

# **UTILIZAREA METODELOR NECONVENȚIONALE ÎN SINTEZA UNOR MATERIALE CU PROPRIETĂȚI DIRIJATE**

Teză destinată obținerii  
titlului științific de doctor inginer  
la  
Universitatea „Politehnica” din Timișoara  
în domeniul ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR  
de către

**Ing. Zoltán Ecsedi**

Conducător științific:  
Referenți științifici:

Prof.univ.dr.ing. Ioan LAZĂU  
C.P. I dr. Maria ZAHARESCU  
Prof.univ.dr.ing. Adrian VOLCEANOV  
Prof.univ.dr.ing. Cornelia PĂCURARIU

Ziua susținerii tezei: 29.09.2008

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- |                        |   |
|------------------------|---|
| 1. Automatică          | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie              | 8. Inginerie Industrială                    |
| 3. Energetică          | 9. Inginerie Mecanică                       |
| 4. Ingineria Chimică   | 10. Știința Calculatoarelor                 |
| 5. Inginerie Civilă    | 11. Știința și Ingineria Materialelor       |
| 6. Inginerie Electrică |   |

Universitatea „Politehnica” din 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, 2008

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” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

## Cuvânt înainte

Ca o soluție firească la problemele legate de imposibilitatea de obținere a unor materiale avansate cu proprietăți prestabilite prin metoda clasică, au apărut metodele neconvenționale de sinteză. Utilizarea metodelor neconvenționale în sinteza compușilor oxidici, nu evită reacțiile în stare solidă – care intervin la formarea compușilor doriți, ci facilitează desfășurarea acestora – acționând asupra factorilor care influențează aceste reacții. Aceste metode au fost propuse ca și soluții pentru eliminarea dezavantajelor principale ale metodelor clasice sau ca alternativă de obținere a unor materiale performante cu proprietăți speciale. Cu toate că din punct de vedere economic metodele neconvenționale nu pot concura cu tehnologiile convenționale, aceste metode s-au impus în acele ramuri ale industriei unde se dorește obținerea de materiale de puritate ridicată cu proprietăți speciale și structuri respectiv texturi controlate la nivel nanometric sau uneori chiar la nivel atomic.

Prin metode neconvenționale se poate reduce temperatura de sinteză a compușilor oxidici și se pot obține produși cu proprietăți prestabilite: materiale nanostructurate cu porozitate controlată, materiale ceramice cu textură controlată, nanopulberi, materiale nanoporoase, filme, membrane, etc. Există diferențe esențiale între metodele neconvenționale privind natura compușilor oxidici ce pot fi obținuți și caracteristicile acestora, ceea ce sugerează importanța alegerii metodei potrivite în funcție de scopul urmărit.

În cadrul cercetărilor efectuate s-a urmărit utilizarea a trei metode neconvenționale pentru sinteza unor materiale ceramice cu proprietăți dirijate.

Ideea de bază a materialelor cu proprietăți dirijate este aceea că prin utilizarea unor metode de sinteză diferite, unul și același material, având aceeași compoziție chimică și structură cristalografică, prezintă proprietăți diferite. Prin urmare, alegerea celei mai potrivite metode de obținere și identificarea condițiilor optime de sinteză permit depășirea sau minimalizarea dezavantajelor inerente oricărei metode de sinteză, asigurând totodată premisele maximizării avantajelor acestora.

Întrucât nu există studii sistematice asupra parametrilor de proces prin care se pot induce proprietăți prestabilite unor materiale ceramice avansate, respectiv prin care se pot obține materiale nanoporoase cu porozitate controlată, consider că tema abordată în cadrul prezentei teze este cu totul justificată.

## Mulțumiri

*Doresc să exprim mulțumirile mele tuturor celor care mi-au acordat sprijin științific și moral pe parcursul stagiului de doctorat pentru realizarea cercetărilor necesare elaborării tezei.*

*Mulțumesc în primul rând conducătorului de doctorat, domnul Prof.dr.ing. Ioan Lazău pentru îndrumarea științifică de înaltă competență, încrederea și sprijinul acordat pe parcursul elaborării tezei și apreciez șansa de a fi beneficiat de un model de viață și profesional prin puterea exemplului. De asemenea vreau să mulțumesc domnului profesor pentru că m-a acceptat și suportat timp de 3 ani în calitate de coleg de birou și vreau să-mi cer scuze pentru firele de păr alb apărute în timpul colaborării noastre din cauza „personalității mele puternice”.*

*Totodată mulțumesc doamnei Prof.dr.ing. Cornelia Păcurariu pentru sprijinul științific și în special pentru faptul că am găsit la dânsa o bunăvoință ieșită din comun pentru soluționarea tuturor problemelor științifice și manageriale apărute în cadrul celor 4 ani de doctorat.*

*Nu în ultimul rând , mulțumirile mele se îndreaptă către familia mea, care mi-a acordat sprijinul necondiționat și echilibrul necesar desfășurării întregii activități profesionale.*

**Ecsedi, Zoltán**

**Utilizarea metodelor neconvenționale în sinteza unor materiale cu proprietăți dirijate**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 11, Nr. 7, Editura Politehnica, 2008, 176 pagini, figuri, tabele.

ISSN: 1842-7855

ISBN: 978-973-625-704-9

Cuvinte cheie: Metode neconvenționale, metoda calcinării unor combinații complexe, metoda combustiei, metoda sol-gel, materiale nanostructurate cu porozitate controlată, materiale ceramice cu textură controlată, nanopulberi, materiale nanoporoase, filme, membrane, compuși intermetalici, materiale avansate cu proprietăți dirijate.

Rezumat: Metodele neconvenționale de sinteză a materialelor oxidice abordate în cadrul tezei de doctorat sunt: metoda calcinării unor combinații complexe, metoda combustiei și metoda sol-gel. Studiile întreprinse sunt orientate spre utilizarea acestor metode neconvenționale în sinteza unor materiale oxidice cu proprietăți dirijate. S-au studiat parametrii de proces prin care se pot induce proprietăți prestabilite unor materiale ceramice avansate, respectiv prin care se pot obține materiale nanoporoase cu porozitate controlată.

# Cuprins

Introducere.....	7
1. Metodele neconvenționale de sinteză – soluție de obținere a unor materiale cu proprietăți dirijate.....	8
1.1. Metode neconvenționale de sinteză a materialelor oxidice.....	11
1.2. Materiale nanostructurate cu porozitate controlată.....	18
1.3. Materiale ceramice cu textură controlată.....	21
1.4. Filme și membrane ceramice.....	22
1.5. Metode specifice de investigație în sinteza materialelor prin metode neconvenționale.....	24
2. Sinteza compușilor oxidici prin metoda calcinării unor combinații complexe.....	32
2.1. Considerații generale.....	32
2.2. Lucrări experimentale.....	33
2.2.1. Obținerea aluminatului tricalcic.....	33
2.2.2. Obținerea spinelului de magneziu.....	37
2.2.3. Obținerea unor pulberi reactive de $Al_2O_3$ .....	40
2.3. Concluzii.....	48
3. Sinteza unor compuși ceramici prin metoda combustiei.....	49
3.1. Considerații generale.....	49
3.1.1. Inițierea procesului de combustie.....	51
3.1.1.1. Tehnici de inițiere.....	52
3.1.1.2. Descrierea matematică a procesului de inițiere.....	54
3.1.2. Macrocinetica reacțiilor de combustie.....	56
3.1.3. Cazuri particulare ale combustiei.....	57
3.1.3.1. Sinteza la temperaturi înalte prin reacții autopropagate.....	58
3.1.3.2. Sinteza prin combustie cu combustibil organic.....	60
3.2. Lucrări experimentale.....	62
3.2.1. Sinteza la temperaturi înalte prin reacții autopropagate a unor compuși intermetalici ai aluminiului titanului și ai nichelului.....	62
3.2.2. Sinteza unor pulberi de $\alpha-Al_2O_3$ prin combustie cu combustibil organic.....	67
3.2.3. Sinteza unor compuși oxidici prin combustie cu combustibil organic ( $Ca_3Al_2O_6$ și $MgAl_2O_4$ ).....	69
3.3. Concluzii.....	74
4. Sinteza unor compuși oxidici prin metoda sol-gel.....	75
4.1. Considerații generale.....	75
4.1.1. Precursori. Obținerea alcoxizilor metalici.....	77
4.1.2. Formarea solurilor stabile prin hidroliza alcoxizilor.....	78
4.1.3. Condensarea produșilor de hidroliză. Gelifierea.....	82
4.1.4. Mecanismul procesului de hidroliză-condensare.....	84
4.1.5. Hidroliza și condensarea precursorilor nesilicatici.....	87
4.1.6. Evoluții structurale în masa de gel. Formarea porozității.....	89
4.1.6.1. Procesul de maturare a gelului.....	89
4.1.6.2. Uscarea controlată a gelurilor.....	92
4.1.6.2.1. Uscarea supercritică.....	94
4.1.6.2.2. Uscarea prin înghețare.....	96
4.1.6.3. Porozitatea gelurilor. Aerogeluri și Xerogeluri.....	97
4.1.6.4. Tratamentul termic de consolidare a structurii poroase.....	98
4.2. Lucrări experimentale.....	102

4.2.1. Obținerea membranelor filtrante de alumină prin metoda sol-gel.....	102
4.2.2. Obținerea filmelor de alumină prin metoda sol-gel .....	108
4.2.3. Controlul porozității filmelor macro- și mezoporoase de alumină obținute prin metoda sol-gel .....	113
4.2.3.1. Influența alcoolului polivinilic asupra porozității filmelor.....	113
4.2.3.2. Influența temperaturii de sinterizare asupra porozității filmelor.....	123
4.2.4. Controlul porozității gelurilor de alumină obținute prin metoda sol-gel...	130
4.2.4.1. Influența solventului și a agenților de diluție .....	130
4.2.4.2. Influența catalizatorului .....	133
4.2.4.3. Influența agenților poriferi.....	138
4.2.4.4. Influența temperaturii de sinterizare.....	150
4.2.5. Concluzii .....	156
5. Concluzii generale .....	158
Bibliografie .....	163

## Introducere

Metodele neconvenționale de sinteză au apărut odată cu progresele tehnologice din domeniul științei materialelor ca o adaptare firească la cerințele pieței pentru materiale avansate. Aceste metode au fost propuse ca și soluții pentru eliminarea dezavantajelor principale ale metodelor clasice sau ca alternativă de obținere a unor materiale performante cu proprietăți speciale. Cu toate că din punct de vedere economic metodele neconvenționale nu pot concura cu tehnologiile convenționale, aceste metode s-au impus în acele ramuri ale industriei unde se dorește obținerea de materiale de puritate ridicată cu proprietăți speciale și structuri respectiv texturi controlate la nivel nanometric sau uneori chiar la nivel molecular [1].

Dezvoltarea în ultimul deceniu a nanotehnologiilor și numeroasele aplicații ale acestora în domeniul tehnicii de vârf au dus la necesitatea obținerii de materiale nanostructurate sau nanocompozite cu puritate ridicată și proprietăți dirijate. Acestea au făcut ca cercetările din domeniul materialelor ceramice avansate, să arate un interes deosebit pentru procesarea acestor tipuri de materiale.

Principalele metode neconvenționale de sinteză a materialelor ceramice sunt: metoda coprecipitării, piroliza unor aerosoli, metoda crio-chimică, metoda precursorilor hidrosilicatici, metoda sol-gel, descompunerea termică a unor combinații complexe, sinteza solvothermală, metoda Pechini, metoda combustiei, metoda de procesare în plasmă, metoda electroforetică, depunere chimică sau fizică din fază de vapori, electroliza unor topituri, etc. [1-8]. Aceste metode moderne, care se bazează pe obținerea într-o primă fază a unei soluții omogene, în care cationii metalelor dorite se află distribuiți la scară ionică, conduc la obținerea unor materiale ceramice cu proprietăți net superioare celor rezultate în cazul utilizării metodei clasice: suprafață specifică ridicată, comportare bună la sinterizare, compoziție chimică și fazală identică cu cea proiectată și nu în ultimul rând, grad foarte avansat de omogenitate și puritate [1,3].

Utilizarea metodelor neconvenționale permite obținerea unor compuși ceramici la temperaturi mult mai reduse decât metodele clasice, cu o puritate avansată, dimensiune redusă a particulelor (de ordinul nanometrilor) și un control foarte bun al operatorului, asupra caracteristicilor produsului de reacție; dificultățile principale ale acestor metode sunt legate de costul ridicat al materiilor prime și aparatura uneori sofisticată care este necesară; aceste dificultăți de ordin economic explică de ce multe din metodele neconvenționale sunt încă în fază de cercetare-dezvoltare. În cazul unora dintre aceste metode neconvenționale există încă aspecte teoretice insuficient clarificate deoarece metoda de preparare a materialelor ceramice are un rol hotărâtor asupra proprietăților acestora [1,4]. Cercetările din domeniul materialelor avansate au arătat că, materialele de aceeași compoziție chimică dar preparate prin diferite metode de sinteză prezintă proprietăți fizice și chimice diferite.

