullit poate fi explicată prin existența unor proprietăți precum:

- stabilitatea termică ridicată, dilatare termică și conductivitate mici, rezistență ridicată la fluaj și stabilitate la coroziune, rezistență la rupere [247];
- refractaritate ridicată și coeficient de dilatare termică scăzut;
- capacitatea sa de a forma cristale mixte într-un interval larg Al₂O₃/SiO₂ și de a încorpora o varietate mare de cationi în structură;
- faptul că principiile structurale ale mullitului pot fi extinse la un număr mare de faze care aparțin familiei de structuri de tip mullit [246].

În tabelul 5 sunt prezentate principalele proprietăți termo-mecanice ale unor sisteme oxidice simple și mixte pe bază de Al₂O₃ studiate în cadrul tezei [247].

Tabelul 5. Proprietăți termo-mecanice ale corindonului, mullitului, spinelului și cordieritului

Compus	Corindon (α-Al ₂ O ₃)	Mullit (3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂)	Spinel (MgO·Al ₂ O ₃)	Cordierit (2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂)
Punct de topire (°C)	2050	~1830	2135	1465
Densitate (g/cm ³)	3,96	~3,2	3,56	2,2
Dilatare termică lineară (·10 ⁻⁶ /°C) 20-1400 °C	8	~4,5	9	~0
Conductivitate termică (W/m·K) 20 °C 1400 °C	26 4	6 3	13 4	~10-15 -
Rezistență (MPa)	500	~200	180	120
Rezistență la rupere K _{IC} (MPa·m ^{0,5})	~4,5	~2,5	-	~1,5

(Valorile sunt la temperatura camerei, unde nu este specificat altfel)

Mullitul este singura fază stabilă din sistemul Al₂O₃·SiO₂ la presiune atmosferică. El a fost obținut în forme transparente, translucide și opace. Aceste materiale pot avea aplicații în dispozitivele optice și electronice. Stabilitatea termică și natura refractoare a mullitului este superioară corindonului în anumite aplicații structurale la temperaturi ridicate.

Structura cristalină a mullitului (Fig. 11) este asemănătoare silimanitului. Silimanitul este un aluminosilicat stabil la presiuni înalte, cu formula chimică Al₄Si₂O₁₀, raport de 1: 1 de silice la alumină. Mullitul este de obicei format în timpul reacției la temperatură înaltă între interfețele de alumină-silice [248].

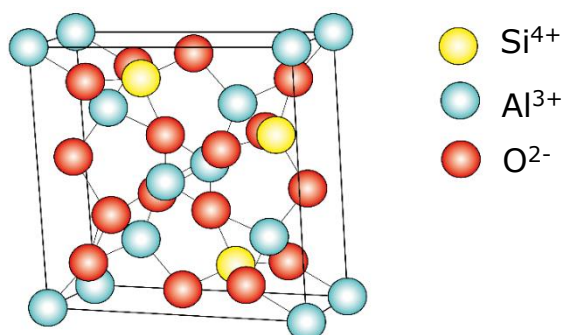


Fig. 11. Structura cristalină a mullitului

(<http://teachingresources.grantadesign.com/phasediagrams/PhaseDiagramCodeS-A.html>)

Acesta este o formă defectă de silimanit în care unii ioni Si⁴⁺ sunt înlocuiți cu ioni de Al³⁺ [249], lanțurile de octaedre Al-O au margini distorsionate la colțuri, iar centrele celulei elementare sunt paralele cu axa c. Lanțurile sunt încrucișate prin tetraedre Si-O și Al-O.

Mullitul este un compus ce apare în două forme stoichiometrice: compusul bogat în silice 3Al₂O₃·2SiO₂ (mullit 3:2) și compusul bogat în alumină 2Al₂O₃·SiO₂ (mullit 2:1). Odată cu creșterea conținutului de alumină, Si⁴⁺ este înlocuit de Al³⁺, iar golurile de oxigen mențin neutralitatea încărcării. Prezența defectelor structurale provoacă distorsiuni semnificative ale poliedrelor aluminiului și siliciului. În mullit, spre deosebire de silimanit, există trei, nu patru, lanțuri tetraedrice în celula elementară, cu o distribuție oarecum aleatorie a tetraedrelor de silice și alumină [248].

Cercetătorii au raportat recent obținerea fazelor de mullit cu rapoarte Al₂O₃/SiO₂ de 9:1 și chiar mai mari [250]. Acești compuși speciali au o utilizare potențială în aplicații refractare specifice datorită conținutului lor ridicat de Al₂O₃. Din păcate, s-a dovedit a fi dificilă producerea acestor faze de mullit bogat în alumină în cantități mari și suficient de pure.

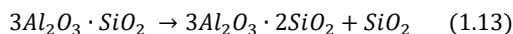
În anul 1987, Klug et al. au publicat diagrama de fază a sistemului Al₂O₃-SiO₂ [251]. Ei au raportat că mullitul se topește incongruent la 1890 °C, iar deplasarea ambelor limite ale regiunii de soluție solidă a mullitului spre conținutul mai ridicat în alumină (2:1 mullit) are loc la temperaturi peste punctul eutectic de 1587 °C. Mullitul 2:1 pare a fi doar metastabil la temperatura camerei, iar folosirea unei temperaturi foarte ridicate poate provoca precipitarea unei părți a aluminei. Pask [252] a sugerat că diferențele raportate în comportamentul mullitului sunt atribuite prezenței sau absenței α-Al₂O₃ în materiile prime. De asemenea, trebuie remarcat faptul că la presiuni tectonice, SiO₂ „erupe” din mullit, lăsând un compus

stoichiometric $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. În funcție de temperatură și presiune, compusul va fi silimanit, cianit sau andaluzit.

Silimanitul, andaluzitul și cianitul sunt incluși în alumino-silicații anhidrii polimorfi, cunoscuți ca aparținând mineralelor din grupul silimanitului. Astfel de minerale au aceeași compoziție ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) și se transformă în mullit și silice la temperaturi cuprinse între 1300 și 1600 °C, în funcție de forma polimorfă. Aceste materii prime sunt folosite predominant în industria materialelor refractare datorită capacității lor de a forma faza mullit la temperaturi ridicate. Această fază conferă o rezistență ridicată la încălzire, la coroziune chimică și eroziune fizică [253].

Mineralele din grupul silimanitului se formează geologic la presiuni ridicate (indicator mineral al metamorfismului), dar ele se descompun atunci când sunt încălzite la temperaturi ridicate în aer, la o presiune de 1 atm.

Reacția descompunerii poate fi scrisă sub forma [254]:



Difractogramele silimanitului și ale mullitului seamănă foarte mult între ele (Tabelul 6), dar sunt diferențe în pozițiile anumitor linii, în special în regiunea de la 2,12 Å la 1,70 Å, suficient pentru diferențiere și identificare.

Tabelul 6. Proprietăți ale mullitului și silimanitului

Compus	Sistem cristalin	Unghiul prisme	Clivaj	Unghiuri de refracție	Unghi axial
Mullit	Ortorombic	89°13'	0 1 0	$\gamma = 1,654$ $\alpha = 1,642$	+ 45°-50°
Silimanit	Ortorombic	88°15'	0 1 0	$\gamma = 1,677$ $\alpha = 1,657$	+ 25°

Mullitul și silimanitul diferă considerabil unul față de celălalt prin compoziția chimică, dar cristalele sunt foarte asemănătoare, care diferă în principal prin proprietățile optice [255].

1.4.4. Sistemul $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (cordieritul $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)

Prin înlocuirea parțială a unor atomi de siliciu din rețea cu atomi de aluminiu rezultă **aluminosilicați**, cu o mare diversitate structurală. Versatilitatea aluminiului este și mai mare și ionii de aluminiu pot substitui siliciul din pozițiile tetraedrice sau pot intra în sfera octaedrică a rețelei silicatică. Ca urmare a substituției în rețea a Si(IV) cu Al(III), sarcina negativă se mărește cu câte o unitate, iar pentru echilibrarea acesteia este nevoie de câte un alt cation suplimentar în rețea pentru fiecare ion Al(III).

Unitățile structurale din aluminosilicați sunt tetraedrii MO_4 cu vârfuri sau laturi comune, unde M este un atom de Al sau de Si [112].

Cordieritul monolitic (unitar, omogen) are un raport molar de $2\text{MgO}:2\text{Al}_2\text{O}_3:5\text{SiO}_2$ cu formula chimică $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$. Acesta corespunde unei compoziții de 13,7% MgO, 34,9% Al_2O_3 și 51,4% SiO_2 (procente de masă) [256].

Cordieritul prezintă mai multe modificări polimorfe. La temperatură joasă, el cristalizează în sistem ortorombic sub formă de $\beta\text{-Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ [227]. În general, cordieritul are temperatura de cristalizare îngustă, peste 1250 °C, sub 1000 °C se

formează mai întâi faza metastabilă μ -cordieritul, iar apoi peste 1200 °C se formează α -cordieritul [256]. Ambele faze cristalizează în sistemul hexagonal, iar structura complexă este formată dintr-o unitate [AlO₄] și cinci unități [SiO₂]. Legarea acestor unități tetraedrice se face cu ajutorul octaedrelor [AlO₆] și a tetraedrelor [MgO₄] [227]. Faza β -cordierit este întâlnită în literatură și sub numele de cordierit, în timp ce α -cordieritul se mai numește și **indialit** [9]. Din cauza costului ridicat al precursorilor puri din punct de vedere chimic, cordieritul nestoechiometric se obține adesea din materii prime naturale precum argile și pulberi de oxizi. Formarea concomitentă a corindonului și a mullitului în timpul sinterizării este de dorit pentru a îmbunătăți proprietățile mecanice [256].

Au fost dezvoltate mai multe tehnici pentru a obține cordieritul:

- a) reacția în stare solidă dintre MgO, Al₂O₃ și SiO₂ sau precursori ai acestora [9];
- b) metode chimice pe cale umedă, cum ar fi sol-gel, co-precipitare, hidrotermală și cristalizarea sticlei [227].

Sinteza cordieritului prin reacția în stare solidă a fost considerată ca fiind cea mai utilizată în domeniul industrial, datorită simplității și a costului său scăzut. Avantajul major pentru obținerea cordieritului folosind această metodă este folosirea materiilor prime abundente și ieftine. Totuși, această metodă necesită temperaturi foarte ridicate care au ca rezultat deteriorarea proprietăților mecanice. Sinterizarea prin reacție în stare solidă poate fi îmbunătățită folosind unii aditivi precum dioxidul de zirconiu (ZrO₂) sau oxid de titan (TiO₂) [9].

Materiile prime utilizate în mod frecvent pentru sinteza cordieritului prin sinterizare în stare solidă sunt talcul, caolinitul, sepiolitul, diatomitul și spatul. Recent, s-au raportat rezultate asupra sintezei cordieritului poros din stevensita bogată în argilă, andaluzit și sisturi bituminoase. Benhammou et al. [257] au obținut cordierit dintr-un amestec stevensită/andaluzit la 1300 și 1350 °C, când principala fază cristalină a fost cordieritul, cu urme de mullit. Același grup de cercetători [258] a propus o metodă de a obține cordierit ceramic prin reacția în stare solidă dintre talc (sursa de MgO-SiO₂) și andaluzit (sursa de Al₂O₃-SiO₂). A fost studiat efectul temperaturii de sinterizare asupra formării fazei, evoluției microstructurii și a proprietăților mecanice. Rezultate XRD au arătat o îmbunătățire semnificativă în formarea cordieritului la 1350 °C, în timp ce procesul de sinterizare la 1300 °C a fost insuficient.

Yu et al. [259] au obținut sticlă ceramică pe bază de α -cordierit la temperatură joasă (900 °C) folosind perlitul ca materie primă. Odată cu creșterea temperaturii de sinterizare sau menținerea timpului de sinterizare, μ -cordierita (prezentă la 850 °C) s-a transformat complet în α -cordierit la 900 °C și o durată de menținere a temperaturii de 6 ore. Sticla ceramică sintetizată pe baza obținerii fazei unice de α -cordierit a avut constantă dielectrică scăzută, pierderi dielectrice reduse, rezistență la încovoiere adecvată și coeficienți de dilatare termică buni, ceea ce o califică drept un material potențial pentru aplicații ca substraturi LTCC (low temperature co-fired ceramics = ceramice obținute prin încălzire la temperaturi joase).

Datorită coeficientului de dilatare termică mic, constantei dielectrice scăzute, rezistenței ridicate la șoc termic și a refractarității ridicate, ceramicele pe bază de cordierit sunt candidați promițători într-o varietate de domenii. Cele mai importante aplicații ale cordieritului sunt: componente electronice [260], controlul emisiilor diesel [261], suport catalitic [258], materiale refractare în turnătorii pentru filtrarea metalelor [256].

Constanta dielectrică scăzută face ca materialele pe bază de cordierit să aibă un potențial mare pentru aplicațiile microelectronice, contribuind la trendul de miniaturizare, cum ar fi circuitele integrate (CI) [258]. Acestea sunt de asemenea folosite în mod frecvent în industria aerospațială ca radomuri pentru rachete sau pentru automobilele ce circulă la viteză mare pentru a proteja antenele radar de agenții atmosferici [256].

1.5. Tehnici de investigare și caracterizare

1.5.1. Analiză termică

Analiza termică (termogravimetrică și diferențială) este metoda de analiză cea mai potrivită pentru investigarea materialelor utilizate în cadrul acestei teze.

Analiza termogravimetrică sau termogravimetria (TG) se poate defini ca studiul schimbării masei materialelor în funcție de temperatură, de timp și într-o atmosferă dată. Metoda este utilă în determinarea purității probei, precum și a conținutului de apă, dar în general pentru studierea oricărei reacții de descompunere termică.

Astfel, prin încălzirea cu viteză constantă a unei combinații sau a unui material, acesta poate suferi o serie de transformări atât fizice cât și chimice care pot fi puse în evidență prin măsurarea simultană a masei probei și a temperaturii acesteia [262]. Modificările masice înregistrate duc la niște reprezentări grafice numite termograme sau curbe termogravimetrice (curbe TG), iar curbele derivate din acestea conduc la curbele DTG. Curbele derivate pun foarte bine în evidență variații imposibil de sesizat pe curba clasică. În zona punctului de inflexiune de pe termograma clasică, pe termograma derivată apare un pic foarte clar, bine identificabil [263]. Curba DTG permite citirea temperaturii la care transformarea, însoțită de variație de masă, se petrece cu viteză maximă, în timp ce curba TG permite doar citirea intervalului de temperatură în care se produce transformarea.

Analiza termică diferențială (ATD) permite caracterizarea unui număr foarte mare de fenomene fizico-chimice care sunt însoțite de efecte termice măsurabile.

Principial, metoda constă în măsurarea și înregistrarea diferenței ΔT dintre temperatura probei de cercetat T_S și temperatura T_R a unui material de referință, în condiții de încălzire concomitentă și egală în același cuptor și a variației liniare a temperaturii cuptorului în funcție de timp. Cât timp temperatura probei (T_S) și a substanței inerte (T_R) sunt egale, termoelementul diferențial ΔT nu pune în evidență o forță electromotoare [264]. Orice transformare de fază exotermă sau endotermă a probei care duce la o încălzire sau răcire a acesteia în raport cu etalonul, duce însă la punerea în evidență a unei diferențe de temperatură (ΔT) între cele două sisteme care se înregistrează în funcție de temperatura probei sau (în general) în funcție de temperatura substanței etalon. Curba obținută prin înregistrarea parametrului $\Delta T = T_S - T_R$, în funcție de timp sau de temperatură se numește curbă de analiză termică diferențială (ATD) [262].

Studiul mecanismului de formare a precursorilor sintetizați în teză și evoluția reacției redox între ionul NO_3^- și 1,3-propandiol s-a realizat prin analiză termogravimetrică (TG) și analiză termică diferențială (ATD). Analiza simultană a acestora oferă o mai bună și mai consistentă interpretare a datelor. Curbele termoanalitice TG și DTA au fost înregistrate pe derivatograful 1500 D MOM

Budapest, prin depunerea soluțiilor în strat subțire pe creuzete de platină de tip talere. Probele (~100 mg soluție) au fost încălzite în atmosferă statică de aer, cu o viteză de încălzire de 5 °C/min, în intervalul de temperatură 20-500 °C, folosind Al₂O₃ ca material de referință pentru DTA.

Comportarea termică a precursorilor sintetizați a fost studiată prin înregistrarea curbelor TG, DTA și DTG, pe aparatul Perkin-Elmer Diamond TG/DTA. Probele au fost puse în creuzete de aluminiu și încălzite în atmosferă dinamică de aer (100 mL/min), cu o viteză de încălzire de 10 °C/min până la 500 °C, folosind ca material de referință pentru DTA, Al₂O₃.

1.5.2. Spectroscopie de infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)

Spectroscopia în infraroșu (IR) este utilizată pentru caracterizarea moleculelor, permițând identificarea directă a grupărilor funcționale din structura compușilor supuși analizei. Spectroscopia IR a fost îmbunătățită și a primit numele de spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), care are în plus încorporat interferometrul Michelson și prezintă o serie de avantaje ca îmbunătățirea energiei și măsurarea simultană și completă a intervalului spectral [265].

Domeniul infraroșu (IR) al spectrului undelor electromagnetice conține radiații cu lungimi de undă cuprinse între 0,8 și 1000 μm. La ora actuală se cunosc și se aplică un grup de metode de analiză chimică care valorifică semnalele obținute prin absorbția radiațiilor din acest domeniu. Domeniul amintit poate fi divizat la rândul său în trei subdomenii: IR apropiat (între 0,8 și 2,5 μm sau 12820-4000 cm⁻¹, IR mediu (între 2,5-25 μm sau 4000-400 cm⁻¹ și IR îndepărtat (peste 25 μm sau 400-10 cm⁻¹). Domeniul mediu se mai numește și IR fundamental. Acesta este cel mai bogat în informații și cel mai accesibil experimental, adică servește atât pentru analiza chimică, pentru recunoașterea calitativă a combinațiilor anorganice, organice sau natural, cât și în determinări ale structurii chimice [97].

Spectrele în infraroșu cu transformată Fourier au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrometru Shimadzu Prestige-21 în domeniul 400-4000 cm⁻¹, utilizând pastilă de KBr.

1.5.3. Difractometria de raze X (XRD)

Difractometria de raze X (XRD) este o tehnică versatilă și non-distructivă utilizată pentru determinări calitative și cantitative ale materialelor cristaline, precum structură, constante de rețea și diametrul mediu al cristalitelor [49].

Probele care au fost supuse analizei XRD au fost mai întâi calcinate la temperaturi în intervalul 300-1200 °C într-un cuptor Nabertherm LE 4/11/R6 cu o viteză de 10 °C/min până la temperatura considerată, care a fost menținută timp de 3 ore. În acest studiu am folosit difractometrul Rigaku Ultima IV cu sistem de difracție cu catod de Cu (λ=1,54056 Å). Scanările RX au fost făcute pentru valori ale lui 2θ între 10 și 80 °. Metoda de operare folosită de difractometru este geometria Bragg-Brentano.

Dimensiunea medie a cristalitelor (D_{XRD}) de Fe₂O₃ a fost calculată pe baza ecuației Scherrer (Ec. 1.14):

$$D_{XRD} = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1.14)$$

unde: D_{XRD} este dimensiunea cristalitelor (nm), λ este lungimea de undă a radiației, β este lățimea maximului la jumătatea picului (radiani), θ este unghiul Bragg (grade).

Parametrii de rețea ai Fe_2O_3 au fost calculați pe baza spectrelor de difracție de raze X, folosind Ec. 1.15 [266]:

$$a = d_{hkl}(h^2 + k^2 + l^2) \quad (1.15)$$

unde: a este parametrul de rețea (Å), d este distanța interplanară (Å), iar hkl sunt indicii Miller ai picurilor (220), (311) și (551).

Dimensiunea medie a cristalitelor și parametrii de rețea au fost calculați ca fiind media valorilor obținute din cele 3 reflecții.

Pentru toate celelalte studii, dimensiunea medie a cristalitelor și parametrii de rețea au fost calculați folosind metoda WPPF (whole pattern profile fitting). Influența aparatului a fost eliminată utilizând spectrul de difracție al unui standard de Si înregistrat în aceleași condiții.

Spectrele de difracție de raze X ale probelor obținute au fost comparate cu cele ale unor substanțe standard dintr-o bază de date internațională (ICDD = International Centre for Diffraction Data).

1.5.4. Măsurători magnetice

Măsurătorile magnetice experimentale au fost făcute la temperatura camerei, în condiții cvasistatice (50 Hz), cu un histerezigraf de inducție, echipat cu un sistem de colectare a datelor. S-a folosit o metodă convențională de inducție [267], în câmp magnetic cu amplitudini până la 150 kA/m.

1.5.5. Microscopie electronică de baleiaj (SEM) și spectroscopia de raze X cu dispersie după energie (EDX sau EDAX)

Microscopia electronică de baleiaj (SEM) reprezintă o metodă de investigare care oferă informații legate de structura și starea suprafețelor materialelor, topografia suprafeței probei, fără a obține însă informații despre modul de organizare în profunzime, referitoare la structurile interne [48]. În microscopia SEM, imaginea se obține prin detectarea și măsurarea fluxurilor electronice dispersate sau emise (electroni secundari) de pe suprafața probei. Cu cât suprafața probei va dispersa în mai mare măsură electronii fasciculului, cu atât imaginea va fi mai bună.

Probele trebuie să fie conductoare electric, deoarece în cazul în care nu sunt, în timpul procesului de scanare se vor încărca electrostatic, dând naștere unui potențial negativ. Acesta va perturba mișcarea electronilor din fasciculul incident și va duce la o imagine instabilă. Probele care nu sunt conductoare electric se pot examina după o metalizare prealabilă, care presupune acoperirea lor cu un strat subțire conductor (carbon, aur, platină, aliaj aur-platină) [58]. Pe suprafața probei este proiectat un fascicul foarte îngust de electroni care parcurge într-un mod ordonat întreaga suprafața (baleiere, scanare).

Detectorul de electroni dispersați (reflecți) sau secundari (emiși din specimen în urma coliziunii cu electronii fasciculului primar) măsoară punctiform proprietățile acestora, traducându-le într-un semnal luminos pe ecranul unui monitor. Imaginea se reconstituie pe baza semnalelor (imaginilor) punctiforme

datorate electronilor dispersați sau secundari detectați, rezultând imaginea tridimensională a suprafețelor probei [49].

Microscopul modern este completat cu dispozitive care permit analiza calitativă și cantitativă a elementelor chimice la nivel ultrastructural, folosind spectroscopia de raze X cu dispersie după energie (EDX sau EDAX) [48].

În cadrul tezei, morfologia particulelor a fost investigată folosind microscopul electronic de baleiaj FEI Quanta FEG 250, care a operat la o tensiune de lucru de 30 kV și la o distanță de 7 nm. Analiza EDX s-a realizat utilizând același instrument la tensiunea de 30 kV și distanța de lucru de 10 nm.

1.5.6. Microscopie electronică de transmisie (TEM) și difracția de electroni pe arie selectată (SAED)

Microscopia electronică de transmisie (TEM) este cea mai simplă și mai sigură metodă pentru a măsura mărimea și forma nanoparticulelor. În microscopia TEM imaginea se formează datorită electronilor transmiși care pot trece prin probă. Microscopia TEM cu rezoluție înaltă (HR-TEM) poate oferi informații cu privire nu numai la dimensiunea particulelor și formă, ci și la structura cristalină a nanoparticulelor metalice [48].

Morfologia și dimensiunea particulelor pentru probele ZnO și Zn₂SiO₄ au fost determinate folosind microscopul FEI TECNAI TWIN XT G2 TEM, care a operat la 200 kV. Același instrument a fost folosit și pentru difracția de electroni pe arie selectată (SAED), care poate determina dacă proba este amorfă sau, dacă este cristalină, care sunt caracteristicile cristalografice ale acesteia. Prin indexarea inelelor de difracție fiecare spot este asociat unui plan *hkl* în cristal, astfel că se poate deduce orientarea cristalului sau grăunților individuali față de fasciculul de electroni.

Pentru analiza prin microscopie TEM a probelor MgAl₂O₄, ZnAl₂O₄ și Al₂SiO₅, materialele au fost depuse prin picurare din etanol pe grile din cupru 200 mesh acoperite cu film de carbon dantelat (lacey carbon). Imaginile au fost înregistrate utilizând un microscop Titan G2 80-200 TEM/STEM (FEI Company, Olanda) cu corector de imagine și tensiune de accelerare de 200 kV.

1.5.7. Măsurători electrice

Măsurătorile electrice au fost efectuate cu o instalație de laborator, la Facultatea de Fizică a Universității de Vest din Timișoara, în Laboratorul de Proprietăți Electrice și Magnetice ale Materialelor.

Instalația experimentală este prezentată în figura 12 și este formată dintr-o celulă de măsură termostatăă (de la temperatura camerei până la 250 °C) conectată la un RLC-metru de tip Agilent (E4980A).

Încălzirea celulei se face rezistiv, printr-un circuit separat de circuitul de măsură, iar măsurarea temperaturii este făcută cu ajutorul unui termocuplu.



Fig. 12. Instalația experimentală utilizată la efectuarea măsurătorilor electrice

Proba de analizat se introduce între armăturile unui condensator cu distanța reglabilă între plăci și pentru spectroscopia de impedanță se măsoară parametrii de dipol reactiv, R și X ai celei de măsură.

Componentele conductivității electrice complexe se calculează cu valorile măsurate R și X folosind relațiile:

$$\sigma' = \frac{R}{R^2 + X^2} \frac{d}{A} \quad (1.16)$$

$$\sigma'' = \frac{|X|}{R^2 + X^2} \frac{d}{A} \quad (1.17)$$

unde d este distanța dintre plăcile condensatorului, iar A este aria suprafeței comune a plăcilor condensatorului.

Componentele permitivității dielectrice complexe se calculează cu relațiile [48, 97]:

$$\varepsilon' = \frac{C_p}{C_{p0}} \quad (1.18)$$

$$\varepsilon'' = \frac{1}{2\pi f C_{p0} R_p} \quad (1.19)$$

unde

$$C_p = \frac{1}{2\pi f |X|} \quad (1.20)$$

$$C_{p0} = \frac{\varepsilon_0 A}{d} \quad (1.21)$$

$$R_p = \frac{1}{(2\pi f)^2 C_p^2 R} \quad (1.22)$$

iar $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ este permitivitatea dielectrică a vidului și f este frecvența de lucru.

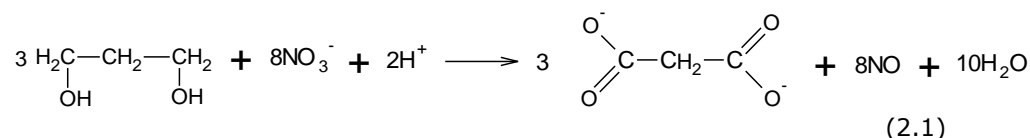
CAPITOLUL 2. SINTEZA OXIZILOR SIMPLI DIN PRECURSORI DE TIP CARBOXILAT DE Fe(III), Zn(II), Mg(II) ȘI Al(III)

2.1. Introducere

În cele ce urmează vor fi prezentate și discutate aspecte ale modului de obținere a unor combinații complexe de tip carboxilați metalici, utilizate ca precursori în obținerea sistemelor oxidice simple sau mixte.

În literatura de specialitate sunt prezentate o multitudine de lucrări și studii asupra obținerii de sisteme oxidice prin descompunerea termică a unor combinații de tip carboxilat (formiat, acetat, oxalat, malonat) [28, 30, 36, 131].

În cadrul grupului nostru de cercetare s-a utilizat o **metodă originală** de obținere a unor combinații complexe homo și heteropolinucleare, în care liganzii sunt produși de oxidare ai diolilor de către azotații metalici [73]. Au fost sintetizate o serie de combinații complexe folosind ca liganzi produșii de oxidare ai diolilor: 1,2-etandiol, 1,2-, respectiv 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,3-butandiol și 2,3-butandiol cu ioni ai metalelor tranzitionale (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) pentru obținerea sistemelor oxidice simple/mixte [75, 77, 79, 80]. S-a pus în evidență că oxidarea diolilor cu azotat are loc la gruparea hidroxil de la atomul de carbon primar, care este mult mai reactivă decât gruparea hidroxil de la atomul de carbon secundar (Ec. 2.1) [71].



În cadrul tezei, au fost făcute studii asupra desfășurării reacției redox dintre ionii metalici de Fe(VIIIb), Zn(IIb), Mg(IIa), Al(IIIa) și diolii 1,3-propandiol (1,3-PD) și polietilenglicol (PEG). Metoda constă în oxidarea la cald, în soluție apoasă a diolilor, la dianionul carboxilat de către ionul azotat din azotații metalici ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

În general, grupările hidroxil ale diolilor situate la atom de C primar pot reacționa individual sau simultan în reacția redox cu ionul azotat, reacția fiind dificil de condus spre obținerea unui produs unitar de oxidare, rezultând probabil amestecuri de produși de oxidare.

Prezența în sistem a unui cation capabil să formeze compuși coordinativi cu unul din produșii de oxidare, poate favoriza formarea unui anumit produs de oxidare. Un rol important în desfășurarea reacției redox cu formarea combinației complexe îl are efectul catalitic al ionilor metalici din sistem. Temperatura de declanșare a reacției redox este influențată de aciditatea acvacationului metalic, temperatura fiind cu atât mai scăzută cu cât caracterul acid al acvacationului este mai pronunțat (Tabelul 7) [71, 75].

Tabelul 7. Caracteristici ale acvacationilor metalici utilizați

Acvacation	pK _a	Temperatura de declanșare a reacției redox (°C)
Fe[(H ₂ O) ₆] ³⁺	2,46	60
Zn[(H ₂ O) ₆] ²⁺	9,60	120
Al[(H ₂ O) ₆] ³⁺	4,85	105
Mg[(H ₂ O) ₆] ²⁺	11,40	130

În acest sens, s-a urmărit comportarea la încălzire în aer a soluțiilor apoase de diol și azotați. Soluțiile s-au plasat pe creuzete de platină de tip talere, iar curbele pentru analiza termogravimetrică (TG) și analiza termică diferențială (DTA) s-au înregistrat pe derivatograful MOM-Budapest. Pentru toți azotații, s-a stabilit că după pierderea parțială a apei se declanșează reacția redox dintre cei doi reactanți, dovadă fiind prezența pe curba DTA a unui prim maxim sub temperatura de 150 °C. Prin urmare, efectul exoterm înregistrat nu poate fi atribuit decât reacției de oxidare a diolului de către ionul NO₃⁻.

S-a constatat că temperaturile de declanșare și finalizare a reacțiilor de oxidare a diolului, simultan cu generarea compușilor coordinativi, sunt cu atât mai scăzute cu cât concentrația ionilor H₃O⁺ (rezultați prin hidroliza acvacationului metalic) este mai mare, deci cu cât soluția este mai acidă.

În cadrul tezei, s-a folosit pentru prima dată **diolul de tip polimer, polietilenglicolul (PEG)** și s-a urmărit în ce măsură acționează ca **agent reducător** asupra unui ion tranzițional Fe(III), studiat mult în reacția cu diolii cu catenă mai scurtă, obținându-se rezultate evidente în formarea compușilor de tip carboxilați.

2.2. Sinteza și caracterizarea Fe₂O₃ obținut din amestecul Fe(NO₃)₃·9H₂O-PEG, respectiv (Fe(NO₃)₃·9H₂O-1,3-PD)-PEG

În studiile noastre din prezenta teză, am ales ca reactant oxidant Fe(NO₃)₃·9H₂O, iar ca reactant reducător polietilenglicolul (PEG) (Fig. 13) cu formula generală H(OCH₂CH₂)_nOH, unde n este numărul mediu de grupări (OCH₂CH₂) care se repetă, variind între 4 și 180 [104].

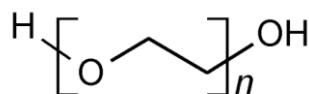


Fig. 13. Structura chimică a polietilenglicolului

PEG-ul este un polimer solubil în apă [268], cu o structură a lanțului uniformă și ordonată fiind unul dintre polimerii cei mai utilizați datorită proprietăților sale unice, cum ar fi natura extrem de hidrofilă, flexibilitatea, non-toxicitatea și non-imunogenitatea [103].

Polietilenglicolul este un polimer biocompatibil important, utilizat ca material de acoperire pentru nanoparticule [269]. Acest lucru îl face un material foarte bun pe scară largă pentru ecranarea efectivă a sarcinii pe suprafața nanoparticulelor

pentru a le dispersa, deoarece are reziduuri hidrofile neîncărcate și mobilitate ridicată a suprafeței [104].

Polimerul a fost utilizat la sinteza nanoparticulelor prin metoda polioliol, unde PEG este solvent și agent reducător [270]. Nam et al. [271] și Popa et al. [272] au raportat rolul reducător și stabilizator al PEG în sinteza nanoparticulelor de argint.

S-a constatat că folosirea PEG este o metodă foarte avantajoasă de a preveni aglomerarea și de a obține particule cu dimensiuni mici, cu o bună cristalinitate, cum s-a remarcat în mai multe lucrări [269, 271, 273].

Capacitatea reducătoare a acestui diol de tip polimer (PEG) a fost pusă în evidență în reacția cu Fe(NO₃)₃·9H₂O.

În studiile efectuate, s-a urmărit rolul PEG-ului în amestec cu Fe(NO₃)₃·9H₂O [274], respectiv în amestec cu carboxilatul de Fe(III), obținut în urma reacției redox dintre 1,3-propandiol și azotat de Fe(III) [275].

2.2.1. Amestecul Fe(NO₃)₃·9H₂O-PEG

În acest capitol, s-a raportat sinteza lui γ -Fe₂O₃ pornind de la un amestec de Fe(NO₃)₃·9H₂O ca agent oxidant și polietilenglicol, cu rol reducător și stabilizator. Scopul acestui studiu a fost de a stabili raportul molar optim agent oxidant-agent reducător la care γ -Fe₂O₃ s-a obținut ca fază unică și influența lanțului organic (polimer, conținutul de carbon) asupra proprietăților magnetice ale maghemitei.

Reactanții folosiți în sinteza γ -Fe₂O₃ au fost azotatul de fier Fe(NO₃)₃·9H₂O (M = 404 g/mol) și polietilenglicolul (PEG, M = 35000 g/mol). Reactanții au fost de puritate analitică și furnizați de Merck.

În figura 14 se prezintă procedura experimentală de obținere a γ -Fe₂O₃.

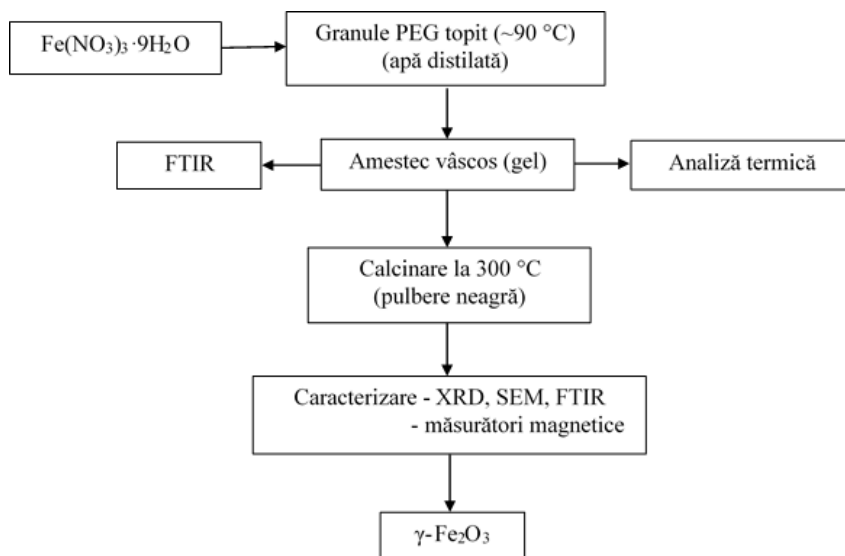


Fig. 14. Schema pentru procedura experimentală de obținere a γ -Fe₂O₃

Pentru a stabili raportul optim PEG:Fe(NO₃)₃·9H₂O, pentru obținerea lui γ -Fe₂O₃ ca fază unică, au fost sintetizate probe (A1, A2, A3 și A4) în diferite

rapoarte molare în domeniul (0,1-0,75):100 (Tabelul 8). Cantitățile de reactivi folosiți în sinteză au fost calculate pentru a obține 1 g Fe_2O_3 .

Tabelul 8. Compozițiile amestecurilor PEG- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Proba	Cantitate (mol)		PEG/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (% masă)
	PEG	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	
A1	0,10	100	8,0 / 92,0
A2	0,25	100	17,9 / 82,1
A3	0,50	100	30,4 / 69,6
A4	0,75	100	39,5 / 60,5

Pentru fiecare probă, cantitatea necesară de PEG a fost topită la $\sim 90^\circ\text{C}$ și amestecată cu câteva picături de apă distilată ($\sim 0,1$ mL). A fost adăugat $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ și s-a obținut un amestec vâcos (Fig. 14).

Analiză termică

În figurile 15 și 16 se prezintă curbele termoanalitice ale reactanților PEG, respectiv $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

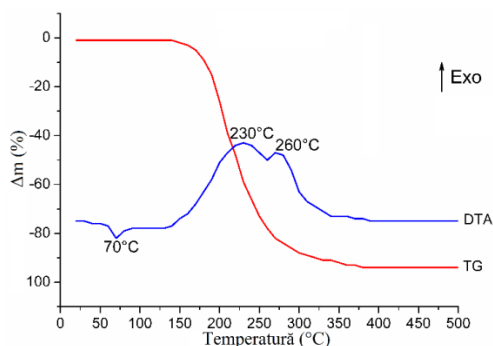
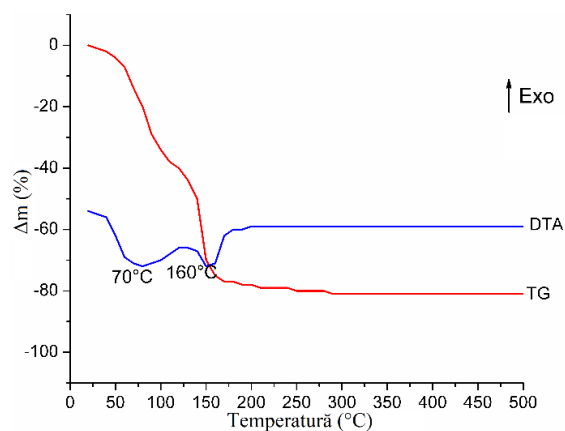


Fig. 15. Curbele termoanalitice ale PEG

Din evoluția curbei TG (Fig. 15) se poate observa că masa rămâne constantă până la 180°C . Pe curba DTA, la 70°C , se înregistrează un efect endoterm slab, care este atribuit topirii PEG-ului. În domeniul de temperatură 180 - 380°C , are loc o pierdere continuă de masă cu viteză rapidă, corespunzând descompunerii PEG-ului. Efectul exoterm larg cu două picuri la 230 și 260°C înregistrat pe curba DTA se datorează descompunerii PEG-ului, cu degajarea produșilor de descompunere.

Între 380 și 500°C , masa rămâne constantă, reziduul constând în particule de carbon. Prin descompunerea oxidativă a PEG-ului, se formează esteri formici, acetali, acid formic și peroxizi instabili printr-un proces de scindare a lanțului aleator [276].

Fig. 16. Curbele termoanalitice ale Fe(NO₃)₃·9H₂O

Curba TG a Fe(NO₃)₃·9H₂O (Fig. 16) arată până la 125 °C o pierdere de masă de 40 %, corespunzătoare pierderii celor 9 molecule de apă, cu un efect endoterm înregistrat la 70 °C pe curba DTA. În domeniul de temperatură 125-170 °C, are loc descompunerea Fe(NO₃)₃, cu o pierdere de masă de 39,6 % și un efect endoterm la 160 °C. Până la 500 °C, masa probei rămâne constantă. Reziduu (20 %) este Fe₂O₃ și corespunde stoechiometriei reacției [277].

Amestecurile obținute PEG-Fe(NO₃)₃·9H₂O în rapoarte molare diferite, conform tabelului 8 au fost supuse analizei termice (Fig. 17).

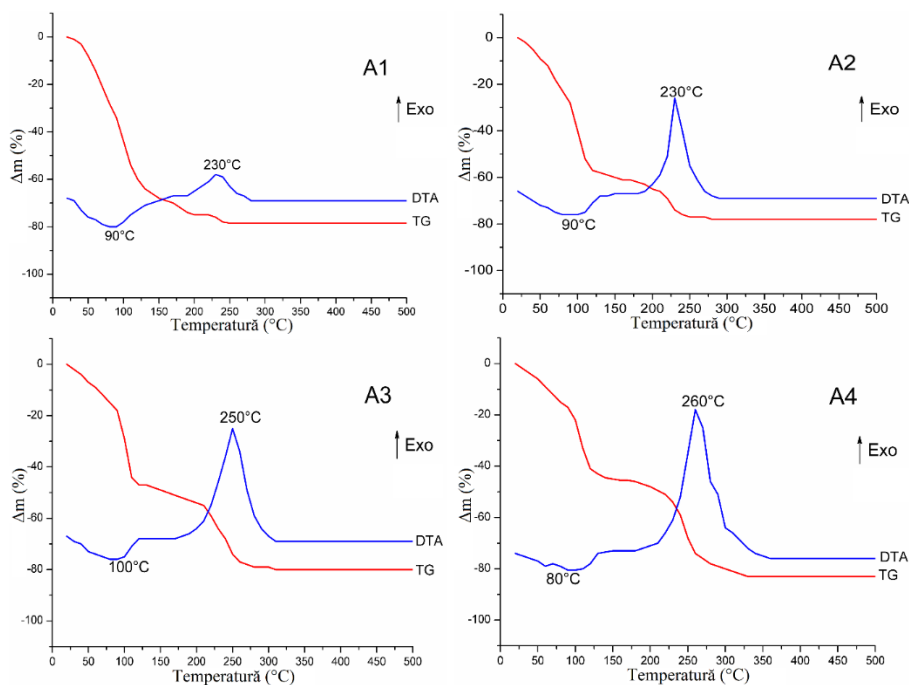


Fig. 17. Curbele termoanalitice ale probelor A1, A2, A3 și A4

Pe curbele TG, pierderile de masă s-au înregistrat până la 130 °C și sunt atribuite deshidratării $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ cu efecte endoterme largi pe curbele DTA în domeniul 90-100 °C. În acest interval de temperatură, la 70 °C, are loc și topirea PEG-ului. Între 130 și 200 °C, pierderea de masă este foarte mică, PEG fiind în amestec cu azotatul de fier anhidru, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Este de notat că, în amestec cu PEG, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ anhidru se stabilizează în intervalul de temperatură 130-200 °C, descompunerea sa având loc la temperaturi mai ridicate (Fig. 17). Azotatul de fier este dispersat în matricea de PEG, fiind izolat de atmosfera de lucru (aer). La ~200 °C când PEG începe să se descompună (Fig. 15), începe de asemenea și descompunerea azotatului de fier, cu eliminare de NO_x . Atmosfera reducătoare (CO și NO_x rezultați din descompunerea PEG și $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) favorizează formarea și stabilizarea lui Fe_2O_3 la temperaturi joase.

Pierderea de masă înregistrată pe curbele TG în domeniul 200-300 °C corespunde descompunerii azotatului de fier și PEG-ului. Acest proces este însoțit pe curbele DTA de efecte exoterme cu maximele la 230, 250 și 260 °C. Intensitatea efectelor exoterme și temperaturile la care sunt înregistrate cresc pe măsură ce cantitatea de PEG din amestecuri crește. Până la 500 °C masa rămâne constantă, iar reziduul este Fe_2O_3 în amestec cu particule fine de carbon.

2.2.1.1. Caracterizarea produșilor sintetizați

Spectroscopie FTIR

Prezența azotatului de fier anhidru stabilizat în amestec cu PEG în domeniul de temperatură 130-200 °C a fost evidențiat prin spectroscopie FTIR (Fig. 18).

În spectrul FTIR al polimerului PEG benzile de la 1467, 1344 și 956 cm^{-1} corespund vibrațiilor de forfecare $\delta_s(\text{CH}_2)$ și îndoire în afara planului a legăturilor grupărilor $-\text{CH}_2 \nu(\text{CH}_2)$ [278, 279]. Benzile de la 1282 cm^{-1} rezultă din vibrațiile de îndoire ale legăturii O-H și din vibrațiile de îndoire în afara planului a legăturii C-H din grupul $-\text{CH}_2-\text{OH}$ [280]. Banda de întindere eterică C-O-C de la 1099 cm^{-1} este atribuită grupării $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ din PEG. Banda de la 842 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de întindere C-C [278].

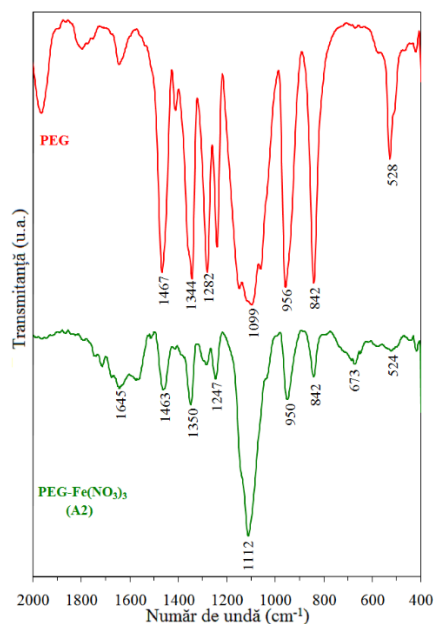


Fig. 18. Spectrele FTIR ale PEG și probei A2 încălzite la 200 °C

În spectrul FTIR al amestecului PEG-azotat de fier (A2) încălzit la 200 °C, pe lângă benzile PEG, se înregistrează la 673 cm⁻¹ o bandă atribuită prezenței legăturii Fe-O din azotatul de fier [71]. Această bandă nu este înregistrată în spectrul PEG-ului. Pentru celelalte amestecuri au fost înregistrate spectre similare.