# 1. Metodele neconvenționale de sinteză – soluție de obținere a unor materiale cu proprietăți dirijate

În momentul de față, una dintre direcțiile principale de cercetare din domeniul științei materialelor o constituie sinteza și procesarea materialelor avansate. Aceasta presupune punerea la punct a unor tehnologii cât mai eficiente atât din punct de vedere al timpului alocat sintezei și procesării ulterioare, cât și din punct de vedere al consumurilor energetice aferente. În plus, o atenție deosebită se acordă impactului tehnologiilor utilizate asupra mediului înconjurător, fiind încurajate tehnologiile nepoluante [1]. Obținerea unor pulberi filme sau produse finite cu anumite caracteristici, care să satisfacă cerințele impuse de diversele utilizări ale acestora, reprezintă unul dintre domeniile de actualitate din cercetarea mondială [1,2,4-6]. Metodele care se utilizează în sinteza acestor materiale sunt dintre cele mai diferite, cu mențiunea că fiecare metodă asigură anumite caracteristici de performanță produsului rezultat.

Numeroasele aplicații ale nanotehnologiilor și nanomaterialelor în domeniul tehnicii de vârf au dus la obținerea unei game largi de materiale cu proprietăți dirijate. În general, un astfel de material este solicitat pentru o proprietate esențială unei aplicații date: rezistență mecanică ridicată, rezistență chimică foarte bună, proprietăți electrice sau magnetice, proprietăți termice superioare, textură ordonată la scală micro- sau nanometrică, biocompatibilitate, etc. [5].

Alegerea celui mai bun material pentru o aplicație dată este o problemă din ce în ce mai complexă. Criteriile care sunt luate în considerație pentru acestea sunt: valoarea proprietăților esențiale pentru o aplicație dată, accesibilitatea, aspecte ecologice și politica economică [5].

Materialele ceramice, datorită multitudinii de faze cristaline și aranjărilor structurale ce se formează în timpul obținerii acestora, prezintă o serie de proprietăți valoroase (Fig.1.1) ce le conferă aplicații multiple în numeroase tehnologii avansate [5]. Datorită gamei foarte largi de compuși ceramici și posibilităților de a induce sau modifica o serie proprietăți valoroase ale acestora prin introducerea de aditivi sau modificatori în structura lor s-au dezvoltat o serie de direcții de cercetare, cum ar fi: ceramică funcțională, ceramică structurată, bioceramică și nanocompozite ceramice [6]. S-au dezvoltat astfel o serie de metode și tehnologii neconvenționale de obținere a acestor materiale complexe cu funcții multiple prin care s-au putut miniaturiza componentele electronice și s-a crescut capacitatea de stocare a componentelor de calculator.

**Ceramica funcțională**, datorită unor proprietăți ca: dielectricitate, feroelectricitate, piezoelectricitate, piroelectricitate, feromagnetism, magneto-rezistivitate, supraconductivitate, biocompatibilitate și proprietăți electronice, ionice electrooptice s-a implementat pe scară largă în tehnologii și aplicații noi din domeniul energetic, electronic, informatic (hardware), aeronautic, medical, etc. [9].

**Ceramica structurată**, obținută prin inducerea unor proprietăți mecanice, termice și electrice unor oxizi, compuși oxidici și compuși ceramici neoxidici datorită posibilităților de proiectare structurală (până la nivel nanometric sau chiar atomic), design structural și control al defectelor de structură, a devenit baza unui număr



mare de micro- și nanotehnologii prin care se obțin îmbunătățiri substanțiale a proprietăților componentelor și dispozitivelor electronice în special a celor semiconductoare sau cele folosite pentru memorii RAM (Random Access Memory) [9].

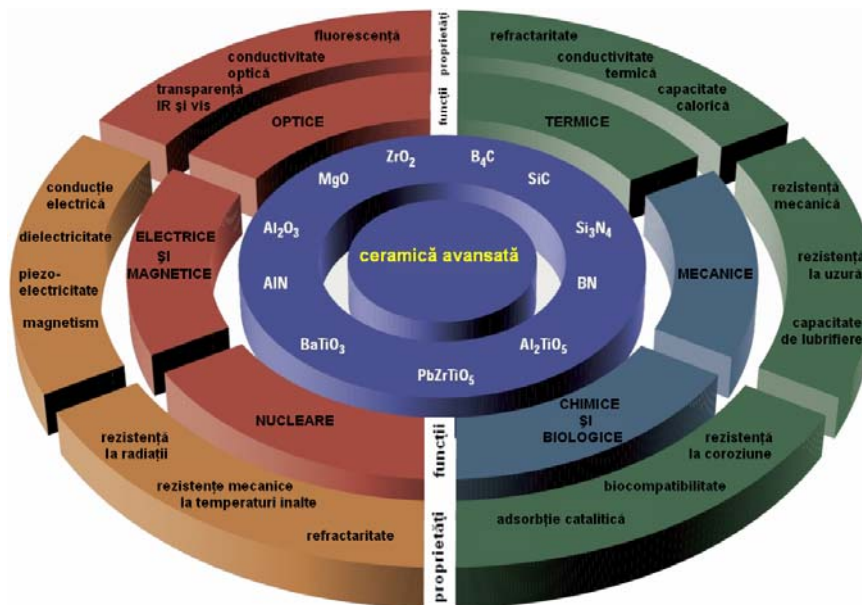


Fig.1.1. Proprietățile și funcțiile principale a ceramicii avansate.

**Bioceramica**, datorită unor proprietăți ca: biocompatibilitate cu organismul uman și animal, rezistențe mecanice și chimice comparabile cu sistemul osos sau dentar, s-a impus ca material de bază în domeniul medical, fiind folosită la ora actuală pe scară largă la obținerea unor implanturi osoase și dentare [9].

**Nanocompozitele ceramice**, cu proprietăți mecanice și termice superioare constituie soluția optimă pentru acele tehnologii și aplicații în care se impun proprietăți ca: duritate, tenacitate, rezistență mecanică, rezistență la oboseală la temperaturi ridicate, rezistență la șoc termic, superplasticitate [10].

Ceramica avansată, cu proprietăți specifice are un rol important în obținerea performanțelor unor dispozitive și echipamente, este folosită într-o serie de tehnologii și aplicații [10-14] după cum urmează:

- În protecția mediului la obținerea filtrelor ceramic folosite la purificarea apelor sau a gazelor corozive; la tratarea deșeurilor nucleare prin vitrifiere sau cementare; la fabricarea produselor sanitare cu acțiune bactericidă, la

- obținerea suporturilor pentru catalizatori folosiți la reducerea noxelor de tip  $\text{CO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  și  $\text{SO}_x$ ; etc.
- În domeniul electronicii la fabricarea substraturilor semiconductoare, supraconductoare și izolatoare a circuitelor integrate multistrat; la obținerea componentelor din ceramică conductoare de ioni pentru baterii, acumulatori și senzori; la obținerea straturilor de ceramică feroelectrică pentru condensatori, termistori și dispozitive electrooptice; la obținerea ceramicii feromagnetice folosită în telecomunicații și electronică; ca material de bază pentru fabricarea elementelor pentru rezistențe electrice.
  - În medicină la obținerea implanturilor bioceramice pentru ortopedie (proteze osoase) și stomatologie (proteze dentare, adevizi dentari, etc.); la fabricarea biocipurilor de detecție a substanțelor periculoase pentru organism, etc.
  - În aeronautică și cosmonautică la fabricarea componentelor de superrefractare ușoare pentru motoarele cu reacție; lubrifianți de temperaturi mari (de ex.  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ); acoperiri antifricțiune pentru componente de avioane și rachete; garnituri de etanșare termorezistente; acoperiri de protecție cu rezistențe ridicate la impact; la confecționarea costumelor rezistente la radiații pentru cosmonauți, etc.
  - În industria energetică, la obținerea celulelor solare, a celulelor de combustie, a acumulatorilor de hidrogen; la obținerea straturilor termo- și electroizolante care să reducă semnificativ pierderile din sistemele de transmitere a energiei electrice; la fabricarea acumulatorilor și bateriilor electrice de dimensiuni reduse și cu capacitate de stocare mare; etc.
  - În domeniul nuclear, la fabricarea atenuatorilor de neutroni; la obținerea straturilor rezistente la radiații pentru încapsularea deșeurilor radioactive; la realizarea combustibililor nucleari; la obținerea scuturilor de neutroni; etc.
  - În industria prelucrării metalelor la fabricarea cuțitelor pentru unelte de tăiat și a abrazivilor; la obținerea filierelor, matrițelor, lagărelor și garniturilor, la obținerea acoperirilor pentru recipiente folosite la metale topite și corozive; etc.
  - În domeniul nanotehnologiilor la obținerea nanofirelor de siliciu și germaniu; a membranelor nanoporoase; a filmelor și acoperirilor nanostructurate; a nanopulberilor și nanocompozitelor; etc.
  - În domeniul telecomunicațiilor la obținerea fibrelor optice; la construcția sateliților de emisie recepție; etc.

Dezvoltarea rapidă a societății și evoluțiile tehnologice din ultimii ani prevestesc o creștere a cererii pe piața mondială pentru materiale inovatoare cu proprietăți noi, obținute cu un consum minim de resurse naturale și fără impact negativ asupra mediului înconjurător. În viitorul apropiat se prevede apariția materialelor „inteligente” sintetizate prin asamblare la nivel atomic, care să asigure omenirii o viață mai sigură și mai sănătoasă, de aceea cercetările de bază în domeniul materialelor, reprezintă investiția cea mai importantă pe care o poate face un om de știință sau o societate.

## 1.1. Metode neconvenționale de sinteză a materialelor oxidice

Materialele oxidice tradiționale și moderne sunt azi de o mare diversitate atât compozițională cât și ca funcție de utilizare, acoperind domenii dintre cele mai importante ale chimiei aplicate la materiale tehnice pentru fabricarea unei game largi de produse. În acest sens, preocupările specialiștilor din domeniu sunt în principal orientate înspre un control cât mai eficient al purității, omogenității, porozității, dimensiunii granulelor, distribuției granulometrice, morfologiei, compoziției fazale și nu în ultimul rând texturii produsului respectiv, toți acești factori influențând în mod decisiv caracteristicile produsului realizat [1]. La toți acești parametri – care trebuie să se încadreze între anumite limite impuse de potențialele utilizări ale materialului respectiv – se adaugă factorul economic și impactul tehnologiei folosite asupra mediului înconjurător, astfel că, obținerea materialelor oxidice prin metode neconvenționale de sinteză s-a impus ca o necesitate, fără de care evoluțiile tehnologiilor de obținere al acestor tipuri de materiale nu ar putea avea loc.

Cererea pieței pentru materiale cu proprietăți dirijate cât mai performante a condus la dezvoltarea unei noi direcții de cercetare, al cărei principal obiect de activitate îl reprezintă îmbunătățirea proprietăților fizice și chimice ale produselor. Ideea de bază a materialelor cu proprietăți dirijate este aceea că prin utilizarea unor metode de sinteză diferite, unul și același material, având aceeași compoziție chimică și structură cristalografică, prezintă proprietăți diferite. Prin urmare, alegerea celei mai potrivite metode de obținere și identificarea condițiilor optime de sinteză permit depășirea sau minimalizarea dezavantajelor inerente oricărei metode de sinteză, asigurând totodată premisele maximizării avantajelor acesteia [1].

În ultimul timp s-au dezvoltat o serie de metode noi de sinteză, denumite neconvenționale, care permit obținerea de compuși oxidici cu proprietăți dirijate sau cu un consum de energie mult mai redus decât în cazul metodelor convenționale. Prin metode neconvenționale se poate reduce temperatura de sinteză a compușilor oxidici și se pot obține produși cu proprietăți prestabilite: filme, membrane, nanopulberi, materiale nanostucturate, pulberi reactive, etc. Alegerea celei mai adecvate metode de sinteză se face ținând cont pe lângă proprietatea principală impusă materialului de funcția sa de utilizare și de particularitățile sistemului proiectat, astfel că se impune o cunoaștere cât mai bună a tuturor metodelor de obținere, atât cele tradiționale cât și neconvenționale și în special a tuturor avantajelor și dezavantajelor oferite de acestea.

Principalele metode neconvenționale de sinteză a materialelor oxidice sunt: metoda coprecipitării, metoda precursorilor hidro-silicatici, metoda hidrotermală, metoda Pechini, metoda calcinării unor combinații complexe, metoda combustiei și metoda sol-gel.

### ❖ Metoda coprecipitării

Această metodă de preparare a compușilor oxidici constă în descompunerea termică a produșilor rezultați prin coprecipitare sub formă de hidroxizi, carbonați, oxalați sau săruri organice insolubile din soluții ce conțin ionii metalici respectivi [17]. Ca reactivi de precipitare pot fi folosiți [1]: amoniacul, carbonatul de amoniu

sau oxalatul de amoniu (care prin descompunere dau produși volatili), ureea sau hexametilentetramina (care prin hidroliză formează treptat și în toată masa soluției hidroxid de amoniu), etc.