2.2.1.2. Caracterizarea produsilor de descompunere termică

Difracție de raze X

Conform studiului de analiză termică, toți compușii sintetizați (A1, A2, A3 și A4) se descompun termic la 300 °C, cu formarea unui reziduu, pulbere neagră. Pentru a urmări evoluția fazelor cristaline funcție de raportul molar PEG-azotat de fier, produșii au fost supuși difracției de raze X.

Figura 19 prezintă difractogramele RX pentru probele PEG-Fe(NO₃)₃·9H₂O calcinate la 300 °C, pentru rapoartele molare 0,1:100 (A1), 0,25:100 (A2) și 0,5:100 (A3). Difractograma XRD a probei A1 a înregistrat faza α-Fe₂O₃ ca fază majoritară, cu urme de γ-Fe₂O₃. Pe măsură ce cantitatea de PEG crește, caracterul reducător devine mai evident, iar spectrele XRD pentru probele A2, A3 și A4 prezintă faza γ-Fe₂O₃ ca fază unică. Difractograma RX pentru proba A4 a fost similară cu cele ale probelor A2 și A3.

Este cunoscut că prin descompunerea termică a Fe(NO₃)₃·9H₂O în aer, se obține altă formă polimorfă a oxidului de fier, α-Fe₂O₃, până la 500 °C [277]. Din studiile noastre am ajuns la concluzia că pentru obținerea lui γ-Fe₂O₃ este necesar un raport molar minim PEG-azotat de fier de 0,25:100 (A2) pentru a crea un mediu reducător potrivit în timpul descompunerii PEG-ului.

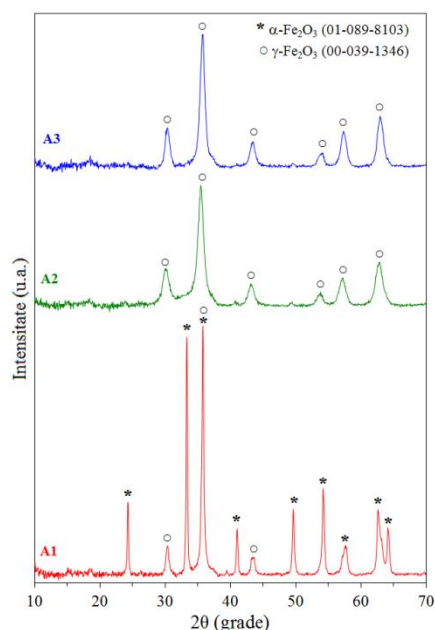


Fig. 19. Spectrele RX ale probelor A1, A2 și A3 calcinate la 300 °C

Fazele cristaline identificate prin analiza XRD în pulberile obținute prin calcinarea amestecurilor PEG-Fe(NO₃)₃·9H₂O cu diferite rapoarte molare sunt prezentate în Tabelul 9.

Dimensiunea medie a cristalitelor (D_{XRD}) a fazei γ -Fe₂O₃ sintetizate a fost calculată pe baza ecuației Scherrer (Ec. 1.14).

Tabelul 9. Datele cristalografice obținute din analiza XRD

Proba	Faza identificată	D_{XRD} (nm)	a (Å)
A1	α -Fe ₂ O ₃ , γ -Fe ₂ O ₃	-	-
A2	γ -Fe ₂ O ₃	7,5	8,3628
A3	γ -Fe ₂ O ₃	9,4	8,3305
A4	γ -Fe ₂ O ₃	12,0	8,3732

Dimensiunea medie a cristalitelor arată natura nanocristalină a γ -Fe₂O₃ sintetizat. Valorile experimentale ale parametrilor de rețea ai γ -Fe₂O₃ pentru toate probele sintetizate (Ec. 1.15) sunt în concordanță cu datele din literatură (~ 8,35 Å) [281].

Spectroscopie FTIR

Figura 20 prezintă spectrul FTIR al probei A2 calcinate la 300 °C și la 500 °C, 3 h. La 300 °C, benzile PEG-ului nu mai sunt prezente în spectru, ceea ce

arată că el a acționat ca agent reducător, degradându-se termic. Benzile de la 637 și 562 cm⁻¹ sunt atribuite fazei γ -Fe₂O₃ [75].

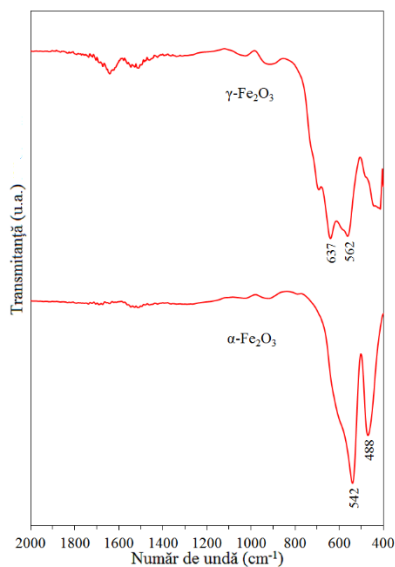


Fig. 20. Spectrul FTIR a probei A2 calcinată la 300 °C (γ -Fe₂O₃) și 500 °C (α -Fe₂O₃)

Prin calcinarea probei la 500 °C, se formează faza α -Fe₂O₃. Benzile de la 542 și 488 cm⁻¹ corespund fazei α -Fe₂O₃ [282].

Microscopie electronică de baleiaj și analiza EDX

Figura 21 prezintă micrografia SEM a probei A2 calcinată la 300 °C. Se poate observa că s-au obținut nanoparticule fine de γ -Fe₂O₃ prin această metodă. Pulberea constă în particule cu morfologie sferică regulată, dimensiuni mici (< 10 nm) și dispersie ridicată.

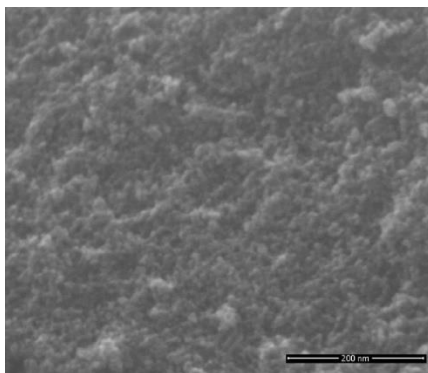


Fig. 21. Imaginea SEM a γ -Fe₂O₃ obținut din proba A2, calcinată la 300 °C

Pulberea obținută la sfârșitul descompunerii termice la 300 °C a prezentat proprietăți magnetice și a avut o culoare neagră, care a indicat prezența carbonului rezidual derivat din oxidarea parțială a polietilenglicolului. Analiza EDX a arătat că proba A2 calcinată la 300 °C a conținut 28,6 % C (Fig. 22a), iar după calcinare la 1000 °C, proba a conținut mai puțin C rezidual, 8,4 % C (Fig. 22b).

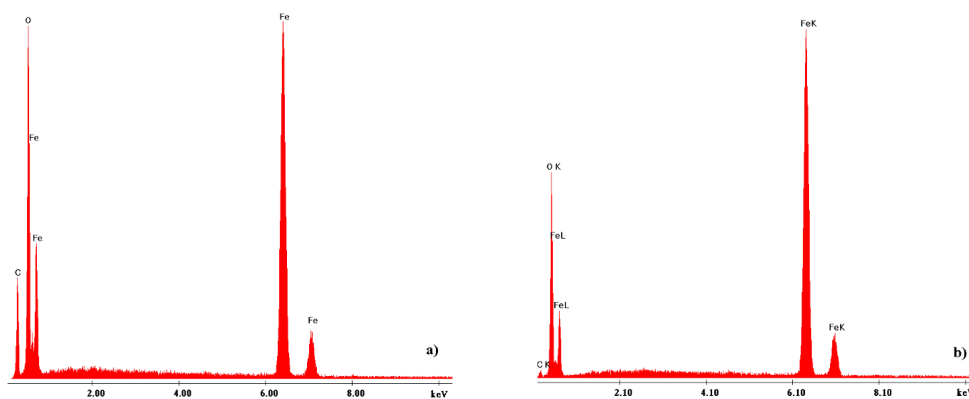


Fig. 22. Spectrul EDX al pulberii A2 calcinate la: a) 300 °C; b) 1000 °C

Carbonul este adesea folosit ca strat protectiv [283, 284]. În sintezele prezentate carbonul rezultat din descompunerea PEG-ului previne aglomerarea nanoparticulelor și creează un mediu reducător.

Măsurători magnetice

Figura 23 arată curbele de magnetizare ale pulberilor de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ înregistrate la temperatura camerei, obținute din amestecurile PEG- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (probele A2, A3 și A4 calcinate la 300 °C). Valoarea zero a coercitivității pentru proba A2 indică natura sa superparamagnetică.

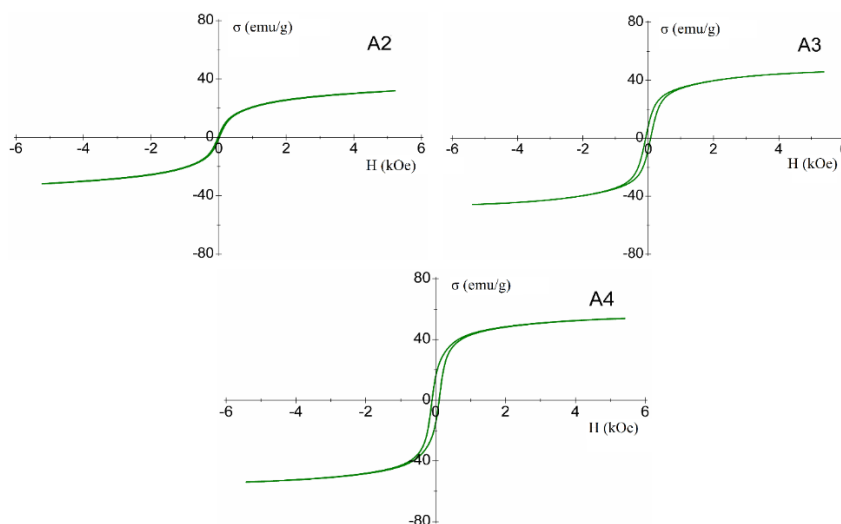


Fig. 23. Curbele de magnetizare ale nanoparticulelor de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obținute din probele A2, A3 și A4

Proprietățile magnetice sunt influențate de dimensiunea nanocristalitelor. Magnetizarea de saturație specifică (σ_s) crește de la 31,82 emu·g⁻¹ la 56,4 emu·g⁻¹, iar câmpul coercitiv (H_c) variază de la zero la 0,1 kOe când dimensiunea medie a cristalitelor (D_{XRD}) crește de la 7,5 nm la 12,0 nm (Tabelul 10).

Tabelul 10. Proprietățile magnetice ale nanoparticulelor de γ -Fe₂O₃

Proba	D_{XRD} (nm)	σ_s (emu/g)	H_c (kOe)
A2	7,5	31,82	0
A3	9,4	47,37	0,08
A4	12,0	56,40	0,10

Magnetizarea de saturație a nanocristalitelor de γ -Fe₂O₃ sintetizate este semnificativ mai mică decât cea a γ -Fe₂O₃ bulk (76 emu/g) [285].

Pe lângă dimensiunea medie a cristalitelor, o influență asupra magnetizării o are și conținutul de carbon în amestec cu γ -Fe₂O₃, astfel, cu creșterea conținutului de C scade magnetizarea de saturație. Acesta acționează ca un izolator și previne aglomerarea nanoparticulelor.

2.2.1.3. Concluzii privind amestecul Fe(NO₃)₃·9H₂O-PEG

Nanoparticulele de γ -Fe₂O₃ au fost sintetizate printr-o nouă procedură bazată pe descompunerea la 300 °C a amestecurilor PEG-azotat de fier(III).

Polimerul generează, prin descompunere, un mediu reducător (CO, C) care conduce la formarea γ -Fe₂O₃.

S-a stabilit că raportul molar minim PEG-azotat de fier(III) pentru obținerea nanoparticulelor de γ -Fe₂O₃ la 300 °C ca fază unică cu diametrul de 7,5 nm a fost de 0,25:100.

Proprietățile magnetice ale nanoparticulelor de γ -Fe₂O₃ pot fi controlate prin raportul molar PEG-azotat de fier și temperatura tratamentului termic.

Carbonul rezidual acționează ca izolator și previne aglomerarea nanoparticulelor magnetice, influențând magnetizarea de saturație specifică și câmpul coercitiv. Acest aspect este foarte important pentru viitoarele aplicații practice ale pulberilor nanocristaline de γ -Fe₂O₃ în domeniul biomedical, cum ar fi orientarea magnetică a medicamentelor spre țesuturi canceroase.

2.2.2. Amestecul (Fe(NO₃)₃·9H₂O-1,3-PD)-PEG

În lucrările anterioare ale grupului de cercetare, s-a folosit o metodă originală de sinteză a precursorilor de tip carboxilat, care au fost folosiți pentru obținerea oxizilor simpli și micști [71, 75]. Folosind metoda [73] bazată pe reacția redox dintre azotatul de Fe(III) și 1,3-propandiol, prin descompunerea termică a compusului sintetizat în aer la ~300 °C, s-au obținut nanoparticule de γ -Fe₂O₃ ca fază unică [75].

În acest capitol al tezei, am raportat sinteza γ -Fe₂O₃ la 300 °C pornind de la azotat de fier și 1,3-propandiol în amestec cu polietilenglicolul, cu rol stabilizator [275].

Precursorul de tip carboxilat de Fe(III) a fost obținut la 90 °C în urma reacției redox dintre azotatul de fier și 1,3-propandiol (Ec. 2.1), direct în amestec cu

PEG. În timpul procedurii de sinteză, datorită proprietăților fizico-chimice ale PEG-ului în amestec cu carboxilatul de Fe(III), γ -Fe₂O₃ se formează în același timp cu degradarea termică a polimerului.

2.2.2.1. Studiul formării carboxilatului de Fe(III) în amestec cu PEG

Reactanții folosiți în această sinteză au fost similari celor utilizați în capitolul 2.2.1, alături de 1,3-propandiolul (1,3-PD, M = 76 g/mol, $\rho=1,053$ g/cm³). Toți reactanții au fost de puritate analitică și furnizați de Merck.

În figura 24 este reprezentarea schematică a procedurii experimentale.

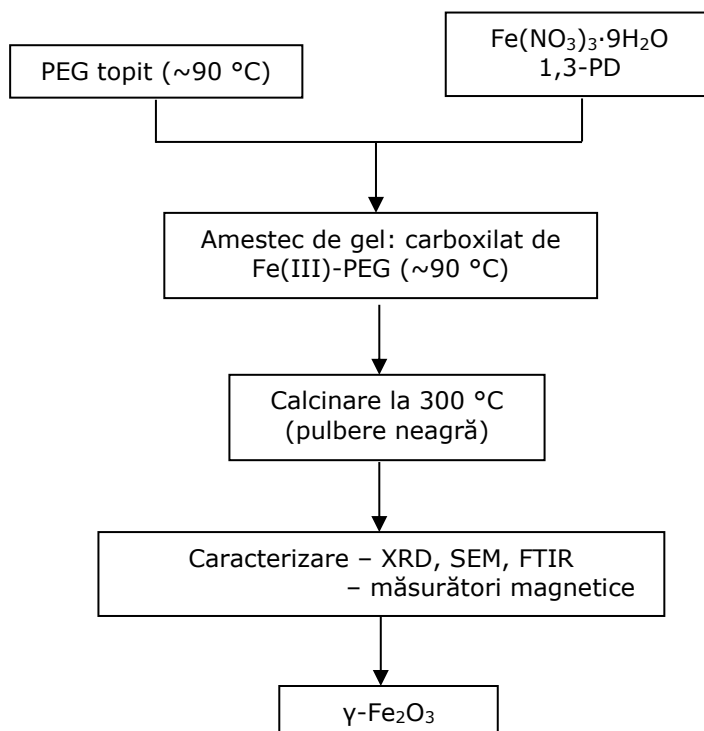


Figura 24. Schema pentru procedura experimentală de obținere a γ -Fe₂O₃

Au fost sintetizate probe în rapoarte molare diferite PEG:Fe(NO₃)₃·9H₂O, dar au fost selectate probele B1 și B2 (Tabelul 11), iar calculele au fost făcute pentru a se obține 1 g Fe₂O₃.

Tabelul 11. Compozițiile amestecurilor Fe(NO₃)₃·9H₂O-1,3-PD-PEG

Proba	Cantitate (moli)			PEG/Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (% masă)
	PEG	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	1,3-PD	
B1	0,10	100	112,5	8,03 / 91,97
B2	0,25	100	112,5	17,90 / 82,10

Cantitățile necesare de Fe(NO₃)₃·9H₂O și 1,3-PD stoichiometric au fost amestecate cu PEG-ul topit (Fig. 24), rezultând amestecuri vâscoase.

Analiză termică

Cele două probe (B1 și B2) au fost supuse analizei termice (Fig. 25).

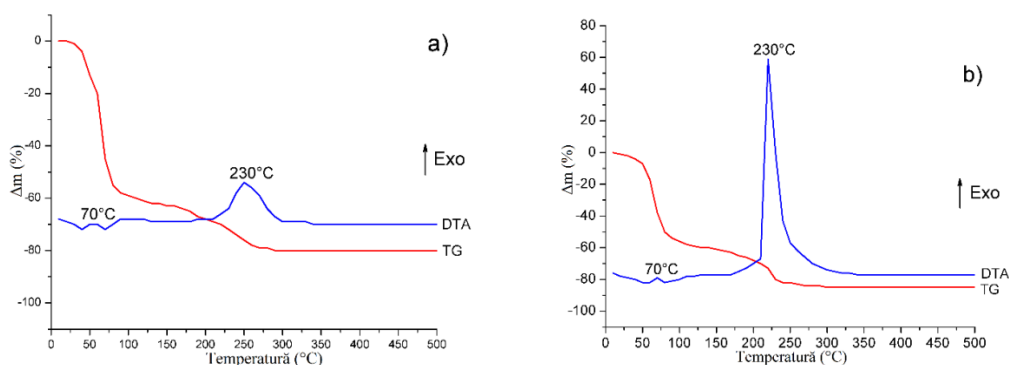


Fig. 25. Curbele TG și DTA ale soluțiilor probelor: a) B1 și b) B2

În intervalul de temperatură 50-100 °C, are loc reacția redox (azotat-1,3-PD) și topirea PEG (~90 °C), cu un efect exoterm slab la 70 °C înregistrat pe curbele DTA.

În acest interval se înregistrează pierdere de masă pe curbele TG, atribuită eliminării NO_x din reacția redox. Pierderea de masa înregistrată pe curbele TG în intervalul de temperatură 200-270 °C corespunde combustiei PEG și descompunerii carboxilatului de Fe(III), cu efecte exoterme cumulate. Până la 500 °C, masa reziduală rămâne constantă și constă în particule de Fe₂O₃ în amestec cu carbon.

2.2.2.2. Caracterizarea produsilor sintetizați

Din evoluția curbelor termoanalitice de formare a carboxilatului de Fe(III) s-a observat că temperatura de sinteză a produsului de oxidare este 140 °C. Astfel, amestecurile (Fe(NO₃)₃·9H₂O-1,3-PD)-PEG au fost încălzite controlat în etuvă până când s-a declanșat reacția redox, cu degajare de NO_x, iar produșii rezultați au fost încălziți la temperatura de 140 °C, până la încetarea degajării oxizilor de azot.

Spectroscopie FTIR

Probele sintetizate la 140 °C au fost studiate și caracterizate prin spectroscopie FTIR (Fig. 26).

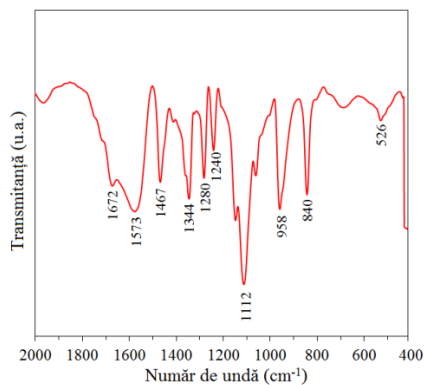


Fig. 26. Spectrul FTIR al probei B1 încălzite la 140 °C

Spectrul FTIR al amestecului carboxilatului de Fe(III)-PEG (proba B1) încălzit la 140 °C prezintă benzile caracteristice PEG [104] care se suprapun cu benzile corespunzătoare vibrației $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ în domeniul 1670-1550 cm^{-1} și vibrației $\nu_s(\text{COO}^-)$ în domeniul 1470-1340 cm^{-1} care dovedește că s-a format compusul carboxilic de Fe(III) în amestec.

2.2.2.3. Caracterizarea produșilor de descompunere termică

Difracție de raze X

Gelurile vâscoase (probele B1 și B2) au fost calcinate la 300 °C, 3 h, când combustia PEG și descompunerea oxidativă a precursorilor organo-metalici are loc cu formarea pulberii corespunzătoare de Fe_2O_3 .

Din spectrul XRD (Fig. 27) se poate observa că atât pentru proba B1, cât și pentru proba B2, se înregistrează picuri ale fazei unice, bine cristalizate de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

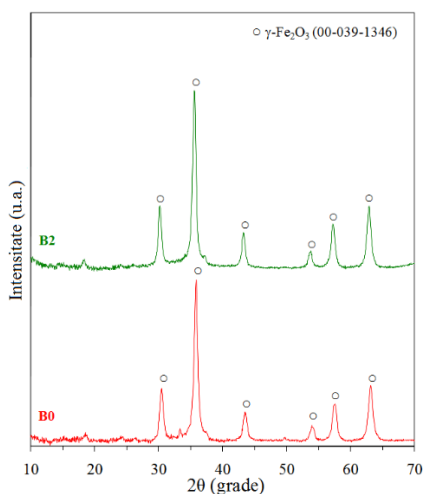


Fig. 27. Spectrele RX ale probelor B1 și B2 calcinate la 300 °C

Caracteristicile fazei cristaline obținute prin calcinarea probelor B1 și B2 sunt prezentate în tabelul 12.

Tabelul 12. Datele cristalografice obținute din analiza XRD

Proba	Faza identificată	D_{XRD} (nm)	a (Å)
B1	γ -Fe ₂ O ₃	12,7	8,3204
B2	γ -Fe ₂ O ₃	14,0	8,3338

Dimensiunea medie a cristalitelor (D_{XRD}) a fazei γ -Fe₂O₃ sintetizate a fost calculată pe baza ecuației Scherrer (Ec. 1.14).

Valorile experimentale ale parametrilor de rețea ale γ -Fe₂O₃ pentru toate probele sintetizate (Ec. 1.15) sunt apropiate de cele raportate în literatură ($\sim 8,33$ Å) [281].

Spectroscopie FTIR

Fig. 28 prezintă spectrul FTIR al probei B1 calcinate la 300 °C, 3 h.

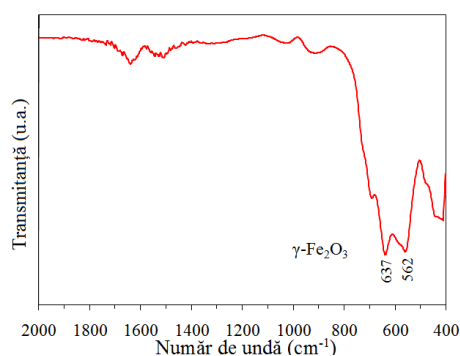


Fig. 28. Spectrul FTIR al probei B1 calcinate la 300 °C

Benzile de la 637 și 562 cm⁻¹ sunt atribuite fazei spinelice γ -Fe₂O₃ [75].

Microscopie electronică de baleiaj

Fig. 29 prezintă imaginile SEM ale probelor B1 și B2 calcinate la 300 °C. Aceste imagini arată aglomerarea nanoparticulelor uniforme de γ -Fe₂O₃ cu un diametru mediu de ~ 15 nm, apropiat de valorile diametrului mediu al cristalitelor date de analiza XRD.

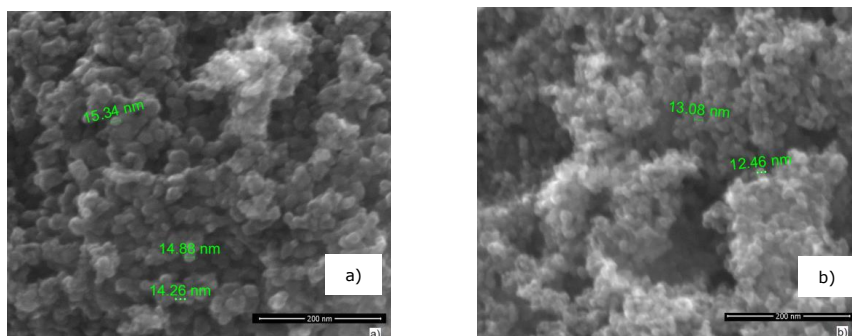


Fig. 29. Imaginile SEM ale γ -Fe₂O₃: a) proba B1 și b) proba B2 calcinate la 300 °C

Se poate observa că odată cu creșterea cantității de PEG (proba B2) are loc reducerea aglomerării și prevenirea creșterii nanoparticulelor.

Măsurători magnetice

Cele două probe (B1 și B2) cu rapoarte de masă diferite de PEG arată o tendință de creștere a magnetizării specifice de saturație odată cu creșterea cantității de PEG (Fig. 30).

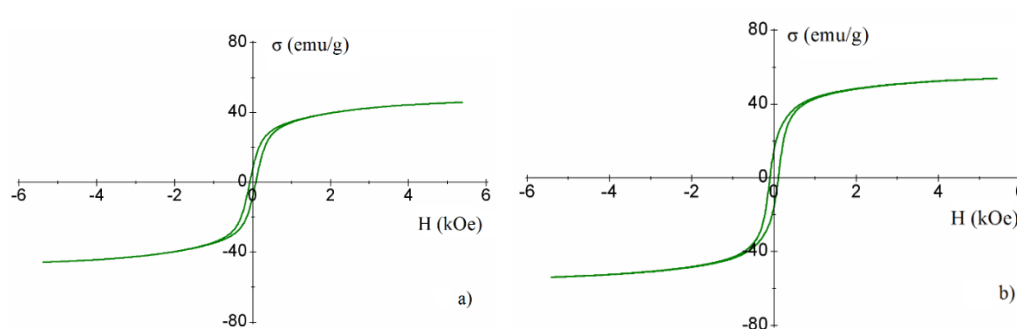


Fig. 30. Curbele de magnetizare a nanoparticulelor de γ -Fe₂O₃: a) proba B1 și b) proba B2 calcinate la 300 °C

Magnetizarea specifică de saturație (σ_s) crește de la 48,30 emu·g⁻¹ la 56,37 emu·g⁻¹, iar câmpul coercitiv (H_c) variază de la 0,08 la 0,10 kOe când diametrul mediu al cristalitelor (D_{XRD}) crește de la 12,7 nm la 14,0 nm (Tabelul 13).

Tabelul 13. Proprietățile magnetice ale nanoparticulelor de γ -Fe₂O₃

Proba	D_{XRD} (nm)	σ_s (emu/g)	H_c (kOe)
B1	12,7	48,30	0,08
B2	14,0	56,37	0,10

Într-o lucrare anterioară a grupului de cercetare s-a determinat pentru amestecul $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -1,3PD o magnetizare specifică de saturație de 48,60 emu/g și un câmp coercitiv de 0,11 kOe [75]. Astfel, se poate observa influența PEG asupra proprietăților magnetice ale nanoparticulelor de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Aceasta se datorează conținutului ridicat de particule de carbon (proba B2) care izolează particulele magnetice de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Magnetizarea de saturație a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizat prin această metodă este mai scăzută decât cea a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bulk (73,5 emu/g) [267, 285].

2.2.2.4. Concluzii privind amestecul $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -1,3-PD)-PEG

Nanoparticulele de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ au fost obținute la 300 °C ca fază unică prin descompunerea termică a amestecului carboxilat de fier ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -1,3-PD)-PEG. S-a constatat că PEG acționează ca un agent stabilizator, limitând aglomerarea nanoparticulelor de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Diametrul mediu al cristalitelor de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a fost de ~13 nm.

Nanoparticulele de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ rezultate au prezentat proprietăți magnetice care pot fi controlate prin cantitatea de PEG din amestecul carboxilat de Fe(III)-PEG. Conținutul de carbon rezidual rezultat din descompunerea termică a PEG a influențat magnetizarea specifică de saturație și câmpul coercitiv.

Schimbând cantitatea de PEG este posibilă modificarea dimensiunii nanocristalitelor și proprietăților magnetice ale produsului final.

Nanoparticulele de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obținute pot fi considerați candidați pentru diferite aplicații în domeniul materialelor magnetice.

2.3. Obținerea ZnO din precursori de tip carboxilat de Zn(II)

O metodă particulară de sinteză a sistemelor oxidice atât simple cât și mixte este **metoda descompunerii termice a unor combinații complexe** cu anioni ai acizilor carboxilici, obținute în reacția redox dintre azotații metalici (M(III), M'(II)) și diferiți dioli [79, 75, 80].

Anionii de tip carboxilat reprezintă una din clasele de liganzi cel mai frecvent utilizate pentru sinteza precursorilor oxidici, datorită posibilităților diverse de coordonare la ionii metalici, precum și descompunerea termică la temperaturi scăzute a combinațiilor complexe sintetizate. În anumite condiții, diolii sunt oxidați în mod diferit de ionii NO_3^- , în funcție de structura lor.

Pentru sinteza carboxilatului de Zn(II) s-au folosit următorii reactivi: azotat de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,3-PD și apă distilată. Toți reactivii au fost de puritate analitică și furnizați de Merck.

La azotatul de zinc, au fost adăugate cantitățile necesare de apă distilată și 1,3-PD (Tabelul 14). Soluția rezultată a fost încălzită sub agitare magnetică la ~50 °C, 30 min. S-a lucrat cu un exces de 25% 1,3-PD comparativ cu cantitatea necesară stoechiometriei reacției redox dintre anionul NO_3^- și 1,3-propandiol (Ec. 2.1).

Amestecul $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -1,3-PD a fost încălzit controlat la ~120 °C, când reacția redox dintre NO_3^- și diol s-a declanșat cu eliminare masivă de oxizi de azot (NO_x). Proba a fost încălzită până când a încetat eliminarea de NO_x .

Tabelul 14. Cantitățile de reactivi folosiți în sinteză

Proba	Cantitate (moli)		
	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1,3-PD	H ₂ O
Zn-1,3PD	0,0245	0,0230	0,0555

În condițiile de sinteză, oxidarea 1,3-propandiolului de către anionul NO₃⁻ are loc la ambele grupări primare -OH, cu formarea dianionului malonat (Ec. 2.1) [71]. Oxidarea 1,3-PD are loc simultan cu coordinarea produsului de oxidare la generatorul de complex (Zn²⁺) [286].

2.3.1. Caracterizarea produșilor sintetizați

Analiză termică

Evoluția reacției redox a fost studiată prin analiza termică a soluției Zn(NO₃)₂·6H₂O-1,3-PD (Fig. 31).

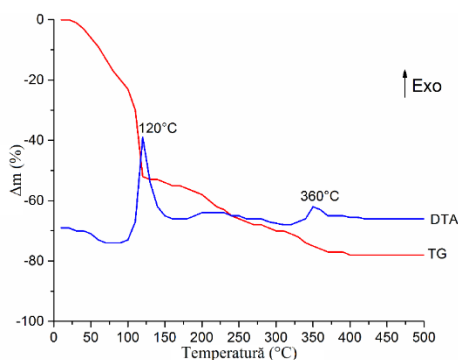


Fig. 31. Curbele termoanalitice ale soluției Zn-1,3PD

Reacția redox dintre azotatul de zinc și 1,3-propandiol are loc la ~120 °C, cu efect exoterm înregistrat pe curba DTA și pierdere de masă pe curba TG. Pierderea de masă este atribuită eliminării apei, evaporării excesului de diol și eliminării oxizilor de azot rezultați. Efectul exoterm puternic al reacției redox ($pK_a [Zn(H_2O)_6]^{2+} = 9,60$) conduce la descompunerea unei părți din carboxilatul format, produsul obținut fiind un amestec de carboxilat de zinc și oxid de zinc. Al doilea efect exoterm la 360 °C, cu pierdere de masă înregistrată pe curba TG corespunde descompunerii oxidative a carboxilatului de Zn(II). Până la 500 °C masa rămâne constantă, iar reziduul corespunde oxidului de zinc.

Spectroscopie FTIR

Spectrul FTIR al produsului obținut prin încălzirea amestecului Zn(NO₃)₂·6H₂O-1,3-PD la 120 °C (Fig. 32) arată formarea carboxilatului de zinc prin prezența benzii de la 1354 cm⁻¹, corespunzătoare vibrației simetrice ν_s (COO⁻) și la 1589 cm⁻¹, corespunzătoare vibrației asimetrice ν_{as} (COO⁻) [75].

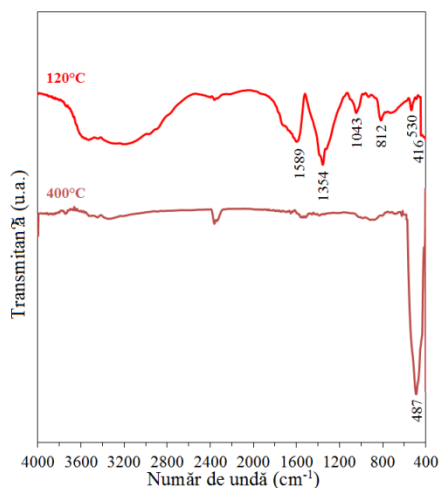


Fig. 32. Spectrele FTIR ale amestecului Zn-1,3PD încălzit la 120 și 400 °C

Prezența benzilor de la 416 cm⁻¹ și 530 cm⁻¹ este atribuită legăturii Zn-O [280, 287] ceea ce confirmă prezența oxidului de zinc în proba încălzită la 120°C.

Amestecul obținut la 120 °C a fost încălzit până la 400 °C când a avut loc descompunerea carboxilatului de zinc. În spectrul FTIR al probei (Fig. 32) descompuse la 400 °C se evidențiază banda caracteristică legăturii Zn-O (487 cm⁻¹) [288].

2.3.2. Caracterizarea produșilor de descompunere termică

Difracție de raze X

Formarea ZnO la această temperatură a fost confirmată prin analiza XRD (Fig. 33a). Comparativ, s-a înregistrat și difractograma RX a ZnO obținut prin calcinarea Zn(NO₃)₂·6H₂O la 400 și 600 °C (Fig. 33b și 33c).

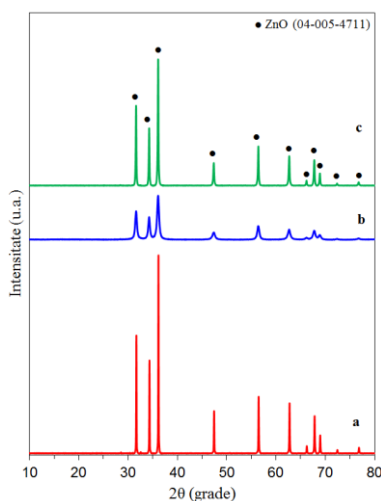


Fig. 33. Spectrele RX ale ZnO obținut prin calcinarea probei:
a) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ la 400 °C; b) Zn-1,3PD la 400 °C și c) Zn-1,3PD la 600 °C

În ambele situații, ZnO cu structură hexagonală de wurtzit s-a obținut la 400 °C ca faza unică bine cristalizată. Prin descompunerea carboxilatului de zinc au rezultat nanocristalite de ZnO mai mici decât cele obținute prin descompunerea azotatului de zinc (Tabelul 15). La 600 °C se obține oxidul de zinc și mai bine cristalizat, cu diametrul mediu al cristalitelor de 41,6 nm.

Tabelul 15. Caracteristicile ZnO derivate din analiza XRD

Precursor	Temperatură (°C)	Diametrul mediu al cristalitelor (nm)	Parametrii de rețea (Å)
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	400	94,8	a = b = 3,2511; c = 5,2856
Carboxilatul de Zn(II)	400	33,8	a = b = 3,2542; c = 5,2148
Carboxilatul de Zn(II)	600	41,6	a = b = 3,2542; c = 5,2131

Valorile parametrilor de rețea sunt în concordanță cu datele din literatură (a = b = 3,2535 Å, c = 5,2151 Å, ICDD 04-005-4711).

2.3.3. Concluzii privind obținerea ZnO

Mecanismul de desfășurare a reacției redox $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -1,3-PD este similar mecanismelor redox pentru sistemele studiate cu diferiți ioni ai metalelor tranziționale și alți dioli.

Reacția redox în acest caz a fost energetică (120 °C), odată cu formarea carboxilatului de Zn(II) având loc și descompunerea parțială a acestuia.

Prin analiză termică și spectroscopie FTIR a fost pus în evidență amestecul de carboxilat și oxid de zinc.

Produsul de reacție a fost tratat termic, când la 400 °C s-a obținut ZnO ca fază unică cu diametrul de 34 nm, mult mai mic comparativ cu ZnO obținut din descompunerea azotatului de zinc (95 nm).

2.4. Obținerea MgO din precursori de tip carboxilat de Mg(II)

Pentru sinteză s-au folosit următorii reactivi: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, apă distilată, HNO_3 conc. și 1,3-propandiol (1,3-PD). Toți reactivii au fost de la Fluka și de puritate analitică.

S-a lucrat cu un exces de 25% diol față de necesarul stoichiometric din raportul $\text{NO}_3^-:1,3\text{-PD} = 8:3$ (Ec. 2.1).

Calcululele au fost făcute pentru obținerea a 3 g MgO (Tabelul 16).

Tabelul 16. Cantitățile de reactivi folosiți la sinteza MgO

Proba	Cantitate (moli)		
	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,3-PD	H_2O
Mg-1,3PD	0,0744	0,0555	0,0555

După ce azotatul metallic a fost solubilizat în 1 mL apă distilată, sub agitare magnetică, s-a adăugat 0,5 mL HNO_3 conc., apoi 1,3-PD, iar soluția obținută a fost încălzită în etuvă când după eliminarea apei din sistem la ~ 120 °C se declanșează reacția redox (exotermă, energică) cu eliberare de oxizi de azot și formarea carboxilatului metallic, concomitent cu descompunerea parțială a acestuia.

2.4.1. Caracterizarea produșilor sintetizați

Analiză termică

Evoluția reacției redox dintre anionul NO_3^- (oxidant) și 1,3-PD (reducător) a fost urmărită prin analiză termică (Fig. 34).

Soluția de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -1,3-PD a fost plasată în strat subțire pe talere de platină și încălzită pe derivatograful MOM Budapest, cu viteza de 5 °C/min, până la 500 °C.

Până la 120 °C, pe curba TG se înregistrează o pierdere de masă ce corespunde evaporării apei și compușilor volatili, iar la ~ 130 °C se declanșează reacția redox cu eliminare masivă de NO_x și pierdere de masă. Acestui proces îi corespunde pe curba DTA un efect exoterm cu maxim la ~ 160 °C. Oxidarea diolului are loc simultan cu coordinarea produsului de oxidare ($\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$) la generatorul de complex Mg^{2+} , deplasând echilibrul reacției spre formarea produsului de reacție [71]. Masa rămâne aproximativ constantă până la 350 °C când are loc descompunerea precursorului carboxilat de Mg(II) (combustia ligandului) în intervalul de temperatură 350-450 °C cu efect slab exoterm, rezultând MgO.

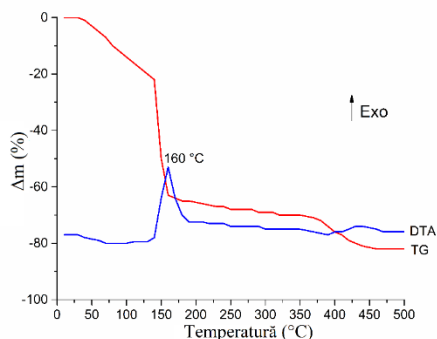


Fig. 34. Curbele termoanalitice ale soluției Mg-1,3PD

S-a stabilit ca temperatură de sinteză a carboxilatului de Mg(II), temperatura de 150 °C.

S-a constatat că pentru sinteza unei cantități mai mari de carboxilat de Mg(II), reacția redox este foarte energetică, compusul fiind greu de izolat.

Spectroscopie FTIR

În fig. 35 se prezintă spectrul FTIR a pulberii expandate galben-pai rezultată la încălzirea amestecului de azotat de Mg(II) și 1,3-PD la 150 °C, când reacția redox a avut loc energetic, cu degajare de oxizi de azot.

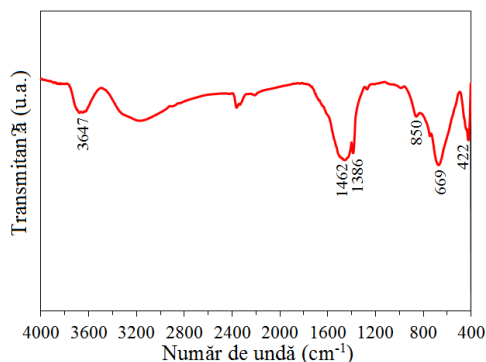


Fig. 35. Spectrul FTIR al rezidului obținut la sinteza carboxilatului de Mg(II)

Spectrul FTIR prezintă în intervalul 1400-1600 cm^{-1} o bandă largă ce corespunde grupării carboxilat asimetrică $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ și o bandă la 1386 cm^{-1} atribuită grupării carboxilat simetrică $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ [286], ceea ce confirmă formarea carboxilatului de Mg(II). Banda de la 422 cm^{-1} este atribuită vibrației de întindere corespunzătoare legăturilor Mg-O și C-C [146], banda de la 669 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor legăturii O=C=O, iar la 850 cm^{-1} banda de o intensitate slabă corespunde vibrației de deformare $\delta(\text{O-C=O})$ și vibrației de întindere $\nu(\text{Mg-O})$ [63].

2.4.2. Caracterizarea produșilor de descompunere termică

Difracție de raze X

Proba Mg-1,3PD încălzită la 150 °C a fost calcinată în aer, în intervalul de temperatură 300-1000 °C, menținută 3 ore la temperatura stabilită și supusă analizei XRD (Fig. 36).

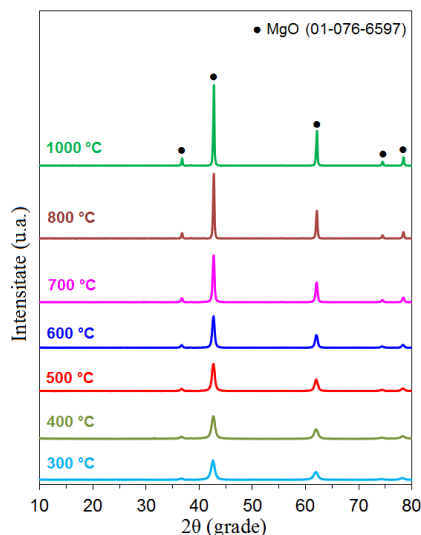


Fig. 36. Spectrele RX ale probei Mg-1,3PD calcinate la diferite temperaturi

Difractogramele RX arată că se obține ca fază cristalină MgO începând cu temperatura de 300 °C. Diametrul mediu al cristalitelor crește de la 8,6 nm la 29,8 nm odată cu creșterea temperaturii de calcinare (Tabelul 17).

Rao și Sunandana [289] au raportat obținerea MgO ca fază unică cristalină la 300 °C, dar diametrul mediu al cristalitelor a fost mai mare (~15 nm).

Tabelul 17. Datele cristalografice ale carboxilatului de Mg(II) calcinat la diferite temperaturi

Temperatură (°C)	Faza identificată	Diametrul mediu al cristalitelor (nm)	Parametrii de rețea (Å) a = b = c
300	MgO	8,6	4,2324
400	MgO	9,2	4,2303
500	MgO	9,5	4,2281
600	MgO	12,5	4,2258
700	MgO	15,9	4,2262
800	MgO	22,4	4,2236
1000	MgO	29,8	4,2155

Parametrii de rețea confirmă formarea oxidului de magneziu cu structură cubică, valorile acestora fiind apropiate de cele din literatură ($a = b = c = 4,2331 \text{ \AA}$, ICDD 01-076-6597).

Spectroscopie FTIR

Aceleași probe au fost supuse și analizei FTIR (Fig. 37).

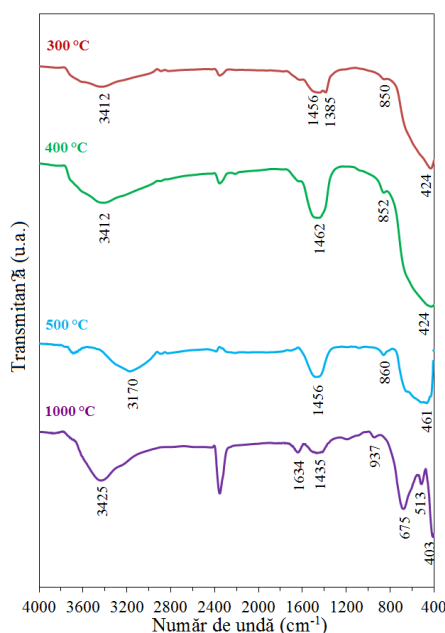


Fig. 37. Spectrele FTIR ale probei Mg-1,3PD calcinate la 300, 400, 500 și 1000 °C

Apa coordnată la suprafață este evidențiată prin benzile largi de la $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ care sunt atribuite grupării hidroxil $\nu(\text{O-H})$ și prin benzile slabe de la $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ care corespund vibrațiilor $\delta(\text{H-O-H})$ [144]. Benzile de la 1456 și 1435 cm^{-1} corespund absorbției caracteristice ionilor carbonat (CO_3^{2-}) la suprafața probei [146, 290]. Benzile de intensitate slabă de la 937 și 860 cm^{-1} corespund vibrației de întindere $\nu(\text{Mg-O})$ [63].