Metoda bazată pe calcinarea unor coprecipitate de hidroxizi sau săruri se află la granița dintre metoda clasică – bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi, hidroxizi sau săruri, și metodele neconvenționale – în care se pornește de la sinteza unor precursori specifici. Coprecipitatele de hidroxizi sau săruri reprezintă un caz particular de amestecuri – care se disting printr-o omogenitate foarte ridicată, rezultată prin precipitarea simultană a componentilor. O omogenitate similară nu se poate practic atinge prin amestecarea mecanică a unor reactanți solizi. În plus, la calcinarea coprecipitatelor de oxizi sau săruri, rezultă oxizii într-o formă născândă, cu reactivitate sporită – care poate fi exploatată prin aplicarea unor tratamente termice favorabile formării produșilor de reacție doriți.

*Avantajele metodei* bazate pe coprecipitarea unor hidroxizi sau săruri [1,15-23] sunt următoarele:

- condiții mai bune de reacție între faze, datorită unui amestec intim și diviziunii avansate a particulelor reactante;
- creșteri vizibile ale vitezei de reacție și în consecință timp de reacție mai mici comparativ cu metoda clasică, datorită reactivității oxizilor rezultați în stare amorfă, într-un amestec perfect omogen și foarte fin dispersat;
- temperatură de calcinare mai redusă decât în cazul în care se folosesc amestecuri mecanice ale oxizilor simpli;
- se pot obține compuși oxidici cu compoziție stoechiometrică sau în oricare alte rapoarte;
- compușii oxidici se obțin cu reactivitate ridicată sub formă de pulberi ultrafine submicronice.

Printre *dezavantajele* pe care le prezintă această metodă [1,15] se pot menționa:

- metoda se poate aplica doar în cazul ionilor metalici care dau hidroxizi, carbonați, oxalați (formiați, acetați etc.) practic insolubili;
- metoda impune realizarea condițiilor de lucru în care reacția de coprecipitare să fie cantitativă;
- coprecipitatele de hidroxizi sunt foarte dificil de obținut în stare pură datorită proprietății lor de a reține foarte puternic impurități solubile adsorbite, care se regăsesc după calcinare în produsul final.
- precipitatele obținute trebuie spălate cu apă și/sau alcool sau alt solvent organic, de ex. acetonă.

În literatura privind sinteza compușilor oxidici prin metoda coprecipitării există o serie de exemple de oxizi dublii și micști cu aplicații diverse. Metoda este aplicată cu succes la obținerea unui număr mare de oxizi dublii cu proprietăți valoroase:  $ZrTiO_4$  obținut la temperaturi joase ( $700^\circ C$ ) [1];  $SrTiO_3$  cu proprietăți supraconductoare [20]; pulberi nanocristaline de  $CaTiO_3$  cu proprietăți dielectrice [21];  $LaFe_{12}O_{19}$  [17] și  $MnFe_2O_4$  [22] cu proprietăți feromagnetice;  $CaBi_2Ta_2O_9$  [18] și  $Pb(Zr,Ti)O_3$  [23] cu proprietăți feroelectrice și piezoelectrice,  $NiTiO_3$  cu proprietăți superrefractare [24] folosit ca lubrifiant solid,  $Ce_xTi_{1-x}O_2$  cu proprietăți catalitice în oxidarea CO [19] folosit la purificarea gazelor de evacuare a autoturismelor, etc.

### ❖ Metoda precursorilor hidrosilicatici

Se bazează pe reacția de precipitare care are loc la aducerea în contact a unei soluții de silicat de sodiu cu soluții ale unor săruri solubile ale metalelor alcalino-pământoase. Prin calcinarea acestor hidrosilicați la temperaturi peste 800°C se obțin metasilicații metalelor alcalino-pământoase respective (wolastonit, enstatit, diopsid) care reprezintă materii prime ceramice valoroase [1]. În plus, acești metasilicați pot fi utilizați ca surse de SiO<sub>2</sub> legat, în amestecuri de materii prime destinate obținerii unor pigmenți termorezistenți sau altor materii prime ceramice. La ridicarea temperaturii, acești metasilicați reacționează cu ceilalți oxizi din amestecul de materii prime, fără să mai existe neajunsul inertizării SiO<sub>2</sub>. Astfel se pot utiliza hidrosilicații metalelor alcalino-pământoase ca materii prime, (în care SiO<sub>2</sub>-ul se află sub o formă reactivă) pentru obținerea compușilor oxidici care alături de SiO<sub>2</sub> conțin și oxizi alcalino-pământoși sau alți oxizi care se pot adăuga după necesități în amestecul de reacție [1].

*Avantajele* metodei bazate pe utilizarea unor precursori hidrosilicatici [1,25-30] sunt următoarele:

- realizarea unei omogenități ridicate a amestecului de materii prime, deoarece se pleacă de la soluții (de săruri respectiv de silicat de sodiu);
- în majoritatea sintezelor, descompunerea precursorilor hidrosilicatici este concomitentă sau urmată imediat de formarea oxidului mixt;
- se reduce temperatura de sinteză a compușilor silicatici, formarea oxizilor micști fiind practic totală la temperaturi mai scăzute cu aproximativ 150-200°C, comparativ cu metoda clasică (bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi și/sau săruri ale metalelor) ;
- se evită formarea de α-cristobalit (puțin reactiv), prin formarea metasilicaților metalelor alcalino-pământoase, compuși în care SiO<sub>2</sub> este sub o formă mult mai reactivă;

Metoda prezintă și câteva *dezavantaje* [27,28] cum ar fi:

- poate fi folosită doar la obținerea compușilor silicatici;
- precipitatele obținute trebuie supuse spălării și filtrării pentru îndepărtarea sărurilor de sodiu;
- precipitatele obținute în urma reacțiilor deseori trebuie omogenizate în moara cu bile.

Prin această metodă se pot obține o serie de compuși silicatici: sub formă de silicați alcalino pământoși Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, 2(CaO,BaO)·SiO<sub>2</sub>, [1,25]; aluminosilicați de tip anortit (CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>) și gehlenit (2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>), [28]; feldspați plagioclazi sub forma unor soluții solide cu rapoarte molare anortit (CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>)/albit (Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub>)=1/1, 3/2 și 4/1 [28]; pigmenți termorezistenți [1,27] din clasa olivinelor 2CoO·SiO<sub>2</sub> și 2NiO·SiO<sub>2</sub>, cu structură de granat 3CaO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3SiO<sub>2</sub>, structură de sfen de staniu CaO·SnO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub>(Cr<sup>4+</sup>) și structură de zircon Zr<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub>, Zr<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub>; glazuri plumbice nefritate cu raportul PbO/SiO<sub>2</sub> variabil [1].

### ❖ Metoda hidrotermală

Metoda constă în obținerea unor elemente, compuși oxidici sau ceramici ca: monocristale, silicați, carbonați, germanați, etc. prin procesare din soluție la temperaturi și presiuni ridicate. Se realizează în autoclave rezistente la coroziune față de solventul utilizat și închise ermetic.

Sintezele hidrotermale au fost practicate de mult timp în scopul elucidării mecanismelor prin care s-au format în natură hidrosilicații alcalino-pământoși (talc, serpentin, crisotil, etc.). S-a dovedit că un rol esențial asupra compoziției și a structurii mineralelor formate îl au condițiile de sinteză: temperatură, presiune, pH-ul și compoziția chimică a sistemului [1].

*Avantajele* metodei bazate pe procesare în condiții hidrotermale [1,31-39] sunt următoarele:

- realizarea unei omogenități ridicate a amestecului de materii prime, deoarece se pleacă de la soluții;
- posibilitatea obținerii unor oxizi sau compuși la temperaturi mai joase și cu reactivitate ridicată;
- permite un control riguros al creșterii cristalelor atât din punct de vedere compozițional cât și dimensional – se pot obține monocristale mari sau de dimensiuni nanometrice;
- se pot obține faze cristaline care nu sunt stabile în jurul temperaturii de topire a materialului.

Printre *dezavantajele* metodei se pot aminti:

- necesitatea unor autoclave scumpe, rezistente la: coroziune, temperaturi și presiuni ridicate;
- imposibilitatea urmăririi proceselor, respectiv a compușilor intermediari formați în timpul sintezei.

Prin această metodă se pot obține: o serie de monocristale de calitate ca: rubin, cuarț sau pietre prețioase; zeoliți cu proprietăți impuse [1] de tipul stilbit ( $\text{Na}_2\text{Ca}_4[\text{Si}_{26}\text{Al}_{10}\text{O}_{72}]\cdot 34\text{H}_2\text{O}$ ) sau natrolit ( $\text{Na}_{16}[\text{Si}_{24}\text{Al}_{16}\text{O}_{80}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ); hidrosilicați de calciu: dellait ( $\text{Ca}_6(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2$ ), hillebrandit ( $\text{Ca}_2(\text{SiO}_3\text{H})(\text{OH})_2$ ) [31]; titanat de bismut  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  cristalizat tetraedric [32]; nanopulberi de soluții solide în sistemul  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  [33]; plăci fotoluminiscente de  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  [34]; hidroxiapatită nanocristalină [35]; nanocristale de HgTe fotoluminescente [36]; pulberi mezoporoase de  $\alpha\text{-LiAlO}_2$  folosit ca matrice pentru electrolitul din pile de combustie [37];  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  și  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  cu proprietăți fotocatalitice [38,39], etc.

### ❖ Metoda Pechini

Metoda „Pechini” poartă numele celui care în 1967 a patentat un ansamblu de tehnici experimentale, care permit sinteza de compuși oxidici, cu un foarte bun control al stoechiometriei reactanților și produșilor de reacție, omogenitate avansată în amestecul de reacție și un grad înalt de reproductibilitate ce depășesc performanțele metodei clasice de sinteză a compușilor ceramici, în special în ceea ce privește temperaturile de obținere și gradul de cristalinitate atins de produși la o

anumită temperatură [1]. Metoda „Pechini” mai este denumită și „metoda precursorilor polimerici” sau „metoda lichidelor amestecate” [40].

În principiu, metoda constă în formarea unui chelat prin reacția unui acid hidroxicarboxilic (cel mai frecvent acidul citric) cu diferiți cationi, introduși în sistem sub forma de săruri solubile (cel mai frecvent azotați). Soluția apoasă care conține acidul citric și sărurile metalelor dorite se amestecă apoi cu un polioliol (cel mai frecvent etilenglicol) și se încălzește la  $80\div 100^{\circ}\text{C}$ , obținându-se o soluție clară. Prin încălzire în continuare, între  $150\div 250^{\circ}\text{C}$  au loc reacții de condensare cu participarea grupărilor  $-\text{COOH}$  și  $-\text{OH}$ , care conduc la formarea unei „rășini” poliesterice; cationii metalici fiind distribuiți uniform în masa acestei rășini [1]. Prin calcinarea acestei rășini în atmosferă oxidantă, la temperaturi între  $500^{\circ}\text{C}$  și  $800^{\circ}\text{C}$ , componenta organică arde, cationii prezenți conduc la oxizii corespunzători, intim asociați și foarte reactivi, creând premisele interacțiunii lor – cu formarea compușilor oxidici doriți, la temperaturi sensibil mai joase și cu caracteristici fizico-chimice superioare compușilor obținuți prin metoda clasică. În funcție de modul în care este condus procesul și de scopul căruia îi este destinat produsul, acesta mai este sau nu supus unor operații ulterioare de sinterizare și tratament termic în scopul creșterii cristalinității.

Specific pentru sintezele în care intervin precursori polimerici este faptul că în stadiile inițiale ale sintezei se asigură o dispersie avansată și o mare omogenitate de distribuție a cationilor introduși în matricea polimerică, cu împiedecarea aglomerării sau precipitării acestora. De asemenea, se poate lucra chiar și cu componenți insolubili dispersați în amestecul de reacție, care odată cu inițierea procesului de polimerizare sunt prinși în matricea polimerică, ceea ce împiedecă segregarea sistemului și în unele cazuri asigură chiar o dispersie la scară moleculară.

*Avantajele* acestei metode, bazate pe utilizarea unor precursori polimerici [1,40-48] sunt următoarele:

- omogenitate avansată în amestecul de reacție, chiar și în cazul folosirii unor componenți insolubili;
- grad înalt de reproductibilitate;
- foarte bun control al stoechiometriei reactanților și produșilor de reacție;
- temperaturi de obținere a compușilor oxidici mai joase decât în cazul altor metode;
- posibilitatea obținerii unor pulberi nanocristaline cu reactivitate ridicată;
- permite obținerea de oxizi sau compuși oxidici sub formă de filme poroase subțiri.

Câteva dintre *dezavantajele* metodei Pechini ar fi:

- materii prime relativ scumpe;
- timpi lungi de procesare;
- metoda este sensibilă la condițiile de procesare.

Metoda este aplicată cu succes la obținerea unui număr mare de oxizi și compuși oxidici cu proprietăți valoroase: pulberi nanocristaline de  $\text{ZrO}_2$  stabilizate cu  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [41],  $\text{BaCeO}_3$  [42]; pulberi de  $\text{ZnO}$  utilizat la fabricarea varistoarelor [43]; pulberi nanocristaline cu proprietăți feroelectrice de  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  [44]; filme cu proprietăți electrice de  $\text{LiNbO}_3$  [45] și  $\text{SnO}_2$  [46]; pulberi de  $\text{NiTiO}_3$  și  $\text{CoTiO}_3$  cu structură de illmenit [47]; perovskiți [1,48] de tipul  $\text{SrR}_2\text{O}_4$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Yb}$ ), etc.



### ❖ Metoda calcinării unor combinații complexe

Metoda se bazează pe descompunerea termică a unor combinații complexe organice homeo- și heteropolinucleare care conțin ca ligand dianionul glioxilat, ( $C_2H_2O_4^{2-}$ ) sau anioni ai acizilor carboxilici (formic, acetic, oxalic). Ionii metalici se introduc sub formă de azotați în așa fel încât aceștia să se găsească în combinația complexă în același raport molar ca și în compusul proiectat. Aceste combinații complexe prin conversie termică la temperaturi relativ scăzute, generează oxizi micști cu proprietăți deosebite, pulberi cu reactivitate ridicată și cristalite nanometrice ușor sinterizabile [1].

În timpul arderii se creează o atmosferă reducătoare generată de arderea ligandului care poate fi valorificată cu succes în deplasarea echilibrelor redox în sensul favorizării formării compusului oxidic dorit, la cifre de oxidare inferioare ale ionului metalic [1].

*Avantajele* acestei metode, bazate pe calcinarea unor combinații complexe [1,30,49-56] sunt următoarele:

- gradul de cristalinitate redus și reactivitatea ridicată a metalelor și a oxizilor metalici din structura combinației complexe;
- anionul azotat se poate introduce prin 2, 3 sau mai mulți azotați metalici, obținându-se combinații complexe în care natura și proporția cationilor se poate varia în limite foarte largi;
- formarea compușilor proiectați la temperaturi mai scăzute decât în alte metode, deoarece cationii se găsesc amestecați intim și în raportul molar proiectat în combinația complexă;

*Dezavantajele* metodei sunt:

- costul ridicat al precursorilor organici, respectiv al unor azotați metalici;
- cinetica și mecanismul formării combinațiilor complexe prezintă diferențe mari în funcție de azotatul metalic;
- la sinteză se elimină gaze toxice de tip  $NO_x$ .

Prin utilizarea metodei bazată pe calcinarea unor combinații complexe se pot obține o serie de compuși oxidici cu reactivitate ridicată și suprafețe specifice mari după cum urmează: ferită de nichel ( $NiFe_2O_4$ ) [50]; hexaferită de plumb ( $PbFe_{12}O_{19}$ ) [51] respectiv bariu ( $BaFe_{12}O_{19}$ ) [52]; cromitul de zinc ( $ZnCr_2O_4$ ) [53]; aluminații de calciu ( $CaAl_2O_4$ ;  $Ca_3Al_2O_6$ ) [54]; pigmenți în sistemul  $ZnO-CoO-Al_2O_3-Cr_2O_3$  [55,56], etc.

### ❖ Metoda combustiei cu combustibil organic

Reprezintă o nouă direcție a sintezei prin combustie, dezvoltată în vederea obținerii unor oxizi și compuși oxidici cu proprietăți dirijate (suprafață specifică mare, nanopulberi, etc.). În principiu, această nouă variantă presupune desfășurarea unei reacții redox puternic exoterme între un agent oxidant, reprezentat cel mai adesea de azotați ai metalelor dorite și diverși agenți reducători, sau combustibili cu caracter organic [1], iar ca produși de reacție, alături de oxizii doriți (în stare solidă) rezultă o cantitate mare de gaze ( $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ).



Exotermicitatea proceselor redox asigură energia totală sau parțială necesară desfășurării reacțiilor chimice care conduc la obținerea materialelor proiectate.

În cazul acestei variante a metodei combustiei, reactanții se introduc sub formă de săruri ale metalului dorit (în mod uzual azotați – agenții oxidanți) și diverși combustibili organici cu rol de agent reducător cum sunt: uree ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ), aminoacizi (glicină și alanină), carbohidrazidă ( $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ ), tetraformaltriazină ( $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$ ), acid citric ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ), etc.

Principalele materiale care se pot obține prin metoda combustiei cu combustibil organic sunt materialele oxidice (oxizi, compuși oxidici, soluții solide), existând unele preocupări pentru extinderea condițiilor de sinteză în vederea obținerii oxisulfurilor și metalelor cu suprafață specifică ridicată [1].

*Avantajele* metodei combustiei bazate pe utilizarea unor combustibili organici [1,30,57-63] sunt următoarele:

- necesită aparatură simplă și materii prime disponibile la scară largă;
- necesită energii termice scăzute;
- se pot atinge temperaturi înalte de sinteză într-un timp foarte scurt, datorită căldurii degajate de către o reacție puternic exotermă;
- sintezele se desfășoară cu viteze mari și foarte mari;
- porozitatea, microstructura respectiv dimensiunea particulelor obținute poate fi indusă prin parametrii procesului;
- se pot crea condiții de obținere a produsului de reacție sub formă de nanopulberi cu suprafețe specifice mari, activitate catalitică și reactivitate ridicată;
- puritate avansată a produșilor de reacție obținuți, datorită utilizării unor materii prime de mare puritate, dar totuși accesibile;
- gradul de omogenitate al precursorului este unul foarte ridicat, motiv pentru care metoda permite sinteza unor compuși cu stoechiometrie complexă;

Câteva dintre *dezavantajele* metodei ar fi:

- insuficienta cunoaștere a fenomenologiei proceselor ce au loc în timpul combustiei;
- nu poate fi aplicată la obținerea produselor ceramice cu forme finite;
- costul ridicat al materiilor prime, în special al unor azotați metalici;
- se poate aplica în general doar la compușii a căror elemente se găsesc sub formă de azotați metalici;
- unii combustibili folosiți sunt compuși cu toxicitate ridicată (hidrazina);
- unele reacții decurg foarte repede, cu explozie, ceea ce creează probleme atât din punct de vedere al securității muncii cât și din punct de vedere al recuperării produsului de reacție care este uneori antrenat parțial în gazele de combustie.

Metoda este aplicată la obținerea unui număr mare de oxizi și compuși oxidici, sub formă de pulberi după cum urmează:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pentru abrazivi și suportți pentru catalizatori [1,57];  $\text{ZrO}_2$  pentru senzori de oxigen [1,56,58];  $\text{ZnO}$  pentru varistori [1,58];  $\text{TiO}_2$  pentru fotocatalizatori [1,58,59]; titanat de bariu ( $\text{BaTiO}_3$ ) nanostructurat cu proprietăți dielectrice [58,60]; manganat de litiu ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) pentru baterii tip Li-ion [58]; pulberi de aluminat de magneziu ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) [61]; pigmenți ceramici pe bază de Cr, Fe, Co [1,61-63], etc.

### ❖ Metoda sol-gel

Metoda sol-gel constă în prepararea unor geluri oxidice prin hidroliza și policondensarea anumitor compuși organometalici ca alcoolați, acetilacetați sau săruri de natură organică; caracteristic pentru aceștia este prezența unui cation metalic înconjurat de diferiți liganzi [1,64]. După un proces de densificare a gelului prin uscare, în condiții bine stabilite, produsul final mono sau polioxic se obține printr-un tratament termic în cadrul căruia se ard substanțele organice, au loc descompuneri și formări de noi compuși oxidici.

Succesul procesului sol-gel este datorat numeroaselor posibilități chimice pe care le oferă în domeniul obținerii de sticle, fibre ceramice, filme, materiale dielectrice, membrane, pulberi ceramice, catalizatori sau pigmenți.

Procesul sol-gel s-a impus în tehnică datorită multiplelor *avantaje* pe care le prezintă, cele mai importante fiind [1,6,30,64-77]:

- posibilitatea obținerii unor materiale foarte pure și omogene cât și a unor compoziții ce nu pot fi preparate prin metode convenționale;
- posibilitatea de a induce din condițiile de sinteză o porozitate uniformă, prestabilită precum și forme și dimensiuni controlate ale particulelor produsului finit;
- temperaturi de obținere a compușilor oxidici mai joase decât în cazul altor metode;
- posibilitatea obținerii unor pulberi nanocristaline cu reactivitate ridicată;
- permite obținerea de oxizi sau compuși oxidici sub formă de filme poroase subțiri.

Printre *dezavantajele* metodei sol-gel se pot aminti:

- costul ridicat al precursorilor alcoxidici;
- timpi lungi de procesare;
- contracții foarte mari la uscare și ardere;
- metoda este sensibilă la condițiile de procesare.

Numeroasele aplicații ale procesului sol-gel se datorează ușurinței cu care direct din stadiul de gel, pot fi obținute produse cu forme diferite, combinate cu o compoziție și o microstructură ce pot fi controlate, precum și temperaturi scăzute de procesare. S-au obținut prin această metodă: filme subțiri de oxizi și acoperiri ceramice de:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [1,64,65,77],  $\text{TiO}_2$  [66,67,77],  $\text{SnO}_2$  și  $\text{In}_2\text{O}_3$  [68],  $\text{PbTiO}_3$  [6],  $\text{LiTaO}_3$  [69];  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  [6],  $\text{NiTiO}_3$  și  $\text{CdTiO}_3$  [67]; pulberi ceramice:  $\text{BaTiO}_3$  [70],  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [1,71],  $\text{WC}$  [72]; nanocompozite ceramice ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ ) [73]; fibre ceramice: de alumina [74,77], mullitice [75],  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_x$  [76], etc.

## 1.2. Materiale nanostructurate cu porozitate controlată

Odată cu studiul materialelor în special a texturii acestora la nivel nanometric, locul cercetărilor privind descoperirea de materiale noi a fost luat de cercetări sistematice în procesarea materialelor nanostructurate precum și în controlul, inducerea și dirijarea proprietăților acestor materiale prin manipulare și

autoasamblare moleculară [78]. Acest domeniu oferă o serie de provocări și oportunități cercetătorilor de a lucra într-un domeniu dinamic ca: procesare, design și caracterizare a materialelor nanoporoase cu funcțiuni specifice.

Structura materialelor la nivel nanometric este de interes practic deoarece în acest domeniu sunt controlabile interacțiunile între atomii și moleculele unui material în vederea formării structurilor cu proprietăți speciale (unice) dependente de dimensiunile structurilor de bază ale acestora [78]. Materialele nanostructurate sunt constituite din cristalite de dimensiuni nanometrice cu structură ordonată sau dezordonată la mică sau mare distanță și/sau nanopori. Manipularea materialului la această scară submicronică și controlul exact al proprietăților și funcțiilor acestuia este principala marcă a nanotehnologiilor existente.

Interesul crescut pentru producerea materialelor nanostructurate a apărut odată cu descoperirea posibilităților de dirijare și prestabilire a proprietăților acestor materiale printr-un control al dimensiunii nanoparticulelor și a asamblărilor acestora la scală nanometrică pe un domeniu de  $1 \div 100$  nm.

Materialele nanoporoase, reprezintă o clasă de materiale de mare interes din domeniul materialelor nanostructurate deoarece prezintă suprafețe specifice mari, volum mare de pori, distribuție dimensională a porilor uniformă și proprietăți superficiale specifice. Aceste materiale oferă perspective pentru o nouă generație de materiale funcționale cu proprietăți dirijate pentru aplicații ca: procese de adsorbție, membrane, senzori, acumulateoare de energie, catalizatori și fotocatalizatori, biotehnologie, etc [78].

Conform IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) materialele microporoase sunt cele care au pori de dimensiuni sub 2 nm, mezoporoase cu dimensiunea porilor între  $2 \div 50$  nm și macroporoase cu pori mari de peste 50 nm. Astfel noțiunea de materiale nanoporoase (încetățenită în domeniul materialelor nanostructurate) cuprinde întreaga categorie de materiale mezoporoase dar și o parte din materialele micro și macroporoase, specific acestor materiale fiind porozitate ridicată și pori cu diametrul cuprins între  $1 \div 100$  nm. Se disting două tipuri de nanopori: deschiși – care comunică cu mediul în care se află materialul și închiși – care sunt izolați de mediul înconjurător. Materialele cu nanoporii închiși își găsesc aplicații în izolații termice și fonice și în aplicații unde se cer greutăți specifice mici. Materialele cu nanopori deschiși sunt folosite în procesele de adsorbție cataliză și detecție, iar pentru procese de membrană, separare și filtrare sunt importanți porii deschiși la ambele capete (pori cilindrici).