La 1000 °C, spectrul prezintă benzile din domeniul $400\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ care devin mai definite și confirmă prezența vibrațiilor caracteristice legăturii Mg-O din oxidul de magneziu [146, 291].

2.4.3. Concluzii privind obținerea MgO

Chiar dacă magneziul se găsește în grupa a II-a principală, reacția redox dintre $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și 1,3-PD are loc cu generarea de carboxilat de Mg(II), similar comportării ionilor metalelor tranziționale.

Reacția redox a avut loc energetic la 150 °C, când o parte din carboxilatul format s-a descompus sub forma unei pulberi expandate.

Prin analiză termică și spectroscopie FTIR s-a pus în evidență prezența carboxilatului de Mg(II) și a oxidului de magneziu în amestec.

Prin tratament termic, s-a identificat ca fază unică MgO începând cu temperatura de 300 °C, cu diametrul mediu al nanocristalitelor de ~9 nm. Odată cu creșterea temperaturii, MgO s-a menținut ca fază unică până la 1000 °C, când diametrul mediu al cristalitelor a fost de ~30 nm.

Prin metoda descompunerii termice a carboxilatului de Mg(II) s-a obținut MgO la temperatură mai joasă și cu diametru mai mic de 10 nm, comparativ cu obținerea oxidului prin alte metode.

2.5. Obținerea Al₂O₃ din precursori de tip carboxilat de Al(III)

Azotatul de aluminiu Al(NO₃)₃·9H₂O și 1,3-propandiolul (1,3-PD) folosiți în sinteză au fost de puritate analitică și furnizați de Scharlau.

Al(NO₃)₃·9H₂O a fost dizolvat într-o cantitate minimă de apă distilată (Tabelul 18), sub agitare magnetică continuă.

Tabelul 18. Cantitățile de reactivi folosiți la sinteza Al₂O₃

Proba	Cantitate (moli)		
	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	1,3-PD	H ₂ O
Al-1,3PD	0,0294	0,0413	0,0555

La soluția apoasă s-a adăugat 1,3-PD în exces de 25% față de stoechiometria reacției redox dintre NO₃⁻ și diol (Ec. 2.1).

2.5.1. Caracterizarea produșilor sintetizați

Analiză termică

Figura 38 prezintă curbele termoanalitice ale soluției Al(NO₃)₃·9H₂O-1,3-PD depuse pe talere de platină și analizată pentru elucidarea mecanismului de reacție. Se observă că până la 100 °C pe curba TG se înregistrează pierdere de masă atribuită eliminării apei cu efect endoterm la 85 °C înregistrat pe curba DTA. În intervalul de temperatură 100-130 °C, are loc reacția redox dintre ionul NO₃⁻ și 1,3-PD cu pierdere de masă atribuită eliminării oxizilor de azot rezultați (Ec. 2.1) și efect exoterm slab înregistrat pe curba DTA. Temperatura la care începe reacția redox este influențată de aciditatea acvacationului metalic. Cationul de Al³⁺ este mai acid decât cationul de Zn²⁺ (pK_a [Al(H₂O)₆]³⁺ = 4,85; pK_a [Zn(H₂O)₆]²⁺ = 9,60) [292], iar reacția redox are loc la temperatură mai joasă, cu efect exoterm mai slab.

În intervalul 250-350 °C, are loc descompunerea compusului carboxilat, cu formarea oxidului de aluminiu, cu efect slab exoterm înregistrat pe curba DTA la 290 °C.

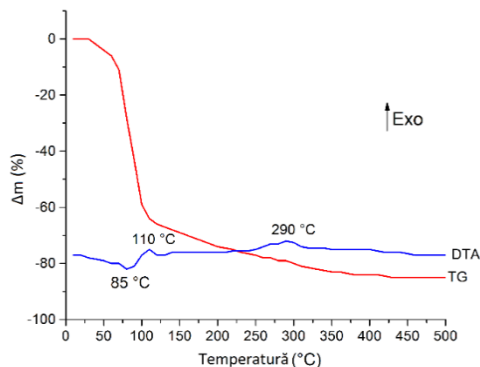


Fig. 38. Curbele termoanalitice ale soluției Al-1,3PD

Pentru a sintetiza carboxilatul de Al(III), temperatura soluției Al-1,3-PD a fost ridicată controlat până la 140 °C. La 105 °C, reacția redox s-a declanșat energetic. Proba a fost menținută în etuvă până când reacția s-a finalizat la 140 °C, cu formarea carboxilatului de Al(III).

Proba încălzită la 140 °C a fost supusă analizei termice (Fig. 39).

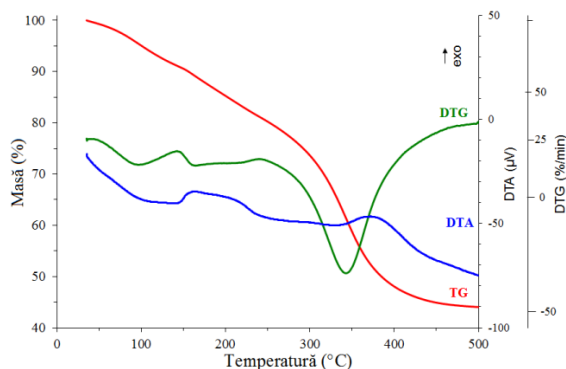


Fig. 39. Curbele termoanalitice ale probei Al-1,3PD încălzite la 140 °C

Până la ~200 °C are loc o pierdere ușoară de masă atribuită apei adsorbite. În intervalul 250-400 °C are loc descompunerea carboxilatul de Al(III), cu pierdere de masă înregistrată pe curba TG și efect larg exoterm pe curba DTA.

Spectroscopie FTIR

Spectrul FTIR a probei Al-1,3PD încălzite la 140 °C este prezentat în figura 40. Benzile la 1616 și 1714 cm^{-1} , corespunzătoare vibrației asimetrice $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ și banda de la 1404 cm^{-1} , atribuită vibrației simetrice $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, confirmă formarea compusului de tip carboxilat [65]. Banda de la 1126 cm^{-1} poate fi atribuită vibrației grupărilor -OH coordinate la Al^{3+} , iar banda de la 603 cm^{-1} vibrațiilor corespunzătoare legăturii Al-O [293].

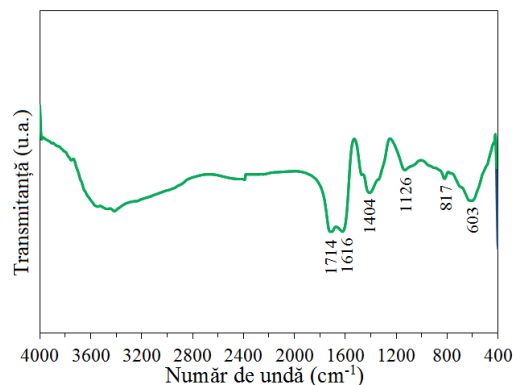


Fig. 40. Spectrul FTIR al probei Al-1,3PD încălzite la 140 °C

Spre deosebire de comportarea probei Mg-1,3PD, unde carboxilatul de Mg(II) a fost obținut în amestec cu MgO, în acest caz datele din analiză termică și spectroscopie FTIR arată că poate fi izolat compusul carboxilat de Al(III) dacă temperatura soluției este ridicată foarte lent.

2.5.2. Caracterizarea produșilor de descompunere termică

Difracție de raze X

Precursorul carboxilat de Al(III) a fost calcinat în intervalul de temperatură 400-1200 °C și supus analizei XRD (Fig. 41). Se observă că probele calcinate la 400 și 600 °C prezintă un caracter amorf. La 800 °C se înregistrează picuri atribuite lui γ -Al₂O₃, indicând tranziția din faza amorfă în faza gamma, slab cristalizată la această temperatură. Odată cu creșterea temperaturii de calcinare, are loc tranziția fazei γ -Al₂O₃ la fază α -Al₂O₃. La 1000 °C, această tranziție este aproape completă, α -Al₂O₃ fiind faza principală, cu urme de γ -Al₂O₃. La 1200 °C, se obține faza unică α -Al₂O₃, bine cristalizată. Diametrul mediu al cristalitelor de α -Al₂O₃ obținut prin această metodă este de 47,4 nm, mult mai mic decât al cristalitelor obținute prin metoda precursorului citrat (72,2 nm) [65].

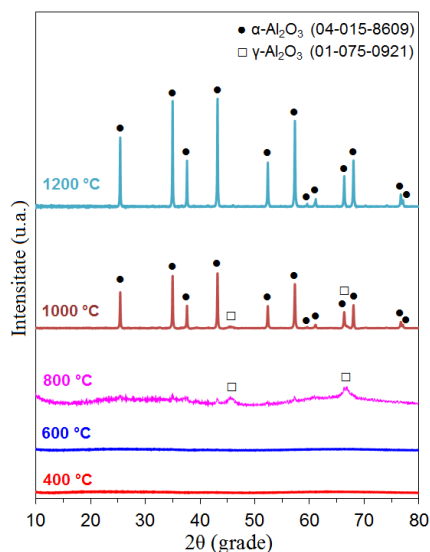


Fig. 41. Spectrele RX ale probei Al-1,3PD calcinate la 400, 600, 800 și 1000 °C

Fazele identificate după calcinarea precursorului carboxilat de Al(III) la diferite temperaturi și dimensiunea medie a cristalitelor de Al_2O_3 obținut sunt prezentate în tabelul 19.

Tabelul 19. Datele cristalografice ale probei Al-1,3PD calcinate la diferite temperaturi

Temperatură (°C)	Faza identificată	Diametrul mediu al cristalitelor (nm)	Parametrii de rețea (Å)	Sistem de cristalizare
400	Amorf	-	-	-
600	Amorf	-	-	-
800	Tendință de cristalizare ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)	-	-	-
1000	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	46,2	$a=b=4,7642$ $c=13,0081$	Romboedric
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2,8	$a=b=c=3,9644$	Cubic
1200	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	47,4	$a=b=4,7642$ $c=13,0077$	Romboedric

Parametrii de rețea calculați corespund cu cei raportați în literatură pentru $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($a = b = c = 3,9500$ Å, ICDD 01-075-0921) și pentru $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($a = b = 4,7698$ Å și $c = 13,0243$ Å, ICDD 04-015-8609).

Spectroscopie FTIR

Spectrele FTIR ale carboxilatului de Al(III) calcinat la 600, 800, 1000 și 1200 °C sunt prezentate în Fig. 42.

Spectrul probei calcinate la 600 °C prezintă o bandă largă în domeniul 600-1000 cm⁻¹ fără niciun pic bine definit, care indică existența unei structuri amorfe sau a unor defecte [294]. La 800 °C, se menține banda largă din domeniul 600-1000 cm⁻¹ care arată natura slab cristalină a probei, dar banda de la 414 cm⁻¹ indică prezența legăturilor Al-O din oxidul de aluminiu.

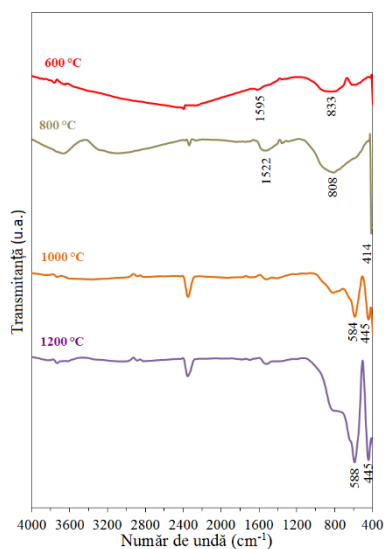


Fig. 42. Spectrele FTIR ale probei Al-1,3PD calcinate la 600, 800, 1000 și 1200 °C

La 1000 și 1200 °C, spectrul prezintă benzile bine definite ce corespund legăturilor Al-O. Benzile de la ~580 și 445 cm⁻¹ pot fi atribuite vibrației de îndoire a grupării AlO₆, iar la ~800 cm⁻¹ benzile sunt atribuite vibrației $\nu(\text{AlO}_4)$ din Al₂O₃ [178]. Benzile de la ~1600 și 3400 cm⁻¹ corespund vibrațiilor de deformare a apei și vibrației de întindere O-H [182].

2.5.3. Concluzii privind obținerea Al₂O₃

Prin analiza termică s-a confirmat desfășurarea reacției redox dintre Al(NO₃)₃·9H₂O și 1,3-PD, datorită efectului exoterm înregistrat la 110 °C.

Spectrul FTIR a înregistrat benzile caracteristice vibrațiilor asimetrice $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ la 1616 și 1714 cm⁻¹ și simetrice $\nu_s(\text{COO}^-)$ la 1404 cm⁻¹ ale grupării carboxilat. S-a stabilit ca temperatură de sinteză a carboxilatului de Al(III), temperatura de 140 °C, iar ca temperatură de descompunere, 350 °C.

Din analiza XRD s-a pus în evidență apariția fazei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ slab cristalizate la 800 °C, la 1000 °C având loc tranziția fazei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ la fază $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bine cristalizată. La 1200 °C, această tranziție a fost completă, iar faza $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ s-a identificat ca fază unică, cu diametrul mediu al cristalitelor de ~48 nm.

CAPITOLUL 3. SINTEZA OXIZILOR DUBLI DIN PRECURSORI DE TIP AMESTEC DE CARBOXILAȚI DE Zn(II) ȘI Al(III), RESPECTIV DE Mg(II) ȘI Al(III)

3.1. Obținerea $ZnO \cdot Al_2O_3$ din amestecul de carboxilați de Zn(II) și Al(III)

Studiile experimentale prezentate în continuare se bazează pe obținerea amestecului de carboxilați de Zn(II) și Al(III), pornind de la azotați de Zn(II), Al(III) și 1,3-PD. Amestecul de carboxilați de Zn(II) și Al(III) rezultat în urma reacției redox dintre azotații metalici și diol constituie precursorii sistemului oxidic $ZnO \cdot Al_2O_3$ (**spinelul $ZnAl_2O_4$**) [295].

3.1.1. Studiul formării amestecului de carboxilați de Zn(II) și Al(III)

Reactivii folosiți în sinteză au fost: $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 1,3-propandiol (1,3-PD), HNO_3 și apă distilată, de puritate analitică (Scharlau). Amestecul a fost preparat conform cantităților prezentate în tabelul 20 pentru obținerea a 5 g amestec de oxizi ZnO și Al_2O_3 .

Tabelul 20. Cantitățile de reactivi folosiți în sinteză

Proba	Cantitate (moli)				
	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	1,3-PD	H_2O	HNO_3
Zn,Al-1,3PD	0,027	0,054	0,101	0,055	0,012

Procedura experimentală pentru sinteza spinelului $ZnAl_2O_4$ este prezentată în figura 43.

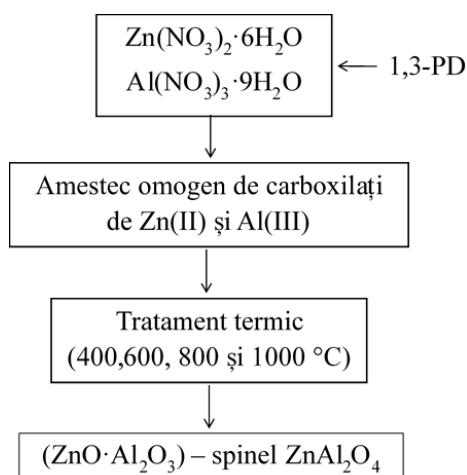
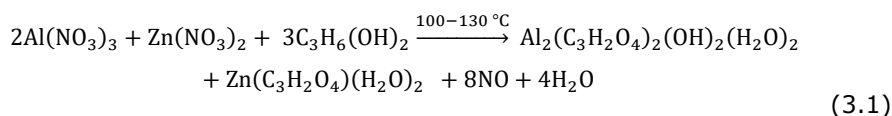


Fig. 43. Sinteza spinelului $ZnAl_2O_4$

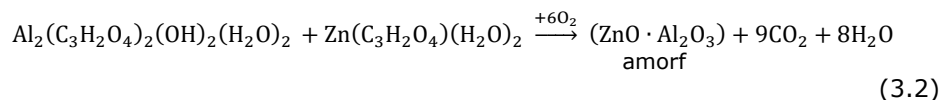
Azotații metalici au fost solubilizați într-un mL apă distilată, sub agitare continuă. La soluția de azotați de Zn(II) și Al(III) s-au adăugat 0,5 mL HNO₃ conc. și 1,3-PD în exces de 25% față de stoechiometria reacției redox între ionul NO₃⁻ și 1,3-PD [71].

Amestecul a fost încălzit controlat, în etuvă, când reacțiile redox între azotații de Zn(II), de Al(III) și 1,3-PD au fost inițiate la ~100 °C cu degajare masivă de oxizi de azot (reacție exotermă), formându-se o pulbere de culoare galben-brună. Considerând că și în acest caz s-a format dianionul malonat, reacția redox dintre azotații metalici și 1,3-propandiol poate avea loc conform Ec. 3.1:

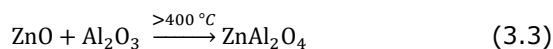


Încălzirea a fost continuată până la 140 °C, când nu s-a mai simțit miros de oxizi de azot, considerând că pulberea este un amestec de carboxilați de Zn(II) și Al(III).

Amestecul omogen de carboxilați de Zn(II) și Al(III) se descompune în intervalul 300-400 °C, rezultând sistemul oxidic amorf ZnO·Al₂O₃ (Ec. 3.2):



La temperaturi mai mari de 400 °C, amestecul de oxizi amorfi conduce la formarea spinelului ZnAl₂O₄, conform Ec. 3.3:



Amestecul omogen de carboxilați a fost mojarat și amestecat, apoi a fost tratat termic la 400, 600, 800 și 1000 °C și analizat prin spectroscopie FTIR și difracție de raze X.

Analiză termică

Desfășurarea reacției redox a fost studiată prin analiza termică a soluției Zn(NO₃)₂·6H₂O-Al(NO₃)₃·9H₂O-1,3-PD depusă în strat subțire pe talere de platină.

Curbele termoanalitice ale soluției Zn,Al-1,3PD (Fig. 44) prezintă evoluția reacției redox cu formarea compușilor carboxilici (110-130 °C), urmată de descompunerea lor (300-400 °C).

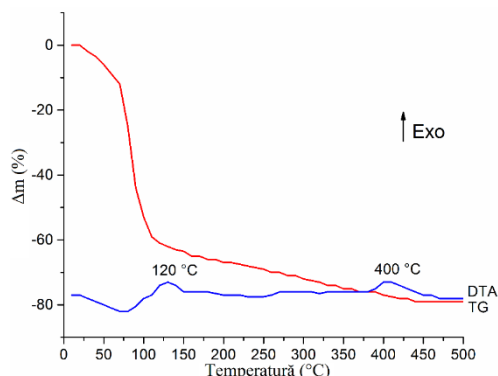
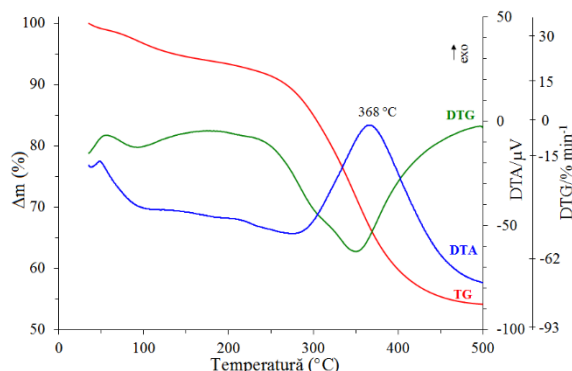


Fig. 44. Curbele termoanalitice ale soluției Zn,Al-1,3PD

Se poate observa că până la 100 °C, efectul endoterm pe curba DTA indică procesul de deshidratare. În intervalul de temperatură 100-130 °C, se înregistrează cu viteză mare pierderea de masă pe curba TG, atribuită eliminării apei și oxizilor de azot rezultați din reacția redox. Intensitatea efectului exoterm și temperatura la care reacția redox este finalizată este influențată de aciditatea acvacationului metalic. Reacția redox cu formarea amestecului de carboxilați de Zn(II) și Al(III) a avut loc cu un efect cumulat al formării carboxilatului de Zn(II) (120 °C) și a celui de Al(III) (110 °C), rezultând un efect slab exoterm și larg. În intervalul 300-400 °C, are loc descompunerea carboxilaților metalici, cu efect exoterm slab înregistrat pe curba DTA. Până la 500 °C, masa probei rămâne constantă, cu formarea oxidului mixt de zinc și aluminiu.

Pe baza rezultatelor din Fig. 44 s-a sintetizat amestecul de carboxilați de Zn(II) și Al(III) la ~ 140 °C și a fost supus analizei termice (Fig. 45).

Fig. 45. Curbele termoanalitice ale produsului obținut la ~ 140 °C

În intervalul de temperatură 250-450 °C are loc descompunerea amestecului de carboxilați de Zn(II) și Al(III) (Fig. 31 și 38) cu formarea oxizilor amorfi de zinc și aluminiu, care intră într-un proces de nucleere pentru formarea compusului $ZnAl_2O_4$. Descompunerea are loc cu un efect puternic exoterm înregistrat pe curba DTA, cu un maxim la 368 °C. Mai sus de 500 °C, oxizii amorfi ZnO și Al_2O_3 reacționează, când se obține spinelul $ZnAl_2O_4$, pus în evidență prin difracție de raze X (Fig. 48).

Curba TG din Fig. 46a confirmă clar reacția redox de formare a amestecului de carboxilați. Amestecul încălzit la ~90 °C a fost supus analizei termice, când la ~100 °C începe să aibă loc o pierdere ușoară de masă, iar la 140 °C are loc o pierdere energetică de masă atribuită reacției redox, cu formarea carboxilaților de Zn(II) și Al(III).

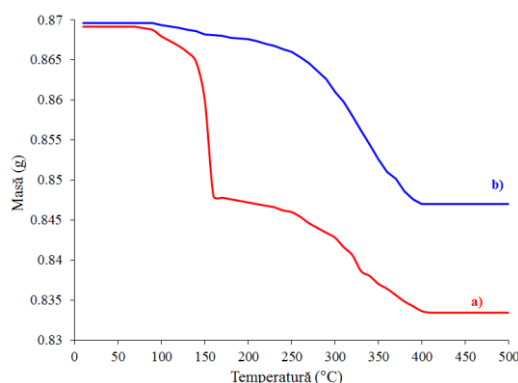


Fig. 46. Curbele TG ale probei Zn,Al-1,3PD încălzite la: a) 90 °C și b) 140 °C

Curba TG din Fig. 46b, când amestecul a fost încălzit la ~140 °C, timp de o oră, după ce reacția redox a avut loc, prezintă în intervalul 250-400 °C pierdere de masă atribuită descompunerii amestecului de carboxilați de Zn(II) și Al(III), cu formarea oxizilor metalici.

Spectroscopie FTIR

Spectrul FTIR al amestecului de carboxilați de Zn(II) și Al(III) obținut la ~140 °C (Fig. 47) prezintă benzile caracteristice vibrației simetrice ν_s (COO⁻) la 1384 cm⁻¹ și a vibrației asimetrice ν_{as} (COO⁻) la 1610 cm⁻¹ [75].

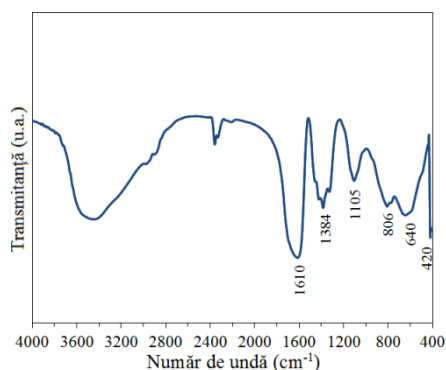


Fig. 47. Spectrul FTIR al amestecului de carboxilați de Zn(II) și Al(III)

În domeniul 420-806 cm⁻¹, se regăsesc vibrații corespunzătoare legăturii M-O (M = Zn²⁺, Al³⁺) [296]. Banda de la 1105 cm⁻¹ poate fi atribuită vibrațiilor

grupării -OH coordonate la cationii Zn^{2+} și Al^{3+} [293]. În intervalul $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ și $1300-1400\text{ cm}^{-1}$ sunt înregistrate ca și umeri, vibrații caracteristice legăturii C-H din grupările CH_2 [278].

3.1.2. Caracterizarea produșilor de descompunere termică

Difracție de raze X

Amestecul de oxid de zinc (ZnO) și oxid de aluminiu (Al_2O_3), rezultat din amestecul de carboxilați de Zn(II) și Al(III) calcinat la $400\text{ }^\circ\text{C}$, prezintă un caracter amorf (Fig. 48), cu o tendință slabă de cristalizare în intervalul $2\theta = 25-30^\circ$. Acest lucru arată că nucleerea $ZnAl_2O_4$ a avut loc, în concordanță cu datele FTIR (Fig. 49).

Mathur et al. [296] au obținut $ZnAl_2O_4$ ca fază unică cristalină la $400\text{ }^\circ\text{C}$, temperatură raportată ca fiind cea mai joasă pentru formarea gahnitului.

S-a observat că spre deosebire de ZnO obținut din carboxilatul de zinc la $400\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 33), care este bine cristalizat [286], ZnO în amestec cu Al_2O_3 la $400\text{ }^\circ\text{C}$ este amorf (Fig. 48). Acest lucru arată că odată format, ZnO interacționează cu Al_2O_3 , rezultând $ZnAl_2O_4$ conform Ec. 3.3. La $600\text{ }^\circ\text{C}$, spectrul XRD prezintă liniile caracteristice ale spinelului $ZnAl_2O_4$ bine cristalizat, confirmat și de analiza FTIR (Fig. 49).

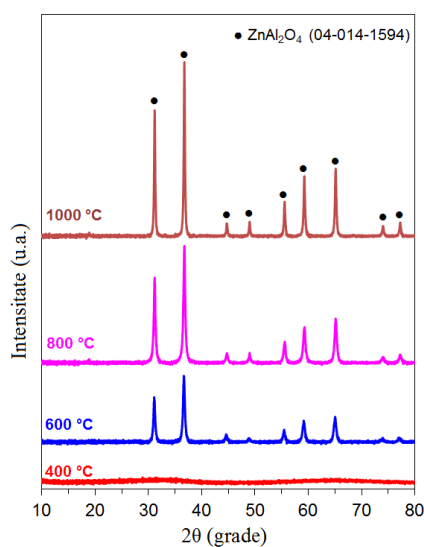


Fig. 48. Spectrele XRD ale amestecului de carboxilați de Zn(II) și Al(III) calcinat la 400 , 600 , 800 și $1000\text{ }^\circ\text{C}$

Tabelul 21 prezintă caracteristicile pulberilor obținute prin calcinarea amestecului de carboxilați de Zn(II) și Al(III) la diferite temperaturi.

Tabelul 21. Datele cristalografice ale amestecului de carboxilați de Zn(II) și Al(III) calcinat la 400, 600, 800 și 1000 °C

Temperatură (°C)	Fază identificată	Diametrul mediu al cristalitelor (nm)	Parametrii de rețea (Å) a = b = c
400	Amorf (nucleere)	-	-
600	ZnAl ₂ O ₄	14,2	8,1189
800	ZnAl ₂ O ₄	16,5	8,0842
1000	ZnAl ₂ O ₄	25,1	8,0861

Valorile calculate ale parametrilor de rețea sunt în acord cu datele din literatură pentru ZnAl₂O₄ (a = b = c = 8,110 Å, ICDD 04-014-1594). Gradul de cristalizare și dimensiunea medie a cristalitelor crește odată cu temperatura de calcinare.

S-a raportat că ZnO este specia de difuzare dominantă în amestecul ZnO/Al₂O₃ la temperaturi mai mari de 700 °C [297]. Prin descompunerea termică a carboxilaților, ZnAl₂O₄ a fost obținut ca fază unică bine cristalizată la o temperatură mai scăzută, 600 °C. Procesul de difuzie crește rapid cu temperatura, ZnAl₂O₄ prezentând o cristalinitate mai ridicată la 800 și 1000 °C.

Spectroscopie FTIR

Spectrele FTIR ale amestecului de carboxilați de Zn(II) și Al(III) calcinați la 400, 600 și 800 °C sunt prezentate în Fig. 49.

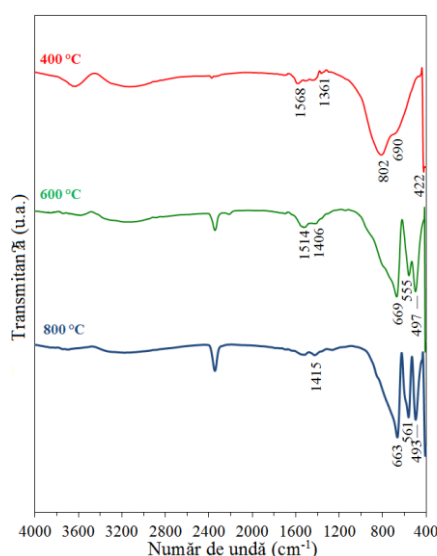


Fig. 49. Spectrele FTIR ale amestecului de carboxilați de Zn(II) și Al(III) la 400, 600 și 800 °C

În spectrul FTIR al probei calcinate la 400 °C s-au înregistrat benzi atribuite legăturilor Zn-O și Al-O în intervalul 422-802 cm^{-1} care arată formarea nucleelor de aluminat de zinc [189]. În cazul probei calcinate la 600 °C, spectrul FTIR prezintă benzi la 669, 555 și 497 cm^{-1} care corespund legăturilor Al-O și O-Al-O din AlO_6 , ceea ce confirmă formarea spinelului ZnAl_2O_4 [95]. În spectrul FTIR al probei calcinate la 800 °C, benzile de la 663, 561 și 493 cm^{-1} devin mai definite, ceea ce indică că ZnAl_2O_4 este mai bine format, în acord cu analiza XRD. În intervalul 1361-1568 cm^{-1} se regăsesc vibrații slabe ale grupărilor ce provin din compuși organici [196, 278].

Dimensiunea și forma nanoparticulelor de ZnAl_2O_4 au fost investigate prin TEM (Fig. 50). Imaginile TEM (Fig. 50a) ale probei calcinate la 1000 °C arată că pulberea este compusă din particule agregate, cu morfologie neregulată.

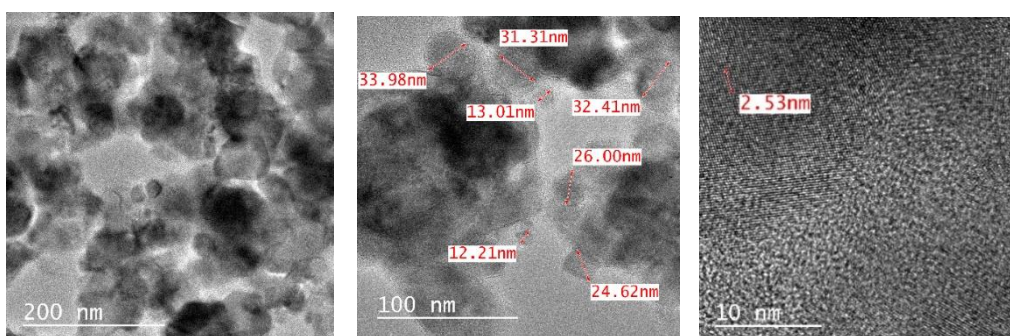


Fig. 50. Imaginile TEM ale ZnAl_2O_4 obținut la 1000 °C, 3h. a) imaginea în câmp luminos a nanoparticulelor; b) imaginea în câmp luminos a particulelor măsurate; c) imagine TEM de înaltă rezoluție arătând distanța interplanară a ZnAl_2O_4

Diametrul mediu al particulelor determinat din TEM (24,8 nm) (Fig. 50b) este apropiat de valoarea diametrului mediu al cristalitelor calculat din XRD și mai mic decât a fost raportată în literatură pentru temperatura de 1000 °C (~60 nm) [296].

În Fig. 50c este prezentată imaginea unei particule de ZnAl_2O_4 cu 10 distanțe interplanare măsurate. Franjele la distanțe de 0,25 nm corespund planului rețelei (311) al aluminatului de zinc cu structură cubică.

3.1.3. Concluzii privind obținerea ZnAl_2O_4

Metoda propusă de obținere a oxizilor dubli din precursori de tip carboxilați metalici este o metodă facilă care are la bază formarea amestecului de carboxilați de Zn(II) și Al(III) la scară moleculară și descompunerea acestuia la temperatură scăzută în oxizi metalici amorfii cu reactivitate crescută, care reacționează formând nuclee de aluminat de zinc.

ZnO începe să cristalizeze la 400 °C, Al_2O_3 la 1000 °C, iar în amestec cei doi oxizi (reacție în stare solidă) reacționează stoechiometric la 600 °C când formează spinelul ZnAl_2O_4 după un timp de calcinare de 3h, cu randament de 100 %.

Acesta s-a pus în evidență prin difractometrie de raze X la 600 °C, bine cristalizat ca fază unică. Diametrul mediu al cristalitelor a crescut de la 14 nm (600 °C) la 25 nm (1000 °C).

Diametrul mediu al particulelor determinat din TEM (24,8 nm) a fost apropiat de valoarea diametrului mediu al cristalitelor calculat din XRD și mai mic decât a fost raportat în literatură pentru temperatura de 1000 °C (~60 nm).

3.2. Obținerea MgO·Al₂O₃ din amestecul de carboxilați de Mg(II) și Al(III)

3.2.1. Studiul formării amestecului de carboxilați de Mg(II) și Al(III)

Reactivii folosiți în sinteză au fost: Mg(NO₃)₂·6H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O, 1,3-propandiol (1,3-PD), HNO₃ și apa distilată, de puritate analitică (Scharlau). Amestecul a fost preparat pentru obținerea a 5 g amestec de oxizi MgO și Al₂O₃ conform cantităților prezentate în tabelul 22.

Tabelul 22. Cantitățile de reactivi folosiți în sinteză

Proba	Cantitate (moli)				
	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	1,3-PD	H ₂ O	HNO ₃
Mg,Al-1,3PD	0,035	0,070	0,131	0,055	0,012

După solubilizarea celor doi azotați metalici în apă distilată, sub agitare magnetică s-au adăugat 0,5 mL HNO₃ conc. La soluția de azotați de Mg(II) și Al(III) s-a adăugat 1,3-PD în exces de 25% față de necesarul stoichiometric conform reacției redox între ionul NO₃⁻ și 1,3-PD (Ec. 2.1) [71].

Procedură experimentală este similară cu obținerea ZnAl₂O₄ (Fig. 43).

Analiză termică

Din amestecul preparat s-a depus în strat subțire pe talere de platină o cantitate mică (100 mg) de soluție Mg(NO₃)₂·6H₂O-Al(NO₃)₃·9H₂O-1,3-PD și s-a încălzit până la 500 °C, pentru a se urmări desfășurarea reacției redox prin analiză termică.

Curbele termoanalitice ale soluției Mg,Al-1,3-PD (Fig. 51) prezintă evoluția reacției redox la ~100 °C cu formarea amestecului de carboxilați. Descompunerea carboxilaților de Mg(II) și Al(III) are loc până la 500 °C, cu efecte largi și slabe în intervalul de temperatură 250-450 °C.

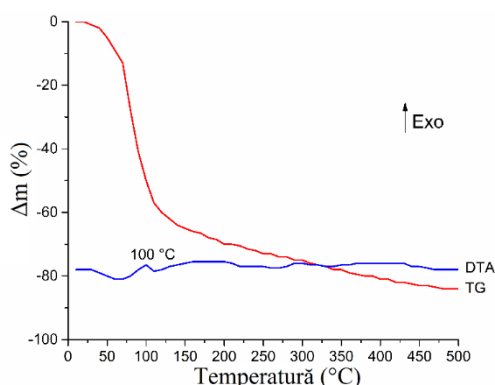


Fig. 51. Curbele termoanalitice ale soluției Mg,Al-1,3PD

Amestecul de azotați metalici ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) și 1,3-PD a fost supus încălzirii controlate în etuvă. După eliminarea apei ($\sim 90^\circ\text{C}$), reacția redox a pornit cu degajare abundentă de compuși gazoși (NO_x) și formarea unui produs expandat galben-marونیu.

Amestecul încălzit la $\sim 90^\circ\text{C}$ a fost supus analizei termice (Fig. 52a), când la $\sim 100^\circ\text{C}$ începe să aibă loc o pierdere ușoară de masă, iar la 140°C are loc o pierdere energetică de masă atribuită reacției redox, cu formarea carboxilaților de Mg(II) și Al(III).

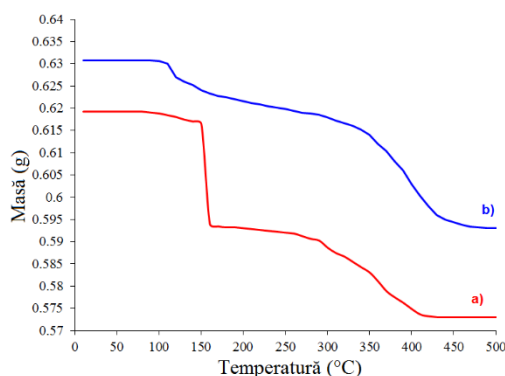


Fig. 52. Curbele TG ale probei Mg,Al-1,3PD încălzite la: a) 90°C și b) 150°C

Amestecul încălzit în continuare, la $\sim 150^\circ\text{C}$, timp de o oră, după ce reacția redox a avut loc, a fost supus analizei termice (Fig. 52b), când în intervalul $100\text{--}280^\circ\text{C}$ se înregistrează o pierdere de masă atribuită apei de coordonare a carboxilaților de Mg(II) și Al(III), iar în intervalul $280\text{--}420^\circ\text{C}$ are loc descompunerea carboxilaților cu formarea oxizilor metalici.

Spectroscopie FTIR

Amestecul încălzit la $\sim 150^\circ\text{C}$, după ce reacția redox a avut loc, a fost supus și analizei FTIR (Fig. 53).

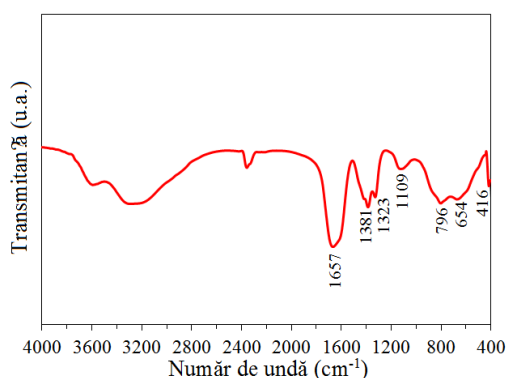


Fig. 53. Spectrul FTIR al probei Mg,Al-1,3PD încălzite la 150°C

Spectrul prezintă benzile caracteristice formării carboxilaților de Mg(II) și Al(III): vibrația asimetrică $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ la 1657 cm^{-1} și vibrația simetrică $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ în

domeniul 1323-1381 cm⁻¹ [295]. Benzile din domeniul 700-1200 cm⁻¹ pot fi atribuite vibrației de deformare a legăturii O-H [184].

Analiza FTIR confirmă formarea amestecului de carboxilați de Mg(II) și Al(III).

3.2.2. Caracterizarea produșilor de descompunere termică

Difracție de raze X

Evoluția structurală a pulberii sintetizate, calcinată la diferite temperaturi în intervalul 500-1000 °C a fost analizată prin difracție de raze X (Fig. 54).

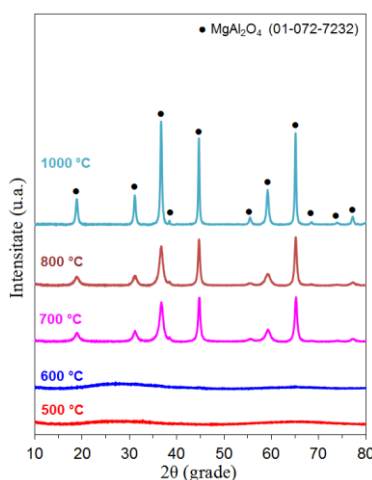


Fig. 54. Spectrele RX ale probei Mg,Al-1,3PD calcinate la 500, 600, 700, 800 și 1000 °C

Diffractometria RX a evidențiat faptul că MgO (Fig. 36) începe să cristalizeze de la 300 °C, iar la 500 și 600 °C este bine cristalizat. De asemenea, s-a constatat că Al₂O₃ (Fig. 41) începe să cristalizeze de la 800 °C. În amestecul ce conține atât Mg cât și Al, la 700 °C cristalizează spinelul MgAl₂O₄ (Fig. 54). Spectrele XRD la 500 și 600 °C prezintă un caracter amorf. Aceasta se explică prin faptul că MgO rezultat din descompunerea carboxilatului de Mg(II) nu cristalizează, dar intră într-un proces de nucleație cu Al₂O₃ obținut din descompunerea carboxilatului de Al(III), formând nuclee de aluminat de magneziu.

Prin reacția în stare solidă între MgO și alumina polimorfă (Ec. 3.4) formarea spinelului începe la temperaturi mai mari de 600 °C [298]. Datorită reactivității ridicate a γ-Al₂O₃ și MgO și a amestecării lor intime, nuclearea spinelului a început la temperaturi mai joase (500 °C), iar conversia completă a precursorilor către MgAl₂O₄ a fost atinsă prin calcinare la 700 °C.



La 800 și 1000 °C, faza spinelică este și mai bine cristalizată, așa cum se observă din creșterea treptată a intensității picurilor. Toate picurile de difracție pot fi indexate structurii cristaline cubice ale spinelului MgAl₂O₄. Diametrul mediu al

cristalitelor și parametrii de rețea pentru $MgAl_2O_4$ la diferite temperaturi sunt prezentate în tabelul 23.

Tabelul 23. Datele cristalografice ale probei Mg,Al-1,3PD calcinate la diferite temperaturi

Temperatură (°C)	Faza identificată	Diametrul mediu al cristalitelor (nm)	Parametrii de rețea (Å) a = b = c
500	Amorf (tendință de cristalizare)	-	-
600	Amorf (tendință de cristalizare)	-	-
700	$MgAl_2O_4$	6,0	8,0796
800	$MgAl_2O_4$	6,1	8,0829
1000	$MgAl_2O_4$	11,2	8,0882

Valorile calculate ale parametrilor de rețea sunt apropiate de cele raportate în literatură pentru aluminatul de magneziu (a = b = c = 8,0944 Å, ICDD 01-072-7232).

Spectroscopie FTIR

Spectrele FTIR ale carboxilaților de Mg(II) și Al(III) calcați la diferite temperaturi sunt prezentate în figura 55.

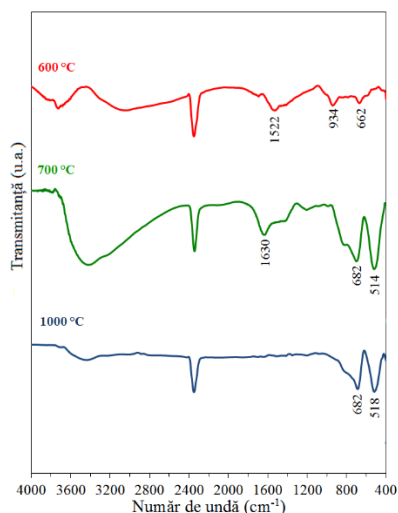


Fig. 55. Spectrele FTIR ale probei Mg,Al-1,3PD calcinate la 600, 700 și 1000 °C

Benzile de la 1522 și 1630 cm^{-1} prezente în spectrele probelor calcinate la 600 și 700 °C se datorează vibrației de îndoire a legăturii H-O-H. Deși spectrele XRD arată formarea fazei pure de aluminat de magneziu la 700 °C, studiile FTIR arată

prezența unor mici impurități datorate apei ocluzionate. Acest lucru ar putea fi rezultatul unei absorbții datorate pastilării cu KBr [183].

Benzile de la 514 și 682 cm⁻¹ corespund vibrațiilor grupării octaedrice AlO₆ și grupării tetraedrice MgO₄, indicând formarea spinelului MgAl₂O₄ [183, 208, 299].

Rezultatele observate din analiza XRD și FTIR confirmă formarea structurii spinelice nanocristaline de MgAl₂O₄.

Microscopie electronică de transmisie (TEM)

Pentru caracterizarea morfologică și structurală a nanoparticulelor de MgAl₂O₄ sintetizate, pulberile calcinate la 700 și 1000 °C, 3 h au fost analizate prin microscopie electronică de transmisie (TEM), așa cum se arată în figura 56.

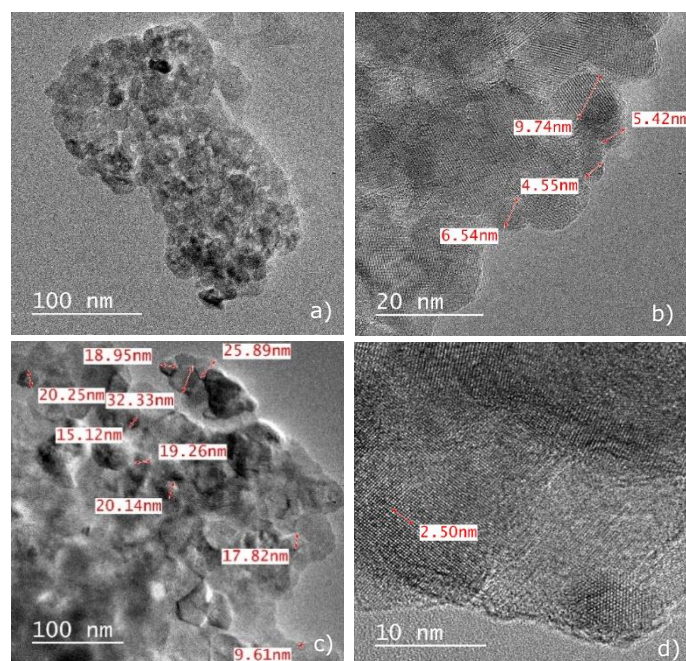


Fig. 56. Imaginile TEM ale MgAl₂O₄ obținut la: a) și b) 700 °C; c) și d) 1000 °C

Pulberile calcinate la 700 °C (Fig. 56a și b) arată prezența unor particule cu formă neregulată, aglomerate, cu un diametru mediu de 6,6 nm care este comparabil cu dimensiunea cristalitelor calculată din analiza XRD. La 1000 °C (Fig. 56c) se poate observa tendința de aglomerare a particulelor, cu formă neregulată. Diametrul mediu al particulelor este mai mare decât dimensiunea cristalitelor calculat din analiza XRD (11,2 nm) din cauza aglomerării MgAl₂O₄ nanocristalin.

În Fig. 56d este prezentată imaginea unei particule de MgAl₂O₄ cu 10 distanțe interplanare măsurate. Franjele la distanțe de 0,25 nm corespund planului rețelei (311) al aluminatului de magneziu cu structură cubică [300].

3.2.3. Concluzii privind obținerea $MgAl_2O_4$

Formarea carboxilaților de Mg(II), Al(III) și Mg-Al în urma reacției redox dintre azotați și 1,3-propandiol a avut loc la ~ 150 °C, iar descompunerea acestora a avut loc la ~ 400 °C.

Studiul sistematic al tratamentelor termice ale carboxilaților metalici individuali de Mg, Al cât și al amestecului Mg-Al în raport cu diolul a dovedit faptul că prezintă o comportare similară.

Prin tratamente termice, s-a pus în evidență faptul că MgO a început să cristalizeze la 300 °C, Al_2O_3 la 800 °C, iar în amestec spinelul $MgAl_2O_4$ a cristalizat la 700 °C.

MgO rezultat din descompunerea carboxilatului de Mg(II) nu a cristalizat la 500 și 600 °C, dar a intrat într-un proces de nucleație cu Al_2O_3 obținut din descompunerea carboxilatului de Al(III), formând nuclee de aluminat de magneziu.

Prin metoda descompunerii combinațiilor complexe de tip carboxilați, obținerea spinelului $MgAl_2O_4$ ca fază cristalină unică a necesitat un tratament termic la 700 °C, 3h. Această metodă a permis obținerea $MgAl_2O_4$ nanocristalin pur, cu o dimensiune a nanocristalitelor ce variază de la 6 nm la 700 °C la ~ 11 nm la 1000 °C.

Comparativ cu alte metode din literatură, prin metoda propusă s-au obținut nanoparticule de $MgAl_2O_4$ la o temperatură joasă, cu randament de 100 %.

CAPITOLUL 4. INFLUENȚA SiO₂ ASUPRA SINTEZEI OXIZILOR SIMPLI (ZnO, MgO, Al₂O₃) ÎN GELURI HIBRIDE DE SILICE, OBȚINUȚI DIN COMPUȘI DE TIP CARBOXILAT

4.1. Introducere

Ștefănescu et al. au obținut numeroase sisteme oxidice simple/mixte din precursori ai metalelor tranzitionale de tip carboxilați înglobați în geluri hibride de silice folosind **metoda sol-gel modificată** [82]. Această metodă constă în formarea carboxilaților metalici direct în porii gelurilor de silice, urmată de tratamente termice adecvate când se obțin sistemele oxidice simple sau mixte în matrici anorganice de silice cu morfologie modificată.

Pentru gelurile cu 1,3-propandiol, mecanismul de formare a gelului hibrid poate decurge conform schemei din figura 57.

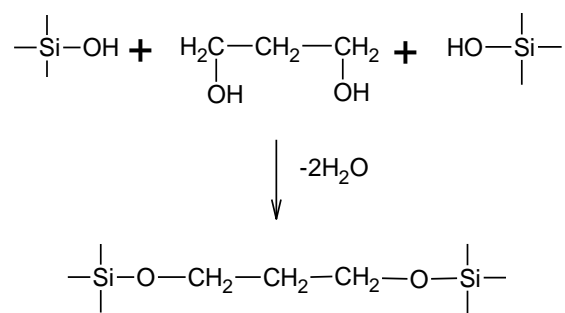


Fig. 57. Schema interacțiunii 1,3-PD cu grupările silanol

Prin interacții chimice se obțin geluri hibride cu structuri diferite care în urma tratamentelor termice adecvate conduc la matrici de silice cu morfologie modificată.

Așa cum s-a prezentat în capitolele 2 și 3, compușii de tip carboxilați se obțin din amestecul azotați metalici-diol în urma reacției redox când are loc formarea ligandului corespunzător care coordonează ionul metalic cu izolarea combinației complexe de tip carboxilat.

Originalitatea și particularitatea **metodei sol-gel modificată**, comparativ cu alte proceduri de sinteză sol-gel [45, 47, 49] constă în faptul că precursorul carboxilat metalic, generator de sisteme oxidice, se obține direct în porii gelului de silice prin reacția redox dintre cei doi reactanți, azotați metalici-diol, în funcție de tratamentul termic.

Azotații metalici-diol se solubilizează și se dispersează perfect în soluția acidă de TEOS, urmată de procese de interacție: hidroliză, polimerizare, policondensare, nucleere și creștere, hibridizare (gel hibrid), obținându-se un sol-gel (silice-soluție azotați, diol).

Gelul obținut la temperatura camerei se mojarază și se usucă la temperatura de 60-70 °C, când se elimină componentele volatile (apă, alcool), în

porii gelului rămânând reactanții azotat metalic-diol. În funcție de natura azotatului metalic (tranzitional) și diol, încălzirea se continuă până când la o anumită temperatură se inițiază reacția redox (care este influențată de valoarea lui pK_a a acvacationului metalic) dintre cei doi reactanți (Tabelul 24), formându-se în porii gelului combinația complexă de tip carboxilat metalic [74, 75, 77, 79, 80].

Tabelul 24. Caracteristici ale unor acvacationi metalici

Azotat metalic	Diol	Temperatura de declanșare a reacției redox
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	1,3-PD	70 °C
Cr(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1,3-PD	90 °C
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1,3-PD	130 °C
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1,3-PD	120 °C
Cu(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1,3-PD	100 °C

Prin tratamente termice adecvate în intervalul 230-400 °C are loc descompunerea carboxilaților în porii gelului de silice cu formarea oxizilor metalici.

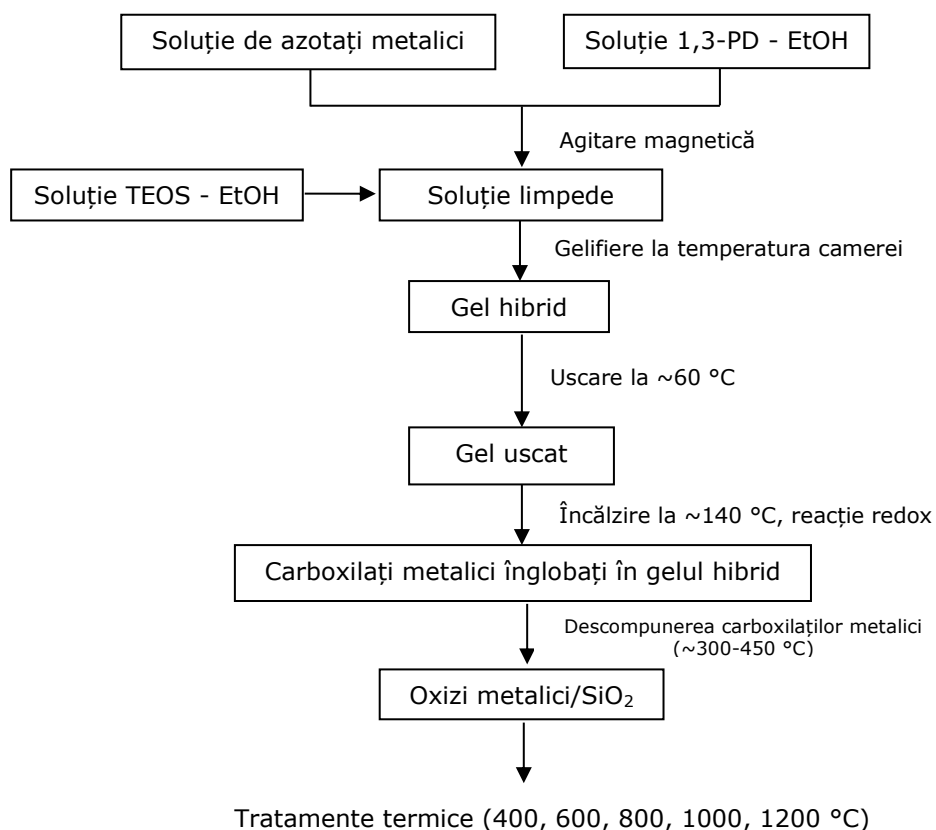
Aceeași procedură se aplică și în cazul amestecurilor de doi azotați metalici-diol când se obțin carboxilați metalici în porii gelurilor de silice. Prin descompunerea carboxilaților se obțin amestecuri de oxizi individuali sau compuși oxidici micști (NiFe₂O₄, ZnCr₂O₄) cu reactivitate crescută, care se formează la temperaturi joase [74, 80].

În cadrul tezei, noi am folosit Zn(NO₃)₂·6H₂O (Zn:4s²3d¹⁰), Mg(NO₃)₂·6H₂O (Mg:3s²), Al(NO₃)₃·9H₂O (Al:3s²3p¹), în care ionii metalici prezintă o capacitate de complexare mai scăzută și am urmărit desfășurarea reacției redox dintre acești azotați și 1,3-PD, cu formarea carboxilaților de Zn(II), Mg(II) și Al(III) în porii gelului hibrid de silice. Pentru obținerea sistemelor oxidice simple și mixte s-a folosit **metoda sol-gel modificată** conform procedurii descrise mai sus. Așa cum s-a observat în capitolul 2, formarea (izolarea) carboxilaților de Zn(II), Mg(II) și Al(III) în reacția redox este dificil de urmărit, comparativ cu carboxilații metalelor tranzitionale (Fe, Cr, Cu, Ni, Co).

Din experiența colectivului de cercetare la sinteza precursorilor de tip carboxilați în geluri de silice s-a constatat că reacția redox poate fi urmărită (controlată) funcție de o serie de parametri: concentrația reactanților, pH-ul soluției, temperatura și viteza de încălzire, raportul molar azotat metalic-TEOS.

În cazul sistemelor studiate, am stabilit condițiile de solubilizare a azotaților metalici în apă distilată și etanol prin agitare magnetică. S-a adăugat cantitatea necesară de 1,3-PD, acid azotic concentrat și soluția etanolică de TEOS și s-a continuat agitarea timp de o oră (Fig. 58). Soluția limpede a fost lăsată la gelifiere, iar după un timp s-a obținut un gel. Gelul a fost uscat la 40 °C, apoi mojarat și tratat în etuvă la 60-70 °C, timp de 4 ore, când prin mojarare s-a obținut o pulbere (gel) în porii căreia se găsește amestecul de azotați și diol și care a fost supusă analizei termice și spectroscopiei FTIR.

Prin încălzire continuă în intervalul 100-140 °C, are loc reacția redox în funcție de natura azotatului metalic, cu formarea carboxilatului care se izolează și se stabilizează în porii gelului hibrid de silice.

Fig. 58. Schema de sinteză a oxizilor metalici/SiO₂

Prin analiză termică și FTIR se pune în evidență formarea precursorului de tip carboxilat. Analiza termică ne arată că în intervalul de temperatură 300-450 °C are loc descompunerea precursorilor carboxilați în porii gelului, cu formarea oxizilor metalici simpli sau micști. Prin tratamente termice adecvate (calcinare) se urmărește influența SiO₂ asupra formării compușilor oxidici simpli (ZnO, MgO, Al₂O₃) sau micști (ZnO·Al₂O₃, MgO·Al₂O₃).

4.2. Sistemul ZnO-SiO₂

4.2.1. Procedura de sinteză

Reactanții folosiți în sinteza sistemelor ZnO-SiO₂ au fost de puritate analitică (Merck): Zn(NO₃)₂·6H₂O, 1,3-propandiol (1,3-PD), tetraetil-ortosilicat (TEOS) și etanol (EtOH), de puritate analitică (Merck).

Procedura de sinteză s-a prezentat în figura 58. Au fost preparate 3 geluri TEOS-Zn(NO₃)₂·6H₂O-1,3-PD cu compoziții diferite [286]. Azotatul de zinc a fost dizolvat în cantitățile corespunzătoare de diol și apă. La această soluție, a fost adăugată soluția etanolică de TEOS sub agitare. Soluția rezultată a fost lăsată să

gelifieze la temperatura camerei câteva zile. Cantitățile de reactivi folosiți în sinteze pentru obținerea a 3 g de amestec ZnO-SiO₂ sunt prezentate în tabelul 25.

Tabelul 25. Cantitățile de reactivi folosiți în sinteza gelurilor

Proba	Cantitate/mol				Raport molar ZnO:SiO ₂
	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	TEOS	1,3-PD	EtOH	
Z14	0,0093	0,0373	0,0087	0,0857	1:4
Z11	0,0210	0,0212	0,01981	0,0857	1:1
Z41	0,0311	0,0077	0,02915	0,0857	4:1

Gelurile rezultate au fost uscate la 70 °C timp de 3 ore. Evoluția reacției redox între ionul NO₃⁻ și 1,3-propandiol în gelurile sintetizate a fost studiată prin analiză termică. Gelurile uscate la 70 °C au fost încălzite până la 140 °C, când are loc reacția redox dintre diol și azotatul de zinc în porii gelului hibrid de silice cu degajare de NO_x și formarea carboxilatului de Zn(II). Gelurile încălzite la 140 °C au fost supuse analizei termice, în aceleași condiții cu cele uscate la 70 °C. Pulberile obținute la 70 și 140 °C au fost caracterizate prin FTIR.

Gelurile obținute la 140 °C au fost încălzite la ~400 °C, 30 minute, când are loc descompunerea carboxilatului de Zn(II) cu formarea oxidului de zinc în porii matricei de silice. Pulberile obținute au fost calcinate și caracterizate prin FTIR. Compoziția de fază a fost determinată prin XRD.

4.2.2. Formarea carboxilatului de zinc(II) în porii gelului de silice

Analiză termică

Figura 59 prezintă comportarea termică a gelului cu raport molar 1:1 ZnO:SiO₂ (proba Z11) care a fost uscat la 70 °C și apoi încălzit la 140 °C, când a avut loc reacția redox. Pe curba DTA a gelului la 70 °C se înregistrează un efect exoterm îngust și intens la 130 °C, cu o pierdere de masă cu viteză mare pe curba TG. Aceasta corespunde reacției redox dintre azotatul de zinc și 1,3-propandiol, cu formarea combinației complexe dispersate în porii gelului.

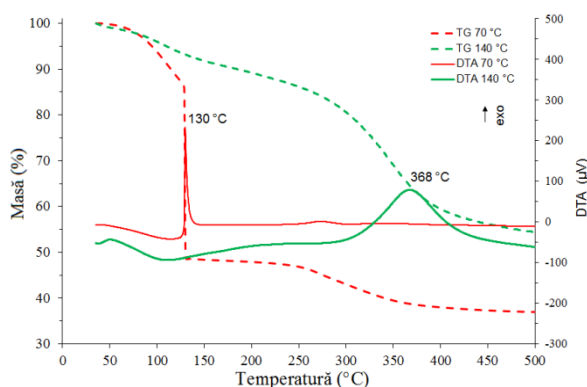


Fig. 59. Curbele termoanalitice ale gelurilor Z11 uscate la 70 °C, respectiv încălzite la 140 °C

În intervalul de temperatură 250-350 °C are loc o pierdere ușoară de masă (cu un efect slab exoterm la 275 °C) ce arată descompunerea combinației complexe. Evoluția curbelor TG și DTA ale gelului tratat termic la 140 °C arată un efect endoterm larg în domeniul de temperatură 50-200 °C, atribuit eliminării apei și procesului de policondensare a gelului de silice. În domeniul 250-450 °C se înregistrează un efect exoterm larg cu un maxim la 368 °C, cu pierdere semnificativă de masă, ce corespunde arderii ligandului organic din combinația complexă de Zn(II) înglobată în porii gelului de silice. O comportare termică similară a fost observată pentru gelurile Z14 și Z41.

Spectroscopie FTIR

Spectrele FTIR ale gelurilor uscate la 70 °C (Fig. 60) prezintă benzile caracteristice gelului de silice la: 800-930 cm⁻¹ (grupările silanol ≡Si-OH), 1040-1100 cm⁻¹ (Si-O-Si), 1610-1640 cm⁻¹ (H-O-H), 3200-3400 cm⁻¹ (-OH) [301]. Benzile care confirmă prezența diolilor în porii gelurilor sunt acelea care apar în intervalul 2800-3000 cm⁻¹ și 1300-1400 cm⁻¹, corespunzătoare vibrațiilor caracteristice legăturii C-H din grupările CH₂ și CH₃ [302]. Benzile de la ~1320 cm⁻¹ prezintă umeri slabi care pot fi atribuiți vibrației de valență $\nu(\text{NO}_3^-)$, ceea ce dovedește prezența azotatului de zinc în porii gelurilor [75].

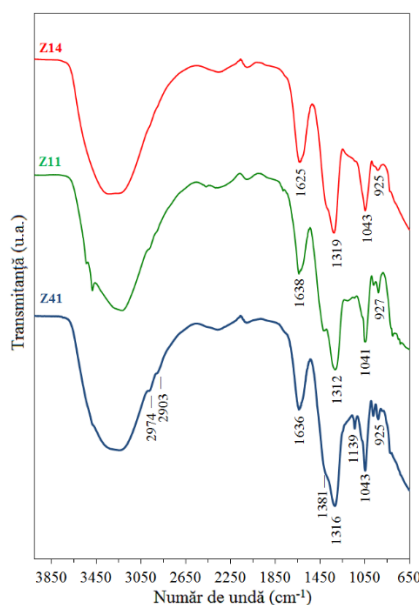


Fig. 60. Spectrele FTIR ale gelurilor uscate la 70 °C

Pe lângă benzile matricei de silice, spectrele FTIR ale gelurilor încălzite la 140 °C (Fig. 61), după ce reacția redox a avut loc, înregistrează benzi caracteristice carboxilatului, la 1300-1400 cm⁻¹, corespunzătoare vibrației simetrice $\nu_s(\text{COO}^-)$ și la 1500-1600 cm⁻¹, corespunzătoare vibrației asimetrice $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ [75, 278].

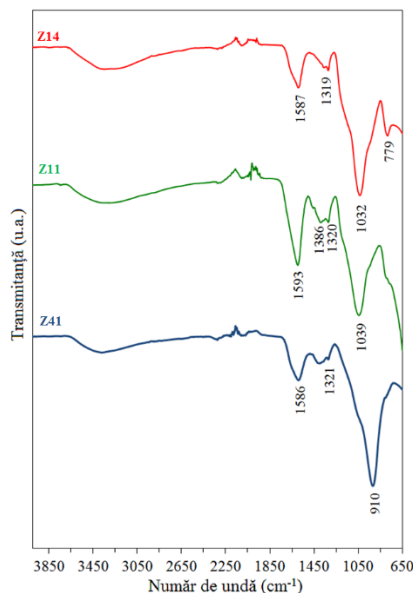


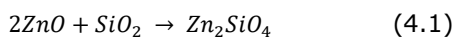
Fig. 61. Spectrele FTIR ale gelurilor încălzite la 140 °C

Aceasta confirmă formarea carboxilatului de Zn(II) în porii gelurilor. Astfel, am stabilit temperatura de 140 °C ca temperatură de sinteză a carboxilatului de Zn(II).

4.2.3. Caracterizarea produșilor de calcinare

Difracție de raze X

Figura 62 prezintă difractogramele RX ale gelului Z14 (raport molar ZnO:SiO₂ de 1:4). Se poate observa caracterul amorf al probei calcinate la 600 °C, cu o tendință de cristalizare în domeniul 2θ = 20-40 °. La 800 și la 1000 °C, pulberea cristalizează slab, în difractograme identificându-se două faze, α-Zn₂SiO₄ (willemite, ICDD 01-079-2005) cu structură romboedrică și β-Zn₂SiO₄ (hemimorfite încălzit, ICDD 00-014-0653) cu structură ortorombică. Cui et al. [219] au stabilit că Zn₂SiO₄ începe să se formeze la 700 °C, prin reacția dintre ZnO și SiO₂ (4.1):



Datele din literatură arată că la 960 °C [212] β-Zn₂SiO₄ se transformă în α-Zn₂SiO₄. Prezența β-Zn₂SiO₄ (liniile de la 2θ = 36,02 ° și 65,07 °) în proba Z14 calcinată la 1000 °C arată că hemimorfitul nu s-a transformat complet în faza mai stabilă α-Zn₂SiO₄, fiind probabil stabilizat prin dispersare și înglobare în matricea de silice.

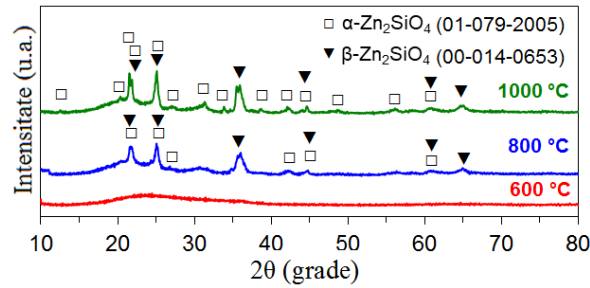


Fig. 62. Spectrele RX ale gelului Z14 calcinat la 600, 800 și 1000 °C

Figura 63 prezintă spectrele XRD ale probei Z11. La 600 °C spectrul XRD prezintă un caracter amorf. În domeniul $2\theta = 20-40^\circ$ se poate observa o tendință de cristalizare a lui Zn_2SiO_4 , ceea ce susține etapa de nucleere a produsului solid [225].

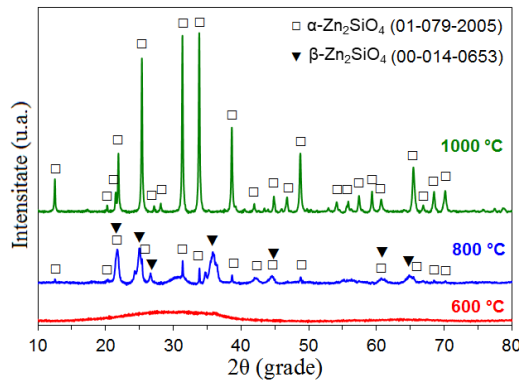


Fig. 63. Spectrele RX ale gelului Z11 calcinat la 600, 800 și 1000 °C

La 800 °C, amestecul de $\alpha-Zn_2SiO_4$ (willemită, ICDD 01-079-2005) și $\beta-Zn_2SiO_4$ (hemimorfit încălzit, ICDD 00-014-0653) începe să cristalizeze. La 1000 °C, sunt prezente doar liniile fazei unice bine cristalizate $\alpha-Zn_2SiO_4$, deoarece faza $\beta-Zn_2SiO_4$ s-a transformat în willemită. Se remarcă, spre deosebire de proba Z14, că în spectrul de la 1000 °C nu mai apare $\beta-Zn_2SiO_4$. Transformarea fazei $\beta-Zn_2SiO_4$ în $\alpha-Zn_2SiO_4$ a fost influențată de conținutul mai mic de SiO_2 din pulbere, care a permis o mobilitate mai mare a fazelor în porii matricei de silice.

Analiză termică

Analiza termică a probei Z11 calcinate la 400 °C (Fig. 64) a evidențiat un efect exoterm înregistrat pe curba DTA în intervalul 780-820°C, atribuit tranziției lui $\beta-Zn_2SiO_4$ în $\alpha-Zn_2SiO_4$.

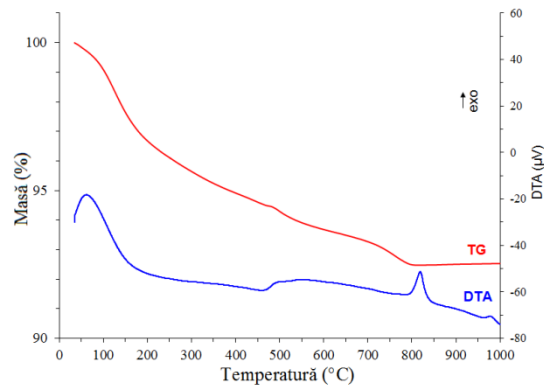


Fig. 64. Curbele termoanalitice ale gelului Z11 calcinat la 400 °C

Pierderea de masă înregistrată pe curba TG este datorată eliminării continue a apei și grupărilor –OH din structura matricei de silice.

Difracție de raze X

Figura 65 prezintă spectrele XRD ale gelului Z41 (raport molar ZnO:SiO₂ de 4:1) calcinat la 400, 600, 800 și 1000 °C. La 400 și 600 °C se înregistrează clar picurile de difracție ale fazei unice, bine cristalizate de ZnO (aflat în exces față de cantitatea stoichiometrică necesară pentru formarea Zn₂SiO₄, conform ecuației 4.1). La 800 și 1000 °C, pe lângă picurile fazei ZnO, în spectrele XRD se înregistrează picurile de difracție ale fazei α -Zn₂SiO₄ bine cristalizate. Deși în această probă, faza β -Zn₂SiO₄ nu a fost evidențiată prin analiza XRD, curba DTA (Fig. 64) a înregistrat la ~850 °C un efect slab exoterm atribuit tranziției lui β -Zn₂SiO₄ la α -Zn₂SiO₄.

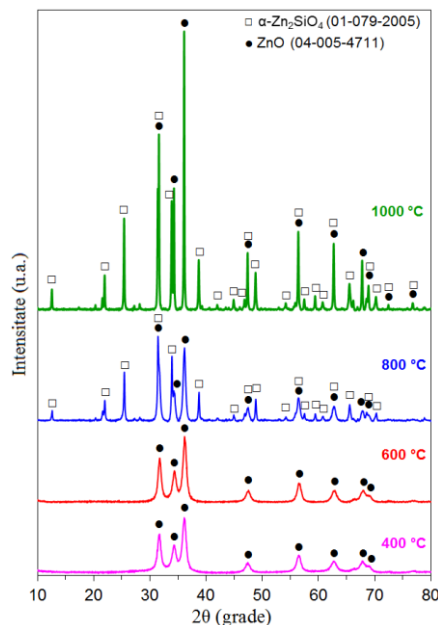


Fig. 65. Spectrele RX ale gelului Z41 calcinat la 400, 600, 800 și 1000 °C

Tabelul 26 prezintă fazele cristaline identificate la calcinarea probelor Z14, Z11 și Z41, diametrul mediu al cristalitelor și parametri de rețea calculați pentru fazele bine cristalizate.

Diametrul mediu al cristalitelor depinde de compoziția sistemului și crește cu temperatura. Se observă că α -Zn₂SiO₄ se obține ca fază unică în cazul probei Z11 calcinate la 1000 °C. Proba Z41 calcinată la 800 și 1000 °C conține pe lângă ZnO și α -Zn₂SiO₄.

Valorile calculate ale parametrilor de rețea sunt apropiate de cele raportate în literatură: pentru ZnO ($a = b = 3,2535 \text{ \AA}$, $c = 5,2151 \text{ \AA}$, ICDD 04-005-4711) și pentru α -Zn₂SiO₄ ($a = b = 13,9480 \text{ \AA}$, $c = 9,3150 \text{ \AA}$, ICDD 01-079-2005).

Tabelul 26. Datele cristalografice ale probelor Z14, Z11 și Z41 calcinate la diferite temperaturi

Proba	Temperatură (° C)	Faza identificată	Dimensiunea medie a cristalitelor (nm)	Parametrii de rețea (Å)
Z14	600	Amorf	-	-
	800	α -Zn ₂ SiO ₄ β -Zn ₂ SiO ₄	-	-
	1000	α -Zn ₂ SiO ₄ β -Zn ₂ SiO ₄	-	-
Z11	600	Amorf	-	-
	800	α -Zn ₂ SiO ₄ β -Zn ₂ SiO ₄	-	-
	1000	α -Zn ₂ SiO ₄	28,3	$a = b = 13,9668$ $c = 9,3299$
Z41	400	ZnO	9,0	$a = b = 3,2490$ $c = 5,2077$
	600	ZnO	8,3	$a = b = 3,2491$ $c = 5,2099$
	800	α -Zn ₂ SiO ₄	26,1	$a = b = 13,9367$ $c = 9,3066$
		ZnO	18,4	$a = b = 3,2517$ $c = 5,2065$
	1000	α -Zn ₂ SiO ₄	40,8	$a = b = 13,9521$ $c = 9,3178$
	ZnO	55,1	$a = b = 3,2553$ $c = 5,2110$	

În concordanță cu datele din literatură [212] faza β -Zn₂SiO₄ s-a format doar în probele Z14 și Z11 în care raportul molar ZnO:SiO₂ a fost mai mic decât cel stoichiometric de 2:1 conform ecuației 4.1.

Spectroscopie FTIR

Spectrul FTIR al probei Z14 calcinate la 600 °C (Fig. 66) prezintă o bandă la 452 cm⁻¹, atribuită legăturii Zn-O și la 560 cm⁻¹ un umăr slab care poate fi atribuit legăturilor metal-oxigen din Zn₂SiO₄. Aceasta confirmă reacția dintre ZnO și SiO₂ prin nuclearea produsului solid [223, 301]. Celelalte benzi din spectru sunt caracteristice matricei de silice: la 798 cm⁻¹ (vibrația simetrică ν_s Si-O din \equiv Si-O-Si \equiv), 1057 cm⁻¹ (vibrația asimetrică ν_{as} Si-O-Si și vibrația de întindere \equiv Si-OH a grupării silanol), 1693 cm⁻¹ (vibrația de întindere H-O-H a apei adsorbite) [301, 303].

Spectrele FTIR ale probei Z14 calcinată la 800 și 1000 °C confirmă rezultatele XRD; se înregistrează benzi intense în domeniul 450-600 cm⁻¹, atribuite formării Zn₂SiO₄. Cu creșterea temperaturii, banda de la 1057 cm⁻¹ se deplasează spre 1093 cm⁻¹, ceea ce sugerează că atomii de Si sunt înlocuiți de atomii de Zn pentru a forma legături Si-O-Zn [297]. La 800 și 1000 °C, prezența vibrațiilor corespunzătoare grupărilor SiO₄ (780-900 cm⁻¹) și ZnO₄ (450-650 cm⁻¹) sugerează formarea fazei Zn₂SiO₄ [223, 297].

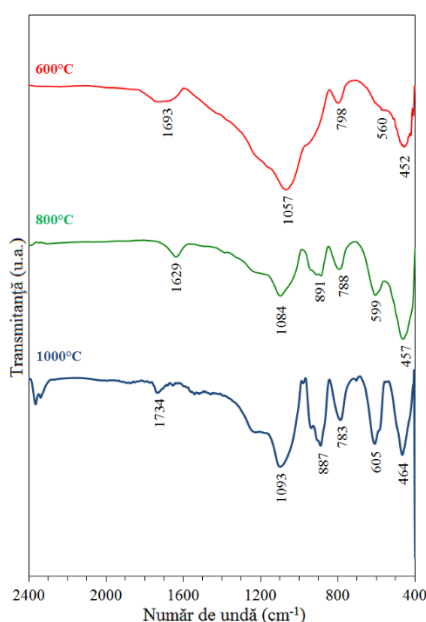


Fig. 66. Spectrele FTIR ale gelului Z14 calcinat la 600, 800 și 1000 °C

Figura 67 prezintă spectrele FTIR ale gelului Z11 calcinat la 600, 800 și 1000 °C. La 600 °C, sunt înregistrate vibrații de întindere ale legăturii Zn-O din Zn₂SiO₄ la 459 și 514 cm⁻¹ [287, 301]. La 800 °C, spectrul prezintă la 456 cm⁻¹ vibrația caracteristică legăturii Zn-O și la 576 cm⁻¹ o bandă atribuită vibrației de întindere simetrice a ZnO₄. Banda de la 897 cm⁻¹ este atribuită vibrației de întindere asimetrică a SiO₄ [287]. Acest lucru confirmă faptul că la 800 °C se formează Zn₂SiO₄ în porii gelului de silice [219]. Odată cu creșterea temperaturii, la 1000 °C apar noi benzi de vibrație la 615, 860, 910, 978 și 1230 cm⁻¹. Benzile de la 455 cm⁻¹, 570 cm⁻¹ și 615 cm⁻¹ sunt atribuite vibrațiilor de întindere ale legăturii

O-Si-O și vibrațiilor grupului ZnO₄. Între 860 și 978 cm⁻¹, benzile corespund vibrației asimetrice de întindere a tetraedrului SiO₄ [297]. Prezența vibrațiilor grupărilor SiO₄ și ZnO₄ confirmă formarea fazei Zn₂SiO₄.

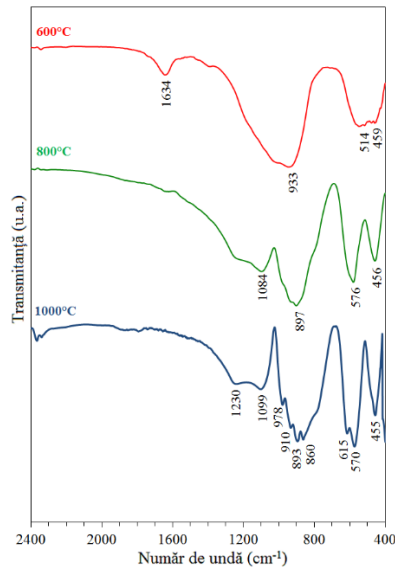


Fig. 67. Spectrele FTIR ale gelului Z11 calcinat la 600, 800 și 1000 °C

Figura 68 prezintă spectrele FTIR ale gelului Z41 calcinat la 600, 800 și 1000 °C. Spectrul FTIR al probei calcinate la 600 °C prezintă o bandă intensă la 436 cm⁻¹ atribuită vibrației de întindere a legăturii Zn-O [301] cu un umăr slab la 506 cm⁻¹, care sugerează formarea nucleelor de Zn₂SiO₄. Banda de la 1622 cm⁻¹ corespunde vibrației moleculelor de H₂O din matrice. Banda de la 934 cm⁻¹ este atribuită grupărilor silanol, iar banda de la 1388 cm⁻¹ corespunde vibrațiilor de întindere Si-O-Si, ceea ce dovedește că la 600 °C, oxidul de zinc se formează în porii matricei de silice, fapt confirmat și de analiza XRD [287, 301].

La 800 și 1000 °C, benzile caracteristice legăturilor Zn-O din amestecul de ZnO și Zn₂SiO₄ se observă în domeniul 400-600 cm⁻¹. Vibrațiile din domeniul 800-1000 cm⁻¹ corespund vibrațiilor de întindere asimetrică a SiO₄ și vibrațiilor de întindere simetrică a Zn-O-Si [219].

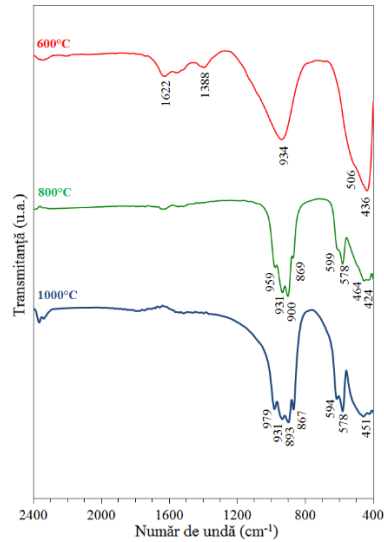


Fig. 68. Spectrele FTIR ale gelului Z41 calcinat la 600, 800 și 1000 °C

Prezența grupărilor SiO₄ și ZnO₄ sugerează formarea fazei α-willemită, ceea ce este în concordanță cu rezultatele din analiza XRD.

Microscopie electronică de transmisie

Microscopia electronică de transmisie (TEM) a fost folosită pentru a evidenția morfologia pulberii Z41 calcinate la 600 și 800 °C (Fig. 69) și pentru a confirma rezultatele obținute din XRD.

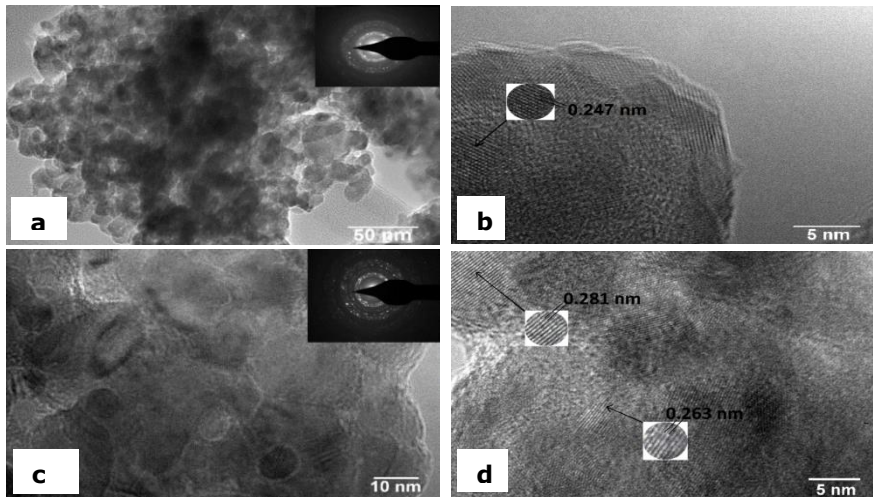


Fig. 69. Imaginile în câmp luminos TEM ale probei Z41 calcinate la (a) 600 °C și (c) 800 °C. Imaginile din interiorul lui a and c arată spectrele SAED. Imaginile TEM de înaltă rezoluție ale lui Z41 calcinat la (b) 600 °C, arătând distanțele interplanare ale ZnO și la (d) 800 °C, arătând distanțele interplanare ale ZnO și Zn₂SiO₄

Figura 69 arată că la 600 °C, pulberea Z41 constă în nanoparticule de ZnO (mai mici de 10 nm), bine dispersate în matricea amorfă de silice. Imaginea din interiorul Fig. 69a care corespunde spectrului de difracție de electroni pe arie selectată (SAED) prezintă inelele de difracție care dovedesc natura policristalină a probei. Fig. 69b arată distanțe interplanare de 0,247 nm care corespund planului (101) a ZnO cu structură hexagonală ($d = 2,478 \text{ \AA}$).

Imaginile probei Z41 calcinate la 800 °C arată că nanoparticulele de ZnO și Zn₂SiO₄ sunt dispersate în matricea amorfă de silice. Imaginea din interiorul Fig. 69c arată inelele de difracție SAED, care dovedesc natura policristalină a probei. Fig. 69d indică faptul că nanoparticulele prezintă franje la distanțe interplanare de 0,281 nm care corespund planului (100) al ZnO cu structură hexagonală și la distanțe interplanare de 0,263 nm, corespunzând planului (140) al Zn₂SiO₄ romboedric.

4.2.4. Concluzii privind sistemul ZnO-SiO₂

Sinteza sistemului ZnO-SiO₂ s-a realizat prin metoda sol-gel modificată, printr-o procedură originală de formare a combinației complexe de tip carboxilat de Zn(II) direct în porii gelului de silice. Prin descompunerea combinației complexe de Zn(II) s-a obținut ZnO în stare amorfă la temperatură scăzută (400 °C), cu reactivitate ridicată, dispersat în porii matricei de silice. În cazul sintezei bulk, oxidul de zinc a cristalizat ca fază unică la 400 °C.

În amestec cu SiO₂ (50% ZnO-50% SiO₂), la 400 și 600 °C spectrele XRD au prezentat un caracter amorf. În domeniul $2\theta = 20-40^\circ$ s-a constatat o tendință de cristalizare a Zn₂SiO₄ care susține procesul de nucleere a acestuia. La 800 °C, a avut loc interacția reactanților cu formarea compușilor β -Zn₂SiO₄ și α -Zn₂SiO₄ (willemita). La 1000 °C spectrul XRD a înregistrat ca fază unică α -Zn₂SiO₄ cu o dimensiune a cristalitelor de 28,3 nm.

În cazul amestecului cu SiO₂ (20% ZnO-80% SiO₂), spectrele XRD la 400 și 600 °C au prezentat o comportare similară cu amestecul 50% ZnO. La 800 °C, în spectrele XRD s-au înregistrat fazele β -Zn₂SiO₄ și α -Zn₂SiO₄. Ambele faze s-au menținut și la 1000 °C, majoritară fiind faza α -Zn₂SiO₄.

În amestecul cu exces de ZnO (80% ZnO-20% SiO₂), la 400 și 600 °C ZnO a cristalizat ca fază unică cu diametrul nanocristalitelor de ~ 9 nm, comparativ cu diametrul mediu mult mai mare al cristalitelor de ZnO bulk obținut din carboxilatul de Zn(II) (~34 nm la 400 °C și ~42 nm la 600 °C). La 800 °C, ZnO a reacționat cu SiO₂, formând nanocristalite de α -Zn₂SiO₄ cu diametrul de 26,1 nm în amestec cu Zn (18,4 nm). La 1000 °C intensitatea liniilor de difracție a celor doi compuși a crescut odată cu diametrul nanocristalitelor de α -Zn₂SiO₄ (40,8 nm) și ZnO (55,1 nm).

Indiferent de compoziția amestecurilor rezultă că ZnO s-a format în porii gelurilor de silice, reacționând cu SiO₂ la 800 °C și formând silicatul de zinc.

Din studiul efectuat, prin metoda de sinteză propusă, se obțin nanomateriale și nanocompozite care în funcție de compoziția finală au proprietăți dirijate și pot fi utilizate în diverse domenii aplicative.

4.3. Sistemul MgO-SiO₂

Reactivii folosiți în sinteză au fost: Mg(NO₃)₂·6H₂O, 1,3-PD, HNO₃ conc., EtOH și TEOS (Tabelul 27).

Tabelul 27. Cantitățile de reactivi folosiți în sinteză

Proba	Cantitate (moli)		
	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1,3-PD	TEOS
Mg-1,3PD-SiO ₂	0,0496	0,0461	0,0500

Calcularele au fost făcute pentru obținerea a 3 g de amestec 50% MgO-50% SiO₂ (procente de masă).

4.3.1. Caracterizarea produșilor sintetizați

Analiză termică

Figura 70 prezintă curbele termoanalitice ale gelului Mg-1,3PD-SiO₂ uscat la 60 °C. Pe curba DTA se înregistrează un efect puternic exoterm la 150 °C atribuit reacției redox (Ec. 2.1) care are loc în porii gelului cu formarea carboxilatului de Mg(II).

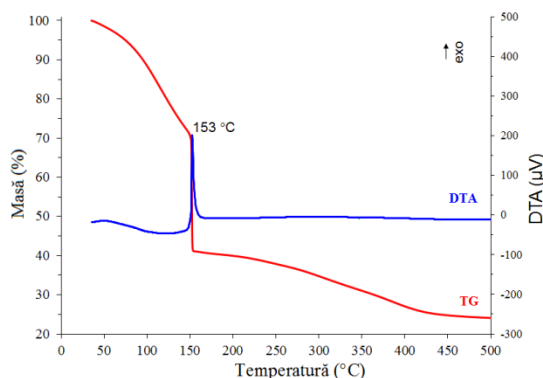


Fig. 70. Curbele termoanalitice ale gelului Mg-1,3PD-SiO₂ uscat la 60 °C

Spre deosebire de sinteza fără TEOS, în acest caz, reacția redox poate fi controlată. Reactanții (azotat și diol) sunt dispersați în gelul hibrid, iar silicea preia cea mai mare parte din căldura generate de reacția redox. De aceea, odată ce carboxilatul s-a format, acesta nu se descompune la MgO. Astfel, carboxilatul de Mg(II) poate fi sintetizat în porii gelului la 150 °C.

Evoluția curbelor termoanalitice ale gelului Mg-1,3PD-SiO₂ încălzit la 140 °C (Fig. 71) arată o pierdere de masă atribuită eliminării compușilor volatili și policondensării matricei de silice. Efectul larg exoterm în intervalul 150-220 °C se datorează formării carboxilatului în porii matricei de silice și arată că la 140 °C, reacția redox nu a fost finalizată.

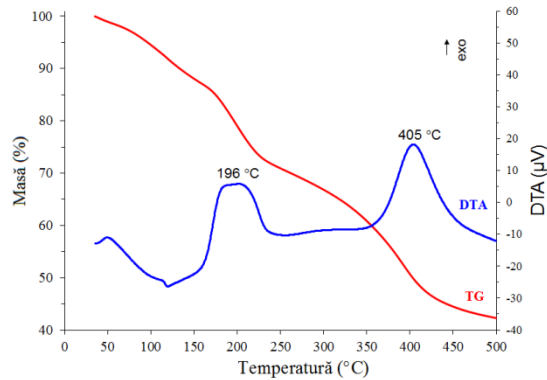


Fig. 71. Curbele termoanalitice ale gelului Mg-1,3PD-SiO₂ încălzit la 140 °C

Descompunerea carboxilatului este evidențiată pe curba DTA prin efectul exoterm cu maxim la 405 °C și pierdere de masă înregistrată pe curba TG. Produsul final de descompunere este oxidul de magneziu amorf dispersat în porii gelului de silice.