Materialele nanoporoase pot fi de natură organică, anorganică, metalică sau ceramică, însă majoritatea lor sunt de tip oxidic, inerte, cu stabilitate termică și chimică ridicată și în general netoxice, caracteristici care recomandă aceste tipuri de materiale pentru aplicații diverse. În tabelul 1.1 sunt prezentate clasele de materiale nanoporoase disponibile și câteva din caracteristicile lor specifice [78].

Materialele nanoporoase prezintă proprietăți unice, care nu apar la alte tipuri de materiale omoloage. Variația compozițională, a porozității, a dimensiunilor porilor, a distribuției acestora, conferă proprietăți superficiale diferite care determină funcțiile de utilizare diferite în aplicațiile practice, astfel este foarte importantă o bună cunoaștere a metodelor „neconvenționale” de obținere a acestor materiale și în special a factorilor și parametrilor care influențează textura acestor materiale.

Pentru diferite aplicații ale materialelor nanoporoase se impun seturi diferite de caracteristici controlate. Astfel, de exemplu un material nanoporos pentru a putea fi utilizat în procese de ultrafiltrare trebuie să prezinte un volum cât mai ridicat de nanopori deschiși, o distribuție dimensională a porilor cât mai uniformă, rezistențe mecanice bune pentru presiuni mari de filtrare, rezistențe chimice bune

față de lichide și gaze corozive, rezistențe termice bune, stabilitate și durabilitate în funcționare.

Tabelul 1.1. Clase de materiale nanoporoase.

<b>Material</b>	<b>Polimeri</b>	<b>Carbon</b>	<b>Sticle</b>	<b>Alumino-silicați</b>	<b>Oxizi</b>	<b>Metale</b>
<b>Proprietăți</b>						
<b>Dimensiunea porilor</b>	Mezo- și macropori	Micro- și mezopori	Mezo- și macropori	Micro- și mezopori	Micro- și mezopori	Mezo- și macropori
<b>Suprafața specifică</b>	mică	mare	mică	mare	medie	mică
<b>Porozitatea</b>	> 0,6	0,3÷0,6	0,3÷0,6	0,3÷0,7	0,3÷0,6	0,1÷0,7
<b>Rezistența mecanică</b>	medie	mică	mare	redușă	redușă-medie	mare
<b>Stabilitate termică</b>	redușă	înaltă	bună	medie și înaltă	medie și înaltă	înaltă
<b>Stabilitate chimică</b>	slabă și medie	bună	bună	bună	foarte bună	bună
<b>Preț</b>	scăzut	ridicat	ridicat	scăzut și mediu	mediu	mediu
<b>Durata de viață</b>	scurtă	lungă	lungă	mediu și lungă	lungă	lungă

Materiale nanostructurate funcționale sunt dificil de obținut prin sinteză directă, însă în multe cazuri prin modificări post-sinteză se pot îmbunătăți sau induce anumite proprietăți și funcționalități. Spre exemplu materialele mezoporoase destinate catalizei pot fi funcționalizate prin imobilizarea unor grupări organice (fenil, tiol, amino, carboxil, carbonil, etc.) pe suprafața lor sau în porii acestora, de asemenea în masa acestora pot fi încorporați oxizi ai metalelor tranzitionale ca și substrat pentru catalizator [78].

Cea mai răspândită modalitate de a obține materiale nanostructurate cu porozitatea controlată este utilizarea unor materiale organice cu molecule mici sau al unor polimeri, bloc-copolimeri sau surfactanți care încorporează în structura materialului funcționează ca și agenți de control al structurii sau formează un șablon de tip organic. Prin înlăturarea pe cale chimică sau prin ardere a șablonului în masa materialului se creează goluri cu forma și dimensiunile date de acesta. Structura și dimensiunile porilor formați pe această cale depinde de o serie de factori cum ar fi: natura interacțiunilor între rețeaua de bază a materialului și șablonul organic, capacitatea rețelei de a încorpora șablonul, dimensiunile șablonului precum și de posibilitatea de restructurare a rețelei gazdă după înlăturarea șablonului [1]. În funcție de natura și dimensiunea materialelor organice folosite ca agenți poriferi, precum și de posibilitatea de a dispersa aceste materiale cât mai uniform în masa de gel se pot obține, (în urma înlăturării acestora prin ardere) produse cu o suprafață specifică, interconectivitate a porilor, distribuție a porilor și o porozitate impusă.

Nanomaterialele funcționale cu porozitate controlată au un impact profund asupra multor industrii ca microelectronică, medicină, energetică, etc. În aceste domenii există implementate o serie de aplicații ale unor zeoliți micro- și nanoporoși ca și site moleculare, catalizatori sau membrane.

Inducerea de mezopori cu dimensiuni controlate este în plină cercetare și dezvoltare pentru extinderea domeniilor de utilizare a acestor materiale spre domenii ca: separări biologice, obținerea biosenzorilor, stocare și producere de energii neconvenționale, materiale pentru pile de combustie, celule solare, fabricarea semiconductorilor, administrarea dirijată de medicamente, etc.

### 1.3. Materiale ceramice cu textură controlată

Designul texturii materialelor ceramice în sensul obținerii unor structuri ordonate cu particulele constitutive orientate spațial, planar sau axial, cu creșteri unidimensionale sub formă de fibre sau creșteri sub formă de particule sferice cu dimensiuni submicronice, respectiv inducerea de defecte în rețelele cristaline sau creșterea de nanocristalite cu dimensiuni controlate, sunt domenii de larg interes în cercetarea mondială actuală datorită posibilităților de dirijare și inducere de proprietăți și funcțiuni valoroase unor astfel de materiale.

Prin dezvoltarea nanotehnologiilor care permit obținerea materialelor cu textură dirijată prin asamblarea particulelor constitutive la nivel nanometric, molecular sau chiar atomic se pot obține o serie de materiale avansate cu proprietăți speciale atât la nivel de laborator cât și la nivel tehnologic și industrial. Astfel de materiale sunt: nanoparticule, nanopulberi, nanotuburi, nanofibre, nanofire și nanocompozite ceramice.

**Nanoparticulele și nanopulberile** prezintă o arie largă de interes științific deoarece la acest nivel aceste particule prezintă suprafețe specifice mari și reactivitate ridicată în care predomină interacțiunile interfaciale între particulă și mediul în care se află aceasta. Proprietățile unui material macrotexturat sunt mult diferite de proprietățile aceluiași material aflat sub formă de nanoparticule deoarece fracția de atomi aflați la suprafața materialului din numărul total de atomi este minuscul, în timp ce în cazul nanoparticulelor fracția de atomi de pe suprafața acestora din numărul total de atomi este semnificativă.

Datorită dimensiunilor reduse și suprafețelor specifice mari nanopulberile ceramice se sinterizează la temperaturi mai joase și într-un timp mai scurt decât micropulberile; chiar și procesul de difuzie în particule are loc cu viteze mai mari.

Nanoparticulele în general formează suspensii, deoarece datorită suprafețelor specifice mari există la suprafața particulelor o interacțiune suficient de puternică, astfel încât să se anuleze diferențele de densitate între particulă și lichid, diferențe ce ar putea duce la separarea acestor particule de lichid.

Materialele aflate sub formă de nanoparticule prezintă deseori proprietăți optice neprevăzute, datorită faptului că dimensiunea lor este suficient de mică în raport cu lungimea de undă a luminii astfel că acestea absorb o cantitate foarte mică de lumină și apare cu preponderență fenomenul de difuzie a luminii. De exemplu nanoparticulele de aur în sisteme coloidale apar colorate în roșu închis spre negru, iar nanoparticulele de cupru sunt transparente.

Nanoparticulele de ZnO sunt folosite în ecrane de protecție împotriva radiațiilor UV datorită capacității acestora de a absorbi aceste radiații [79]. Nanoparticule de Zn, Ag, ZnO au acțiuni antibacteriale, antibiotice și antifungicide atunci când sunt incorporate în acoperiri, fibre, polimeri, plastic sau chiar și textile. Nanoparticulele își găsesc aplicații largi în fabricarea catalizatorilor sau a suporturilor

pentru catalizatori. Spre exemplu platina, care este un material inert, atunci când se află sub formă de nanoparticule se transformă într-un catalizator eficient. Nanoparticule de  $\text{WO}_3$  sunt folosite în radiologia dentară deoarece sunt impermeabile la radiații X [80]. De asemenea nanoparticule  $\text{WO}_3$  acoperite cu ADN se folosesc ca și suport pentru transfer intercelular de material genetic la plante.

**Nanotuburile** de carbon sunt din ce în ce mai studiate și utilizate în diferitele nanotehnologii datorită unor proprietăți neîntâlnite la alte materiale. Nanotuburile au o conductibilitate termică pe lungimea tubului de 6000 W/m/K, mult superioară metalelor (spre exemplu, cupru are o conductibilitate de 385 W/m/K); în schimb sunt izolatori termici pe direcția perpendiculară pe axa tuburilor. Nanotuburile au o stabilitate termică ridicată de până la 2800°C în vid și în jur de 750°C în aer și prezintă rezistențe mecanice ridicate [81].

Nanotuburile de carbon se folosesc pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice, termice și electrice a compozitelor de tip polimer armat cu tuburi de carbon și pentru obținerea fibrelor hibride de tip ceramică-nanotub de carbon. Datorită modului de conducție a curentului nanotuburile de carbon sunt ideale pentru fabricarea circuitelor integrate, a componentelor electrice și a sistemelor nanoelectromecanice pentru disiparea curentului electrostatic [82], respectiv la fabricarea memoriilor de tip NRAM.

**Nanofibrele și nanofirele** sunt fire și fibre a căror diametru nu depășește 100 nm [83]. Prezintă importanță tehnologică în special nanofirele metalice (de ex. Ni, Pt, Au, etc.), nanofirele semiconductoare (de ex. InP, Si, GaN, etc.) și nanofirele izolatoare (de ex.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , etc.) în electronică, la interconectarea componentelor metalice a dispozitivelor cuantice, la fabricarea dispozitivelor optoelectronice și nanoelectromecanice, etc.

Nanofibrele sunt utilizate pentru obținerea compozitelor cu proprietăți mecanice superioare în special la armarea acestora și la obținerea de nanocompozite cu plasticitate ridicată, rezistente la șoc termic și la oboseală la temperaturi ridicate.

**Nanocompozitele** sunt materiale realizate prin introducerea unor nanoparticule în masa unui material în vederea obținerii unor proprietăți speciale [10]. Se pot utiliza nanopulberi, nanotuburi de carbon, sau nanofibre în proporție de 0,5÷5% în vederea îmbunătățirii proprietăților electrice, termice și mecanice a materialului de bază. Nanocompozitele biocompatibile cu organismul uman prezintă importanță deosebită în medicină la refacerea țesuturilor osoase și a articulațiilor prin implanturi de astfel de materiale.

#### **1.4. Filme și membrane ceramice**

Gama largă de materiale, tehnici de preparare și aplicații ale filmelor și acoperirilor ceramice arată că acest domeniu este unul interdisciplinar și de mare interes pentru tehnologiile avansate. Duritatea ridicată și inerția față de agenți corozivi conferă acestora aplicații în domenii ca acoperiri protective – rezistente la abraziune – împotriva coroziunii și oxidării [1,6] iar proprietățile optice și electronice conferă acestora utilizări multiple la fabricarea dispozitivelor optice și electronice.

Din punct de vedere funcțional și în funcție de grosimea lor, filmele ceramice prezintă o gamă variată de tipuri, structuri și aplicații. Gama de filme ceramice se

întinde de la straturile de oxizi formate pe cale naturală la suprafața oțelurilor și aliajelor inoxidabile a căror grosime nu depășește 10 nm și care nu permit accesul oxigenului spre metal, până la straturi de emailuri cu o grosime de până la 1 mm depuse pe produse metalice cu rol anticoroziv. Tipurile principale de filme și acoperiri ceramice, respectiv caracteristicile principale ale acestora [1,6,84] sunt date în tabelul 1.2.

Tabelul 1.2. Tipuri de filme și acoperiri ceramice.

Caracteristica principală	Tipul de film ceramic
<b>Rezistență la uzură</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , B <sub>4</sub> C, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CrB <sub>2</sub> , CrSi <sub>2</sub> , Cr <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> , Mo <sub>2</sub> C, MoSi <sub>2</sub> , SiC, TiB <sub>2</sub> , TiC, WC, HfC, ZrC, VC,
<b>Rezistență la fricțiune</b>	MoS <sub>2</sub> , BN, BaF <sub>2</sub> , AlN, HfN, ZrN, TiN
<b>Rezistență la coroziune</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
<b>Rezistențe termice</b>	Ca <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , β-Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>
<b>Conductivitate electrică</b>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SnO <sub>2</sub> , YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> , Nb <sub>3</sub> Ge, CuMoS <sub>8</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Pb(Zr <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> )O <sub>3</sub>
<b>Semiconductori</b>	GaAs, Si
<b>Izolatori electrici</b>	SiO <sub>2</sub>
<b>Feroelectricitate</b>	Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , PbTiO <sub>3</sub> , BaTiO <sub>3</sub>
<b>Selectivitate optică</b>	BaF <sub>2</sub> /ZnS, CeO <sub>2</sub> , CdS, CuO/CuO <sub>2</sub> , Ge/ZnS, SnO <sub>2</sub> , GaAs, InSb, CuInS <sub>2</sub> , HfO <sub>2</sub> , ThO <sub>2</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Senzori</b>	SiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>

Datorită numărului mare de filme ceramice cu un imens potențial tehnologic s-au dezvoltat o serie de metode și tehnici de obținere ale acestora; majoritatea metodelor s-au impus în tehnică datorită posibilităților pe care le oferă acestea în sensul ajustării sau inducerii unor proprietăți valoroase și nu în ultimul rând datorită posibilităților de obținere de filme cu grosimi controlate începând de la nivel nanometric până la nivel macroscopic de ordinul milimetrilor [2,65]. Printre metodele cele mai uzuale de producere a filmelor ceramice se numără: sprayerea, electroforeza, termoforeza, depunere chimică din fază de vapori, depunere fizică din fază de vapori, pulverizarea în flacără sau plasmă, respectiv depunere din soluție prin imersare și centrifugare.