Spectroscopie FTIR

Formarea complexului de Mg(II) la 140 °C în porii gelului a fost evidențiată prin spectroscopie FTIR. Figura 72 prezintă spectrul FTIR al compusului sintetizat la 140 °C, unde se pot observa benzile caracteristice grupării carboxilat: vibrațiile asimetrice ν_{as} (COO⁻) la 1666 cm⁻¹ și simetrice ν_s (COO⁻) la 1383 cm⁻¹. Banda de la 1383 cm⁻¹ se suprapune cu vibrația NO₃⁻, care indică faptul că NO₃⁻ nu a fost consumat total în reacția redox [75].

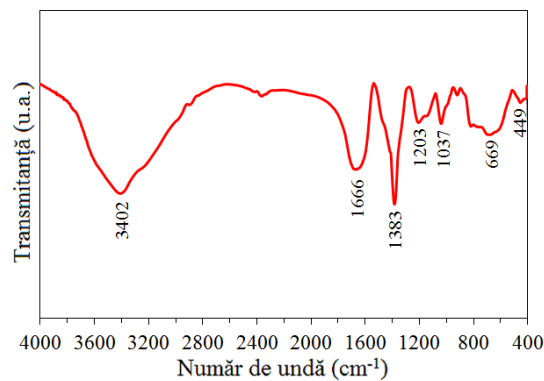


Fig. 72. Spectrul FTIR al gelului Mg-1,3PD-SiO₂ încălzit la 140 °C

Spectrul arată și benzile caracteristice gelului de silice: 449 cm⁻¹ (vibrația de întindere a legăturii O-Si-O), 669 cm⁻¹ (gruparea silanol ≡Si-OH), 1030-1210 cm⁻¹ (Si-O-Si), 3200-3400 cm⁻¹ (-OH) [301].

4.3.2. Caracterizarea produșilor de calcinare

Difracție de raze X

Proba încălzită la 150 °C a fost calcinată în intervalul de temperatură 600-1200 °C (Fig. 73). Difractogramele gelului Mg-1,3PD-SiO₂ calcinat la 600 și 700 °C arată caracterul amorf al probelor, cu tendință de interacțiune a MgO (obținut din descompunerea carboxilatului) cu SiO₂ din matrice (nucleere). De la 800 °C se pune în evidență formarea enstatitei (MgSiO₃) și a forsteritei (Mg₂SiO₄), bine cristalizate.

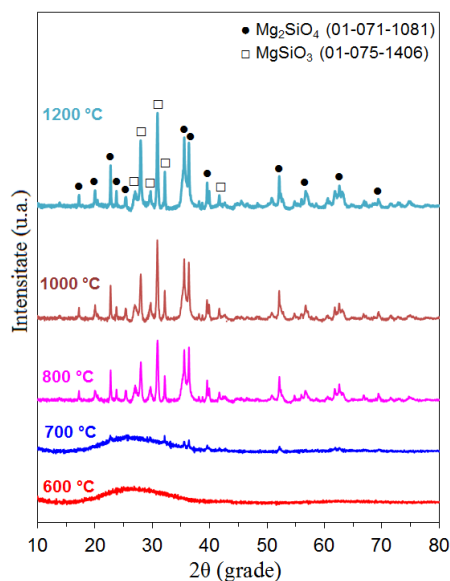
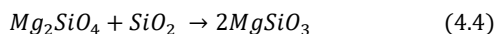
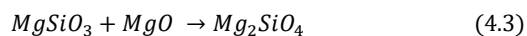
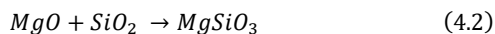


Fig. 73. Spectrele RX ale gelului Mg-1,3PD-SiO₂ calcinat la 600, 700, 800, 1000 și 1200 °C

Formarea MgSiO₃ și Mg₂SiO₄ în sistemul MgO-SiO₂ poate fi explicat prin reactivitatea mai ridicată a MgO rezultat din descompunerea carboxilatului, comparativ cu SiO₂. MgO se consumă atât timp cât rămâne nereacționat în amestec. Într-o primă etapă, MgO reacționează cu SiO₂ formând enstatita MgSiO₃ (Ec. 4.2). Datorită reactivității sale ridicate, MgO nereacționat, și nu SiO₂, reacționează mai departe cu enstatita formată, rezultând forsterita Mg₂SiO₄ (Ec. 4.3). După ce MgO este consumat, Mg₂SiO₄ reacționează cu SiO₂, rezultând MgSiO₃ (Ec. 4.4).



Viteza reacției de consumare a enstatitei (Ec. 4.3) este mai mare decât viteza reacției de formare a sa (Ec. 4.2), astfel că enstatita este primul compus format, dar forsterita este primul compus pus în evidență [304, 305].

Tabelul 28 arată principalele date cristalografice ale celor două faze identificate. Se poate observa că odată cu creșterea temperaturii de calcinare, dimensiunea cristalitelor de forsterită și enstatită crește. Acest lucru se datorează faptului că nucleerea și viteza de creștere a cristalelor se intensifică odată cu creșterea temperaturii [234]. Diametrul mediu al cristalitelor de forsterită crește foarte puțin de la 27,3 nm la 28,0 nm, în timp ce diametrul mediu al cristalitelor de enstatită crește de la 11,6 nm la 17,3 nm.

Tabelul 28. Datele cristalografice ale probei Mg-1,3PD-SiO₂ calcinate la diferite temperaturi

Temperatură (°C)	Faza identificată	Parametrii de rețea (Å)	Diametrul mediu al cristalitelor (nm)	Sistem de cristalizare
600	Amorf (tendință de cristalizare)	-	-	-
700	Amorf (tendință de cristalizare)	-	-	-
800	Forsterită (Mg ₂ SiO ₄)	a = 4,7585 b = 10,2223 c = 5,9905	27,3	Ortorombic
	Enstatită (MgSiO ₃)	a = 9,6425 b = 8,8165 c = 5,2403	11,6	Monoclinic
1000	Forsterită (Mg ₂ SiO ₄)	a = 4,7586 b = 10,2256 c = 5,9906	27,3	Ortorombic
	Enstatită (MgSiO ₃)	a = 9,6495 b = 8,8175 c = 5,2433	13,2	Monoclinic
1200	Forsterită (Mg ₂ SiO ₄)	a = 4,7597 b = 10,2192 c = 5,9906	28,0	Ortorombic
	Enstatită (MgSiO ₃)	a = 9,6406 b = 8,8196 c = 5,2393	17,3	Monoclinic

Unii cercetători [227, 240] au raportat obținerea MgO bine cristalizat ca precursor al silicaților de magneziu. Spectrele XRD ale probelor noastre arată prezența doar a forsteritei și enstatitei, liniile de difracție ale MgO fiind absente. Acest lucru indică faptul că precursorii sunt suficient de omogeni pentru ca Mg₂SiO₄, MgSiO₃, MgO și SiO₂ să coexiste și să reacționeze complet unul cu altul, conform ecuațiilor 4.2-4.4 [229].

Spectroscopie FTIR

Analiza FTIR pentru pulberile calcinate în intervalul de temperatură 600-1200 °C a evidențiat benzile caracteristice forsteritei și enstatitei, ceea ce a confirmat formarea lor în acord cu datele din analiza XRD.

Spectrele FTIR ale pulberii calcinate la 500, 600, 700 și 1000 °C sunt prezentate în Fig. 74. Se poate observa din spectrul FTIR la 500, 600 și 700 °C că, pe lângă benzile caracteristice matricei de silice (la ~1600 cm⁻¹ vibrații ale moleculelor de H₂O din matrice, la ~1000-1100 cm⁻¹ vibrații ale legăturii Si-O, la ~750-800 cm⁻¹ vibrații ale legăturii Si-O-Si), apar și benzi caracteristice enstatitei la 1008 și 600 cm⁻¹ care sugerează nucleerea enstatitei în probă [306].

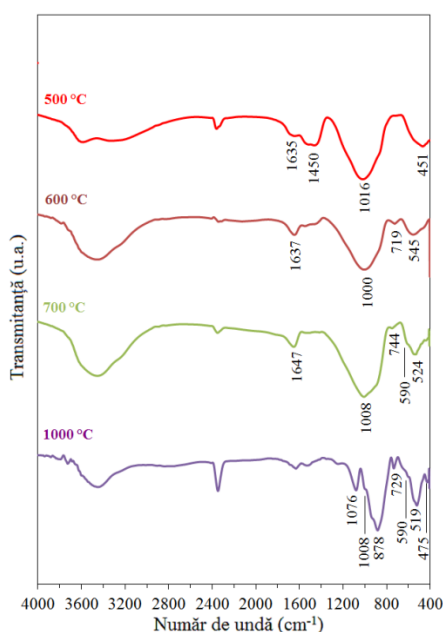


Fig. 74. Spectrele FTIR ale gelului Mg-1,3PD-SiO₂ calcinat la 500, 600, 700 și 1000 °C

La 800 și 1000 °C, spectrele arată benzi ale legăturii Si-O din tetradrele SiO₄ și Mg-O din octaedrele MgO₆, care dovedesc formarea forsteritei și enstatitei așa cum se arată și din analiza XRD. Benzile caracteristice silicaților de magneziu apar la 1076, 878 cm⁻¹ (vibrații de întindere ale SiO₄), la 519 cm⁻¹ (vibrații de îndoire ale SiO₄) și la 475 cm⁻¹ (vibrații caracteristice octaedrelor MgO₆) [234, 240].

4.3.3. Concluzii privind sistemul MgO-SiO₂

Sistemul MgO-SiO₂ (50% MgO-50% SiO₂), comparativ cu sistemul ZnO-SiO₂ (50% ZnO-50% SiO₂), a avut o comportare similară în tratamentul termic al gelurilor, prezentând la 600 și 700 °C procesul de nucleere al produșilor de reacție. La 800 °C a avut loc interacția MgO cu SiO₂, formând compușii enstatită (MgSiO₃) și forsterită (Mg₂SiO₄), bine cristalizați. Cele două faze s-au menținut până la 1200 °C.

Diametrul mediu al cristalitelor de forsterită a fost aproximativ constant (a crescut de la 27,3 nm la 28,0 nm), în timp ce diametrul mediu al cristalitelor de enstatită a crescut de la 11,6 nm la 17,3 nm.

4.4. Sistemul Al₂O₃-SiO₂

Reactanții folosiți în sinteză au fost: azotatul de aluminiu Al(NO₃)₃·9H₂O, 1,3-propandiolul (1,3-PD), tetraetilortosilicat (TEOS), etanol (EtOH) și HNO₃ conc. de puritate analitică și furnizați de Scharlau.

Conform procedurii, similar sintezei gelurilor cu Zn și Mg (Fig. 56), a fost obținut și gelul Al₂O₃-SiO₂. Cantitățile au fost calculate pentru obținerea a 5 g amestec 50% Al₂O₃-50% SiO₂ (procente de masă) (Tabelul 29).

Tabelul 29. Cantitățile de reactivi folosiți în sinteză

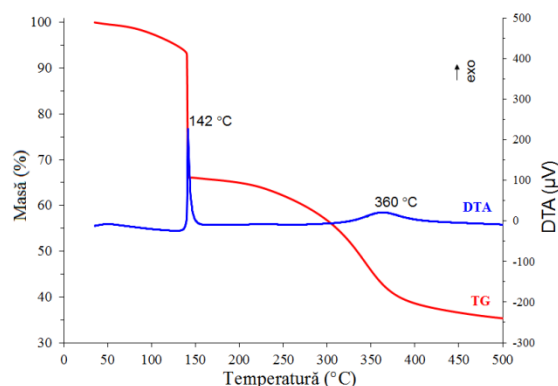
Proba	Cantitate (moli)		
	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	1,3-PD	TEOS
Al-1,3PD-SiO ₂	0,0614	0,0862	0,0308

Diolul a fost folosit în exces de 25% față de stoechiometria reacției 2.1. Solubilizarea azotatului de aluminiu în apă (5 ml) a avut loc foarte greu; s-au adăugat 1 ml HNO₃ conc. și etanol. Peste soluția obținută s-a adăugat 1,3-propandiolul. După ~15 min de agitare s-a adăugat soluția etanolică de TEOS și s-a menținut la agitare 30 min. Soluția rezultată a fost lăsată la gelifiere la temperatura camerei. Gelul s-a format după 192 ore și a fost pus la uscat în etuvă, timp de 4 ore la 60 °C, după care s-a mojarat și s-a supus analizei termice.

4.4.1. Caracterizarea produșilor sintetizați

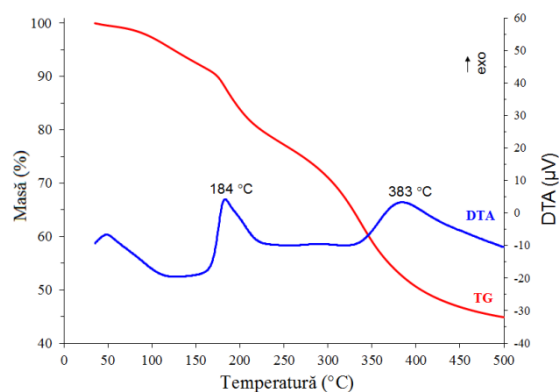
Analiză termică

Figura 75 prezintă curbele termoanalitice ale gelului Al-1,3PD-SiO₂ uscat la 60 °C. Pe curba DTA la 142 °C se înregistrează un efect puternic exoterm, atribuit reacției redox între ionul NO₃⁻ și diol care are loc în porii gelului cu formarea carboxilatului de Al(III) (Ec. 2.1). Pierderea rapidă de masă înregistrată pe curba TG până la 150 °C se datorează procesului de deshidratare și degajării oxizilor de azot rezultați în urma reacției redox. În intervalul de temperatură 250-400 °C are loc pierdere de masă cu viteză mică și efect exoterm înregistrat pe curba DTA la 360 °C, atribuit descompunerii oxidative a carboxilatului de Al(III) (arderea ligandului). Până la 500 °C, masa rămâne constantă, reziduu fiind oxid de aluminiu dispersat în porii gelului de silice.

Fig. 75. Curbele termoanalitice ale gelului Al-1,3PD-SiO₂ uscat la 60 °C

S-a constatat că reacția redox în sinteza bulk este energetică, carboxilatul de Al(III) fiind dificil de izolat. Reacția redox în gelul de silice poate fi controlată, deoarece azotatul de Al(III) și 1,3-propandiolul sunt dispersați (la scară moleculară) în gelul hibrid. Astfel, carboxilatul de Al(III) înglobat în porii gelului poate fi sintetizat la 150 °C.

Evoluția curbelor termoanalitice ale gelului Al-1,3PD-SiO₂ încălzit la 150 °C (Fig. 76) arată o pierdere de masă până la 150 °C, atribuită policondensării matricei de silice, cu eliminare de compuși volatili.

Fig. 76. Curbele termoanalitice ale gelului Al-1,3PD-SiO₂ încălzit la 150 °C

Efectul larg exoterm în intervalul 150-220 °C se datorează finalizării reacției redox. Descompunerea carboxilatului cu pierdere de masă în intervalul 300-450 °C este evidențiată pe curba DTA de efectul exoterm cu maxim la 383 °C. Reziduul de la 500 °C este oxid de aluminiu amorf dispersat în porii gelului de silice.

Spectroscopie FTIR

Prezența combinației complexe în gelul încălzit la 150 °C a fost evidențiată și prin spectroscopie FTIR. Figura 77 prezintă benzile matricei de silice la 1130, 1045 și 453 cm⁻¹ care corespund vibrației de întindere a legăturii Si-O și legăturii O-Si-O [253]. Sunt prezente de asemenea benzile caracteristice carboxilatului de Al(III):

vibrațiile grupării carboxilat ν_{as} (COO⁻) în domeniul 1600-1700 cm⁻¹ și grupării carboxilat ν_s (COO⁻) în domeniul 1300-1400 cm⁻¹.

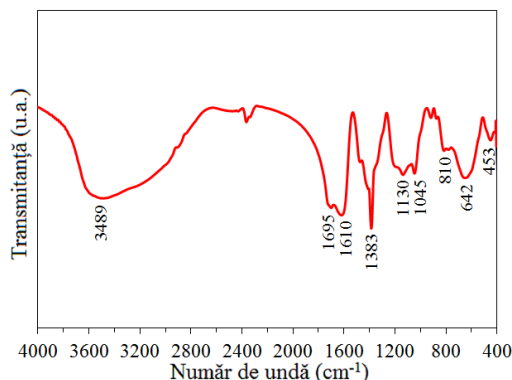


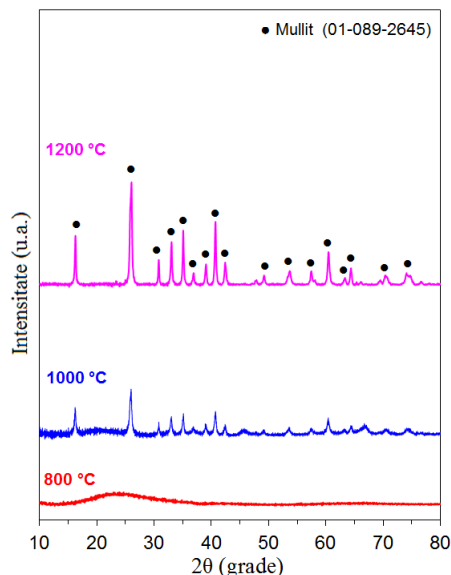
Fig. 77. Spectrul FTIR al gelului Al-1,3PD-SiO₂ încălzit la 150 °C

Banda intensă de la 1383 cm⁻¹ poate fi atribuită vibrației ionului NO₃⁻ [75], ceea ce indică faptul că reacția redox nu a fost completă la 150 °C.

4.4.2. Caracterizarea produșilor de calcinare

Difracție de raze X

Gelul Al-1,3PD-SiO₂ încălzit la 150 °C a fost calcinat în aer la 800, 1000 și 1200 °C. Difractogramele gelului Al-1,3PD-SiO₂ calcinat la 800 °C (Fig. 78) arată caracterul amorf al probei, cu tendință de cristalizare în domeniul $2\theta = 20-30^\circ$, atribuită interacțiunii oxidului de aluminiu (amorf și reactiv, rezultat din descompunerea carboxilatului) cu SiO₂ din matrice (nucleere). De la 1000 °C se pune în evidență formarea mullitului (Al₂SiO₅), slab cristalizat. La 1200 °C difractogramele XRD prezintă picuri mai intense, indicând o cristalizare mai bună a mullitului ca fază unică. Temperatura de 1200 °C este cea mai joasă temperatură raportată în literatură pentru formarea mullitului, dar acesta a fost obținut în amestec cu α -Al₂O₃ [307]. Deoarece în sinteză am folosit cantități stoechiometrice de reactanți, Al₂O₃ și SiO₂ au reacționat complet, formând mullitul ca fază unică cu nanocristalite de 20,5 nm (Tabelul 30). Prin metoda sol-gel combinată cu metoda combustiei a fost obținut mullitul ca fază unică bine cristalizată la 1200 °C, dar diametrul mediu raportat a fost mult mai mare (0,82 μ m) [308].

Fig. 78. Spectrele RX ale gelului Al-1,3PD-SiO₂ calcinat la 800, 1000 și 1200 °C

Tabelul 30 arată principalele date cristalografice derivate din analiza XRD ale gelului calcinat la diferite temperaturi. Se observă că odată cu creșterea temperaturii de calcinare, diametrul mediu al cristalitelor de mullit crește de la 17,0 nm la 20,5 nm. Acest lucru apare deoarece cristalitele sunt în contact și la temperaturi mai ridicate ele cresc ca umare a unui „proces de întrepătrundere” [309].

Tabelul 30. Datele cristalografice ale probei Al-1,3PD-SiO₂ calcinate la 800, 1000 și 1200 °C

Temperatură (°C)	Faza identificată	Diametrul mediu al cristalitelor (nm)	Parametrii de rețea (Å)	Sistem de cristalizare
800	Amorf (tendință de cristalizare)	-	-	-
1000	Mullit (Al ₂ SiO ₅)	17,0	a=7,6172 b=7,7080 c=2,8931	Ortorombic
1200	Mullit	20,5	a=7,5867 b=7,6886 c=2,8885	Ortorombic

Valorile calculate ale parametrilor de rețea sunt apropiate de cele din literatură pentru mullitul ortorombic (a = 7,5843 Å, b = 7,6933 Å, c = 2,8901 Å, ICDD 01-089-2645).

Spectroscopie FTIR

Spectrele FTIR ale gelului Al-1,3PD-SiO₂ calcinat la 800, 1000 și 1200 °C sunt prezentate în figura 79.

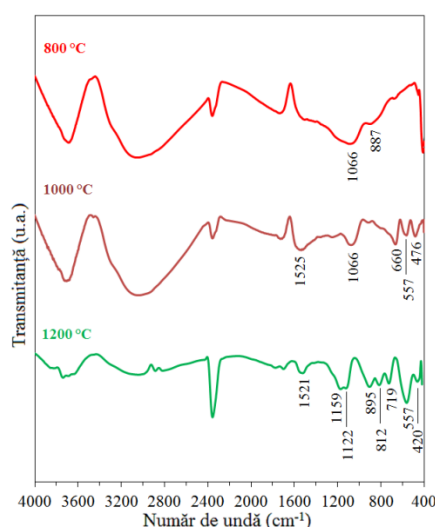


Fig. 79. Spectrele FTIR ale probei Al-1,3PD-SiO₂ calcinate la 800, 1000 și 1200 °C

Spectrele înregistrează benzi la ~470 cm⁻¹ corespunzătoare vibrației Si-O. Banda largă între 950-1250 cm⁻¹ este atribuită vibrației de întindere asimetrică a legăturilor Si-O. Benzile de la ~1520 cm⁻¹ sunt atribuite vibrațiilor moleculelor de H₂O din matrice [310].

Formarea silicei este evidențiată prin apariția a două benzi la 1104 și 466 cm⁻¹ corespunzătoare vibrației de întindere a legăturii Si-O și vibrației de îndoire a legăturii O-Si-O. Prezența picului dublu la 1159 și 1122 cm⁻¹ (vibrațiile de întindere ale legăturii Al-O și Si-O) și banda de la 557 cm⁻¹ (vibrația de îndoire a legăturii O-Al-O din tetraedrele AlO₄) atribuite mullitului, arată formarea acestei faze [253].

4.4.3. Concluzii privind sistemul Al₂O₃-SiO₂

Comparativ cu sinteza bulk, Al₂O₃ dispersat în porii gelului de silice s-a format tot la 1000 °C când a interacționat cu SiO₂ formând mullitul, cristalizat ca fază unică.

Odată cu creșterea temperaturii de calcinare, diametrul mediu al cristalitelor de mullit a crescut de la 17,0 nm (1000 °C) la 20,5 nm (1200 °C).

Prin metoda descompunerii combinației complexe de Al(III) direct în porii gelului de silice, s-a obținut mullitul ca fază unică, la o temperatură joasă (1200 °C) și cu dimensiuni nanometrice, comparativ cu ceea ce este raportat în literatură.

CAPITOLUL 5. INFLUENȚA SiO_2 ASUPRA SINTEZEI OXIZILOR MICȘTI ($\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) ÎN GELURI HIBRIDE DE SILICE, OBȚINUȚI DIN COMPUȘI DE TIP CARBOXILAT

5.1. Sistemul $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Reactanții folosiți în sinteza sistemului de oxizi micști ($\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) în SiO_2 sunt: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 1,3-propandiol (1,3-PD), HNO_3 conc., TEOS și etanol (EtOH) de puritate analitică (Scharlau). Calculele pentru sinteza probei Zn,Al-1,3PD-SiO_2 au fost făcute conform tabelului 31, pentru obținerea a 3 g amestec oxizi 25% ZnO – 25% Al_2O_3 – 50 % SiO_2 (procente de masă).

Tabel 31. Cantitățile de reactivi folosiți în sinteză

Proba	Cantitate (moli)			
	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1,3-PD	TEOS
Zn,Al-1,3PD-SiO_2	0,0098	0,0197	0,0296	0,0197

Procedura de sinteză a amestecului de carboxilați este similară cu cea prezentată pentru obținerea carboxilaților metalici simpli în geluri hibride de silice (Fig. 58).

5.1.1. Caracterizarea produșilor sintetizați

- Analiză termică

Figura 80 prezintă curbele termoanalitice ale gelului Zn,Al-1,3PD-SiO_2 uscat la 60 °C. Se observă pe curba DTA un efect exoterm la 136 °C, atribuit reacției redox dintre ionul NO_3^- din azotații metalici și 1,3-PD, cu formarea amestecului de carboxilați de Zn(II) și Al(III) în porii gelului. În intervalul de temperatură 320-420 °C are loc descompunerea amestecului de carboxilați, cu efect slab exoterm înregistrat pe curba DTA la 360 °C.

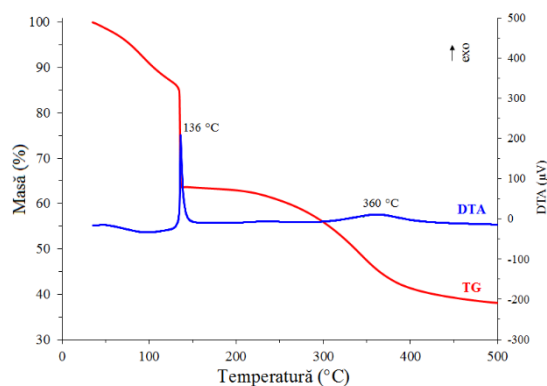


Fig. 80. Curbele termoanalitice ale gelului Zn,Al-1,3PD-SiO₂ uscat la 60 °C

După uscare la 60 °C, gelul a fost încălzit controlat până la 140 °C (Fig. 81) când reacția redox a avut loc, iar pe curba TG în intervalul 300-450 °C are loc pierdere de masă atribuită descompunerii carboxilaților, cu formarea amestecului echimolecular de oxizi metalici (ZnO și Al₂O₃) în porii gelului.

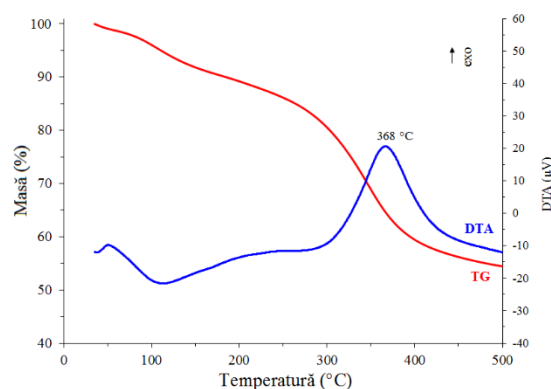


Fig. 81. Curbele termoanalitice ale gelului Zn,Al-1,3PD-SiO₂ încălzit la 140 °C

Pe curba DTA se înregistrează un efect puternic exoterm cu un maxim la 368 °C.

Spectroscopie FTIR

Pentru evidențierea formării carboxilaților de Zn(II) și Al(III) în porii gelului, gelul încălzit la 130 °C a fost supus analizei FTIR (Fig. 82).

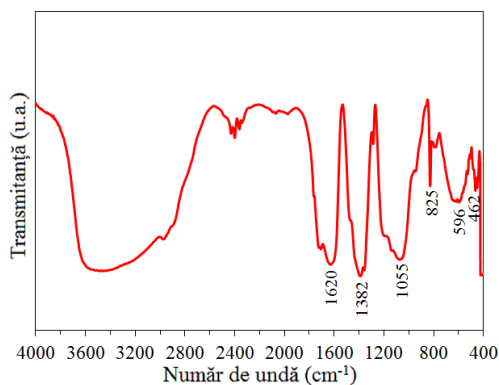


Fig. 82. Spectrul FTIR al gelului Zn,Al-1,3PD-SiO₂ încălzit la 130 °C

Se observă în spectrul FTIR prezența ionului NO₃⁻ liber (necoordinat) prin benzile de la 825 cm⁻¹ și 1382 cm⁻¹, dovadă că el nu s-a consumat integral în reacție. Apariția benzilor de la 1620 cm⁻¹ atribuită vibrației ν_{as} (COO⁻) și la 1382 cm⁻¹ vibrației ν_s (COO⁻), suprapusă cu cea a NO₃⁻, confirmă formarea combinației complexe de Zn(II) și Al(III) [75].

5.1.2. Caracterizarea produșilor de calcinare

Difracție de raze X

Gelul Zn,Al-1,3PD-SiO₂ sintetizat la 140 °C a fost calcinat la 800 și 1000 °C (Fig. 83). Din spectrul XRD la 800 °C se constată că proba este amorfă, iar la 1000 °C se identifică ca faze bine cristalizate gahnitul (aluminatul de zinc - ZnAl₂O₄) cu diametrul mediu al cristalitelor de 13,6 nm și mullitul cu diametrul mediu al cristalitelor de 26,7 nm.

Evidențierea celor două faze este în acord cu datele din literatură, care susțin că în sistemul ternar ZnO-Al₂O₃-SiO₂ se formează compuși binari (gahnit, mullit și willemită) și niciun compus ternar [211, 311].

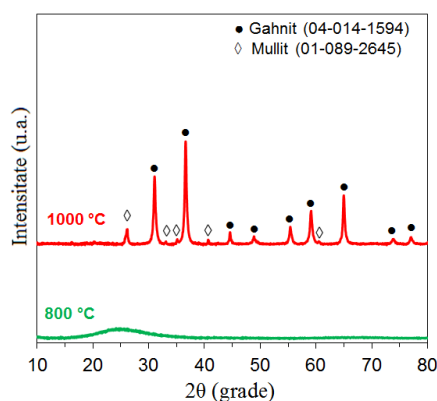


Fig. 83. Spectrele RX ale gelului Zn,Al-1,3PD-SiO₂ calcinat la 800 și 1000 °C

Tabelul 32 prezintă caracteristicile pulberilor obținute prin calcinarea amestecului de carboxilați de Zn(II) și Al(III) în porii gelului la diferite temperaturi.

Tabelul 32. Datele cristalografice ale amestecului de carboxilați de Zn(II) și Al(III) în porii gelului calcinat la 800 și 1000 °C

Temperatură (°C)	Faza identificată	Diametrul mediu al cristalitelor (nm)	Parametrii de rețea (Å)	Sistem de cristalizare
800	Amorf	-	-	-
	Gahnit (ZnAl ₂ O ₄)	13,6	a = b = c = 8,1056	Cubic
1000	Mullit (3Al ₂ SiO ₃ ·2O ₂)	26,7	a = 7,5625 b = 7,6721 c = 2,8919	Ortorombic

Valorile calculate ale parametrilor de rețea sunt în acord cu datele din literatură pentru gahnit (a = b = c = 8,1100 Å, ICDD 04-014-1594) și pentru mullit (a = 7,5843 Å, b = 7,6933 Å, c = 2,8901 Å, ICDD 01-089-2645).

Spectroscopie FTIR

Figura 84 prezintă spectrele FTIR ale gelului Zn,Al-1,3PD-SiO₂ calcinat la 500, 800 și 1000 °C.

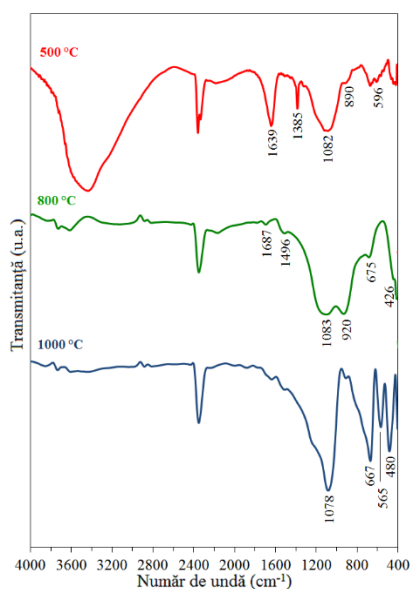


Fig. 84. Spectrele FTIR ale gelului Zn,Al-1,3PD-SiO₂ calcinat la 500, 800 și 1000 °C

La 500 °C, se observă banda largă de la ~3400 cm⁻¹ care se datorează vibrației de întindere a moleculelor de H₂O. Umărul de la ~3200 cm⁻¹ poate fi atribuit vibrațiilor de întindere ale grupării Si-OH din structura SiO₂ amorf. În domeniul 1600-1300 cm⁻¹ se identifică benzi caracteristice reziduurilor organice din carboxilați. Banda de la 1082 cm⁻¹ corespunde vibrației de întindere asimetrică a legăturii Si-O-Si, iar benzile de la 890 și ~600 cm⁻¹ pot fi atribuite grupărilor silanol, respectiv vibrației legăturii Si-O [312].

La 800 °C, pe lângă benzile caracteristice matricei de silice, se observă tendința de formare a nucleelor de mullit și aluminat de zinc, prin prezența benzilor din domeniul 426-1083 cm⁻¹ (vibrații de întindere ale legăturii Zn-O, Al-O și Si-O) [189, 253].

La 1000 °C, benzile de la 667, 565 și 480 cm⁻¹ corespund legăturilor Al-O și O-Al-O din AlO₆, ceea ce confirmă formarea ZnAl₂O₄ [295].

Microscopie electronică de transmisie

Microscopia electronică de transmisie (TEM) a fost folosită pentru a evidenția morfologia pulberii calcinate la 1000 °C (Fig. 85) și pentru a confirma rezultatele obținute din XRD.

Din imaginile TEM (Fig. 85a și b) ale pulberii calcinate la 1000 °C se pot observa nanoparticule mici de ZnAl₂O₄ și 3Al₂SiO₃·2O₂ cu forme neregulate și dimensiune comparabilă cu cea determinată prin analiza XRD, care sunt înglobate în matricea de silice.

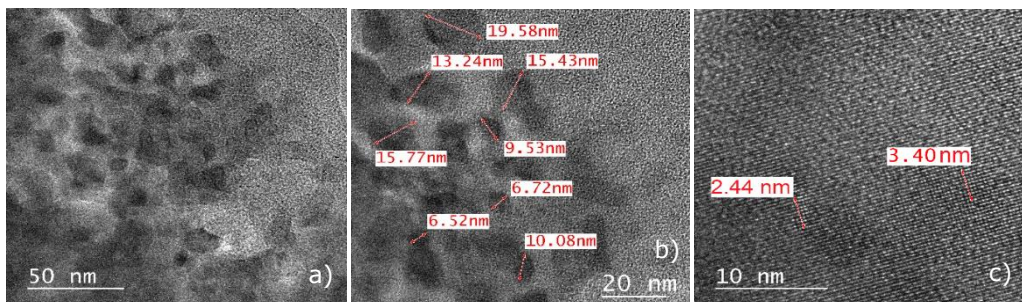


Fig. 85. Imaginile TEM ale ZnAl₂O₄ și 3Al₂SiO₃·2O₂ la 1000 °C. a) imagine în câmp luminos a nanoparticulelor; b) imagine cu particule măsurate; c) imagine TEM de înaltă rezoluție, arătând distanțele interplanară ale mullitului și gahnitului

Fig. 85c) indică faptul că nanoparticulele prezintă franje la distanțe de 0,34 nm care corespund planului (210) al mullitului cu structură ortorombică și la distanțe de 0,24 nm care corespund planului (311) al gahnitului cu structură cubică.

5.1.3. Concluzii privind sistemul ZnO-Al₂O₃-SiO₂

În sistemul ZnO-Al₂O₃-SiO₂, la 800 °C, Al₂O₃ și SiO₂ au intrat într-un proces de nucleație, observându-se tendința de cristalizare a mullitului. La 1000 °C a cristalizat foarte bine gahnitul ZnAl₂O₄ ca fază majoritară, alături de mullit.

Diametrul mediu al cristalitelor de gahnit a fost de ~14 nm, iar cel al cristalitelor de mullit de ~27 nm.

Evidențierea celor două faze este în acord cu datele din literatură care susțin că în sistemul ternar ZnO-Al₂O₃-SiO₂ se formează compuși binari (gahnit, mullit și willemită) și niciun compus ternar.

Analiza TEM a confirmat dimensiunile nanometrice ale celor două faze identificate.

5.2. Sistemul MgO-Al₂O₃-SiO₂

Pentru sinteza sistemului de oxizi micști (MgO·Al₂O₃) în SiO₂ s-au folosit următorii reactanți: Mg(NO₃)₂·6H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O, 1,3-propandiol (1,3-PD), HNO₃, TEOS, etanol (EtOH) de puritate analitică (Scharlau). Proba a fost sintetizată conform cantităților de reactanți prezentate în tabelul 33.

Tabelul 33. Cantitățile de reactivi folosiți în sinteză

Proba	Cantitate (moli)			
	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	1,3-PD	TEOS
Mg,Al-1,3PD-SiO ₂	0,0190	0,0381	0,0712	0,0381

Soluția rezultată prin dizolvarea celor doi azotați metalici în apă distilată, cu adăugarea 1,3-propandiolului și a soluției etanolice de TEOS a fost lăsată să gelifieze la temperatura camerei timp de 168 ore.

Gelul Mg,Al-1,3PD-SiO₂ a fost preparat pentru obținerea a 5 g amestec oxizi 25% MgO – 25% Al₂O₃ – 50 % SiO₂ (procente de masă), conform procedurii de sinteză prezentate în figura 56.

5.2.1. Caracterizarea produșilor sintetizați

Analiză termică

Figura 86 prezintă curbele termoanalitice ale gelului Mg,Al-1,3PD-SiO₂ uscat la 60 °C. Se observă un efect exoterm la 143 °C, atribuit reacției redox între ionul NO₃⁻ și 1,3-PD înregistrat pe curba DTA, cu formarea amestecului de carboxilați de Mg(II) și Al(III) în porii gelului.

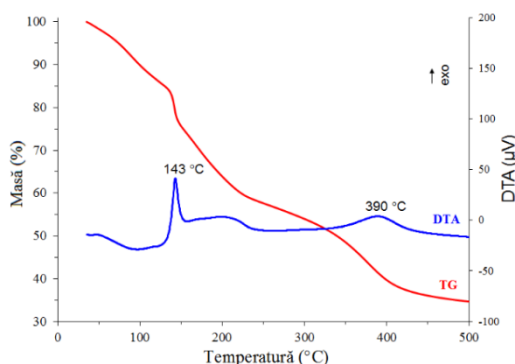


Fig. 86. Curbele termoanalitice ale gelului Mg,Al-1,3PD-SiO₂ uscat la 60 °C

Prin încălzirea controlată a amestecului la 140 °C (Fig. 87), se pune în evidență faptul că reacția redox a avut loc parțial.

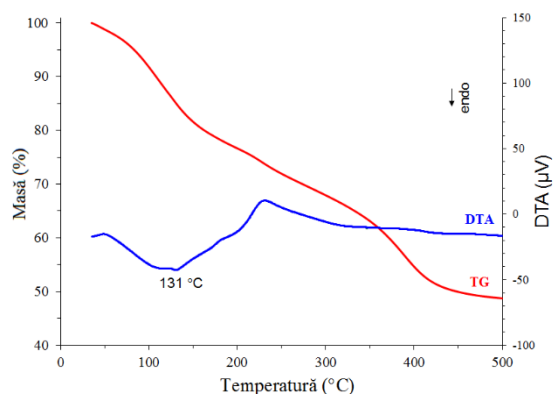


Fig. 87. Curbele termoanalitice ale gelului Mg,Al-1,3PD-SiO₂ încălzit la 140 °C

În intervalul de temperatură 300-400 °C are loc pierdere de masă înregistrată pe curba TG, atribuită descompunerii amestecului de carboxilați, cu formarea oxizilor metalici în porii gelului.

Spectroscopie FTIR

Formarea carboxilaților este pusă în evidență și prin analiză FTIR (Fig. 88).

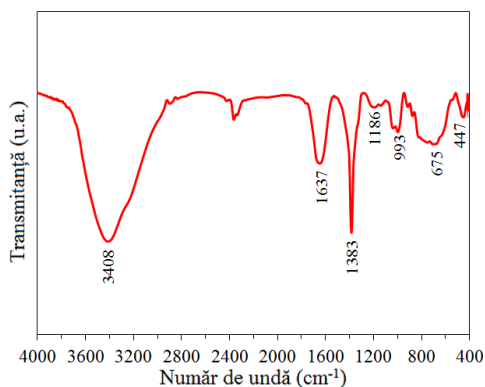


Fig. 88. Spectrul FTIR al gelului Mg,Al-1,3PD-SiO₂ încălzit la 140 °C

Banda de la 1637 cm⁻¹ corespunde vibrației asimetrice ν_{as} (COO⁻) a grupării carboxilat, iar banda de la 1383 cm⁻¹ este atribuită vibrației simetrice ν_s (COO⁻) [71] care se suprapune cu banda intensă de la 1380 cm⁻¹ a ionului NO₃⁻ [75].

5.2.2. Caracterizarea produșilor de calcinare

Difracție de raze X

Gelul Mg,Al-1,3PD-SiO₂ încălzit la 140 °C a fost calcinat în domeniul 800-1200 °C și menținut la temperatura stabilită timp de 3 ore (Fig. 89).

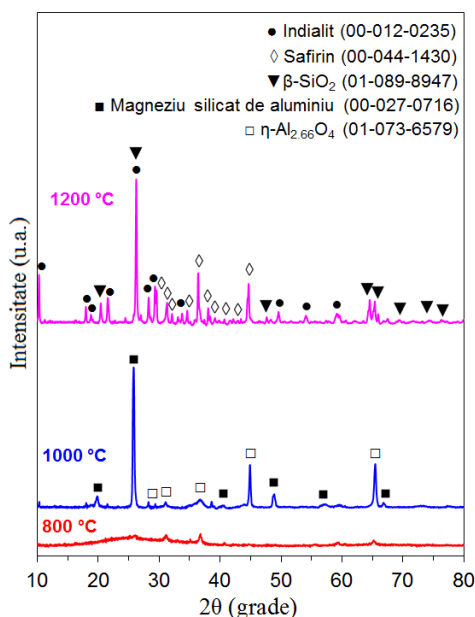


Fig. 89. Spectrele RX ale gelului Mg,Al-1,3PD-SiO₂ calcinat la 800, 1000 și 1200 °C

Se constată că la 800 °C proba începe să cristalizeze, iar la 1000 °C se identifică ca faze cristaline silicatul de magneziu și aluminiu (MgAl₂Si₄O₁₂) în amestec cu η-Al₃O₄. Temperatura de 1000 °C este insuficientă pentru ca silicatul de magneziu-aluminiu să polimerizeze sub formă de α-cordierit (indialit-Mg₂Al₄Si₅O₁₈) [313]. La 1200 °C, SiO₂ cristalizează sub formă de β-cuarț (β-SiO₂), iar silicatul de magneziu-aluminiu sub forma polimorfă α-cordierit (indialit) și safirin (Al₅Mg₃)(Al₄Si₂)O₂₀. Principalul pic al α-cordieritului (100) de la 2θ = 10 ° apare bine evidențiat la această temperatură [256].

Safirinul și cordieritul sunt compuși ternari ce apar în diagrama de fază a sistemului MgO-Al₂O₃-SiO₂ [258]. Apariția celor două faze în spectrul XRD de la 1200 °C se datorează probabil temperaturii de sinterizare insuficiente pentru a se forma cordieritul ca fază majoritară. Prezența β-cuarțului în spectru se poate datora faptului că SiO₂ amorf nu a reacționat complet cu precursorii formați la temperaturi inferioare [258]. Picurile corespunzătoare safirinului și cuarțului apar în cantități considerabile, ceea ce demonstrează că aceste faze nu au reacționat complet pentru a finaliza procesul de formare a cordieritului [9, 314].

Deși mai mulți autori [315, 316] au raportat prezența spinelului MgAl₂O₄ ca precursor pentru formarea cordieritului, în studiile noastre, acesta nu apare în spectrele XRD, lucru care se datorează faptului că nu există un exces de Al₂O₃ care să reacționeze cu MgO la temperaturi mai joase.

Tabelul 34 prezintă datele cristalografice ale fazelor identificate prin calcinarea probei la 800, 1000 și 1200 °C. Se poate observa dimensiunea nanometrică a cristalitelor fazelor identificate și faptul că parametrii de rețea sunt în concordanță cu datele din literatură pentru: indialit (a = b = 9,7820 Å și c = 9,3650 Å, ICDD 00-012-0235), silicat de alumino-magneziu (a = b = 5,1653 Å și c = 5,3830 Å, ICDD 00-027-0716), safirin (a = 9,9711 Å, b = 10,3411 Å, c = 8,6211 Å, ICDD 00-044-1430), oxid de aluminiu (a = b = c = 7,906 Å, ICDD 01-073-6579) și β-cuarț (a = b = 4,9972 Å, c = 5,4571 Å, ICDD 01-089-8947).

Tabelul 34. Datele cristalografice ale amestecului de carboxilați de Mg(II) și Al(III) în porii gelului calcinat la 800, 1000 și 1200°C

Temperatură (°C)	Faza identificată	Diametrul mediu al cristalitelor (nm)	Parametrii de rețea (Å)	Sistem de cristalizare
800	Amorf (tendință de cristalizare)	-	-	-
1000	Silicat de alumino-magneziu (MgAl ₂ Si ₄ O ₁₂)	23,7	a=b=5,1403 c=5,4162	Hexagonal
	Oxid de aluminiu (eta-Al _{2,66} O ₄)	1,5	a=b=c=7,9000	Cubic
1200	α-cordierit (indialit) (Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈)	39,2	a=b=9,7903 c=9,3462	Hexagonal
	Safirin (Al ₅ Mg ₃)(Al ₄ Si ₂)O ₂₀	19,8	a=9,9656 b=10,3332 c=8,6203	Triclinic
	β-cuarț (β-SiO ₂)	19,5	a=b=4,9958 c=5,4282	Hexagonal

Faza α-cordierit (indialit) a fost obținută prin calcinare la temperaturi mai mici decât cele raportate în literatură. În studiul nostru, pulberile calcate au fost menținute la temperatura dorită timp de 3 ore. Zhang et al. [317] au obținut α-cordieritul ca fază principală, alături de μ-cordierit și safirin după sinterizare la 1200 °C, timp de 4 ore, prin metoda gelului poliacrilamidei. Gonzalez-Velasco et al. [9] au obținut indialitul la 1250 °C, cu o cristalinitate redusă, în amestec cu α-Al₂O₃, MgAl₂O₄, cuarț și cristobalit. Benhammou et al. [258] au obținut cordieritul la 1300 °C, alături de andaluzit și protoenstatită, dar după creșterea temperaturii până la 1350 °C, principala fază a fost cordieritul în amestec cu andaluzitul.

Spectroscopie FTIR

Spectrele FTIR ale probei Mg,Al-1,3PD-SiO₂ calcate la 800, 1000 și 1200 °C sunt prezentate în figura 90.

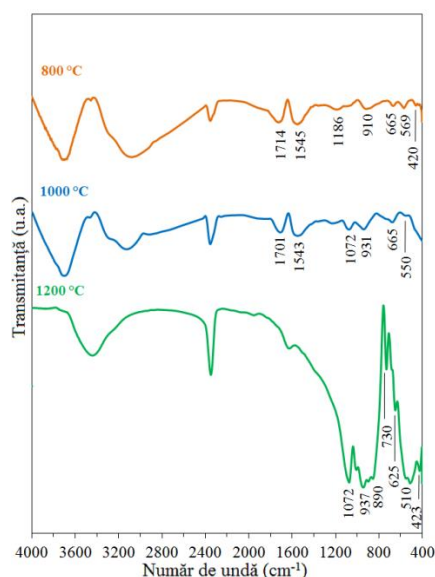


Fig. 90. Spectrele FTIR ale gelului Mg,Al-1,3PD-SiO₂ calcinat la 800, 1000 și 1200 °C

Banda de la 931 cm⁻¹ corespunde vibrației de întindere asimetrică Si-O-Si. Banda de la 550 cm⁻¹ corespunde vibrației de întindere Al-O din octaedrele izolate AlO₆. Formarea α-cordieritului este susținută de prezența benzilor la 1072 cm⁻¹ (vibrație simetrică a tetraedrelor AlO₄), 890 cm⁻¹ (vibrații de întindere ale SiO₄), 510 cm⁻¹ (vibrații de îndoire ale SiO₄ și a legăturii O-Al-O din tetraedrele AlO₄), 425 cm⁻¹ (vibrații caracteristice octaedrelor MgO₆) [318].

5.2.3. Concluzii privind sistemul MgO-Al₂O₃-SiO₂

În sistemul MgO-Al₂O₃-SiO₂ s-au obținut compuși ternari de tipul: silicat de magneziu și aluminiu (MgAl₂Si₄O₁₂), safirin (Al₅Mg₃)(Al₄Si₂)O₂₀ și indialit (α-cordierit Mg₂Al₄Si₅O₁₈).

La 1000 °C s-a identificat silicatul de magneziu și aluminiu (MgAl₂Si₄O₁₂) în amestec cu oxidul η-Al_{2,66}O₄.

La 1200 °C, silicatul de magneziu și aluminiu a cristalizat sub forma polimorfă α-cordierit (indialit Mg₂Al₄Si₅O₁₈) și safirin (Al₅Mg₃)(Al₄Si₂)O₂₀. La această temperatură, SiO₂ a cristalizat sub formă de β-cuarț (β-SiO₂), care s-a datorat faptului că SiO₂ amorf nu a reacționat complet cu precursorii formați la temperaturi inferioare.

CAPITOLUL 6. PROPRIETĂȚI ELECTRICE ALE UNOR COMPUȘI OXIDICI CU Zn, Mg ȘI Al

Investigarea proprietăților electrice ale probelor s-a efectuat în domeniul de frecvență 20 Hz-2 MHz, la diferite temperaturi din intervalul cuprins între temperatura camerei și temperatura de 220 °C.

6.1. Proprietățile electrice ale ZnO

Utilizând măsurătorile de impedanță complexă la diferite temperaturi, în figura 91 sunt reprezentate diagramele Nyquist ale ZnO obținut prin calcinarea probei $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ -1,3-PD (Zn-1,3PD) la 400 °C, 3h.

Din figura 91 (și din figura 92, care este un detaliu al figurii 91) se poate observa că la temperaturi joase ($t_1 = 27$ °C, $t_2 = 40$ °C și $t_3 = 60$ °C) diagrama Nyquist nu este formată dintr-un singur arc, fapt ce este pus în corelație cu existența a două faze în această probă. Odată cu creșterea temperaturii, timpii de relaxare ai proceselor de conducție se modifică astfel încât în domeniul de măsură se poate observa doar un singur arc al diagramei Nyquist.

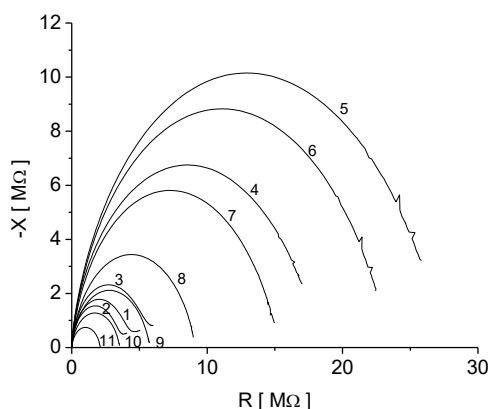


Fig. 91. Diagrama Nyquist a ZnO obținut prin calcinarea probei Zn-1,3PD la 400 °C, 3h la 11 temperaturi: $t_1 = 27$ °C; $t_2 = 40$ °C; $t_3 = 60$ °C; $t_4 = 80$ °C; $t_5 = 100$ °C; $t_6 = 120$ °C; $t_7 = 140$ °C; $t_8 = 160$ °C; $t_9 = 180$ °C; $t_{10} = 200$ °C; $t_{11} = 220$ °C

Din rezultatele experimentale prezentate în figura 91 se poate determina timpul de relaxare al procesului de conducție care determină arcul corespunzător frecvențelor înalte. Timpul de relaxare se determină având în vedere faptul că în punctul de maxim al arcului este valabilă relația $\omega\tau = 1$. Rezultatele sunt prezentate în figura 93.

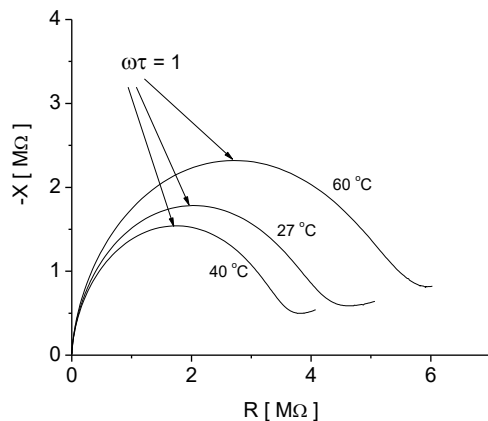


Fig. 92. Diagrama Nyquist a ZnO obținut prin calcinarea probei Zn-1,3PD la 400 °C, 3h la temperaturile $t_1 = 27$ °C; $t_2 = 40$ °C; $t_3 = 60$ °C

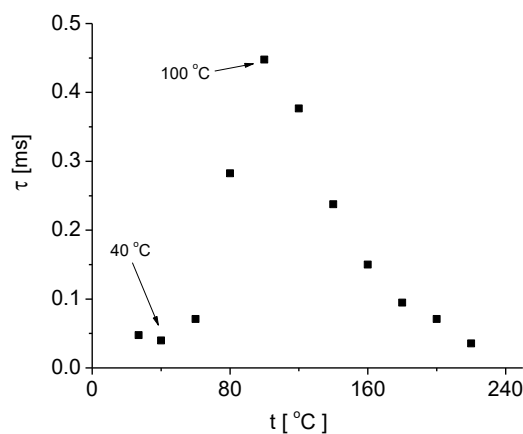


Fig. 93. Dependența de temperatură a timpului de relaxare al procesului de conducție care determină arcul corespunzător frecvențelor înalte pentru ZnO obținut prin calcinarea probei Zn-1,3PD la 400 °C, 3h

În cazul sistemelor formate dintr-o singură fază, caracterizate de un singur proces de conducție, timpul de relaxare depinde exponențial de temperatură, după o lege de tip Arhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (6.1)$$

Pentru proba analizată, timpul de relaxare crește, apoi scade cu creșterea temperaturii. Acest fapt este un indiciu cu privire la faptul că una din fazele probei suferă o transformare de fază în domeniul de temperatură 40-100 °C .

Dependența de frecvență și temperatură a conductivității electrice a probei analizate arată că la fiecare dintre cele 11 valori ale temperaturii partea reală a conductivității electrice complexe respectă o lege de tip Jonscher [319].

$$\sigma_{AC} = \sigma_{DC} + Af^s \quad (6.2)$$

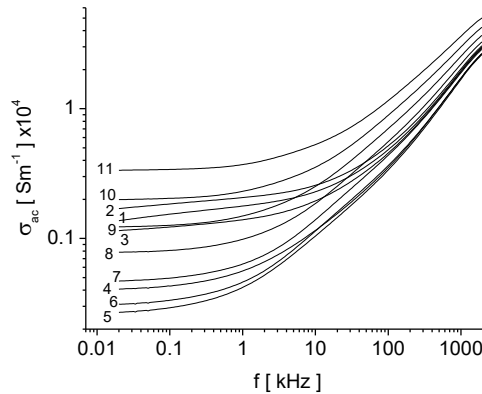


Fig. 94. Dependența de frecvență și temperatură a componentei reale a conductivității electrice complexe a ZnO obținut prin calcinarea probei Zn-1,3PD la 400 °C, 3h la 11 temperaturi: $t_1 = 27$ °C; $t_2 = 40$ °C; $t_3 = 60$ °C; $t_4 = 80$ °C; $t_5 = 100$ °C; $t_6 = 120$ °C; $t_7 = 140$ °C; $t_8 = 160$ °C; $t_9 = 180$ °C; $t_{10} = 200$ °C; $t_{11} = 220$ °C

Pe baza rezultatelor din figura 94 am reprezentat grafic dependența de inversul temperaturii a logaritmului componentei reale a conductivității electrice complexe a probei analizate la frecvența de 20 Hz (după cum se observă din figura 4, $\sigma(20Hz) \cong \sigma_{DC}$). Rezultatele sunt prezentate în figura 95.

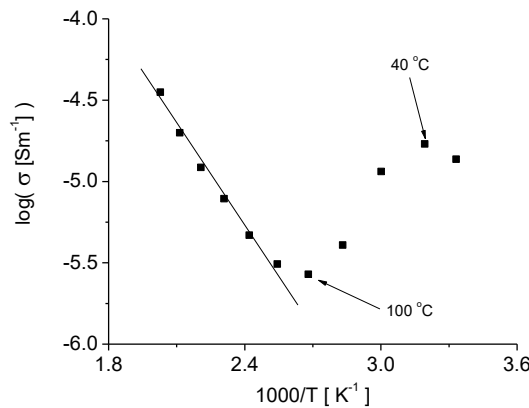


Fig. 95. Dependența de temperatură a logaritmului componentei reale a conductivității electrice complexe a ZnO obținut prin calcinarea probei Zn-1,3PD la 400 °C, 3h, măsurată la 20 Hz

Din figura 95 se observă că la temperaturi între 120 °C și 220 °C, proba analizată are comportare tipică unui semiconductor, pentru care

$$\sigma(20 \text{ Hz}) \cong \sigma_{DC} = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (6.3)$$

Din panta regiunii liniare a dependenței $\log[\sigma(20 \text{ Hz})] = f\left(\frac{1}{T}\right)$ din figura 95,

rezultă energia de activare a procesului de conducție, $E_a = 0,175 \text{ eV}$.

Se observă (Fig. 95) că între 27 °C și 40 °C conductivitatea electrică statică crește cu creșterea temperaturii, dar între 40 °C și 100 °C conductivitatea electrică statică scade cu creșterea temperaturii. Scăderea conductivității cu temperatura apare datorită împrăstierii purtătorilor de sarcină electrică pe fononi și poate fi un efect al contribuției ponderate a diferitelor faze sau un efect al unei transformări de fază. Măsurătorile de conductivitate electrică (Fig. 95) se corelează cu cele ale timpului de relaxare a procesului de conducție (Fig. 93). În cazul în care proba este hidrofiliă, atunci în regiunea de temperaturi între 40 °C și 100 °C are loc pierderea de apă adsorbită (sau chemisorbită) de particulele probei analizate.

Măsurătorile de permitivitate dielectrică complexă arată că la toate temperaturile, în regiunea frecvențelor mici componenta imaginară ε'' este mai mare decât componenta reală ε' (a se vedea ca exemplu dependențele din figura 96, corespunzătoare temperaturii de 27 °C, cele din figura 97 corespunzătoare temperaturii de 100 °C sau cele din figura 98 corespunzătoare temperaturii de 220 °C).

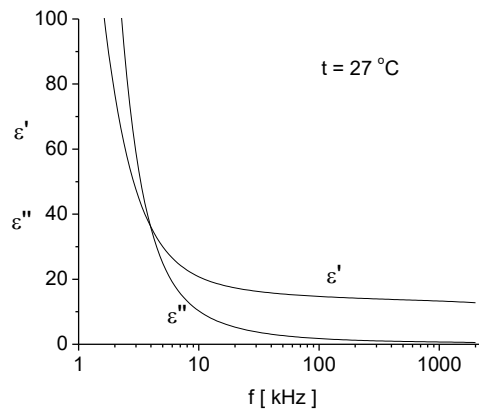


Fig. 96. Dependența de frecvență a componentelor permitivității dielectrice complexe a ZnO obținut prin calcinarea probei Zn-1,3PD la 400 °C, 3h, măsurată la 27 °C

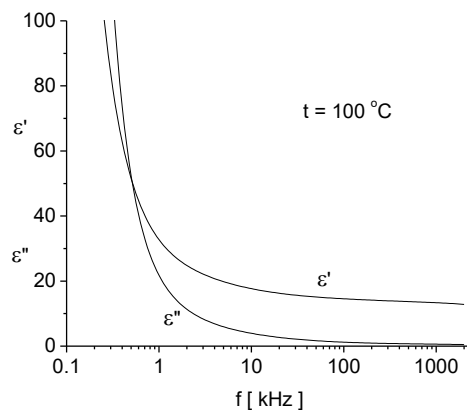


Fig. 97. Dependenta de frecvență a componentelor permitivității dielectrice complexe a ZnO obținut prin calcinarea probei Zn-1,3PD la 400 °C, 3h, măsurată la 100 °C

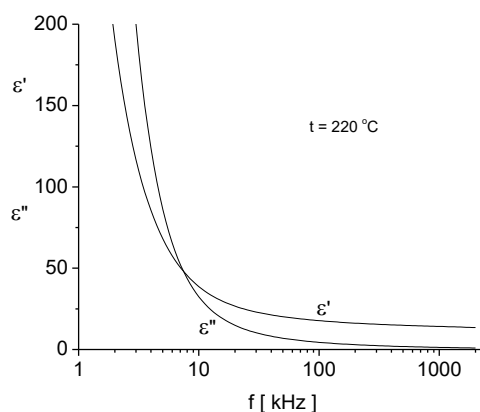


Fig. 98. Dependenta de frecvență a componentelor permitivității dielectrice complexe a ZnO obținut prin calcinarea probei Zn-1,3PD la 400 °C, 3h, măsurată la 220 °C

Faptul că ε'' este mai mare decât ε' se datorează efectelor de conducție electrică în proba analizată, dar și fenomenului de polarizare a electrozilor. Polarizarea electrozilor apare atunci când în proba analizată sunt ioni liberi, care pot să participe la conducție. Acest fenomen este tipic electroliților și mai puțin întâlnit în cazul probelor solide. În cazul de față, putem presupune că proba este hidrofiliă, are urme de ioni liberi ca urmare a procesului de obținere sau se ionizează ușor.

Pulberea de ZnO obținută în urma calcinării probei $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ -1,3-PD la 400 °C a avut comportarea tipică unui semiconductor pe domeniul de temperaturi 120-220 °C.

Conductivitatea electrică statică a crescut cu creșterea temperaturii între 27 °C și 40 °C, în timp ce între 40 °C și 100 °C, aceasta a scăzut odată cu creșterea temperaturii, fapt care se datorează împrăștierii purtătorilor de sarcină electrică pe

fononi și poate fi un efect al contribuției ponderate a diferitelor faze sau un efect al unei transformări de fază.

La toate temperaturile, în regiunea frecvențelor mici, componenta imaginară a permitivității electrice ε'' a fost mai mare decât componenta reală ε' , fapt ce se datorează efectelor de conducție electrică în probă, dar și fenomenului de polarizare a electrozilor. Acest lucru dovedește faptul că proba este hidrofilă sau are urme de ioni liberi din procesul de obținere.

Utilizând măsurătorile de impedanță complexă la diferite temperaturi din domeniul 30-230 °C și la frecvențe ale câmpului electric de măsură cuprinse între 20 Hz și 2 MHz, în figura 99 sunt reprezentate diagramele Nyquist ale ZnO obținut prin calcinarea probei $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -1,3-PD (Zn-1,3PD) la 600 °C, 3h. Diagramele au aspectul tipic al proceselor cu un singur timp de relaxare (sunt arce de cerc).

Din rezultatele experimentale prezentate în figura 99 se poate determina timpul de relaxare al procesului de conducție la fiecare temperatură din domeniul de măsură. Timpul de relaxare se determină având în vedere faptul că în punctul de maxim al arcului este valabilă relația $\omega\tau = 1$. Rezultatele sunt prezentate în figura 100.

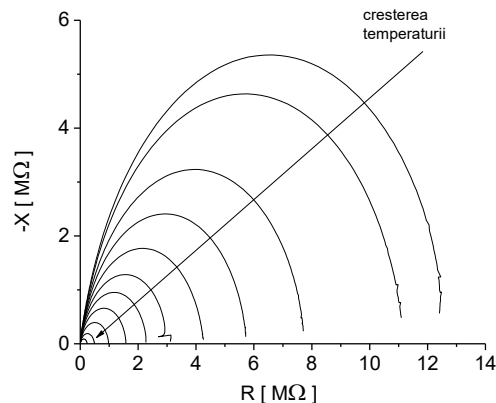


Fig. 99. Diagrama Nyquist a ZnO obținut prin calcinarea probei Zn-1,3PD la 600 °C, 3h la 11 temperaturi: $t_1 = 28$ °C; $t_2 = 40$ °C; $t_3 = 60$ °C; $t_4 = 80$ °C; $t_5 = 100$ °C; $t_6 = 120$ °C; $t_7 = 140$ °C; $t_8 = 160$ °C; $t_9 = 180$ °C; $t_{10} = 200$ °C; $t_{11} = 220$ °C

În cazul sistemelor formate dintr-o singură fază, caracterizate de un singur proces de conducție, timpul de relaxare depinde exponențial de temperatură, după o lege de tip Arrhenius:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{E_a}{k} \frac{1}{T} \quad (6.4)$$

Timpul de relaxare se determină din maximul fiecărei diagrame Nyquist, punct în care este îndeplinită condiția $2\pi f\tau = 1$ (unde f este frecvența câmpului electric de măsură). Utilizând rezultatele din figura 99 am reprezentat grafic dependența de inversul temperaturii a logaritmului timpului de relaxare a procesului de conducție electrică. Pentru proba analizată rezultatul este prezentat în figura

100, de unde se observă că timpul de relaxare respectă o lege de tip Arrhenius pe fiecare dintre intervalele de temperatură 28-140 °C și 160-220 °C, pentru care energia de activare are valorile $E_a = 0,170$ eV și respectiv $E_a = 0,534$ eV.

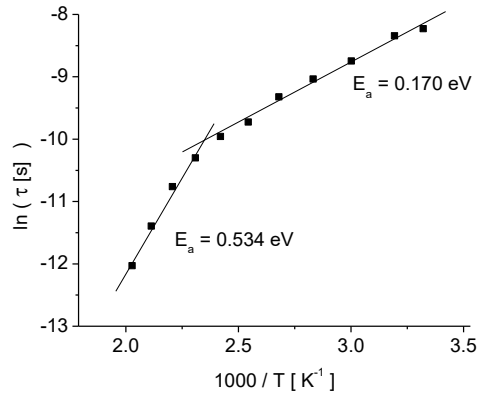


Fig. 100. Dependenta de inversul temperaturii a logaritmului timpului de relaxare a procesului de conducție electrică

Dependențele de frecvență și temperatură ale conductivității electrice a probei analizate (Fig. 101) arată că la fiecare dintre cele 11 valori ale temperaturii partea reală a conductivității electrice complexe respectă o lege de tip Jonscher [319] (Ec. 6.2).

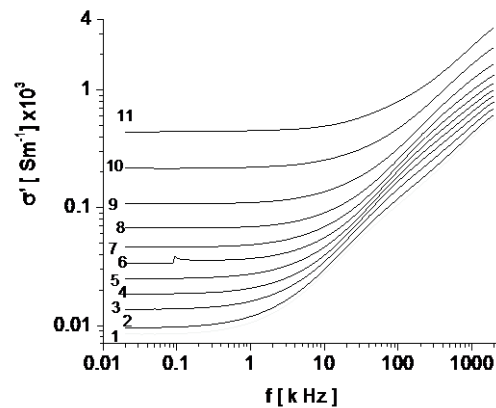


Fig. 101. Dependenta de frecvență și temperatură a componentei reale a conductivității electrice complexe a ZnO obținut prin calcinarea probei Zn-1,3PD la 600 °C, 3h la 11 temperaturi: $t_1 = 28$ °C ; $t_2 = 40$ °C; $t_3 = 60$ °C; $t_4 = 80$ °C; $t_5 = 100$ °C; $t_6 = 120$ °C; $t_7 = 140$ °C; $t_8 = 160$ °C; $t_9 = 180$ °C; $t_{10} = 200$ °C; $t_{11} = 220$ °C

Așa cum se poate vedea și din figura 101, conductivitatea electrică la 20 Hz este aproximativ egală cu conductivitatea electrică în curent continuu, $\sigma'(20 \text{ Hz}) \cong \sigma_{DC}$. Utilizând rezultatele din figura 101 am reprezentat grafic dependența $\log[\sigma'(20 \text{ Hz})] = f(T^{-1/4})$. Rezultatele sunt prezentate în figura 102.

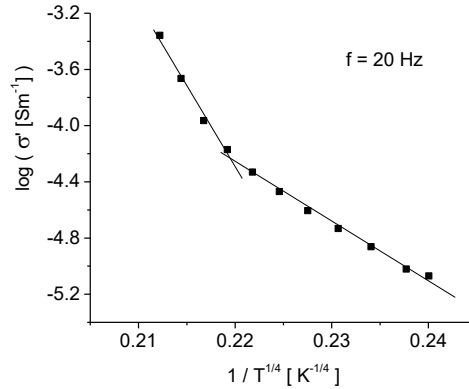


Fig. 102. Dependenta $\log[\sigma'(20 \text{ Hz})] = f(T^{-1/4})$ pentru ZnO obținut prin calcinarea probei Zn-1,3PD la 600 °C, 3h

În cazul pulberilor semiconductoare, conducția electrică se realizează prin salturi între stările localizate ale purtătorilor de sarcină, în acord cu modelul VRH (Variable Range Hopping) [320],

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right] \quad (6.5)$$

unde σ_0 și T_0 sunt constante de material cu dimensiunea de conductivitate electrică și respectiv, temperatură.

Din figura 102 se observă că dependența $\log[\sigma'(20 \text{ Hz})]$ este în acord cu modelul VRH doar pe domenii de temperatură. Pentru domeniul de temperatură 28-160 °C, $T_0 = 40,8 \text{ K}$, iar pentru domeniul de temperatură 180-220 °C, $T_0 = 117,2 \text{ K}$.

De remarcat este faptul că dependența de inversul temperaturii a logaritmului timpului de relaxarea a procesului de conducție electrică (Fig. 100) se corelează cu dependența $\log[\sigma'(20 \text{ Hz})] = f(T^{-1/4})$ (Fig. 102) în sensul că, pentru ambele dependențe, sunt aceleași intervale de temperatură, pentru care se observă modificarea comportării. Cele două intervale de temperatură (28-160 °C și 180-220 °C) corespund unor mecanisme de conducție distincte, care se activează termic.

Spre deosebire de diagrama Nyquist a pulberii de ZnO obținută în urma calcinării probei $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ -1,3-PD la 400 °C, care a fost formată dintr-un singur arc doar odată cu creșterea temperaturii, diagrama Nyquist a ZnO obținut prin calcinarea probei $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ -1,3-PD la 600 °C a avut aspectul tipic al proceselor cu un singur timp de relaxare (arce de cerc) la toate cele 11 temperaturi la care s-au făcut măsurătorile.

Ca și în cazul ZnO obținut în urma calcinării probei $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ -1,3-PD la 400 °C, dependențele de frecvență și temperatură ale conductivității electrice au

arătat că la fiecare dintre cele 11 valori ale temperaturii, partea reală a conductivității electrice complexe respectă o lege de tip Jonscher.

Conductivitatea electrică la 20 Hz a fost aproximativ egală cu conductivitatea electrică în curent continuu.

Energia de activare a avut valorile $E_a = 0,170$ eV și respectiv $E_a = 0,534$ eV pe fiecare dintre intervalele de temperatură 28-140 °C și 160-220 °C, ceea ce a confirmat caracterul de semiconductor al probei.

6.2. Proprietățile electrice ale $MgAl_2O_4$

Utilizând măsurătorile de impedanță complexă la diferite temperaturi din domeniul 40-220 °C și la frecvențe ale câmpului electric de măsură cuprinse între 20 Hz și 2 MHz, în figura 103 sunt reprezentate diagramele Nyquist ale $MgAl_2O_4$ obținut prin calcinarea probei $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O - Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O - 1,3-PD$ ($Mg,Al-1,3PD$) la 1000 °C, 3h.

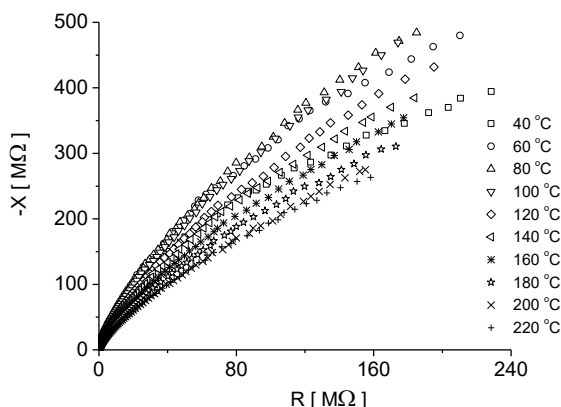


Fig. 103. Diagrama Nyquist a $MgAl_2O_4$ obținut prin calcinarea probei $Mg,Al-1,3PD$ la 1000 °C, 3h la 10 temperaturi: $t_1 = 40$ °C; $t_2 = 60$ °C; $t_3 = 80$ °C; $t_4 = 100$ °C; $t_5 = 120$ °C; $t_6 = 140$ °C; $t_7 = 160$ °C; $t_8 = 180$ °C; $t_9 = 200$ °C; $t_{10} = 220$ °C

Din figura 103 se poate observa că la toate temperaturile, regiunea frecvențelor mici a diagramei Nyquist este formată dintr-un singur arc cu rază mare. O comportare similară este raportată și în lucrarea lui Padmaraj et al. [321]. Acest fapt este pus în corelație cu valori mari ale timpilor de relaxare ai proceselor de conducție (de exemplu, frecvenței de 20 Hz îi corespunde un timp relaxare de 7,9 ms). Valorile mari ale timpului de relaxare a proceselor de conducție semnifică faptul că procesele de conducție la frecvențe mici sunt de tip ionic (difuzie a impurităților sau a defectelor de rețea de tipul vacanțelor).

Dependența de frecvență și temperatură a componentei reale a conductivității electrice a probei analizate arată că la fiecare dintre cele 10 valori ale temperaturii σ_{AC} respectă o lege de tip Jonscher. Rezultatele sunt redată în figura 104, unde în interior este prezentat un detaliu al dependenței $\sigma_{AC}(f)$ pentru domeniul de frecvențe 100-250 Hz. Reprezentarea dependenței detaliate este făcută în scară logaritmă, atât pe axa verticală, cât și pe axa orizontală și se observă că

dependența este liniară ($\log(\sigma_{AC}) \approx \log(A) + s \log(f)$), în acord cu legea Jonscher [319].

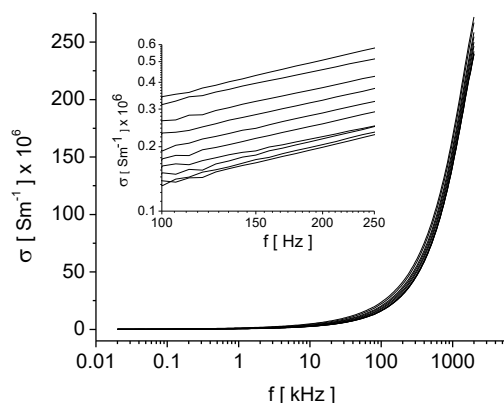


Fig. 104. Dependența de frecvență și temperatură a componentei reale a conductivității electrice complexe a $MgAl_2O_4$ obținut prin calcinarea probei $Mg,Al-1,3PD$ la $1000\text{ }^\circ\text{C}$, 3h la 10 temperaturi: $t_1 = 40\text{ }^\circ\text{C}$; $t_2 = 60\text{ }^\circ\text{C}$; $t_3 = 80\text{ }^\circ\text{C}$; $t_4 = 100\text{ }^\circ\text{C}$; $t_5 = 120\text{ }^\circ\text{C}$; $t_6 = 140\text{ }^\circ\text{C}$; $t_7 = 160\text{ }^\circ\text{C}$; $t_8 = 180\text{ }^\circ\text{C}$; $t_9 = 200\text{ }^\circ\text{C}$; $t_{10} = 220\text{ }^\circ\text{C}$

Utilizând rezultatele experimentale prezentate în figura 104 am reprezentat grafic dependența de inversul temperaturii a logaritmului componentei reale a conductivității electrice complexe a probei analizate, la frecvența de 150 Hz . Rezultatele sunt prezentate în figura 105.

Din figura 105 se observă că la temperaturi între $100\text{ }^\circ\text{C}$ și $220\text{ }^\circ\text{C}$, proba analizată are comportare tipică unui semiconductor, pentru care

$$\sigma(150\text{ Hz}) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (6.6)$$

Din panta regiunii liniare a dependenței $\log[\sigma(150\text{ Hz})] = f\left(\frac{1}{T}\right)$ din figura 105, rezultă energia de activare a procesului de conducție, $E_a = 0,049\text{ eV}$, pentru domeniul de temperatură $100-220\text{ }^\circ\text{C}$.

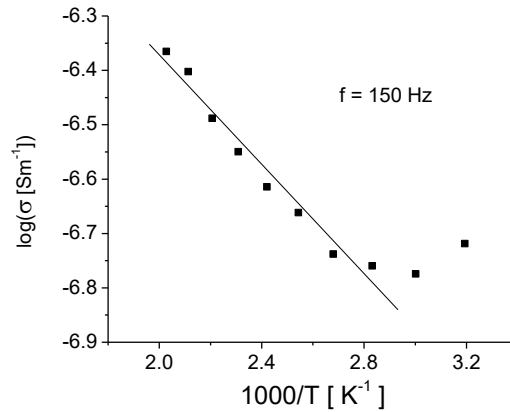


Fig. 105. Dependența de inversul temperaturii a logaritmului componenteii reale a conductivității electrice complexe a $MgAl_2O_4$ obținut prin calcinarea probei Mg,Al-1,3PD la 1000 °C, 3h măsurată la 150 Hz

Din figura 105 se observă că între 40 °C și 60 °C conductivitatea electrică scade cu creșterea temperaturii. Scăderea conductivității cu temperatura apare datorită împrăștierii purtătorilor de sarcină electrică pe fononi.

Tot pe baza rezultatelor experimentale prezentate în figura 104 am reprezentat grafic dependența de inversul temperaturii a logaritmului componenteii reale a conductivității electrice complexe a probei analizate, la frecvența de 2 MHz. Rezultatele sunt prezentate în figura 106. La această frecvență conductivitatea electrică crește cu temperatura pe tot domeniul de temperatură analizat, dar dependența $\log[\sigma(2\text{ MHz})] = f\left(\frac{1}{T}\right)$ are două pante, ce corespund la două mecanisme

de conducție. Din pantele regiunilor liniare ale dependenței $\log[\sigma(150\text{ Hz})] = f\left(\frac{1}{T}\right)$ din

figura 106, rezultă energiile de activare ale proceselor de conducție la 2 MHz, pentru domeniul de temperatură analizat: $E_a = 0,8\text{ meV}$ pentru domeniul de temperatură 40-100 °C și $E_a = 7,2\text{ meV}$ pentru domeniul de temperatură 100-220 °C.

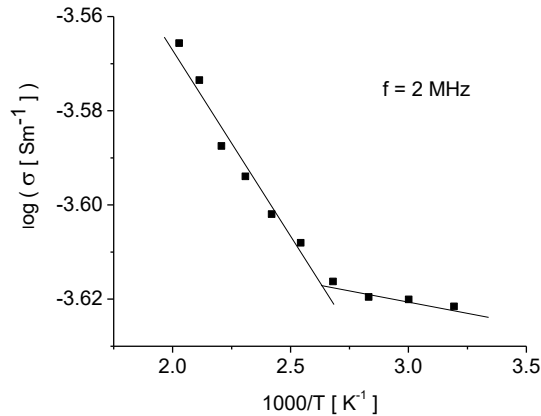


Fig. 106. Dependența de inversul temperaturii a logaritmului componentei reale a conductivității electrice complexe a $MgAl_2O_4$ obținut prin calcinarea probei $Mg,Al-1,3PD$ la $1000\text{ }^\circ\text{C}$, 3h măsurată la 2 MHz

Măsurătorile de permitivitate dielectrică complexă în domeniul de frecvență 20 Hz-2 MHz și pentru 10 temperaturi diferite din domeniul $40-220\text{ }^\circ\text{C}$ sunt prezentate în figurile 107 și 108. O comportare similară au raportat și Padmaraj et al. [321].

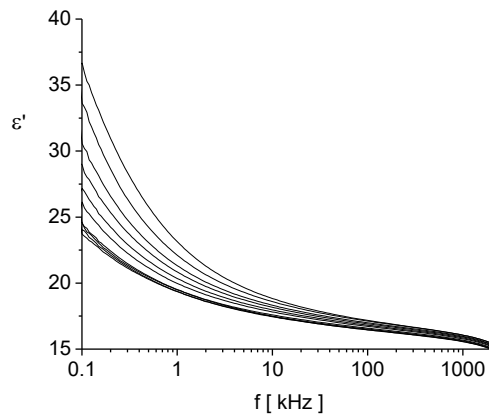


Fig. 107. Dependentele de frecvență și temperatură ale componentei reale a permitivității dielectrice complexe ale $MgAl_2O_4$ obținut prin calcinarea probei $Mg,Al-1,3PD$ la $1000\text{ }^\circ\text{C}$, 3h la 10 temperaturi: $t_1 = 40\text{ }^\circ\text{C}$; $t_2 = 60\text{ }^\circ\text{C}$; $t_3 = 80\text{ }^\circ\text{C}$; $t_4 = 100\text{ }^\circ\text{C}$; $t_5 = 120\text{ }^\circ\text{C}$; $t_6 = 140\text{ }^\circ\text{C}$; $t_7 = 160\text{ }^\circ\text{C}$; $t_8 = 180\text{ }^\circ\text{C}$; $t_9 = 200\text{ }^\circ\text{C}$; $t_{10} = 220\text{ }^\circ\text{C}$

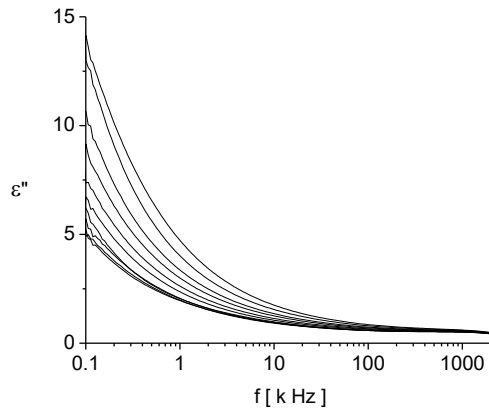


Fig. 108. Dependentele de frecvență și temperatură ale componentei imaginare a permitivității dielectrice complexe ale $MgAl_2O_4$ obținut prin calcinarea probei Mg,Al-1,3PD la $1000\text{ }^\circ\text{C}$, 3h la 10 temperaturi: $t_1 = 40\text{ }^\circ\text{C}$; $t_2 = 60\text{ }^\circ\text{C}$; $t_3 = 80\text{ }^\circ\text{C}$; $t_4 = 100\text{ }^\circ\text{C}$; $t_5 = 120\text{ }^\circ\text{C}$; $t_6 = 140\text{ }^\circ\text{C}$; $t_7 = 160\text{ }^\circ\text{C}$; $t_8 = 180\text{ }^\circ\text{C}$; $t_9 = 200\text{ }^\circ\text{C}$; $t_{10} = 220\text{ }^\circ\text{C}$

Forma dependențelor de frecvență ale componentelor ε' și ε'' ale permitivității dielectrice complexe, la frecvențe de până la 1 kHz, ne face să presupunem că permitivitatea dielectrică la joasă frecvență este puternic afectată de conducția electrică. Deoarece aluminatul de magneziu este un material dielectric (nu unul conductor), putem să presupunem că valorile mari ale componentelor permitivității dielectrice se datorează faptului că proba este hidrofilă sau are urme de săruri din procesul de obținere. Pentru a testa această presupunere am refăcut măsurătorile la temperatura de $30\text{ }^\circ\text{C}$, apoi am încălzit proba la $230\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatură la care a fost menținută timp de 30 de minute). După cele 30 de minute am întrerupt încălzirea și am lăsat proba să se răcească, aproximativ o oră, după care am efectuat din nou măsurători la temperatura de $30\text{ }^\circ\text{C}$. Rezultatele sunt prezentate în figura 109.

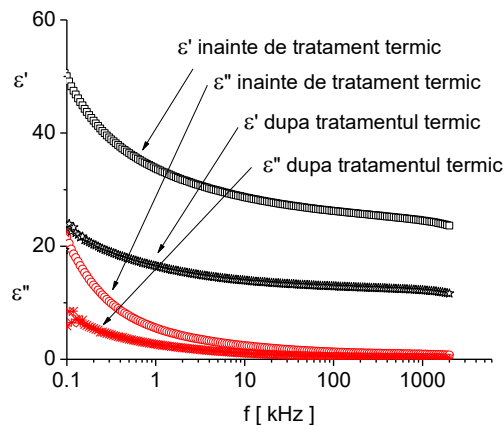


Fig. 109. Dependentele de frecvență ale componentelor permitivității dielectrice complexe ale $MgAl_2O_4$ obținut prin calcinarea probei Mg,Al-1,3PD la $1000\text{ }^\circ\text{C}$, 3h măsurate la $30\text{ }^\circ\text{C}$ înainte și după un tratament termic de 30 de minute la temperatura de $230\text{ }^\circ\text{C}$

Din figura 109 se poate observa că atât componenta reală ϵ' , cât și componenta imaginară ϵ'' s-au diminuat după efectuarea tratamentului termic. Deoarece proba a fost tratată termic la 1000 °C în procesul de obținere și a fost încălzită la 220 °C pentru măsurătorile electrice, nu se pune problema unui proces de relaxare a defectelor de rețea, deci o explicație plauzibilă a faptului că ϵ' și ϵ'' s-au diminuat după acest tratament termic este legată de faptul că proba este hidrofilă, iar prin încălzire a eliminat apa adsorbită pe suprafața particulelor.

O analiză suplimentară se poate face pe baza dependenței de temperatura a componentei imaginare a permitivității dielectrice complexe (care este corelată cu pierderile de energie electrică în probă). Figurile 110 și 111 redau această dependență la frecvențele de 200 Hz și 2 MHz.

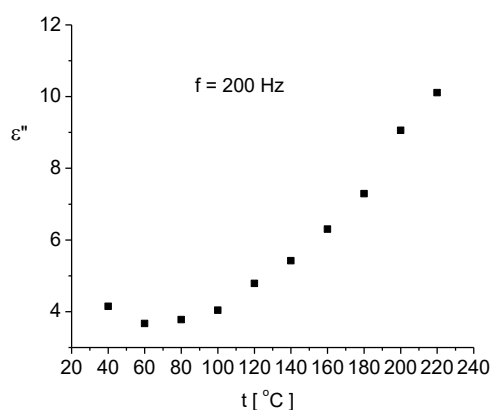


Fig. 110. Dependenta de temperatură a componentei imaginare a permitivității dielectrice complexe a $MgAl_2O_4$ obținut prin calcinarea probei Mg,Al-1,3PD la 1000 °C, 3h la frecvența de 200 Hz

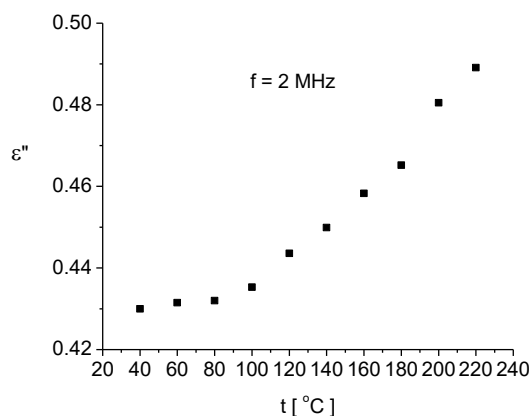


Fig. 111. Dependenta de temperatură a componentei imaginare a permitivității dielectrice complexe a $MgAl_2O_4$ obținut prin calcinarea probei Mg,Al-1,3PD la 1000 °C, 3h la frecvența de 2 MHz

Frecvențele joase se recomandă pentru studiul pierderilor datorate conducției ionice datorită mobilității mici a ionilor. La frecvențe mai mari, ionii nu mai pot urmări viteza de variație a câmpului electric și procesele de conducție ionică se estompează.

Din figura 111 se observă că între 40 °C și 60 °C pierderile scad, cresc foarte puțin la 80 °C, după care cresc cu creșterea temperaturii. Scăderea pierderilor între 40 °C și 60 °C se datorează eliminării apei adsorbite pe suprafața particulelor, iar creșterea pierderilor la temperaturi de peste 80 °C se datorează generării termice a purtătorilor de sarcină.

La frecvența de 2 MHz, procesul de eliminare a apei nu mai este sesizabil deoarece la această frecvență ionii nu mai pot urmări viteza de variație a câmpului electric și procesele de conducție se datorează în principal electronilor și golurilor generați termic. Datorită acestui fapt, la frecvența de 2 MHz, ε'' crește odată cu creșterea temperaturii.

La temperaturi între 100 °C și 220 °C, $MgAl_2O_4$ obținut prin calcinarea probei $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O - Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O - 1,3-PD$ la 1000 °C a avut comportarea tipică unui semiconductor, confirmată de energia de activare a procesului de conducție la frecvența de 150 Hz ($E_a = 0,049$ eV).

Asemănător comportării ZnO obținut în urma calcinării probei $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O - 1,3-PD$ la 400 °C, conductivitatea electrică a scăzut cu creșterea temperaturii între 40 °C și 60 °C, fapt care se datorează împrăștiilor purtătorilor de sarcină electrică pe fononi.

Deoarece $MgAl_2O_4$ este un material dielectric (nu unul conductor), valorile mari ale componentelor permitivității dielectrice se datorează faptului că proba este hidrofilă.

Acest lucru a fost confirmat de faptul că atât componenta reală a permitivității dielectrice complexe ε' , cât și componenta imaginară ε'' s-au diminuat după efectuarea tratamentului termic la temperatura de 230 °C, față de măsurătorile efectuate înainte de această operație. De asemenea, supoziția că proba este hidrofilă s-a bazat și pe dependența de temperatură a componentei imaginare permitivității dielectrice complexe, care a fost corelată cu pierderile de energie electrică în probă.

6.3. Proprietățile electrice ale $ZnAl_2O_4$

Utilizând măsurătorile de impedanță complexă la diferite temperaturi din domeniul 30-230 °C și la frecvențe ale câmpului electric de măsură cuprinse între 20 Hz și 2 MHz, în figura 112 sunt reprezentate diagramele Nyquist ale probei $ZnAl_2O_4$ obținută prin calcinarea probei $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O - Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O - 1,3-PD$ (Zn,Al-1,3PD) la 1000 °C, 3h.