În ultimii ani, prepararea membranelor anorganice și în special a celor ceramice prezintă un interes deosebit, deoarece comparativ cu membranele convenționale, organice, acestea prezintă o serie de avantaje cum sunt: stabilitate termică, chimică și mecanică, posibilitatea de a fi curățate sau sterilizate la temperaturi ridicate și nu prezintă modificări în contact cu lichidele (nu se umflă și nu se contractă).

Pentru prepararea membranelor ceramice micro- și nanoporoase s-a impus metoda sol-gel, deoarece asigură pe lângă temperaturi joase de sinteză și suprafețe specifice mari, posibilitatea inducerii unei porozități și dimensiuni ale porilor controlate din parametrii tehnologici ai procesului. Aceste proprietăți conferă acestor

membrane posibilitatea de a fi utilizate în procese de filtrare și separare pentru lichide și gaze corozive la temperaturi ridicate [1,65].

Ca suport pentru membrane se utilizează diferite materiale ceramice dintre care cel mai utilizat este  $\alpha$ -alumina. Selectivitatea membranei se obține prin depunerea unui strat poros pe suprafața suportului [1]. Cele mai utilizate membrane ceramice sunt de tip mono sau multistrat al unor oxizi ca:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc.

### **1.5. Metode specifice de investigație în sinteza materialelor prin metode neconvenționale**

Progresele tehnologice din domeniul materialelor oxidice, dezvoltarea unor tehnologii pentru obținerea materialelor ceramice avansate precum și cercetările efectuate pentru obținerea unor materiale cu structură și textură dirijată au fost posibile datorită disponibilității unor tehnici de investigare care oferă informații valoroase despre aceste tipuri de materiale. Perfecționarea și construirea de noi tipuri de instrumente și aparate capabile să investigheze la scară submicronică (până la nivel molecular sau atomic) structura și chimia materialelor, au dus la dezvoltarea cercetărilor din domeniul nanotehnologiilor și la obținerea de materiale cu proprietăți speciale. Diversitatea extremă și caracteristicile superioare ale materialelor solicitate de dezvoltările tehnico-științifice din ultimii ani necesită o permanentă aprofundare a cunoștințelor privitoare la dependența proprietăților de structură și textură, la procesele intime din tehnologia de fabricație precum și la factorii care le condiționează.

Mijloacele de investigație moderne automatizate și computerizate se caracterizează printr-un grad înalt de reproductibilitate și sensibilitate, precizie ridicată și aplicabilitate deosebit de largă, utilizarea lor fiind justificată nu numai în cercetarea de specialitate dar și în practica curentă a laboratoarelor industriale. Aparatura reprezintă – chiar pentru cele mai recente tehnici experimentale – produse de mare serie, realizate compact și robust, a cărei deservire nu este legată de dificultăți deosebite. Costurile ridicate ale aparatelor moderne sunt pe deplin compensate de rapiditatea mare a determinărilor și de exactitatea rezultatelor.

Metodele de investigare cuprind studiul proprietăților și particularităților materialelor legate de textură, aspectul suprafețelor particulelor, porozitate, suprafață specifică, distribuția dimensională a porilor, compoziție fazală, compoziție chimică, comportare termică, precum și alți factori care sunt greu de cuantificat [85,86]. În acest cadru aplicarea largă a analizei Röntgeno-structurale, a metodelor spectroscopice și termice, a metodelor bazate pe adsorbție de gaze, a microscopiei electronice și optice, etc., se impun ca o necesitate obiectivă în investigarea materialelor avansate.

În ultimele decenii s-au făcut progrese remarcabile în domeniul fabricării materialelor oxidice cu porozitatea ordonată la scară nanometrică cu aplicații în electrotehnică și electronică, aeronautică, etc., precum și a materialelor solide cu porozitate ridicată și suprafețe specifice de ordinul sutelor de  $\text{m}^2/\text{g}$ , cu aplicații în industria catalizatorilor, adsorbanților și membranelor ceramice. Pentru că proprietățile acestor materiale sunt numeroase și complexe, există o varietate de tehnici de caracterizare ale acestora, bazate pe diferite principii fizice sau fizico-chimice și chimice, fiecare din acestea prezentând avantaje și dezavantaje. În multe



cazuri sunt necesare mai multe metode pentru caracterizarea completă a unui material.

O caracterizare completă a unui material presupune pe lângă analizarea acestuia din punct de vedere chimic și fizic și o analiză texturală a acestuia atât la nivel macroscopic cât și microscopic sau submicronic. Deși toate proprietățile macroscopice pot fi măsurate, cuantificarea lor poate fi realizată doar prin înțelegerea relației cu proprietățile microscopice, în special cu distribuția dimensională a porilor respectiv forma și dimensiunile acestora. Comportarea oricărui material este dependentă de compactitatea acestuia respectiv de forma, dimensiunile și distribuția porilor din textura acestuia.

Cele mai uzuale metode de investigație folosite în sinteza materialelor oxidice sunt: analiza röntgeno-structurală, prin difracție de raze X; analiza termică; determinarea suprafeței specifice BET; microscopia electronică și microscopia optică.

### ❖ Analiza röntgeno-structurală, prin difracție de raze X

Analizele calitative de fază cu ajutorul spectrelor de radiație X sunt deosebit de importante, atât pentru investigații științifice cât și pentru studiul unor materii prime sau controlul produselor finite în diverse procese tehnologice.

Prin difracția razelor X pe pulberi cristaline se obțin spectre caracteristice, specifice și unice pentru fiecare specie cristalină. Aceste spectre pot fi utilizate la determinarea prezenței sau absenței unei faze cristaline. O analiză calitativă de faze cristaline cu ajutorul spectrelor de difracție se bazează pe calcularea distanțelor interplanare „d” pentru toate maximele de difracție apărute în spectrul amestecului policristalin și compararea lor cu valorile „d” date în literatură [87]. Cunoscând lungimea de undă  $\lambda$  a fasciculului de raze cu care se lucrează și măsurând unghiul de difracție  $\theta$ , se poate calcula valoarea lui  $d$  [87] conform relației (1.1), unde  $h, k, l$  sunt indicii Miller iar  $n$  este ordinul interferenței (un număr întreg).

$$d_{hkl} = \frac{n \cdot \lambda}{2 \sin \theta} \quad (1.1)$$

Identificarea propriu zisă se face prin compararea valorilor „d” sau a unghiurilor de difracție  $\theta$ , corespunzătoare maximelor de difracție, cu valorile date în baze de date ASTM (*American Society for Testing Materials*) sau JCPDS [88] (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). În aceste baze de date sunt trecute sub formă de tabele valorile „d” respectiv „ $\theta$ ” împreună cu intensitățile lor relative (intensitatea exprimată în procente față de linia cea mai intensă) și indicii Miller „hkl” ale acestor linii, pentru peste 65000 de compuși și faze cristaline.

Pentru identificarea unei faze cristaline cu ajutorul liniilor ei de difracție, de obicei este suficientă prezența în spectru a primelor 3 linii în ordinea intensității descrescânde și corespondența intensităților relative. La mai mulți componenți în amestec se identifică pe rând câte unul, eliminându-se toate liniile ce se pot atribui fiecărui component în mod sigur. În cazul unui amestec complet necunoscut sub aspectul compoziției chimice, analiza calitativă se poate realiza prin compararea (suprapunerea) spectrului obținut cu spectrele existente în baza de date electronică cu ajutorul unui soft adecvat care compară valorile „d” obținute cu cele existente în baza de date în ordine crescândă. O variantă rapidă și mai exactă este dacă în

prealabil se efectuează o analiză elementară și se identifică ulterior fazele unare, binare sau polinare posibile, pe baza spectrului.

Analizele chimice convenționale dau informații despre compoziția chimică a unui amestec, dar nu dau informații despre formele polimorfe în care se găsesc compușii prezenți. Prin metoda difracției de raze X pe pulberi cristaline, prin compararea maximelor de difracție specifice fiecărei faze cristaline, se poate determina cu exactitate cantitatea de compus prezentă în una sau mai multe forme polimorfe, intensitatea picurilor caracteristice din spectrul de difracție fiind proporțională cu fracția de volum a componentei căreia îi aparține [87].

Analizele cantitative prin difracție de raze X se bazează pe relația care există între intensitatea unei anumite linii din spectrul unui amestec de faze și concentrația componentei căreia îi aparține această linie, [87] conform relației (1.2):

$$I_i = \frac{K_i \cdot f_i}{\mu} \quad (1.2)$$

în care:  $I_i$  – intensitatea unei linii a componentei  $i$ ;  $K_i$  – coeficient care depinde de natura componentei  $i$  și de condițiile de lucru;  $f_i$  – fracția de volum a componentei  $i$ , iar  $\mu$  – coeficient liniar de absorbție a amestecului.

Analizele cantitative prin difracția razelor X nu pot în general să furnizeze date la nivelul de precizie al metodelor clasice ale chimiei analitice. Sunt accesibili metodei difractometrice numai compușii cristalizați, de aceea dozarea prin difractometria RX prezintă un interes deosebit doar dacă se urmăresc aspecte ca: proporția constituenților cristalini față de faza amorfă sau proporția diferitelor forme polimorfe ale aceluiași compus.

### ❖ Analiza termică

Metodele termice de analiză se bazează pe studierea stării termice a substanțelor și a schimbărilor ce se produc în substanță în funcție de temperatură. Temperatura este una din mărimile care definesc starea, echilibrul și cinetica sistemelor materiale, ea influențând aproape toate constantele fizice și chimice ale materialelor. Stările termodinamice ale materiei sunt determinate de două procese strâns legate între ele: mecanismul de transfer termic, considerat ca un întreg la un moment dat și procesele termocinetice, care determină variațiile proprietăților fizice și chimice ale materiei. Aceste două procese termice și fenomenele de natură fizică sau chimică care iau naștere la încălzirea unei substanțe determină toate aspectele metodelor termice de analiză.

Măsurarea variației parametrilor sau proprietăților unui material poate fi efectuată prin metoda statică, la care măsurarea parametrilor se realizează după stabilirea echilibrului sau metoda dinamică, la care măsurarea parametrilor se face continuu odată cu creșterea sau scăderea temperaturii sistemului [89].

Metodele termice dinamice pot fi grupate în 3 categorii [87]:

- metode prin care se urmărește variația temperaturii sistemului la încălzire sau răcire cu o viteză constantă, respectiv în condiții izoterme;

- metode prin care se urmărește variația masei sistemului în timpul tratamentului termic;
- metode prin care se studiază influența temperaturii asupra unei proprietăți fizice sau structurale ale sistemului (dilatarea, conductibilitatea termică, conductibilitatea electronică, constanta dielectrică, absorbția optică, maxime de difracție, susceptibilitate magnetică, etc.).

În funcție de proprietatea care se înregistrează în timpul tratamentului termic, există următoarele metode termice principale:

- *Analiza termică directă*

Transformările de faze care au loc într-un sistem dat, la încălzirea sau răcirea lui cu o viteză constantă, sunt însoțite întotdeauna de o modificare a conținutului caloric al sistemului care poate fi pusă în evidență prin construirea unei diagrame în care se reprezintă grafic variația temperaturii cu timpul  $T = f(t)$ . Dacă în intervalul de temperatură în care sistemul a fost încălzit nu intervine nici o modificare de fază în sistem, diagrama  $T = f(t)$  indică o creștere, respectiv o scădere uniformă a temperaturii în timp, înclinarea dreptei indicând viteza de încălzire sau răcire a sistemului [87]. Dacă în intervalul de temperatură urmărit sistemul prezintă o modificare de fază (o transformare polimorfă, un proces de topire sau solidificare, etc.) diagrama prezintă un palier la temperatura de transformare (dacă transformarea are loc la temperatură fixă).