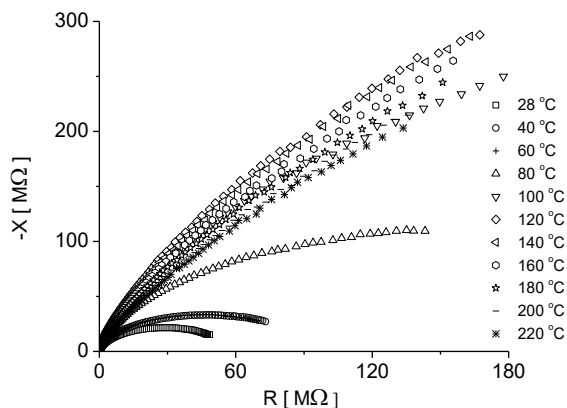


Fig. 112. Diagrama Nyquist a $ZnAl_2O_4$ obținut prin calcinarea probei $Zn_{1.3}Al_{1.7}PD$ la $1000\text{ }^{\circ}C$, 3h la 10 temperaturi: $t_1 = 40\text{ }^{\circ}C$; $t_2 = 60\text{ }^{\circ}C$; $t_3 = 80\text{ }^{\circ}C$; $t_4 = 100\text{ }^{\circ}C$; $t_5 = 120\text{ }^{\circ}C$; $t_6 = 140\text{ }^{\circ}C$; $t_7 = 160\text{ }^{\circ}C$; $t_8 = 180\text{ }^{\circ}C$; $t_9 = 200\text{ }^{\circ}C$; $t_{10} = 220\text{ }^{\circ}C$

Din figura 112 se poate observa că pentru temperaturi de până la $80\text{ }^{\circ}C$, conducția electrică este determinată de un singur proces de relaxare, dar la temperaturi de peste $80\text{ }^{\circ}C$, diagrama Nyquist capătă aspect de proces de tip difuziv (la frecvențe joase diagrama se apropie de o dreaptă situată la 45° față de axa reală) [322].

Dependențele de frecvență și temperatură ale conductivității electrice a probei analizate (figura 113 și detaliul reprezentat în figura 114) arată că la fiecare dintre cele 11 valori ale temperaturii, partea reală a conductivității electrice complexe respectă o lege de tip Jonscher (Ec. 6.2).

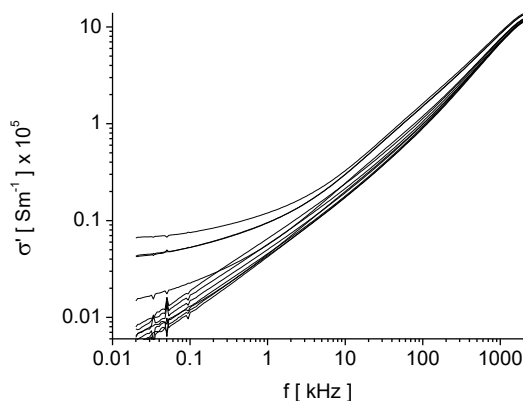


Fig. 113. Dependența de frecvență și temperatură a componentei reale a conductivității electrice complexe a $ZnAl_2O_4$ obținut prin calcinarea probei $Zn_{1.3}Al_{1.7}PD$ la $1000\text{ }^{\circ}C$, 3h la 11 temperaturi: $t_1 = 28\text{ }^{\circ}C$; $t_2 = 40\text{ }^{\circ}C$; $t_3 = 60\text{ }^{\circ}C$; $t_4 = 80\text{ }^{\circ}C$; $t_5 = 100\text{ }^{\circ}C$; $t_6 = 120\text{ }^{\circ}C$; $t_7 = 140\text{ }^{\circ}C$; $t_8 = 160\text{ }^{\circ}C$; $t_9 = 180\text{ }^{\circ}C$; $t_{10} = 200\text{ }^{\circ}C$; $t_{11} = 220\text{ }^{\circ}C$

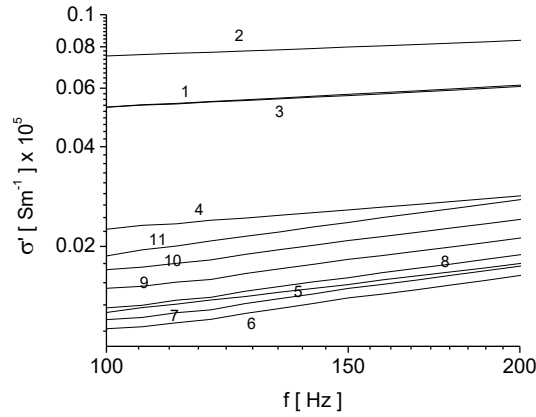


Fig. 114. Detaliu al figurii 113

Utilizând rezultatele experimentale prezentate în figura 113 am reprezentat grafic dependența de inversul temperaturii a logaritmului componentei reale a conductivității electrice complexe a probei analizate, la frecvența de 100 Hz. Rezultatele sunt prezentate în figura 115.

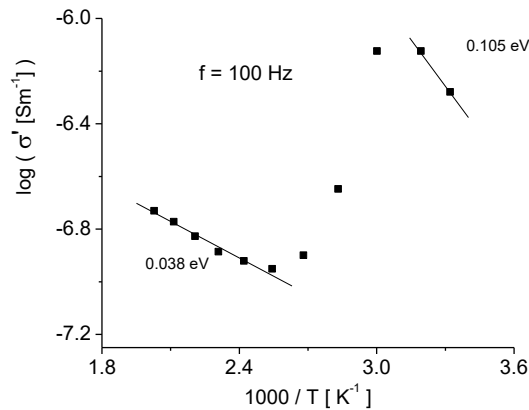


Fig. 115. Dependenta de inversul temperaturii a logaritmului componentei reale a conductivității electrice complexe a $ZnAl_2O_4$ obținut prin calcinarea probei Zn,Al-1,3PD la 1000 °C, 3h măsurată la 100 Hz

Din figura 115 se observă că la temperaturi între 28 °C și 40 °C ca și în intervalul 120 °C și 220 °C, proba analizată are comportare tipică unui semiconductor, pentru care

$$\sigma(100 \text{ Hz}) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (6.7)$$

Din panta regiunii liniare a dependenței $\log[\sigma(100\text{ Hz})] = f\left(\frac{1}{T}\right)$ rezultă energia de activare a procesului de conducție, $E_a = 0,105\text{ eV}$, pentru domeniul de temperaturi 28-40 °C și $E_a = 0,038\text{ eV}$ pentru domeniul de temperaturi 120-220 °C.

Măsurătorile de permitivitate dielectrică complexă arată că la temperaturi de până la 80 °C, în regiunea frecvențelor mici componenta imaginară ε'' este mai mare decât componenta reală ε' (a se vedea ca exemplu dependențele din figura 116, corespunzătoare temperaturii de 28 °C).

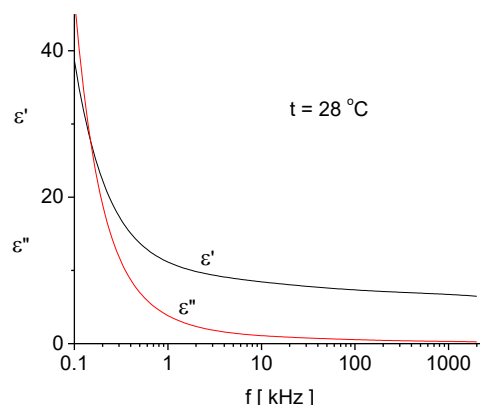


Fig. 116. Dependențele de frecvență ale componentelor reală și imaginară ale permitivității dielectrice complexe la 28 °C ale $ZnAl_2O_4$ obținut prin calcinarea probei Zn,Al-1,3PD la 1000 °C, 3h

Faptul că ε'' este mai mare decât ε' este o indicație a prezenței fenomenului de polarizare a electrozilor. Acest fenomen este tipic electrolitelor și mai puțin întâlnit în cazul probelor solide. În cazul de față, putem presupune că proba este hidrofilă, are urme de ioni liberi ca urmare a procesului de obținere sau se ionizează ușor.

La temperaturi de peste 100 °C, dependențele de frecvență ale permitivității dielectrice complexe arată că fenomenul de polarizare a electrozilor nu mai este prezent (ε'' este mai mic decât componenta reală ε' , ca de exemplu dependențele din figura 117, corespunzătoare temperaturii de 100 °C). Datorită faptului că la temperaturi peste 100 °C nu mai este prezent fenomenul de polarizare a electrozilor, putem să afirmăm că proba este hidrofilă.

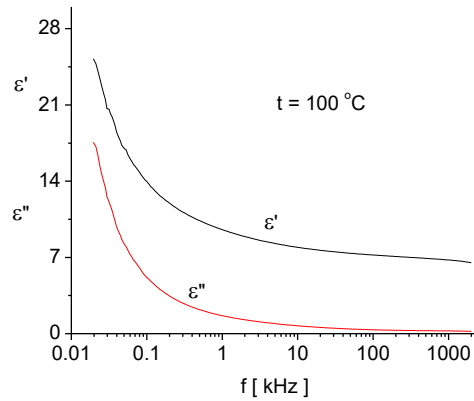


Fig. 117. Dependențele de frecvență ale componentelor reală și imaginară ale permitivității dielectrice complexe la 100 °C ale $ZnAl_2O_4$ obținut prin calcinarea probei Zn,Al-1,3PD la 1000 °C, 3h

La temperaturi între 28 °C și 40 °C și 120 °C și 220 °C, $ZnAl_2O_4$ obținut prin calcinarea probei $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O - Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O - 1,3-PD$ la 1000 °C a avut comportare tipică unui semiconductor, fapt confirmat de energia de activare a procesului de conducție care a fost $E_a = 0,105$ eV (pentru domeniul de temperaturi 28-40 °C) și $E_a = 0,038$ eV (pentru domeniul de temperaturi 120-220 °C).

Măsurătorile de permitivitate dielectrică complexă au arătat că la temperaturi de până la 80 °C, în regiunea frecvențelor mici componenta imaginară ϵ'' este mai mare decât componenta reală ϵ' , ceea ce înseamnă că proba este hidrofilă, are urme de ioni liberi ca urmare a procesului de obținere sau se ionizează ușor.

La temperaturi de peste 100 °C, dependențele de frecvență ale permitivității dielectrice complexe au arătat că fenomenul de polarizare a electrozilor nu mai este prezent, astfel că s-a confirmat faptul că proba este hidrofilă.

CAPITOLUL 7. CONCLUZII GENERALE

Studiile efectuate în cadrul tezei au urmărit obținerea de nanomateriale oxidice pe bază de Fe, Zn, Mg și Al, bulk și în amestec cu SiO₂ prin două metode de sinteză ce au la bază descompunerea termică a unor precursori de tip carboxilat:

- **Metoda descompunerii termice a combinațiile complexe de tip carboxilați** obținute prin reacția redox dintre azotații metalici și dioli;
- **Metoda sol-gel modificată** (variantă originală) care constă în obținerea și descompunerea termică în porii gelurilor de silice a combinațiilor complexe de tip carboxilați.

În urma studiului reactivității individuale a azotaților metalici în raport cu 1,3-propandiolul s-a stabilit că, comportarea la încălzire a amestecurilor de azotați metalici și diol (reacția redox cu generare de combinații complexe) variază de la reacții care decurg cu viteză mică până la reacții care decurg energetic.

În gelurile de silice, reacția redox este mai puțin energetică. Prezența SiO₂ în amestec preia o fracțiune importantă din entalpia reacției, reducând temperatura din amestec.

❖ **Obținerea oxizilor metalici simpli (Fe₂O₃, ZnO, MgO, Al₂O₃) pornind de la precursori de tip carboxilați**

- ✓ În funcție de cationul metalic, reacțiile redox cu generare de combinații complexe au decurs cu viteză mică sau energetic;
- ✓ S-a studiat în ce măsură reacția redox **NO₃⁻ - 1,3-propandiol** (1,3-PD) are loc cu formarea și izolarea compușilor carboxilici;
- ✓ Din analiza FTIR a compușilor sintetizați s-a constatat că indiferent de azotatul metalic utilizat, spectrele obținute sunt similare, prezentând benzile $\nu_s(\text{COO}^-)$ și $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ caracteristice grupării carboxilat coordonate la ionul metalic;
- ✓ S-a utilizat pentru prima dată diolul de tip polimer, **polietilenglicolul** (PEG) pentru sinteza lui **γ -Fe₂O₃**;
- ✓ În cazul sintezei Fe(NO₃)₃·9H₂O-PEG, prin difractometrie RX s-a pus în evidență formarea fazei spinelice γ -Fe₂O₃ ca fază unică la 300 °C pentru un raport molar minim PEG-azotat de fier(III) de 0,25:100;
- ✓ În cazul sintezei carboxilat de Fe(III)-PEG \equiv (Fe(NO₃)₃·9H₂O-1,3-PD-PEG), faza spinelică γ -Fe₂O₃ s-a format tot la 300 °C în amestec cu particulele fine de carbon, influențând proprietățile magnetice ale nanoparticulelor;
- ✓ Din măsurătorile magnetice s-a constatat că prezența carbonului rezidual previne aglomerarea nanoparticulelor de γ -Fe₂O₃ și influențează magnetizarea de saturație specifică și câmpul coercitiv, aspect important pentru posibilele aplicații biomedicale în orientarea magnetică a transportului de medicamente;

- ✓ **ZnO** a fost obținut ca fază unică prin descompunerea carboxilatului de Zn(II) la 400 °C cu diametrul de ~34 nm, mult mai mic comparativ cu ZnO obținut din descompunerea azotatului de zinc (95 nm);
 - ✓ Din analiza RX s-a înregistrat **MgO** cu diametrul mediu al cristalitelor de ~9 nm la 300 °C ca fază unică, temperatură mai joasă decât cea raportată în literatură (500 °C);
 - ✓ Prin analiza RX s-a pus în evidență apariția fazei **α -Al₂O₃** cu urme de γ -Al₂O₃ la 1000 °C, iar la 1200 °C a avut loc tranziția completă a fazei γ -Al₂O₃ la faza α -Al₂O₃ cu diametrul mediu al cristalitelor de ~47 nm.
- ❖ **Obținerea oxizilor metalici dubli (ZnO·Al₂O₃ și MgO·Al₂O₃) pornind de la precursorii de tip carboxilați**
- ✓ Formarea amestecului de carboxilați metalici de Zn(II) și Al(III), respectiv Mg(II) și Al(III) a avut loc cu omogenitate la scară moleculară;
 - ✓ În sistemul ZnO·Al₂O₃ s-a înregistrat ca fază unică **spinelul ZnAl₂O₄** cu diametrul mediu al cristalitelor de ~14 nm la 600 °C, temperatură mai joasă decât cea raportată în literatură (700 °C);
 - ✓ **Spinelul MgAl₂O₄** a cristalizat la 700 °C ca fază unică cu o dimensiune a nanocristalitelor de 6 nm. În literatură s-a raportat aceeași temperatură de cristalizare a fazei spinelice, dar dimensiunea medie a cristalitelor a fost mai mare (14-30 nm);
 - ✓ Spinelii s-au obținut la temperaturi relativ scăzute, 600 °C (ZnAl₂O₄) și 700 °C (MgAl₂O₄), cu randament de 100% și diametru mediu al cristalitelor mic.
- ❖ **Influența SiO₂ asupra sintezei oxizilor simpli (ZnO, MgO, Al₂O₃) în geluri hibride de silice, obținuți din compuși de tip carboxilat**
- ✓ S-a apelat la o variantă nouă de sinteză a nanomaterialelor oxidice în geluri hibride de silice prin combinarea metodei sol-gel cu metoda descompunerii termice a combinațiilor complexe de tip carboxilat (metoda sol-gel modificată);
 - ✓ În gelurile de silice, reacția redox puternic exotermă dintre azotații metalici și diol, cu formarea precursorilor carboxilați, a avut loc controlat, datorită prezenței SiO₂ în amestec;
 - ✓ Indiferent de compoziția amestecurilor ZnO-SiO₂, ZnO s-a format în porii gelurilor de silice și a reacționat cu SiO₂ la 800 °C, formând **silicatul de zinc**;
 - ✓ ZnO a fost pus în evidență și a cristalizat ca fază unică la 400 și 600 °C doar în cazul amestecului cu exces de ZnO (80% ZnO-20% SiO₂);

- ✓ În cazul sistemului MgO-SiO₂ la 800 °C a avut loc interacția MgO cu SiO₂, formând compușii **enstatită** (MgSiO₃) și **forsterită** (Mg₂SiO₄) bine cristalizați. Formarea celor două faze este în acord cu datele din literatură, care susțin că în timpul sintezei forsteritei, este dificil să se evite formarea enstatitei;
 - ✓ Comparativ cu sinteza bulk, Al₂O₃ în gelul de silice s-a format tot la 1000 °C când a interacționat cu SiO₂ formând compusul **mullit**, cristalizat ca fază unică. Cea mai joasă temperatură raportată în literatură pentru formarea mullitului este 1200 °C, când acesta a fost obținut în amestec cu α-Al₂O₃.
- ❖ **Influența SiO₂ asupra sintezei oxizilor micști (ZnO·Al₂O₃, MgO·Al₂O₃) în geluri hibride de silice, obținuți din compuși de tip carboxilat**
- ✓ În sistemul ZnO-Al₂O₃-SiO₂, la 1000 °C a cristalizat foarte bine **gahnitul** ZnAl₂O₄ ca fază majoritară, alături de **mullit** Al₂SiO₅;
 - ✓ Evidențierea celor două faze este în acord cu datele din literatură, care susțin că în **sistemul ternar** ZnO-Al₂O₃-SiO₂ se formează **compuși binari** (gahnit, mullit și willemită) și niciun compus ternar;
 - ✓ În sistemul MgO-Al₂O₃-SiO₂ s-au obținut **compuși ternari** de tipul: silicat de magneziu și aluminiu (MgAl₂Si₄O₁₂), safirin (Al₅Mg₃)(Al₄Si₂)O₂₀ și indialit (α-cordierit Mg₂Al₄Si₅O₁₈);
 - ✓ Faza α-cordierit (indialit) a fost obținută prin calcinare la temperaturi mai mici decât cele raportate în literatură.
- ❖ **Proprietăți electrice ale unor compuși oxidici cu Zn, Mg și Al**
- ✓ Pulberea de **ZnO** obținută în urma calcinării probei Zn(NO₃)₂·6H₂O-1,3-PD la 600 °C a avut comportarea tipică unui semiconductor pe domeniul de temperaturi 28-140 °C și 160-220 °C;
 - ✓ Deoarece **MgAl₂O₄** este un material dielectric, valorile mari ale componentelor permitivității dielectrice s-au datorat faptului că proba este hidrofilă;
 - ✓ La temperaturi între 28-40 °C și 120-220 °C, **ZnAl₂O₄** obținut prin calcinarea probei Zn(NO₃)₂·6H₂O-Al(NO₃)₃·9H₂O-1,3-PD la 1000 °C a avut comportarea tipică unui semiconductor;
 - ✓ Rezultatele obținute în urma măsurătorilor electrice constituie date importante pentru viitoarele aplicații ale materialelor sintetizate ca și termistori sau condensatori electrice.

Lista lucrărilor

Listă lucrări publicate în reviste cotate ISI

1. **A.C. Grigorie**, C. Muntean, M. Ștefănescu, Obtaining of γ -Fe₂O₃ nanoparticles by thermal decomposition of polyethyleneglycol iron nitrate mixtures, *Thermochim Acta*, 621, 61-67, 2015, factor impact: **2,236**.
2. **A.C. Grigorie**, C. Muntean, T. Vlase, C. Locovei, M. Ștefănescu, ZnO-SiO₂ based nanocomposites prepared by a modified sol-gel method, *Mat Chem Phys*, 186, 399-406, 2017, factor impact: **2,084**.
3. **A.C. Grigorie**, C. Muntean, G. Vlase, M. Ștefănescu, Synthesis and characterization of ZnAl₂O₄ spinel from Zn(II) and Al(III) carboxylates, *J Therm Anal Calorim*, DOI 10.1007/s10973-017-6268-6, 2017, factor impact: **1,953**.

Factor de impact cumulat = **6,273**

Listă lucrări publicate în reviste cotate BDI

1. **A.C. Grigorie**, C. Muntean, M. Ștefănescu M, Effect of polyethylene glycol on the magnetic properties of γ -Fe₂O₃ nanoparticles synthesized from Fe(III) carboxylate-polyethylene glycol mixture, *Chem Bull "POLITEHNICA" Univ Timișoara*, 59(73), 2-8, 2014.

Participări la sesiuni științifice naționale și internaționale

1. **Alexandra Carmen Grigorie**, Mircea Ștefănescu, ZnO based nanocomposites starting from carboxylate type precursors embedded in SiO₂ matrix, *Stability and reactivity in coordination chemistry (in memoriam Mihail Bîrzescu)*, 16 Decembrie 2016, Timișoara, România
2. **Alexandra Carmen Grigorie**, Cornelia Muntean, Gabriela Vlase, Mircea Ștefănescu, Synthesis and characterization of ZnAl₂O₄ spinel starting from Zn(II) and Al(III) carboxylates, *The 25th Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry-Eugen SEGAL*, 15 Aprilie 2016, București, România, p. 62
3. **Alexandra Carmen Grigorie**, Paul Barvinschi, Cornelia Muntean, Oana Ștefănescu, Gabriela Vlase, Mircea Ștefănescu, Simple and mixed oxide systems undispersed and dispersed in SiO₂, obtained by thermal decomposition of Zn(II), Mg(II) and Al(III) carboxylates, *3rd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC3)*, 25-28 August 2015, Ljubljana, Slovenia, p. 399
4. **Alexandra Carmen Grigorie**, Cornelia Muntean, Gabriela Vlase, Mircea Ștefănescu, Synthesis of ZnO/SiO₂ and MgO/SiO₂ nanocomposites from Zn(II) and Mg(II) carboxylates embedded in hybrid silica gel, *New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection*, 04-05 Iunie 2015, Timișoara, România, p. 16
5. **Alexandra Carmen Grigorie**, „Cum am descoperit chimia...de la liceu la doctorat”, *Simpozionul „Pledoarie pentru Chimie” – 10 ani de Concurs de*

Chimie Anorganică la Universitatea de Vest din Timișoara, 22 Mai 2015, Timișoara, România

6. **Alexandra Carmen Grigorie**, Cornelia Muntean, Mircea Ștefănescu, Obtaining of γ -Fe₂O₃ nanoparticles by thermal decomposition of polyethyleneglycol-iron nitrate mixtures, *XXXVI National Congress on Calorimetry, Thermal Analysis and Applied Thermodynamics AICAT*, 8-11 Septembrie 2014, Cagliari, Italia, p. 99-100
7. **Alexandra Carmen Grigorie**, Paul Albu, Ionuț Ledeti, Adriana Fuliaș, Gabriela Vlase, Nicolae Doca, Titus Vlase, DSC study of thermal induced interactions, *Lucrările celui de-al 23-lea simpozion anual de comunicări științifice*, 14 Februarie 2014, Academia Română, Secția de Științe Chimice, Comisia de Analiză Termică și Calorimetrie, București, România

BIBLIOGRAFIE

1. C.N.R. Rao, K. Biswas, *Essentials of Inorganic Materials Synthesis*, John Wiley & Sons Inc, 2015.
2. C. Gh. Macarovici, D. Macarovici, *Chimia oxizilor dubli și utilizările lor*, Ed. Academiei Republicii Socialiste România, București, 1975.
3. D. Becherescu, V. Cristea, F. Marx, I. Menessy, F. Winter, *Chimia Stării Solide*, vol. I, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1983.
4. C.M. Davidescu, *Introducere în termodinamica chimică*, Ed. Politehnica, Timișoara, 2002.
5. G.C. Constantinescu, M. Negoiu, C. Constantinescu, *Chimie Anorganică*, vol. I, Ed. Tehnică, București, 1986.
6. I. Lazău, C. Păcurariu, Z. Ecsedi, R. Ianoș, *Metode neconvenționale utilizate în sinteza compușilor oxidici*, Ed. Politehnica Timișoara, 2006
7. C. Bréchnac, P. Houdy, M. Lahmani, *Nanomaterials and Nanochemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
8. G.R. Karagedov, N.Z. Lyakhov, *Mechanochemical grinding of inorganic oxides*, *Kona*, vol. 21, 2003.
9. J.R. González-Velasco, T.R. Ferret, R. López-Fonseca, M.A. Gutiérrez-Ortiz, *Influence of particle size distribution of precursor oxides on the synthesis of cordierite by solid-state reaction*, *Powder Technol*, 153, 34-42, 2005.
10. I. Lazău, *Chimia fizică a stării solide-silicați*, vol. I, Timișoara, 1993.
11. X. Wei, D. Chen, *Synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel by sol-gel technique*, *Mater Lett*, 60, 823-827, 2006.
12. L. D'Souza, R. Richards, *Synthesis of Metal-Oxide Nanoparticles: Liquid-Solid transformations in Synthesis, Properties and Applications of Oxide Nanoparticles* (J.A. Rodríguez, M. Fernández-García, Eds.), Wiley, 2007.
13. M. Fernández-García, J.A. Rodríguez, *Metal Oxide Nanoparticles in „Nanomaterials: Inorganic and Bioinorganic Perspectives”*, Brookhaven National Laboratory, 2007.
14. Y.Z. Mao, S.Y. Man, W.Q. Li, X.L. Xu, D.J. Gengzang, J. Luo, L. Cheng, *Synthesis of porous spherical ZnO nanoparticles and measurement of their gas-sensing property*, *Mater Lett*, 134, 80-83, 2014.
15. T. Wirunmongkol, N. O-Charoen, S. Pavasupree, *Simple Hydrothermal Preparation of Zinc Oxide Powders Using Thai Autoclave Unit*, *Energy Procedia*, 34, 801-807, 2013.
16. K. Kaviyarasu, P.A. Devarajan, *A versatile route to synthesize MgO nanocrystals by combustion technique*, *Der Pharma Chemica*, 3(5), 248-254, 2011.
17. J.F. Chen, Y.H. Wang, F. Gou, X.M. Wang, C. Zheng, *Synthesis of Nanoparticles with Novel Technology: High-Gravity Reactive Precipitation*, *Ind Eng Chem Res*, 39 (4), 948-954, 2002.
18. I. Robinson, Le Duc Tung, N.T.K. Thanh, *„Biomedical Magnetic Nanoparticles” in Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, CRC Press, New York, 2009.
19. T.T.Q. Hoa, Le Van Vu, T.D. Canh, N.N. Long, *Preparation of ZnS nanoparticles by hydrothermal method*, *APCTP-ASEAN Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (AMSN08)* IOP Publishing: J Phys: Conference Series 187, 012081, 2009.

20. D. Yiamsawas, K. Boonpavanitchakul, W. Kangwansupamonkon, Preparation of ZnO Nanostructures by Solvothermal Method, *J Micros Soc Thail*, 23(1), 75-78, 2009.
21. M. A. Malik, M. Y. Wani, M. A. Hashim, Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials, *Arab J Chem*, 5, 397-417, 2012.
22. V. Uskoković, M. Drofenik, Synthesis of Materials within Reverse Micelles, *Surf Rev Lett*, 12, 239-277, 2005.
23. T. Delair, „DNA Interactions with Functionalized Emulsions” in Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology, CRC Press, New York, 2009.
24. M.A.F. de Souza, R.A. Candeia, S.C. Souza, A.C. Chaves, S.J.G. Lima, E. Longo, L.E.B. Soledade, I.M.G. Santos, A.G. Souza, Synthesis and characterization of $Sr_{1-x}Mg_xTiO_3$ obtained by the polymeric precursor method, *Mater Lett*, 59(5), 549-553, 2005.
25. K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani, Combustion synthesis: an update, *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 6, 507-512, 2002.
26. B.S. Randhawa, K. Sweety, Physico-chemical studies on zinc hexa(formato)ferrate(III) decahydrate, *J Therm Anal Calorim*, 60(2), 535-539, 2000.
27. B.N. Sivasankar, S. Govindarajan, Studies on bis(Hydrazine) Metal Malonates and Succinates, *Synth React Inorg Met-Org Chem*, 24, 1573-1582, 1994.
28. B.N. Sivasankar, S. Govindarajan, Studies on Bis-hydrazine Complexes of Metal Propionates and Mixed Metal Propionates, *Z Naturforsch*, 49b, 950-954, 1994.
29. L. Patron, V. Pocol, O. Carp, E. Modrojan, M. Brezeanu, New synthetic route in obtaining copper chromite I. Hydrolysis of some soluble salts, *Mat Res Bull*, 36, 1269-1276, 2001.
30. I. Mîndru, L. Patron, O. Carp, G. Marinescu, M. Brezeanu, E. Segal, Spectral and thermal studies of some malonate complexes. A new synthetic route leading to spinel type oxides, *Rev Roum Chim*, 45, 601-608, 2000.
31. N.N. Mallikarjuna, A. Lagashetty, A. Venkataraman, Cobalt Ferrite from Citrate Precursor by Self-Propagating Combustion Reaction, *J Therm Anal Calorim*, 74, 819-826, 2003.
32. A.K. Nikumbh, A.V. Nagawade, V.B. Tadke, P.P. Bakare, Electrical, magnetic and Mössbauer properties of cadmium-cobalt ferrites prepared by the tartarate precursor method, *J Mater Sci*, 36, 653-662, 2001.
33. O. Carp, L. Patron, E. Segal, Thermal properties of solid coordination compounds. IV. Some applications in materials science, *Rev Roum Chim*, 51(1), 5-12, 2006.
34. J. Paris, R. Paris, *Bull. Soc. Chim. France*, 4, 1138, 1965.
35. M. Brezeanu, L. Patron, M. Andruh, Combinații complexe polinucleare și aplicațiile lor, Ed. Academiei Republicii Socialiste România, București, 1986.
36. L. Guo, H. Arafune, N. Teramae, Synthesis of Mesoporous Metal Oxide by the Thermal Decomposition of Oxalate Precursor, *Langmuir ACS*, 29 (13), 4404-4412, 2013.
37. D. Gingasu, I. Mindru, L. Patron, D.C. Culita, J.M. Calderon-Moreno, L. Diamandescu, M. Feder, O. Oprea, Precursor method-A nonconventional route for the synthesis of $ZnCr_2O_4$ spinel, *J Phys Chem Solids*, 74(9), 1295-1302, 2013.

38. M. Fernández-García, X. Wang, C. Belver, J.C. Hanson, J.A. Rodriguez, Anatase-TiO₂ nanomaterials: Morphological/size dependence of the crystallization and phase behavior phenomena, *J Phys Chem C*, 111, 674-682, 2007.
39. M. Fernández-García, C. Belver, J.C. Hanson, X. Wang, J.A. Rodriguez, Anatase-TiO₂ Nanomaterials: Analysis of Key Parameters Controlling Crystallization, *J Am Chem Soc*, 129, 13604-13612, 2007.
40. Y. Tong, S. Zhao, L. Ma, W. Zhao, W. Song, H. Yang, Facile synthesis and crystal growth dynamics study of MgAl₂O₄ nanocrystals, *Mater Res Bull*, 48, 4834-4838, 2013.
41. J.H. Paterson, R. Devine, A.D.R. Phelps, Complex permeability of soft magnetic ferrite/polyester resin composites at frequencies above 1 MHz, *J Magn Magn Mater*, 196, 394-396, 1999.
42. T. Tsutaoka, T. Kasagi, K. Hatakeyama, Magnetic field effect on the complex permeability for a Mn-Zn ferrite and its composite materials, *J Eur Ceram Soc*, 19(6-7), 1531-1535, 1999.
43. C. Caizer, C. Savii, M. Popovici, Magnetic behaviour of iron oxide nanoparticles dispersed in a silica matrix, *Mater Sci Eng B*, 97, 129-134, 2003.
44. R.V. Mangalaraja, P. Manohar, F.D. Gnanam, M. Awano, Electrical and magnetic properties of Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄/silica composite prepared by sol-gel method, *J Mater Sci*, 39, 2037-2042, 2004.
45. C.J. Brinker, G.C. Frye, C.S. Ashley, R.A. Assink, D.M. Smith, P.M. Davis, R. Deshpande, S. Hietala, Sol-gel processing of controlled pore oxides, *Preprint Paper-Am Chem Soc Div Petrol Chem*, 36(3), 453-459, 1991.
46. C.J. Brinker, Porous inorganic materials, *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 1(6), 798-805, 1996.
47. G. Kickelbick, Chapter 1: Introduction to Sol-Gel Nanocomposites in Sol-Gel Nanocomposites, Springer Science + Business Media, New York, 2014.
48. M. Richards, Metal Oxide Nanoparticles in Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology, CRC Press, New York, 2009.
49. N.T. Nolan, Sol-Gel Synthesis and Characterization of Novel Metal Oxide Nanomaterials for Photocatalytic Applications, Doctoral Thesis, Dublin, Dublin Institute of Technology, 2010.
50. Z. Sun, Novel Sol-Gel Nanoporous Materials, Nanocomposites and Their Applications in Bioscience, Doctoral Thesis, Drexel University, Philadelphia, 2005.
51. A.C. Pierre, Introduction to sol-gel processing, Springer Science + Business Media, New York, 1998.
52. H. Zou, S. Wu, J. Shen, Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications, *Chem Rev*, 108, 3893-3957, 2008.
53. G. Schiavon, Sol-gel derived nanocomposites. Synthesis, Spectroscopy and Atomic Force Microscopy, Doctoral Thesis, Technische Universität München, 2000.
54. M. Stolarski, J. Walendziewski, M.S.B. Pniak, Synthesis and characteristic of silica aerogels, *Appl Catal A: General* 177, 139-148, 1999.
55. C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science. Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, New York, 1990.
56. R. Corriu, N.T. Anh, Molecular Chemistry of Sol-Gel Derived Nanomaterials, John Wiley & Sons Ltd, 2009.

57. D.A. Ward, E.I. Ko, Preparing catalytic materials by the sol-gel method, *Ind Eng Chem Res* 34(2), 421-433, 1995.
58. E. Marena, Sol-gel synthesis of functional nanocomposites based on inorganic oxides, Doctoral Thesis, University of Naples Federico II, 2008.
59. Y. Chen, J.O. Iroh, Synthesis and Characterization of Polyimide/Silica Hybrid Composites, *Chem Mater*, 11, 1218-1222, 1999.
60. Y.M.K. Tanaka, Y. Takechi, S. Takahashi, Y. Nakano, T. Matsumoto, W. Sugimoto, Y. Takasu, Microporous Silica Particles Prepared by the Salt-Catalytic Sol-Gel Process with Extremely Low Content of Water, *J Sol Gel Sci Techn*, 29(1) 19-24, 2004.
61. G. Cerveau, R.J.P. Corriu, E. Framery, Sol-gel process: influence of the temperature on the textural properties of organosilsesquioxane materials, *J Mater Chem*, 10, 1617-1622, 2000.
62. N.P. Bansal, Sol-gel synthesis of MgO-SiO₂ glass compositions having stable liquid-liquid immiscibility, 89th Annual Meeting and Exposition of the American Ceramic Society Pittsburgh, Pennsylvania, April 26-30, 1987.
63. A. Kumar, J. Kumar, On the synthesis and optical absorption studies of nano-size magnesium oxide powder, *J Phys Chem Solids*, 69, 2764-2772, 2008.
64. M. Vafae, M.S. Ghamsari, Preparation and characterization of ZnO nanoparticles by a novel sol-gel route, *Mat Lett*, 61, 3265-3268, 2007.
65. J. Li, Y. Pan, C. Xiang, Q. Ge, J. Guo, Low temperature synthesis of ultrafine α -Al₂O₃ powder by a simple aqueous sol-gel process, *Ceram Int*, 32, 587-591, 2006.
66. D. Avnir, L.C. Klein, D. Levy, U. Schubert, A.B. Wojcik, Organo-silica sol-gel materials in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Z. Rappoport, Y. Apeloig), vol. 2, Chichester Wiley, 2317-2362, 1998.
67. M. Niederberger, Nonaqueous Sol-Gel Routes to Metal Oxide Nanoparticles, *Acc Chem Res*, 40(9), 793-780, 2007.
68. C. Sanchez, G.J.A.A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C.R. Mayer, V. Cabuil, Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks, *Chem Mater*, 13(10), 3061-3083, 2010.
69. C. Sanchez, L. Rozes, F. Ribot, C. Laberty-Robert, D. Grosso, C. Sasse, C. Boissiere, L. Nicole, „Chimie douce”: A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials, *C. R. Chimie*, 13, 3-39, 2010.
70. L. Feng, Y. Wang, N. Wang, Y. Ma, Preparation of poly(ethylene glycol)-grafted silica nanoparticles using a facile esterification condensation method, *Polym Bull*, 63, 313-327, 2009.
71. O. Ștefănescu, M. Ștefănescu, New Fe(III) malonate type complex combination for development of magnetic nanosized gamma-Fe₂O₃, *J Organomet Chem*, 740, 50-55, 2013.
72. M. Ștefănescu, M. Bozdog, C. Muntean, O. Ștefănescu, T. Vlase, Synthesis and magnetic properties of Co_{1-x}Zn_xFe₂O₄ (x=0 divided by 1) nanopowders by thermal decomposition of Co(II), Zn(II) and Fe(III) carboxylates, *J Magn Mater*, 393, 92-98, 2015.
73. M. Bîrzescu, M. Cristea, M. Ștefănescu, G. Constantin, Rom. Pat. 102501, September 27, 1990.
74. M. Ștefănescu, M. Barbu, T. Vlase, P. Barvinschi, L. Barbu-Tudoran, M. Stoia, Novel low temperature synthesis method for nanocrystalline zinc and magnesium chromites, *Thermochim Acta*, 526(1-2), 130-136, 2011.

75. O. Ștefănescu, T. Vlase, G. Vlase, N. Doca, M. Ștefănescu, Synthesis and characterization of new hydroxycarboxylate compounds obtained in the redox reaction between $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ and diol, *Thermochim Acta*, 519(1-2), 22-27, 2011.
76. M. Niculescu, I. Ledeti, M. Bîrzescu, New methods to obtain carboxylic acids by oxidation reactions of 1,2-ethanediol with metallic nitrates, *J Organomet Chem*, 767, 108-111, 2014.
77. M. Ștefănescu, V. Sasca, M. Bîrzescu, Thermal behaviour of the homopolynuclear glyoxylate complex combinations with Cu(II) and Cr(III), *J Therm Anal Calorim*, 72(2), 515-524, 2003.
78. Y. Ogata, *Oxidation in organic chemistry*, Academic press, New York, 295, 1978.
79. M. Niculescu, R. Dumitru, A. Magda, G. Bandur, E. Șișu, Noi metode de obținere a unor acizi carboxilici prin reacții de oxidare a poliolilor cu azotați de metal (II) I. Reacții de oxidare a 1,2-propandiolului cu azotați de metal (II), *Rev Chim București*, 58(10), 2007.
80. M. Ștefănescu, M. Stoia, O. Ștefănescu, P. Barvinschi, Obtaining of $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles at low temperature starting from metallic nitrates and polyols, *J Therm Anal Calorim*, 99(2), 459-464, 2010.
81. M. Ștefănescu, O. Ștefănescu, M. Stoia, C. Lazău, Thermal decomposition of some metal-organic precursors, *J Therm Anal Calorim*, 88(1), 27-32, 2007.
82. M. Stoia, M. Ștefănescu, T. Dippong, O. Ștefănescu, P. Barvinschi, Low temperature synthesis of $\text{Co}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposite using a modified sol-gel method, *J Sol Gel Sci Technol*, 54(1), 49-56, 2010.
83. R.K. Iler, *The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, John Wiley & Sons Chichester, 1979.
84. A. Douy, Aqueous Syntheses of Forsterite (Mg_2SiO_4) and Enstatite (MgSiO_3), *J Sol Gel Sci Technol*, 24, 221-228, 2002.
85. F. Meshkani, M. Rezaei, Effect of process parameters on the synthesis of nanocrystalline magnesium oxide with high surface area and plate-like shape by surfactant assisted precipitation method, *Powder Technol*, 199, 144-148, 2010.
86. C.J. Serna, M.P. Morales, Chapter 2: Maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$): a versatile magnetic colloidal material in *Surface and Colloid Science*, Ed. Kluwer Academic/Plenum Publishers (E. Matijevic, M. Borkovec), vol. 17, 27-81, 2004.
87. R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses*, Wiley-VCH Weinheim, 2003.
88. J.P. Vejpravová, V. Sechovský, Superparamagnetism of Co-Ferrite Nanoparticles, *WDS'05 Proceedings of Contributed Papers, Part III*, 518-523, 2005.
89. U. Siggel, G. Li, *Membrane-Coated Nanoparticles: Photochemistry in Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, CRC Press, New York, 2009.
90. A.A. Ward, *Dielectric materials for advanced applications, State of the art research*, 2016.
91. D.I. Rusu, Contribuții la studiul proprietăților electrice și optice ale straturilor subțiri de ZnO, Teză de doctorat, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, 2013.
92. W.D. Callister Jr., *Materials Science and Engineering. An Introduction*, John Wiley & Sons Inc, 2007.

93. A. Bagheri, M. Sabbaghan, Z. Mirgani, A comparative study on properties of synthesized MgO with different templates, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 1286-1291, 2015.
94. S.D. Meenakshi, M. Rajarajan, S. Rajendran, Z.R. Kennedy, G. Brindha, Synthesis and characterization of magnesium oxide nanoparticles, *Elixir Nanotechnol*, 50, 10618-10620, 2012.
95. S. Farhadi, S. Panahandehjoo, Spinel-type zinc aluminate (ZnAl_2O_4) nanoparticles prepared by the co-precipitation method: A novel, green and recyclable heterogeneous catalyst for the acetylation of amines, alcohols and phenols under solvent-free conditions, *Appl Catal A-Gen*, 382, 293-302, 2010.
96. C.D. Nenişescu, *Chimie Generală*, Ed. Didactică și Pedagogică, Bucureşti, 1972.
97. J.A. Dean, *Lange's handbook of chemistry*, 15th Ed. McGraw-Hill Inc, New York, 2005.
98. A. Corrias, G. Ennas, G. Montjoy, G. Paschina, G. An X-ray absorption spectroscopy study of the Fe K edge in nanosized maghemite and in $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ nanocomposites, *Phys Chem Chem Phys*, 2, 1045-1050, 2000.
99. M. Mohapatra, S. Anand, Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides-a review, *Int J Eng Sci Technol*, 2(8), 8, 2010, 127-146, 2010.
100. A.K. Gupta, M. Gupta, Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications, *Biomaterials*, 26, 3995-4021, 2005.
101. A. Figuerola, R. Di Corato, L. Manna, T. Pellegrino, From iron oxide nanoparticles towards advanced iron-based inorganic materials designed for biomedical applications, *Pharmacol Res*, 62, 126-143, 2010.
102. E. Karaöglu, H. Kavas, A. Baykal, M.S. Toprak, H. Sözeri, Effect of hydrolyzing agents on the properties of poly(ethyleneglycol)- Fe_3O_4 nanocomposite, *Nano-Micro Lett*, 3(2), 79-85, 2011.
103. R. Topkaya, U. Kurtan, A. Baykal, H. Sözeri, M.S. Toprak, Polymer assisted co-precipitation synthesis and characterization of polyethyleneglycol (PEG)/ CoFe_2O_4 nanocomposite, *J Inorg Organomet Polym*, 23(3), 592-598, 2013.
104. L. Khanna, N.K. Verma, PEG/ CaFe_2O_4 nanocomposite: structural, morphological, magnetic and thermal analyses, *Physica B: Condens Matter*, 427, 68-75, 2013.
105. J. Šubrt, F. Hanousek, V. Zapletal, J. Lipka, M. Hucl, Dehydration of synthetic lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), *J Therm Anal*, 20, 61-69, 1981.
106. I. David, A.J.E. Welch, The oxidation of magnetite and related spinels. Constitution of gamma ferric oxide, *Trans Faraday Soc*, 52, 1642-1650, 1956.
107. S. Sun, H. Zeng, Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles, *J Am Chem Soc*, 124, 8204-8205, 2002.
108. K. Woo, J. Hong, S. Choi, H. Lee, J. Ahn, C.S. Kim, Easy synthesis and magnetic properties of iron oxide nanoparticles, *Chem Mater*, 16, 2814-2818, 2004.
109. S. Asuha, S. Zhao, H.Y. Wu, L. Song, O. Tegus, One step synthesis of maghemite nanoparticles by direct thermal decomposition of Fe-urea complex and their properties, *J Alloys Compd*, 472, 23-25, 2009.
110. P. Deb, A. Bausmalick, Kinetics of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle evolution from an organic precursor, *J Nanopart Res*, 6, 527-531, 2004.

111. M. Tadic, M. Panjan, V. Damnjanovic, I. Milosevic, Magnetic properties of hematite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis method, *Appl Surf Sci*, 320, 183-187, 2014.
112. D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, *Chimie anorganică*, Ed. Tehnică București, 1998.
113. N.G. Epurescu, *Procesare laser de materiale nanostructurate: metoda de studiere a plamei induse laser și obținerea și caracterizarea unor straturi subțiri de ZnO*, Teză de doctorat, Universitatea din București, 2007.
114. G. Amin, *ZnO and CuO Nanostructures: Low Temperature Growth, Characterization, their Optoelectronic and Sensing Applications*, Doctoral Thesis, Sweden, 2012.
115. F.C.M Van Pool, F.R. Blom, Th.J.A. Popma, R.f. planar magnetron sputtered ZnO films I: Structural properties, *Thin Solid Films*, 204(2), 349-364, 1991.
116. A. Janotti, C.G. Van de Walle, Oxygen vacancies in ZnO, *Appl Phys Lett*, 87, 122102, 2005.
117. A. Janotti, C.G. Van de Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Rep Prog Phys*, 72, 126501-126530, 2009.
118. S.J. Jokela, M.D. McCluskey, Structure and stability of O-H donors in ZnO from high-pressure and infrared spectroscopy, *Phys Rev B*, 72, 113201, 2005.
119. A.K. Singh, V. Viswanath, V.C. Janu, Synthesis, effect of capping agents, structural, optical and photoluminescence properties of ZnO nanoparticles, *J Lumin*, 129, 874-878, 2009.
120. R. Chen, C. Zou, X. Yan, A. Alyamani, W. Gao, Growth mechanism of ZnO nanostructures in wet-oxidation process, *Thin Solid Films*, 519(6), 1837-1844, 2011.
121. K.L. Foo, U. Hashim, K. Muhammad, C.H. Voon, Sol-gel synthesized zinc oxide nanorods and their structural and optical investigation for optoelectronic application, *Nanoscale Res Lett*, 9, 429, 2014.
122. O. Lupan, T. Pauporté, L. Chow, B. Viana, F. Pellé, L.K. Ono, B. Roldan Cuenya, H. Heinrich, Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium, *Appl Surf Sci*, 256(6), 1895-1907, 2010.
123. M.R. Parra, F.Z. Haque, Aqueous chemical route synthesis and the effect of calcination temperature on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles, *J Mater Res Technol*, 3(4), 363-369, 2014.
124. R. Wahab, Y.S. Kim, H.S. Shin, Synthesis, Characterization and Effect of pH Variation on Zinc Oxide Nanostructures, *Mater Trans*, 50(8), 2092-2097, 2009.
125. E. Kärber, T. Raadik, T. Dedova, J. Krustok, A. Mere, V. Mikli, M. Krunks, Photoluminescence of spray pyrolysis deposited ZnO nanorods, *Nanoscale Res Lett*, 6, 359, 2011.
126. S. Benramache, B. Benhaoua, F. Chabane, A. Guettaf, A comparative study on the nanocrystalline ZnO thin films prepared by ultrasonic spray and sol-gel method, *Optik*, 124, 3221-3224, 2013.
127. R. Ianoș, I. Lazău, C. Păcurariu, P. Sfirloagă, Aqueous combustion synthesis and characterization of ZnO powders, *Mat Chem Phys*, 129, 881-886, 2011.
128. O.R. Vasile, E. Andronescu, C. Ghitulica, B.S. Vasile, O. Oprea, E. Vasile, R. Trusca, Synthesis and characterization of nanostructured zinc oxide

- particles synthesized by the pyrosol method, *J Nanopart Res*, 14, 1269, 2012.
129. V. Ghafouri, A. Ebrahimzad, M. Shariati, The effect of annealing time and temperature on morphology and optical properties of ZnO nanostructures grown by a self-assembly method, *Sci Iran F*, 20(3), 1039-1048, 2013.
 130. I.V. Romanova, I.I. Farbun, S.A. Kirillov, Synthesis of Nanosized Oxides by Thermal Decomposition of Citrate Precursors, *Proc. Nap* 2(2), 02PCN10, 2013.
 131. F.J. Caires, D.J. C Gomes, A.C. Gigante, L.S. Lima, C.T. Carvalho, M. Ionashiro, Thermal behavior of malonic acid, sodium malonate and its compounds with some bivalent transition metal ions in dynamic N₂ and CO₂ atmospheres, *Braz J Therm Anal*, 2(1), 12-16, 2013.
 132. A.K. Nikumbh, S.K. Pardeshi, M.N. Raste, A study of the thermal decomposition of copper(II) and zinc(II) malonate, maleate and succinate complexes using direct current electrical conductivity measurements, *Thermochim Acta*, 374(2), 115-128, 2001.
 133. F.J. Caires, L.S. Lima, C.T. Carvalho, M. Ionashiro, Thermal behaviour of succinic acid, sodium succinate and its compounds with some bivalent transitions metal ions in dynamic N₂ and CO₂ atmospheres, *Ecl Quím*, 35(4), 73-80, 2010.
 134. J. Jupille, G. Thornton, *Defects at Oxide Surfaces*, Springer Series in Surface Sciences 58, Ed. Springer International Publishing Switzerland, 2015.
 135. G. Pacchioni, H. Freund, *Electron Transfer at Oxide Surfaces. The MgO Paradigm: from Defects to Ultrathin Films*, *Chem Rev*, 113, 4035-4072, 2013.
 136. J. Sivasankari, S. Selvakumar, K. Sivaji, S. Sankar, Structural and optical characterization of MgO: X (X = Li, Na, and K) by solution combustion technique, *J Alloy Compd*, 616, 51-57, 2014.
 137. J.A. Rodriguez, *Electronic and chemical properties of mixed-metal oxides: basic principles for the design of DeNO_x and DeSO_x catalysts*, *Catal Today*, 85, 177-192, 2003.
 138. S. Shen, P.S. Chow, F. Chen, R.B.H. Tan, Submicron Particles of SBA-15 Modified with MgO as Carriers for Controlled Drug Delivery, *Chem Pharm Bull*, 55(7), 985-991, 2007.
 139. J.P. Boeuf, *Topical review. Plasma display panels: physics, recent developments and key issues*, *J Phys D: Appl Phys*, 36, 53-79, 2003.
 140. Ö. Duyar, H.Z. Durusoy, *Design and Preparation of Antireflection and Reflection Optical Coatings*, *Turk J Phys*, 28, 139-144, 2004.
 141. P. Davini, R. Tartarelli, *Emissions from the combustion of heavy oils: Effect of granulometry and surface area of MgO additive*, *Fuel*, 64(3), 380-383, 1985.
 142. T. Selvamani, A. Sinhamahapatra, D. Bhattacharjya, I. Mukhopadhyay, *Rectangular MgO microsheets with strong catalytic activity*, *Mat Chem Phys*, 129(3), 853-861, 2011.
 143. K. Kaviyarasu, P.A. Devarajan, *Synthesis and characterization studies of cadmium doped MgO nanocrystals for optoelectronics application*, *Adv Appl Sci Res*, 2(6), 131-138, 2011.
 144. A.R. Bueno, R.F.M. Oman, P.M. Jardim, N.A. Rey, R.R. de Avillez, *Kinetics of nanocrystalline MgO growth by the sol-gel combustion method*, *Micropor Mesopor Mat*, 185, 86-91, 2014.

145. J. Zhou, W. Wang, Y. Cheng, Z. Zhang, Facile Hydrothermal Synthesis and Characterization of Porous Magnesium Oxide for Parachlorophenol Adsorption From the Water, *Integr Ferroelectr*, 137(1), 18-29, 2012.
146. K. Mageshwari, S.S. Mali, R. Sathyamoorthy, P.S. Patil, Template-free synthesis of MgO nanoparticles for effective photocatalytic applications, *Powder Technol*, 249, 456-462, 2013.
147. N. Sharma, R. Kakkar, Recent advancements on warfare agents/metal oxides surface chemistry and their simulation study, *Adv Mat Lett*, 4(7), 508-521, 2013.
148. I.V. Mishakov, V.I. Zaikovskii, D.S. Heroux, A.F. Bedilo, V.V. Chesnokov, A.M. Volodin, I.N. Martyanov, S.V. Filimonova, V.N. Parmon, K.J. Klabunde, CF_2Cl_2 Decomposition over Nanocrystalline MgO: Evidence for Long Induction Periods, *J. Phys Chem B*, 109(15), 6982-6989, 2005.
149. M. Li, W. Guo, H. Li, W. Dai, B. Yang, Electrochemical biosensor based on one-dimensional MgO nanostructures for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid, *Sensor Actuat B*, 204, 629-636, 2014.
150. T. Lopez, R. Gomez, Crystalline Structure of MgO Prepared by the Sol-Gel Technique with Different Hydrolysis Catalysts, *J Solid State Chem*, 115, 411-415, 1995.
151. R. Mbarki, A. Mnif, A.H. Hamzaoui, Structural, dielectric relaxation and electrical conductivity behavior in MgO powders synthesized by sol-gel, *Mat Sci Semicon Proc*, 29, 300-306, 2015.
152. Y. Ding, G. Zhang, H. Hao, B. Hai, L. Wang, Y. Qian, Nanoscale Magnesium Hydroxide and Magnesium Oxide Powders: Control over Size, Shape, and Structure via Hydrothermal Synthesis, *Chem Mater*, 13, 435-440, 2001.
153. K.R. Nemade, S.A. Waghuley, Synthesis of MgO Nanoparticles by Solvent Mixed Spray Pyrolysis Technique for Optical Investigation, *Int J Met*, 2014, 389416-389420, 2014.
154. J.S. Matthews, O. Just, B. Obi-Johnson, W.S. Rees Jr, CVD of MgO from a $\text{Mg}(\text{b-ketoiminate})_2$: Preparation, Characterization, and Utilization of an Intramolecularly Stabilized, Highly Volatile, Thermally Robust Precursor, *Chem Vap Deposition*, 6(3), 129-132, 2000.
155. J.Y. Kim, H.S. Jung, K.S. Hong, Effects of Acetic Acid on the Crystallization Temperature of Sol-Gel-Derived MgO Nano-Powders and Thin Films, *J Am Ceram Soc*, 88(3), 784-787, 2005.
156. A. Chowdhury, J. Kumar, Structural, thermal, dielectric studies on sol-gel derived MgO from non-alkoxide route, *Mat Sci Technol*, 22(10), 1249, 2006.
157. P. Pramanik, Chemical synthesis of nanosized oxides, *Bull Mater Sci*, 19(6), 957-961, 1996.
158. F. Meshkani, M. Rezaei, Facile synthesis of nanocrystalline magnesium oxide with high surface area, *Powder Technol*, 196, 85-88, 2009.
159. G. Cao, *Nanostructures and Nanomaterials. Synthesis, Properties, and Applications*, Imperial College Press, London, 2004.
160. F. Mohandes, F. Davar, M. Salavati-Niasari, Magnesium oxide nanocrystals via thermal decomposition of magnesium oxalate, *J Phys Chem Solid*, 71, 1623-1628, 2010.
161. L.Z. Pei, W.Y. Yin, J.F. Wang, J. Chen, C.G. Fan, Q.F. Zhang, Low Temperature Synthesis of Magnesium Oxide and Spinel Powders by a Sol-Gel Process, *Mat Res*, 13(3), 339-343, 2010.

162. S.W. Bian, J. Baltrusaitis, P. Galhotra, V.H. Grassian, A template-free, thermal decomposition method to synthesize mesoporous MgO with a nanocrystalline framework and its application in carbon dioxide adsorption, *J Mater Chem*, 20, 8705-8710, 2010.
163. A. Samodi, A. Rashidi, K. Marjani, S. Ketabi, Effects of surfactants, solvents and time on the morphology of MgO nanoparticles prepared by the wet chemical method, *Mat Lett*, 109, 269-274, 2013.
164. K.A. Matori, L.C. Wah, M. Hashim, I. Ismail, M.H.M. Zaid, Phase Transformations of α -Alumina Made from Waste Aluminum via a Precipitation Technique, *Int J Mol Sci*, 13, 16812-16821, 2012.
165. W.H. Gitzen, *Alumina as a Ceramic Material*, American Ceramic Society: Columbus, 1970.
166. J.M. McHale, A. Auroux, A.J. Perrota, A. Navrotsky, Surface energies and thermodynamic phase stability in nanocrystalline aluminas, *Science*, 277, 788-791, 1997.
167. H. Knozinger, P. Ratnasamy, Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites, *CatI Rev Sic Eng*, 17, 31-70, 1978.
168. G. Busca, The surface acidity and basicity of solid oxides and zeolites in *Metal Oxides* (J.L.G. Fierro), CRC, Boca Ratón, 2006.
169. S.H. Cai, S.N. Rashkeev, S.T. Pantelides, K. Sohlberg, Phase transformation mechanism between α - and γ -alumina, *Phys Rev B*, 67, 224104, 2013.
170. G.C. Mather, A. Martinez-Arias, Chapter 13: Transport properties and Oxygen Handling in Synthesis, Properties and Applications of Oxide Nanoparticles (J.A. Rodríguez, M. Fernández-García, Eds.), Wiley NJ, 2007.
171. S.F. Hulbert, J.J. Klawitter, Chapter: Ceramics as a New Approach to the Improvement of Artificial Joints in Engineering in Medicine, vol. 2: Advances in Artificial Hip and Knee Joint Technology, Springer, Berlin, 287-293, 1976.
172. M.L. Panchula, J.Y. Ying, Mechanical synthesis of nanocrystalline α -Al₂O₃ seeds for enhanced transformation kinetics, *Nanostruct Mater*, 9(1-8), 161-164, 1997.
173. J.G. Li, X.D. Sun, Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline α -alumina powder, *Acta Mater*, 48(12), 3103-3112, 2000.
174. H. Liu, G. Ning, Z. Gan, Y. Lin, A simple procedure to prepare spherical α -alumina powders, *Mat Res Bull*, 44(4), 785-788, 2009.
175. P. Padmaja, P. Krishna Pillai, K.G.K. Warriar, Adsorption Isotherm and Pore Characteristics of Nano Alumina Derived from Sol-Gel Boehmite, *J Porous Mat*, 11, 147-155, 2004.
176. R. Rogoan, E. Andronescu, C. Ghițulică, B.S. Vasile, Synthesis and characterization of alumina nano-powder obtained by sol-gel method, *UPB Sci Bull, Series B*, 73(2), 67-76, 2011.
177. S. Bhaduri, E. Zhou, S.B. Bhaduri, Auto ignition processing of nanocrystalline α -Al₂O₃, *Nanostruct Mater*, 7(5), 487-496, 1996.
178. N. Varghese, M. Hariharan, A.B. Cherian, P.V. Sreenivasan, J. Paul, A. Antony, PVA-Assisted Synthesis and Characterization of Nano α -Alumina, *Int J Sci Res*, 4(10), 1-5, 2014.
179. M.I. Nieto, C. Tallon, R. Moreno, Synthesis of gamma-alumina nanoparticles by freeze drying, *Adv Sci Technol*, 45, 223-230, 2006.
180. A. Janbey, R.K. Pati, S. Tahir, P. Pramanik, A new chemical route for the synthesis of nano-crystalline α -Al₂O₃ powder, *J Eur Ceram Soc*, 21, 2285-2289, 2001.

181. A. Mahapatra, B.G. Mishra, G. Hota, Synthesis of ultra-fine α -Al₂O₃ fibers via electrospinning method, *Ceram Int*, 37, 2329-2333, 2011.
182. T. Zaki, K.I. Kabel, H. Hassan, Preparation of high pure α -Al₂O₃ nanoparticles at low temperatures using Pechini method, *Ceram Int*, 38, 2021-2026, 2012.
183. P.V. Marakkar Kutty, S. Dasgupta, Low temperature synthesis of nanocrystalline magnesium aluminate spinel by a soft chemical method, *Ceram Int*, 39, 7891-7894, 2013.
184. M.F. Zawrah, H. Hamaad, S. Meko, Synthesis and characterization of nano MgAl₂O₄ spinel by the co-precipitated method, *Ceram Int*, 33, 969-978, 2007.
185. A. Šutkaa, K.A. Gross, Spinel ferrite oxide semiconductor gas sensors, *J Eur Ceram Soc*, 21(12), 2285-2289, 2001.
186. Seko, K. Yuge, F. Oba, A. Kuwabara, I. Tanaka, First-principles study of cation disordering in MgAl₂O₄ spinel with cluster expansion and Monte Carlo simulation, *Phys Rev B*, 73(9), 094116, 2006.
187. M. Houshiar, F. Zebhi, Z.J. Razi, A. Alidoust, Zohreh Askari, Synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties, *J Magn Magn Mat*, 371, 43-48, 2014.
188. S.K. Sampath, D.G. Kanhere, R. Pandey, Electronic structure of spinel oxides: zinc aluminate and zinc gallate, *J Phys Condens Matter*, 11, 3635-3644, 1999.
189. S. Battiston, C. Rigo, E. da Cruz Severo, M.A. Mazutti, R.C. Kuhn, A. Gündel, E.L. Foletto, Synthesis of zinc aluminate (ZnAl₂O₄) spinel and its application as photocatalyst. *Mater Res*, 17(3), 734-738, 2014.
190. V. Ciupina, I. Carazeanu, G. Prodan, Characterization of ZnAl₂O₄ nanocrystals prepared by coprecipitation and microemulsion techniques, *J Optoelectron Adv Mater*, 6(4), 1317-1322, 2004.
191. M. Zawadzki, Synthesis of nanosized and microporous zinc aluminate spinel by microwave assisted hydrothermal method (microwave-hydrothermal synthesis of ZnAl₂O₄), *Solid State Sci*, 8, 14-18, 2006.
192. M. Zawadzki, Pd and ZnAl₂O₄ nanoparticles prepared by microwave-solvothermal method as catalyst precursors, *J Alloys Compd*, 439, 312-320, 2007.
193. R. Ianoş, S. Borcănescu, R. Lazău, Large surface area ZnAl₂O₄ powders prepared by a modified combustion technique, *Chem Eng J*, 240, 260-263, 2014.
194. R.K. Singh, A. Yadav, A. Narayan, M. Chandra, R.K. Verma, Thermal, XRD, and magnetization studies on ZnAl₂O₄ and NiAl₂O₄ spinels, synthesized by citrate precursor method and annealed at 450 and 650 °C, *J Therm Anal Calorim*, 107, 205-210, 2012.
195. L.M. Chen, X.M. Sun, Y.N. Liu, K.B. Zhou, Y.D. Li, Porous ZnAl₂O₄ synthesized by a modified citrate technique, *J Alloys Compd*, 376, 257-261, 2004.
196. X. Li, Z. Zhu, Q. Zhao, L. Wang, Photocatalytic degradation of gaseous toluene over ZnAl₂O₄ prepared by different methods: a comparative study, *J Hazard Mater*, 186, 2089-2096, 2011.
197. L. Gama, M.A. Ribeiro, B.S. Barros, R.H.A. Kiminami, I.T. Weber, A.C.F.M. Costa, Synthesis and characterization of the NiAl₂O₄, CoAl₂O₄ and ZnAl₂O₄

- spinel by the polymeric precursors method, *J Alloy Compd*, 483(1-2), 453-455, 2009.
198. W. Staszak, M. Zawadzki, J. Okal, Solvothermal synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel used in iso-butane combustion, *J Alloy Compd*, 492, 500-507, 2010.
199. P. Bhattacharya, R. Fornari, H. Kamimura, *Materials, Preparation, and Properties in Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, 1st Edition, vol. 3, Amsterdam, London: Elsevier Science, 385, 2011.
200. G. Li, Z. Sun, C. Chen, X. Cui, R. Ren, Synthesis of nanocrystalline $MgAl_2O_4$ spinel powders by a novel chemical method, *Mat Lett*, 61, 3585-3588, 2007.
201. J. Sehested, A. Carlsson, T.V.W. Janssens, P.L. Hansen, A.K. Datye, Sintering of nickel steam-reforming catalysts on $MgAl_2O_4$ spinel supports, *J Catal*, 197(1), 200-209, 2001.
202. S. Tripathy, D. Bhattacharya, Rapid synthesis and characterization of mesoporous nanocrystalline $MgAl_2O_4$ via flash pyrolysis route, *J Asian Ceram Soc*, 1, 328-332, 2013.
203. J.G. Li, T. Ikegami, J.H. Lee, A wet-chemical process yielding reactive magnesium aluminate spinel ($MgAl_2O_4$) powder, *Ceram Int*, 27(4) 481-489, 2001.
204. X.L. Jia, H.J. Zhang, Y.J. Yan, Z.J. Liu, Effect of the citrate sol-gel synthesis on the formation of $MgAl_2O_4$ ultrafine powder, *Mater Sci Eng A*, 379, 112-118, 2004.
205. C.T. Wang, L.S. Lin, S.J. Yang, Preparation of $MgAl_2O_4$ spinel powders via freeze-drying of alkoxide precursors, *J Am Ceram Soc*, 75, 2240-2243, 1992.
206. A.K. Adak, S.K. Saha, P. Pramanik, Synthesis and characterization of $MgAl_2O_4$ spinel by PVA evaporation technique, *J Mater Sci Lett*, 16(3), 234-235, 1997.
207. R. Ianoş, R. Lazău, Combustion synthesis, characterization and sintering behavior of magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) powders, *Mat Chem Phys*, 115, 645-648, 2009.
208. O. Padmaraj, M. Venkateswarlu, N. Satyanarayana, Structural, electrical and dielectric properties of spinel type $MgAl_2O_4$ nanocrystalline ceramic particles synthesized by the gel-combustion method, *Ceram Int*, 41, 3178-3185, 2015.
209. L.B. Kong, J. Ma, H. Huang, $MgAl_2O_4$ spinel phase derived from oxide mixture activated by a high-energy ball milling process, *Mat Lett*, 56, 238-243, 2002.
210. G.D.B. Nuernberg, E.L. Foletto, L.F.D. Probst, C.E.M. Campos, N.L.V. Carreño, M.A. Moreira, A novel synthetic route for magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) particles using metal-chitosan complexation method, *Chem Eng J*, 193, 211-214, 2012.
211. E.N. Bunting, Phase-equilibria in the system SiO_2 -ZnO, *Bur Standards J Res*, 4, 131-136, 1930.
212. M. Takesue, H. Hayashi, R.L. Smith Jr., Thermal and chemical methods for producing zinc silicate (willemite): a review, *Prog Cryst Growth Ch*, 55, 98-124, 2009.
213. H.X. Zhang, S. Buddhudu, C.H. Kam, Y. Zhou, Y.L. Lam, K.S. Wong, B.S. Ooi, S.L. Ng, W.X. Que, Luminescence of Eu^{3+} and Tb^{3+} doped Zn_2SiO_4 nanometer powder phosphors, *Mater Chem Phys*, 68, 31-35, 2001.

214. G.T. Chandrappa, S. Ghosh, K.C. Patil, Synthesis and Properties of Willemite, Zn_2SiO_4 , and $M^{2+}:Zn_2SiO_4$ ($M = Co$ and Ni), *Mater Synth Process*, 7(5), 273-279, 1999.
215. Y.C. Kang, S.B. Park, $Zn_2SiO_4:Mn$ Phosphor Particles Prepared by Spray Pyrolysis Using a Filter Expansion Aerosol Generator, *Mater Res Bull*, 35(7), 1143-1151, 2000.
216. H. Wang, Y. Ma, G. Yi, D. Chen, Synthesis of Mn-doped Zn_2SiO_4 rodlike nanoparticles through hydrothermal method, *Mater Chem Phys*, 82(2), 414-418, 2003.
217. T. Cho, H. Chang, Preparation and characterizations of $Zn_2SiO_4:Mn$ green phosphors, *Ceram Int*, 29(6), 611-618, 2003.
218. L. Reynaud, C. Brouca-Cabarrecq, A. Mosset, A new solution route to silicates. Part 3: Aqueous sol-gel synthesis of willemite and potassium antimony silicate, *Mat Res Bull*, 31(9), 1133-1139, 1996.
219. H. Cui, M. Zayat, D. Levy, Nanoparticle synthesis of willemite doped with cobalt ions ($Co_{0.05}Zn_{1.95}SiO_4$) by an epoxide-assisted sol-gel method, *Chem Mater*, 17, 5562-5566, 2005.
220. G. Tammann, Chemische Reaktionen in pulverfoermigen Gemengen zweier Kristallarten, *Z Anorg Allg Chem*, 149, 21-98, 1925.
221. H.W. Leverenz, An Introduction to Luminescence of Solids, JohnWiley& Sons Inc, New York, p. 48-49, 1950.
222. K. Takagi, On the Synthesis of Zinc Silicate Phosphor Activated with Manganese by the Solid-state Reaction between Zinc Oxide and Silica, *J Soc Chem Ind*, 65(6), 847-855, 1962.
223. N.F. Samsudin, K.A. Matori, J.Y.C. Liew, Y.W. Fen, M.H.M. Zaid, Z.N. Alassan, Investigation on structural and optical properties of willemite doped Mn^{2+} based glass-ceramics prepared by conventional solid-state method, *J Spectrosc*, 2015, 1-7, 2015.
224. H.F.W. Taylor, The dehydration of hemimorphite, *Am Mineral*, 47, 932-945, 1962.
225. B.C. Babu, S. Buddhudu, Dielectric properties of Willemite α - Zn_2SiO_4 nano powders by sol-gel method, *Phys Procedia*, 49, 128-136, 2013.
226. S.R. Lukić, D.M. Petrović, M.D. Dramićanin, M. Mitrić, L. Đaćanin, Optical and structural properties of $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ green phosphor nanoparticles obtained by a polymer-assisted sol-gel method, *Scripta Mater*, 58(8), 655-658, 2008.
227. S. Ianoşev, I. Lazău, C. Păcurariu, A. Avramescu, Cordierite ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) synthesis by unconventional methods, *Proc App Ceram*, 2(1), 39-44, 2008.
228. . Ghose, V. Schomaker, R.K. McMullan, Enstatite, $Mg_2Si_2O_6$: A neutron diffraction refinement of the crystal structure and a rigid-body analysis of the thermal vibration, *Zeitschrift fur Kristallographie*, 176, 159-175, 1986.
229. A. Douy, Aqueous Syntheses of Forsterite (Mg_2SiO_4) and Enstatite ($MgSiO_3$), *J Sol Gel Sci Technol*, 24, 221-228, 2002.
230. S.A. Jones, J.M. Burlitch, J.C. Duchamp, T.M. Duncan, Sol-Gel Synthesis of Protoenstatite and a Study of the Factors That Affect Crystallization, *J Sol Gel Sci Technol*, 15, 201-209, 1999.
231. S. Ni, L. Chou, J. Chang, Preparation and characterization of forsterite (Mg_2SiO_4) bioceramics, *Ceram Int*, 33, 83-88, 2007.
232. F. Tavangarian, R. Emadi, Synthesis and characterization of spinel-forsterite nanocomposites, *Ceram Int*, 37, 2543-2548, 2011.

233. C. Kosanović, N. Stubičar, N. Tomašić, V. Bermanec, M. Stubičar, Synthesis of a forsterite powder by combined ball milling and thermal treatment, *J Alloy Compd*, 389, 306-309, 2005.
234. F. Tavangarian, R. Emadi, A. Shafyei, Influence of mechanical activation and thermal treatment time on nanoparticle forsterite formation mechanism, *Powder Technol*, 198, 412-416, 2010.
235. B.R. Washburn, S.A. Diddams, N.R. Newbury, Phase-locked, erbium-fiber-laser-based frequency comb in the near infrared, *Opt Lett*, 29(3), 2004.
236. A. Saberi, B. Alinejad, Z. Negahdari, F. Kazemi, A. Almasi, A novel method to low temperature synthesis of nanocrystalline forsterite, *Mat Res Bull*, 42, 666-673, 2007.
237. M.H. Fathi, M. Kharaziha, Mechanochemical Synthesis and Characterization of Nanostructure Forsterite Bioceramics, *Int J Modern Phys B*, 22(18-19), 3082-3091, 2008.
238. M.A. Naghiu, M. Gorea, E. Mutch, F. Kristaly, M. Tomoaia-Cotisel, Forsterite Nanopowder: Structural Characterization and Biocompatibility Evaluation, *J Mater Sci Technol*, 29(7), 628-632, 2013.
239. G.W. Brindley, R. Hayami, Kinetics and mechanism of formation of forsterite (Mg_2SiO_4) by solid state reaction of MgO and SiO_2 , *Phil Mag*, 12(17), 505-517, 1965.
240. S.M. Mirhadi, A. Forghani, F. Tavangarian, A modified method to synthesize single-phase forsterite nanoparticles at low temperature, *Ceram Int*, 42, 7974-7979, 2016.
241. R. Rodriguez-Clemente, A. Lopez-Macipe, J. Gomez-Morales, J. Torrent-Burg, V.M. Castafio, Hydroxyapatite Precipitation: A Case of Nucleation-Aggregation-Agglomeration-Growth Mechanism, *J Eur Ceram Soc*, 18, 1351-1356, 1998.
242. K.P. Sanosha, A. Balakrishnana, L. Francisc, T.N. Kima, Sol-gel synthesis of forsterite nanopowders with narrow particle size distribution, *J Alloy Compd*, 495, 113-115, 2010.
243. S.J. Kiss, E. Kostic, D. Djurovic, S. Bošković, Influence of mechanical activation and fluorine ion on forsterite formation *Powder Technol*, 114, 84-88, 2001.
244. J.M. Burlitch, M.L. Beeman, B. Riley, D.L. Kohlstedt, Low-Temperature Syntheses of Olivine and Forsterite Facilitated by Hydrogen Peroxide, *Chem Mat*, 3(4), 692-698, 1991.
245. M. Kharaziha, M.H. Fathi, Synthesis and characterization of bioactive forsterite nanopowder, *Ceram Intern*, 35, 2449-2454, 2009.
246. H.S. Tripathi, B. Mukherjee, S.K. Das, A. Ghosh, G. Banerjee, Effect of sillimanite beach sand composition on mullitization and properties of Al_2O_3 - SiO_2 system, *Bull Mater Sci*, 26(2), 217-220, 2003.
247. H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann, Structure and properties of mullite-A review, *J Eur Ceram Soc*, 28, 329-344, 2008.
248. D.J. Duval, S.H. Risbud, J.F. Shackelford, Chapter 2: Mullite in Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing (J.F. Shackelford, R.H. Doremus, Eds.), Springer, p. 27-39, 2008.
249. S.N. Basu, P. Hou, V.K. Sarin, Formation of mullite coatings on silicon based ceramics by chemical vapor deposition, *Int J Ref Metals Hard Mats*, 16, 343-352, 1999.

250. R.X. Fischer, H. Schneider, D. Voll, Formation of aluminum rich 9:1 mullite and its transformation to low alumina mullite upon heating, *J Eur Ceram Soc*, 16, 109-13, 1996.
251. F.J. Klug, S. Prochazka, and R.H. Doremus, Alumina-silica phase diagram in the mullite region, *J Am Ceram Soc*. 70, 750-759, 1987.
252. J.A. Pask, The $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system: logical analysis of phenomenological experimental data in *Ceramic Microstructures: Control at the Atomic Level* (A.P. Tomsia, A.M. Glaeser, Eds.), Plenum, New York, p. 255-262, 1998.
253. A. Tomba, M.A. Camerucci, G. Urretavizcaya, A.L. Cavalieri, M.A. Sainz, A. Caballero, Elongated mullite crystals obtained from high temperature transformation of sillimanite, *Ceram Int*, 25, 245-252, 1999.
254. S. Yugeswaran, M. Vijay, K. Suresh, P.V. Ananthapadmanabhan, Z. Karoly, J. Szépvölgyi, Synthesis of mullite from sillimanite dissociation through transferred arc plasma torch, *Int J Miner Process*, 99, 54-60, 2011.
255. L. Navus, W.P. Davey, Differentiation between mullite and sillimanite by their X-ray diffraction patterns, *J Am Ceram Soc*, 8, 640-647, 1925.
256. L. Zhang, S. Olhero, J.M.F. Ferreira, Thermo-mechanical and high-temperature dielectric properties of cordierite-mullite-alumina ceramics, *Ceram Int*, 42, 16897-16905, 2016.
257. A. Benhammou, Y. El Hafiane, L. Nibou, A. Yaacoubi, J. Soro, A. Smith, J.P. Bonnetc, B. Tanouti, Mechanical behavior and ultrasonic non-destructive characterization of elastic properties of cordierite-based ceramics, *Ceram Int*, 39, 21-27, 2013.
258. A. Benhammou, Y. El Hafiane, A. Abourriche, Y. Abouliatim, L. Nibou, A. Yaacoubi, N. Tessier-Doyen, A. Smith, B. Tanouti B, Influence of sintering temperature on the microstructural and mechanical properties of cordierite synthesized from andalusite and talc, *Mat Lett*, 172, 198-201, 2016.
259. Y. Yu, X. Hao, L. Song, Z. Li, L. Song, Synthesis and characterization of single phase and low temperature co-fired cordierite glass-ceramics from perlite, *J Non Cryst Solids*, 448, 36-42, 2016.
260. D. Pal, A.K. Chakraborty, S. Sen, S.K. Sen, The synthesis, characterization and sintering of sol-gel derived cordierite ceramics for electronic applications, *J Mater Sci*, 31(15), 3995-4005, 1996.
261. L. Montanaro, A. Bachiarrini, A. Negro, Deterioration of cordierite honeycomb structure for diesel emissions control, *J Eur Ceram Soc*, 13(2), 129-134, 1994.
262. H.I. Naşcu, L. Jäntschi, *Chimie Analitică și Instrumentală*, Ed. Academic Pres & Academic Direct, Cluj-Napoca, 2006.
263. M.E. Brawn, *Introduction to Thermal Analysis, Tehniques and Application*, 2nd Edition, Ed. Kluwer Academic Publishers, New York, 2004.
264. L.M.A. Pinto, L.F. Fraceto, M.H.A. Santana, T.A. Pertinhez, S.Jr. Oyama, P. Eneida, Physico-chemical characterization of benzocaine-cyclodextrin inclusion complexes, *J Pharm Biomed Anal*, 39, 956-963, 2005.
265. B. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Ed. CRC Press, Florida, 1996.
266. H.S. Mansur, R.L. Oréface, A.A.P. Mansur, Characterization of poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene glycol) hydrogels and PVA-derived hybrids by small-angle X-ray scattering and FTIR spectroscopy, *Polymer*, 45, 7193-7202, 2004.
267. I. Mihalca, A. Ercuta, Structural relaxation in $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10.5}\text{P}_{11.5}\text{Mn}_{1.5}\text{C}_{6.5}$ amorphous alloy, *J Optoelectron Adv M*, 5, 245-50, 2003.

268. M.B. Ahmad, M.Y. Tay, K. Shameli, M.Z. Hussein, J.J. Lim, Green Synthesis and Characterization of Silver/Chitosan/Polyethylene Glycol Nanocomposites without any Reducing Agent, *Int J Mol Sci*, 12, 4872-4884, 2011.
269. Y. Junejo, A. Baykal, H. Sözeri, Simple hydrothermal synthesis of Fe₃O₄-PEG nanocomposite, *Cent Eur J Chem*, 11(9), 1527-1532, 2013.
270. V. Tzitzios, G. Basina, M. Gjoka, V. Alexandrakis, V. Georgakilas, D. Niarchos, N Boukos., D. Petridis, Chemical synthesis and characterization of hcp Ni nanoparticles, *Nanotech*, 17, 3750-3755, 2006.
271. S. Nam, D.V. Parikh, B.D. Condon, Q. Zhao, M. Yoshioka-Tarver, Importance of poly(ethylene glycol) conformation for the synthesis of silver nanoparticles in aqueous solution, *J Nanopart Res*, 13, 3755-3764, 2011.
272. M. Popa, T. Pradell, D. Crespo, J.M. Calderón-Moreno, Stable silver colloidal dispersions using short chain polyethylene glycol, *Colloids and Surfaces A Physicochem Eng Aspects*, 303, 184-190, 2007.
273. Y. Köseoğlu, Structural, magnetic, electrical and dielectric properties of Mn_xNi_{1-x}Fe₂O₄ spinel nanoferrites prepared by PEG assisted hydrothermal method, *Ceram Int*, 39, 4221-4230, 2013.
274. **A.C. Grigorie**, C. Muntean, M. Ștefănescu, Obtaining of γ-Fe₂O₃ nanoparticles by thermal decomposition of polyethyleneglycol iron nitrate mixtures, *Thermochim Acta*, 621, 61-67, 2015.
275. **A.C. Grigorie**, C. Muntean, M. Ștefănescu M, Effect of polyethylene glycol on the magnetic properties of γ-Fe₂O₃ nanoparticles synthesized from Fe(III) carboxylate-polyethylene glycol mixture, *Chem Bull "POLITEHNICA" Univ Timișoara*, 59(73), 2-8, 2014.
276. H. Seongok, K. Chongyup, K. Dongsook, Thermal/oxidative degradation and stabilization of polyethylene glycol, *Polymer*, 38(2), 317-323, 1997.
277. K. Wieczorek-Ciurawa, A.J. Kozak, The thermal decomposition of Fe(NO₃)₃·9H₂O, *J Therm Anal Calorim*, 58, 647-651, 1999.
278. R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons Inc., United States of America, 2005.
279. A. Mukhopadhyay, N. Joshi, K. Chattopadhyay, G. De, A facile synthesis of PEG-coated magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles and their prevention of the reduction of cytochrome c, *Appl Mater Interfaces*, 4(1), 142-149, 2012.
280. G. Davidson, *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds*, The Royal Society of Chemistry, UK, 2005.
281. S.K. Sahoo, K. Agarwal, A.K. Singh, B.G. Polke, K.C Raha, Characterization of γ- and α-Fe₂O₃ nano powders synthesized by emulsion precipitation-calcination route and rheological behaviour of α-Fe₂O₃, *Int J Eng Sci Technol*, 2(8), 118-126, 2010.
282. M. Žic, M. Ristić, S. Musić, Monitoring the hydrothermal precipitation of α-Fe₂O₃ from concentrated Fe(NO₃)₃ solutions partially neutralized with NaOH, *J Mol Struct*, 993, 115-119, 2011.
283. R. Ianoș, R. Lazău, I. Lazău, C. Păcurariu, Chemical oxidation of residual carbon from ZnAl₂O₄ powders prepared by combustion synthesis, *J Eur Ceram Soc*, 32, 1605-1611, 2012.
284. S.P. Gubin, Y.A. Koksharov, G.B. Khomutov, G.Y. Yurkov, Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties, *Russ Chem Rev*, 74(6), 489-520, 2005.

285. Z. Jing, S. Wu, Synthesis, characterization and magnetic properties of γ - Fe_2O_3 nanoparticles via a non-aqueous medium, *J Solid State Chem*, 177, 1213-1218, 2004.
286. **A.C. Grigorie**, C. Muntean, T. Vlase, C. Locovei, M. Ștefănescu, ZnO-SiO₂ based nanocomposites prepared by a modified sol-gel method, *Mat Chem Phys*, 186, 399-406, 2017.
287. K.S. Babu, A.R. Reddy, K.V. Reddy, Controlling the size and optical properties of ZnO nanoparticles by capping with SiO₂, *Mater Res Bull*, 49, 537-543, 2014.
288. Z.R. Khan, M.S. Khan, M. Zulfequar, M.S Khan, Optical and Structural Properties of ZnO Thin Films Fabricated by Sol-Gel Method, *Mater Sci Appl*, 2, 340-345, 2011.
289. K.V. Rao, C.S. Sunandana, Structure and microstructure of combustion synthesized MgO nanoparticles and nanocrystalline MgO thin films synthesized by solution growth route, *J Mater Sci*, 43, 146-154, 2008.
290. J. Zhou, S. Yang, J. Yu, Facile fabrication of mesoporous MgO microspheres and their enhanced adsorption performance for phosphate from aqueous solutions, *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 379, 102-108, 2011.
291. P. Tamilselvi, A. Yelilarasi, M. Hema, R. Anbarasan, Synthesis of hierarchical structured MgO by sol-gel method, *Nano Bull*, 2(1), 130106-130111, 2013.
292. J. Zygmuntowicz, P. Wiecińska, A. Miazga, K. Konopka, Characterization of composites containing NiAl₂O₄ spinel phase from Al₂O₃/NiO and Al₂O₃/Ni systems, *J Therm Anal Calorim*, 125, 1079-1086, 2016.
293. D. Dhak, P. Pramanik, Particle Size Comparison of Soft-Chemically Prepared Transition Metal (Co, Ni, Cu, Zn) Aluminate Spinel, *J Am Ceram Soc*, 2006, 89(3), 1014-1021, 2006.
294. K. Djebaili, Z. Mekhalif, A. Boumaza, A. Djelloul, XPS, FTIR, EDX, and XRD Analysis of Al₂O₃ Scales Grown on PM2000 Alloy, *J Spectrosc*, Article ID 868109, 2015.
295. **A.C. Grigorie**, C. Muntean, G. Vlase, M. Ștefănescu, Synthesis and characterization of ZnAl₂O₄ spinel from Zn(II) and Al(III) carboxylates, *J Therm Anal Calorim*, DOI 10.1007/s10973-017-6268-6
296. S. Mathur, M. Veith, M. Haas, H. Shen, N. Lecerf, V. Huch, S. Hufner, R. Haberkorn, H.P. Beck, M. Jilavi, Single-Source Sol-Gel Synthesis of Nanocrystalline ZnAl₂O₄: Structural and Optical Properties, *J Am Ceram Soc*, 84(9), 1921-1928, 2001.
297. K.S. Babu, A.R. Reddy, K.V. Reddy, A.N. Mallika, High thermal annealing effect on structural and optical properties of ZnO-SiO₂ nanocomposite, *Mat Sci Semicon Proc*, 27, 643-648, 2014.
298. R. Fazli, M. Fazli, Y. Safaei-Naeini, F. Golestani-Fard, The effects of processing parameters on formation of nano-spinel (MgAl₂O₄) from LiCl molten salt, *Ceram Int*, 39, 6265-6270, 2013.
299. P.Y. Lee, H. Suematsu, T. Yano, K. Yatsui, Synthesis and characterization of nanocrystalline MgAl₂O₄ spinel by polymerized complex method, *J Nanopart Res*, 8, 911-917, 2006.
300. L.C. Götze, R. Milke, I. Zizak, R. Wirth, In situ monitoring and ex situ TEM analyses of spinel (MgAl₂O₄) growth between (111)-oriented periclase (MgO) substrates and Al₂O₃ thin films, *J Mater Sci*, 51, 8824-8844, 2016.

301. F. Li, X. Huang, Y. Jiang, L. Liu, Z. Li, Synthesis and characterization of ZnO/SiO₂ core/shell nanocomposites and hollow SiO₂ nanostructures, *Mater Res Bull*, 44, 437-441, 2009.
302. M. Ștefănescu, M. Stoia, O. Ștefănescu, A. Popa, M. Simon, C. Ionescu, The interaction between TEOS and some polyols-Thermal analysis and FTIR, *J Therm Anal Calorim*, 88(1), 19-26, 2007.
303. R. Al-Oweini, H. El-Rassy, Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)₄ and R''Si(OR')₃ precursors, *J Mol Struct*, 919(1-3), 140-145, 2009.
304. I. Lazău, M. Jurcă, S. Simon, Mecanisme de reacție în sistemele MgO-SiO₂ și CaO-MgO-SiO₂, *Materiale de construcții*, 22(4), 286-290, 1992.
305. K.J.D. MacKenzie, S. Bradley, J.V. Hanna, M.E. Smith, Magnesium analogues of aluminosilicate inorganic polymers (geopolymers) from magnesium minerals, *J Mater Sci*, 48, 1787-1793, 2013.
306. O. Unsalan, A. Yilmaz, O. Bolukbasi, B. Ozturk, H.H. Esenoglu, G.O. Ildiz, C.Y. Ornek, Micro-Raman, FTIR, SEM-EDX and structural analysis of the Çanakkale meteorite, *Spectrochimica Acta Part A*, 92, 250-255, 2012.
307. L.S. Cividanes, D.D. Brunelli, C.A. Bertran, T.M.B. Campos, G.P. Thim, Urea effect on the mechanism of mullite crystallization, *J Mater Sci*, 46, 7384-7392, 2011.
308. S. Borcănescu, I. Lazău, C. Păcurariu, A. Jurca, Mullite synthesis by unconventional methods, *Rev Rom Mater*, 42(4), 364-369, 2012.
309. C. Caizer, M. Stefanescu, Nanocrystallites size effect on σ_s and H_c in nanoparticle assemblies, *Phys B*, 327, 129-134, 2003.
310. J. Manna, B. Roy, P. Sharma, Efficient hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis using silica sulfuric acid catalyst, *J Power Sources*, 275, 727-733, 2015.
311. R. Hansson, B. Zhao, P.C. Hayes, E. Jak, A Reinvestigation of Phase Equilibria in the System Al₂O₃-SiO₂-ZnO, *Metall Mater Trans B*, 188(36B), 187-193, 2005.
312. S. Musić, N. Filipović-Vinceković, L. Sekovanić, Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties, *Braz J Chem Eng*, 28(1), 89-94, 2011.
313. O.A. Al-Harbi, E.M.A. Hamzawy, Nanosized cordierite-sapphirine-spinel glass-ceramics from natural raw materials, *Ceram Int*, 40, 5283-5288, 2014.
314. J.B. Higgins, P.H. Ribbe, R.K. Herd, Sapphirine I: Crystal Chemical Contributions, *Contrib Mineral Petrol*, 68, 349-356, 1979.
315. M. Okuyama, T. Fukui, C. Sakurai, Effects of addition rate and pH of water on cordierite powder prepared by complex-alkoxide hydrolysis, *J Non-Cryst Solids*, 144, 298-304, 1992.
316. M. Awano, H. Takagi, Synthesis of cordierite and cordierite-ZrSiO₄ composite by colloidal processing, *J Mater Sci*, 29, 412-418, 1994.
317. B. Zhang, C. Cao, H. Zhu, G. Li, Preparation low dielectric constant material of cordierite with polyacrylamide gel method, *J Mater Sci*, 40(7), 1781-1783, 2005.
318. E. Yalamaç, Preparation of Fine Spinel and Cordierite Ceramic Powders by Mechano-chemical Techniques, Doctoral Thesis, İzmir Institute of Technology, Turkey, 2004.
319. A.K. Jonscher, Frequency dependence of conductivity in hopping systems, *J Non Cryst Solids*, 8-10, 293-315, 1972.

320. N.F. Mott, Conduction in non-crystalline materials, Phil Mag, 19, 835, 1969.
321. O. Padmaraj, M. Venkateswarlu, N. Satyanarayana, Structural, electrical and dielectric properties of spinel type $MgAl_2O_4$ nanocrystalline ceramic particles synthesized by the gel-combustion method, Ceram Int, 41, 3178-3185, 2015.
322. J. H. Sluyters, On the Impedance of Galvanic Cells, Rec Trav Chim, 79, 1092-1100, 1960.

Surse online

URL: <http://teachingresources.grantadesign.com/phasediagrams/PhaseDiagramCodeS-A.html> [consultat septembrie 2016]

URL: <https://www.electrical4u.com/hysteresis-loop/> [consultat octombrie 2016]

URL: <http://slideplayer.com/slide/4128375/> [consultat septembrie 2016]

URL: <http://teachingresources.grantadesign.com/phasediagrams/PhaseDiagramCodeS-A.html> [consultat septembrie 2016]