- *Analiza termică diferențială (DTA)*

Este o tehnică în care se înregistrează diferența de temperatură dintre materialul de analizat și un etalon, la încălzire controlată concomitentă în aceleași condiții. Rezultă astfel o curbă de analiză termică diferențială  $\Delta T = f(T)$  în care procesele endoterme vor da inflexiuni sub forma unor minime, iar procesele exoterme sub formă de maxime [82]. Metoda permite urmărirea transformărilor de faze care sunt însoțite de variație de entalpie în timpul unui tratament termic.

- *Termogravimetria (TG)*

Analiza termogravimetrică, reprezintă o tehnică instrumentală prin care se măsoară continuu masa unei probe de cercetat supusă unui tratament termic de încălzire cu viteză constantă. Prin încălzire proba suferă o serie de transformări dintre care unele sunt însoțite de variații de greutate [87]. Dacă se trasează grafic aceste variații de greutate în coordonatele masă și temperatură se obține curba termogravimetrică,  $G = f(T)$ . Aparatul pentru trasarea curbei TG este o balanță prevăzută cu un sistem de încălzire al probei și de reglare, respectiv de înregistrare a temperaturii. Dacă înregistrarea variațiilor în greutate se face automat, atunci se obține curba nu ca funcție de temperatură ci ca funcție de timp  $G = f(t)$ . Pe baza curbelor TG se poate stabili în ce fel se modifică greutatea probei sub acțiunea energiei termice.

- *Analiza termogravimetrică diferențială (DTG)*

Derivata curbei termogravimetrice TG, în raport cu temperatura, calculată sau înregistrată direct printr-o tehnică experimentală oarecare, reprezintă curba termogravimetrică diferențială DTG [87]. Din punct de vedere matematic, curba diferențială a variației în greutate este o expresie grafică a derivatei greutății compusului în funcție de temperatură, așa cum arată relația 1.3.

$$\frac{dG}{dT} = f(T) \quad (1.3)$$

Ca alură o astfel de curbă este diferită de curba simplă a variațiilor în greutate, ea fiind derivata I-a a variației de greutate. Curbele diferențiale se aseamănă cu curbele obținute prin analiza termică diferențială, dar ele redau numai fenomenele termice cauzate de o modificare de greutate. Prin acesta este posibil să se distingă fenomenele termice cauzate de variațiile de greutate, de cele care se datorează transformărilor de fază sau altor reacții ce nu includ schimbări de greutate.

#### ❖ **Determinarea distribuției porilor și a suprafeței specifice prin metoda BET**

Adsorbția gazelor pe suprafața și în porii unui material solid este un fenomen complex care implică procese de transfer de masă și energie respectiv schimbări de fază. Analiza materialelor prin adsorbție de azot se bazează pe teorii [90] de tip: BET (Brunauer-Emmett-Teller), BJH (Barrett-Joyner-Halenda), H-K (Horvath-Kawazoe), Langmuir; respectiv ecuații de tip: Kelvin, Harkins-Jura, Halsey, etc.

Determinarea caracteristicilor porozimetrice prin tehnica adsorbției de azot se realizează prin tratarea unui material solid poros cu un volum cunoscut de N<sub>2</sub> (aflat la temperatura de lichefiere) într-un vas închis ermetic, la diferite presiuni din ce în ce mai mari. La temperatura de lichefiere forțele de atracție între molecule sunt foarte slabe astfel că moleculele de azot se vor adsorbi în porii materialului solid. Înregistrând presiunea aplicată, respectiv presiunea relativă a azotului față de presiunea sa de vapori p<sub>0</sub>, se poate determina volumul de N<sub>2</sub> adsorbit de probă folosind legile gazelor ideale [90]. Rezultă astfel o izotermă a volumului de gaz adsorbit în funcție de presiunea relativă a azotului, denumită izotermă de adsorbție. La scăderea presiunii de azot apare fenomenul de desorbție rezultând izoterma de desorbție care în general diferă de cea de adsorbție.

Prin reprezentarea grafică a volumului de N<sub>2</sub> adsorbit [cm<sup>3</sup>/g] în funcție de presiunea relativă (p/p<sub>0</sub>) se obține izoterma de adsorbție-desorbție, iar prin reprezentarea grafică a volumului cumulativ al porilor [cm<sup>3</sup>/g] în funcție de diametrul porilor [nm] se obține distribuția porilor unor structuri poroase.

Materialele adsorbante prezintă diferite tipuri de izoterme în funcție de existența adsorbției fizice cât și a celei chimice. În figura 1.2 sunt prezentate cele 6 tipuri ipotetice ale izotermelor de adsorbție a gazului [90,91].

*Izoterma de tip I*, este rezultatul adsorbției chimice, adsorbției în micropori sau adsorbției fizice pe suprafețe exterioare omogene. Porțiunea aplatizată este în general atribuită prezenței porilor având dimensiuni comparabile ca ordin de mărime cu cele ale moleculelor, creșterea bruscă din partea dreaptă a curbei, atunci când apare, este atribuită condensării capilare în spațiile dintre particule [91]. Xerogelurile aparțin materialelor solide microporoase și în general fac parte din categoria izotermelor de acest tip.

*Izotermele de tip II*, corespund adsorbției multistrat, în solide neporoase sau în macropori, cu suprafețe eterogene. La acest tip de date experimentale teoria BET poate fi aplicată. Se admite că porțiunea curbei pornind de la origine până la primul

punct de inflexiune reprezintă formarea unui strat de grosimea unei singure molecule (monomolecular), restul curbei reprezentând formarea unui strat multimolecular [91].

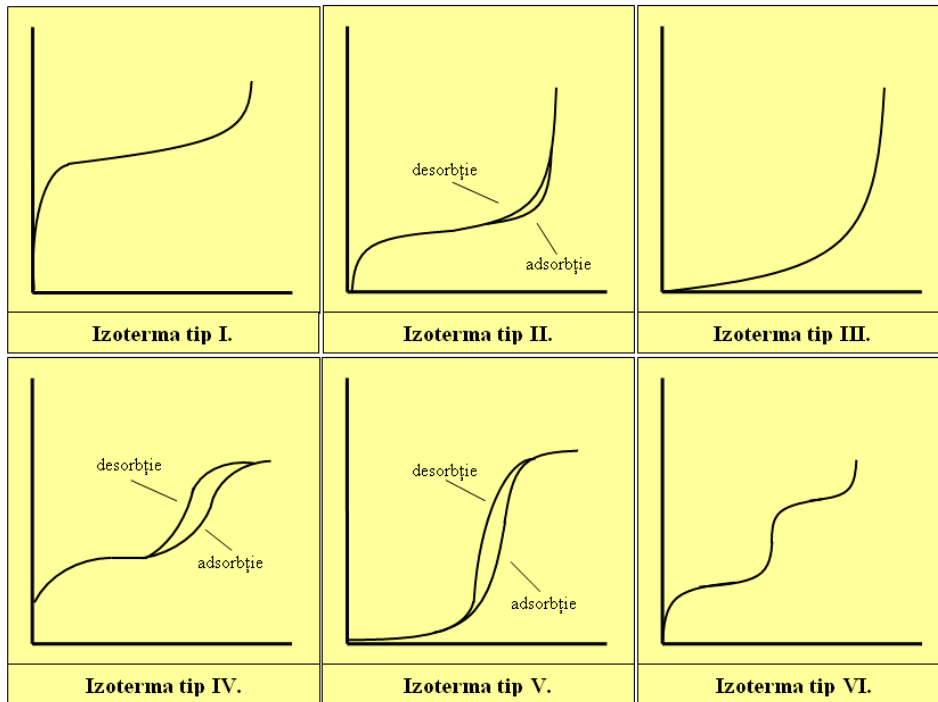


Fig.1.2. Izotermele de adsorbție-desorbție a gazelor pe solide.

*Izotermele de tip III* sunt rar întâlnite și apar acolo unde există o interacțiune slabă adsorbat-adsorbant, mai slabă decât cea existentă între moleculele de adsorbant [91].

*Izotermele de tipul IV* sunt similare celor de tipul II în porțiunea de joasă sau medie presiune, modelul BET fiind aplicabil și acestora. Aceste izoterme se caracterizează prin bucle de histeresis, ramura superioară corespunzând desorbției. Sunt caracteristice materialelor adsorbante cu structuri mezoporoase, aerogelurilor și materialelor oxidice poroase.

*Izotermele de tip V* prezintă o adsorbție slabă într-o prima etapă, urmată apoi de condensare capilară.

*Izotermele de tip VI* corespund adsorbției multimoleculare în trepte pentru suprafețe solide neporoase omogene.

#### ❖ Microscopia electronică

Cercetările moderne în domeniul chimiei corpului solid sunt prioritar axate pe corelarea proprietăților macroscopice ale materialelor cu microstructura acestora. Este cunoscut faptul că materialele solide au o textură formată din aranjamente

complexe de faze stabile sau metastabile ale căror dimensiuni se întind de la zeci de angstromi la zeci de micrometrii, defecte și pori de diferite dimensiuni. Pentru a înțelege și mai apoi a controla proprietățile unui material este necesar a se caracteriza microstructura la nivelul unei rezoluții care să poată pătrunde la un nivel apropiat de cel molecular și atomic.

Odată cu apariția și perfecționarea microscopelor electronice s-au putut obține informații structurale, morfologice și texturale ale microparticulelor. Cele mai perfecționate microscopie electronice au rezoluții garantate de 1 Å și o putere de mărire ce depășește 1.000.000×. Acestea folosesc ca și sursă de lumină un fascicul de electroni cu lungimea de undă în funcție de tensiunea de accelerare de la 0,0123 Å la 10 kV la 0,0012 Å la 1 000 kV [92].

Microscopul electronic este un aparat asemănător microscopului obișnuit, cu deosebirea esențială că razele luminoase sunt înlocuite cu fascicule de electroni produși de un tub catodic, iar lentilele optice sunt înlocuite cu „lentile magnetice” sau lentile electrostatice.

Microscopia electronică este unul dintre mijloacele de investigație cele mai dotate pentru cercetări microstructurale, care se bazează pe informațiile pe care interacțiunea unui fascicul electronic cu solidul le generează. Interacțiunea electron-solid este extrem de complexă plecând de la ciocniri ușor inelastice până la cele care produc ionizări adânci. Apar ca rezultate ale acestor fenomene semnale ca raze X caracteristice și de frânare, luminiscentă catodică, curenți induși în probă, electroni secundari și reflectați. De asemenea caracteristicile ondulatorii ale electronilor sunt potrivite pentru a provoca difracția undei electromagnetice pe rețele cristaline. Analiza combinată a acestor interacțiuni dintre electronii accelerați și solid, permisă de elasticitatea aparatului asigură informații complete asupra unui număr mare de aspecte de interes pentru chimia stării solide.

În microscopia electronică, electronii pe toată traiectoria lor – de la sursă până la imaginea finală – se deplasează în vid. Pentru ca imaginea „electronică” să fie vizibilă, este necesar ca aceasta să fie transformată într-una luminoasă. În acest scop, în planul imaginii finale se află un ecran fluorescent.

În *microscopia electronică de baleaj* (SEM), o suprafață plană a probei, este scanată de un fascicul electronic foarte îngust, cu diametrul reglabil între 20 și 500 Å. Formarea imaginii se realizează cu ajutorul electronilor secundari sau reflectați, care apar în urma bombardării probei cu fasciculul primar de electroni. Se pot analiza astfel probe cu grosimi variabile, obținându-se imagini tridimensionale ale acestora.

În *microscopia electronică de transmisie* (TEM), o probă subțire cu o grosime sub 200 nm este bombardată cu un fascicul de electroni cu energie mare, suficientă pentru a trece prin probă. La trecerea electronilor prin probă o parte din aceștia sunt reflectați sau difuzați. Electronii transmiși, după focalizare prin „lentile magnetice” sunt proiectați pe un ecran fosforescent sau film fotografic pentru a forma o microimagine a probei.

### ❖ **Microscopia optică**

Microscopul optic este un instrument important în studiul materialelor cristaline oferind informații valoroase despre fazele prezente într-un material solid, a diferitelor tipuri de defecte, a formei, dimensiunii și a proporției diferitelor particule

sau defecte. Alegerea și pregătirea probelor în vederea analizei prin microscopie optică are un rol important, ea determinând calitatea imaginii produse, respectiv cantitatea de informații obținute cu ajutorul acestei metode.

Microscopia optică este larg utilizată în studiul și caracterizarea materialelor în special datorită posibilităților multiple de funcționare a acestora. Microscopicele optice de ultimă generație pot lucra atât în lumină transmisă cât și reflectată, cele dotate cu polarizoare pot lucra în lumină polarizată, iar cele dotate cu o microcameră (microscopice trinoculare) permit înregistrarea imaginilor microscopice în format video sau foto.

Analiza microscopică în *lumină reflectată* este folosită pentru o serie de materiale ceramice, metalice, compozite, minerale, etc. Pentru a putea oferi informații utile, aceste materiale trebuie să fie capabile să reflecte lumina (provenită de la o sursă de iluminare), cu o intensitate suficientă pentru ca imaginea obținută să prezinte un contrast ridicat. Contrastul dintre diferitele regiuni ale unui material se datorează diferențelor între topologia suprafeței și diferențele între reflectanța diferitelor regiuni. Lumina reflectată de suprafața unui material oferă informații calitative despre caracteristicile chimice, fizice și structurale precum și informații calitative și cantitative despre suprafața acestora.

Analiza microscopică în lumină reflectată constă în determinarea puterii reflectoare și a culorii, observarea birefringenței, a unor efecte de anizotropie, reflexiilor interne și caracterelor structurale ale materialelor. Se mai pot determina rugozitatea și defectele de suprafață ale materialului sub formă de microfisuri sau impurități de dimensiuni mai mari decât rezoluția microscopului. Dimensiunea unei fisuri sau a unei granule de incluziune de pe suprafața materialului studiat, se poate determina și calitativ prin atașarea unui ocular cu scară micrometrică.

Analiza microscopică în *lumină transmisă* este folosită în cazul probelor transparente sub formă de pelicule subțiri sau secțiuni cu grosimi de ordinul zecilor de microni, pentru o serie de materiale ceramice, polimerice, vitroase, compozite, minerale, etc. Pentru a putea oferi informații utile, aceste materiale trebuie să fie transparente pentru lumina din domeniul vizibilului (provenită de la o sursă de iluminare artificială sau naturală). Contrastul dintre diferitele regiuni ale probei se datorează diferențelor între absorbanta, transmitanța și reflectanța diferitelor zone.

Imaginea microscopică în lumină transmisă a unui material oferă informații calitative despre caracteristicile optice și cristalografice – care sunt în strânsă corelare cu proprietățile chimice, fizice și structura materialelor – precum și informații calitative și cantitative despre microdefectele de material și compoziția mineralogică a acestora.





heteropolinucleare obținute prin reacția dintre azotații metalici și 1,2-etandiol, comparativ cu alte metode clasice sau neconvenționale, astfel că în cadrul următoarelor cercetări experimentale se propune utilizarea acestei metode în sinteza aluminatului tricalcic ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ), a spinelului  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  precum și a pulberii de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

## 2.2. Lucrări experimentale

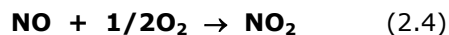
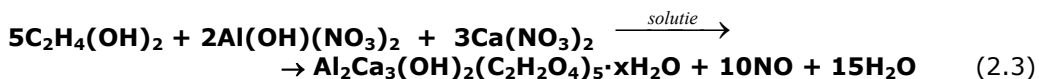
### 2.2.1. Obținerea aluminatului tricalcic

În cazul sistemului  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  este cunoscut că prin metoda clasică (bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi sau săruri) pornind de la un amestec destinat obținerii  $\text{C}_3\text{A}$ , ( $\text{C}=\text{CaO}$ ,  $\text{A}=\text{Al}_2\text{O}_3$ ), formarea acestuia este precedată de formarea  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , chiar și în cazul folosirii unor metode neconvenționale [1,95]. În cadrul acestei cercetări s-a încercat a se demonstra că formarea fazelor în sistemul  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  pornind de la precursorii organici de tipul glioxilaților de calciu și aluminiu decurge relativ ușor – cu formarea directă a fazelor proiectate. Pentru aceasta s-a obținut inițial combinația complexă de tip glioxilat de calciu și aluminiu, prin oxidarea etilenglicolului cu azotații de calciu și aluminiu care prin calcinare să conducă la compusul oxidic proiectat și anume aluminatul tricalcic ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

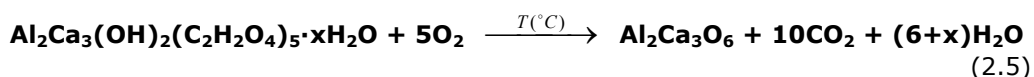
Pentru o mai bună înțelegere a cauzelor care stau la facilitarea reacțiilor de formare a compuşilor oxidici prin această metodă, pe lângă varianta în care s-a pornit de la glioxilatul mixt de Ca și Al s-au abordat și variantele în care s-a folosit glioxilatul numai a unuia dintre cele două metale, iar cel de-al doilea s-a introdus sub formă de azotat.

S-a folosit un raport molar de 3 moli azotat de calciu ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Merck) la 2 moli de azotat de aluminiu ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -Merck) și 0,5 moli de etilenglicol ( $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ -Chimopar) pentru fiecare mol de anion  $\text{NO}_3^-$  la prepararea glioxilaților, respectiv 0,33 moli de glicerină ( $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ -Chimopar) pentru fiecare mol de anion  $\text{NO}_3^-$  la prepararea gliceratului [95].

Reacțiile care stau la baza formării combinației complexe tip glioxilat de Al și Ca sunt următoarele:



La calcinare are loc degradarea combinației complexe ca urmare a arderii ligandului, cu eliminarea produşilor gazoşi, conform reacției:



Glioxilatul mixt de aluminiu și calciu s-a obținut prin încălzirea la  $90\div 100^{\circ}\text{C}$ , pe baie de apă, a soluției apoase conținând  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  și 1,2-etandiol. Pe parcursul reacției se eliberează  $\text{HNO}_3$  și se degajă  $\text{NO}_2$  cu separarea produsului solid – combinația complexă  $[\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)_5]$  respectiv  $[\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)]$  în cazul glioxilatului de aluminiu. După încetarea degajării dioxidului de azot combinația complexă a fost spălată cu un amestec de acetonă și apă și apoi uscată în etuvă, la  $105^{\circ}\text{C}$ .

S-a utilizat de asemenea și o altă variantă a acestei metode, în care etilenglicolul a fost înlocuit cu glicerina; s-a constatat că în acest caz reacția de oxidare decurge mai energic decât în varianta cu etilenglicol.

Calcinarea probelor s-a realizat la temperaturi cuprinse între  $700^{\circ}\text{C}$  și  $1200^{\circ}\text{C}$ , în cuptor electric, cu palier de 2 sau 3 ore.

Au fost preparate și testate un număr de 5 rețete, conform tabelului 2.1.

Tabelul 2.1. Rețete preparate pentru obținerea  $\text{C}_3\text{A}$ .

Cod probă	Amestec de reacție	Azotat de aluminiu (moli)	Azotat de calciu (moli)	Etilenglicol (moli)	Glicerină (moli)
CA-1	glioxilat de Al și Ca	2	3	5	-
CA-2	glioxilat de Ca + glioxilat de Al	2	3	3+2	-
CA-3	glioxilat de Ca + $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	2	3	3	-
CA-4	glioxilat de Al + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	2	3	2	-
CA-5	glicerat de Ca și Al	2	3	-	3,34

Comportarea termică a celor două combinații complexe formate prin oxidarea etilenglicolului – proba CA-1, respectiv glicerinei cu azotații de calciu și aluminiu – proba CA-5, a fost urmărită prin analiză derivatografică (Fig.2.1 și 2.2) utilizând un „Derivatograph C-MOM” (Budapesta).

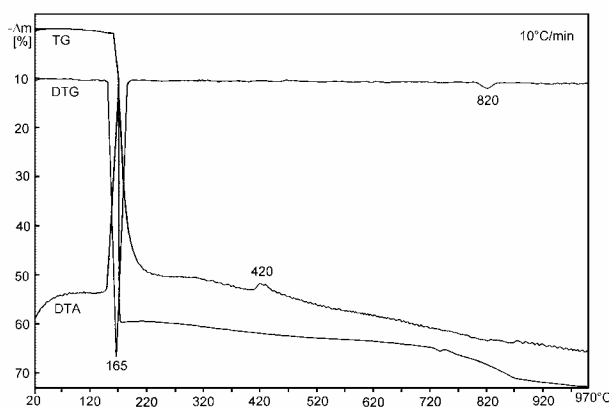


Fig.2.1. Analiza termogravimetrică pentru proba CA-1.

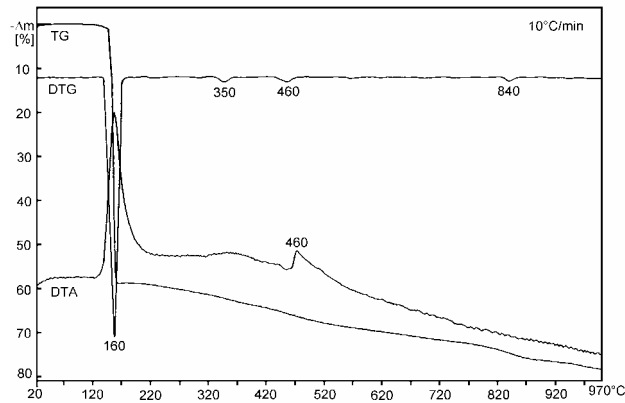


Fig.2.2. Analiza termogravimetrică pentru proba CA-5.

Se observă o mare asemănare în comportarea termică a celor două combinații complexe CA-1 și CA-5. Procesul principal evidențiat este unul extrem, la 165°C respectiv 160°C, însoțit de o mare pierdere de masă, cu degajare de  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$ . Efectul exoterm, însoțit de pierdere de masă la 420°C, respectiv 460°C poate fi atribuit arderii resturilor de carbon din probă. Efectul endoterm de la 820°C, respectiv 840°C, însoțit de o pierdere de masă ar putea fi atribuit prezenței unei slabe carbonatări a CaO provenit din combinația complexă, în cazul unei îndepărtări a  $\text{CO}_2$  mai dificile în condițiile de lucru specifice derivatografului.

În figura 2.3 sunt prezentate spectrele de difracție RX ale unora dintre probele calcinate 2 ore la 900°C.

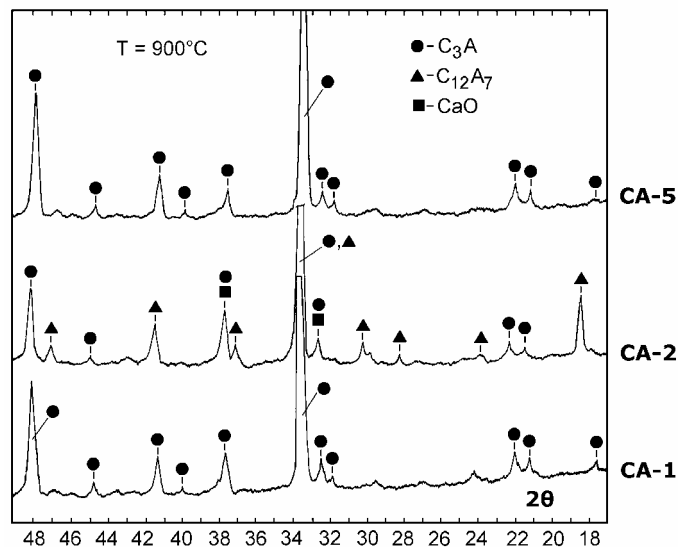


Fig.2.3. Spectrele de difracție RX ale probelor CA-1, CA-2 și CA-5 calcinate la 900°C.

Evoluția compoziției fazale a probelor calcinate la temperaturi cuprinse între 700÷1000°C, cu un palier de 2h, este prezentată în tabelul 2.2.

Tabelul 2.2. Compoziția fazală a probelor calcinate la diferite temperaturi.

Cod probă	Fazele cristaline evidențiate pe spectrele de difracție RX			
	700°C	800°C	900°C	1000°C
CA-1	amorf	C <sub>3</sub> A	C <sub>3</sub> A	C <sub>3</sub> A
CA-2	CaO	CaO; C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> ; C <sub>3</sub> A	CaO; C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> ; C <sub>3</sub> A	CaO; C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> ; C <sub>3</sub> A
CA-3	CaO	CaO; C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	CaO; C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> ; C <sub>3</sub> A	CaO; C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> ; C <sub>3</sub> A
CA-4	CaO	CaO; C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> ; C <sub>3</sub> A	CaO; C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> ; C <sub>3</sub> A	CaO; C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> ; C <sub>3</sub> A
CA-5	amorf	C <sub>3</sub> A	C <sub>3</sub> A	C <sub>3</sub> A

Evoluția compoziției fazale a probelor calcinate, în funcție de temperatura de calcinare, permite câteva observații interesante:

➤ Formarea directă a fazei proiectate C<sub>3</sub>A are loc în cazul probelor CA-1 și CA-5 și mai exact atunci când se pornește de la combinația complexă care conține ambii cationi Ca<sup>2+</sup> și Al<sup>3+</sup>, altfel spus, glioxilatul de Ca și Al, respectiv gliceratul de Ca și Al, obținuți prin oxidarea diolului respectiv triolului, cu amestecul de azotați de Ca și Al, în raport molar corespunzător stoechiometriei C<sub>3</sub>A. În aceste două variante, proba calcinată la 800°C conține C<sub>3</sub>A ca fază unică identificată în spectrele RX.

➤ În cazul probelor CA-2, CA-3 și CA-4 prima fază cristalină evidențiată pe spectrele de difracție RX este CaO (la 700°C). La 800°C este prezent și C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>. Aceasta dovedește că în cazul acestor probe formarea C<sub>3</sub>A este precedată de C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, similar cu cazul metodei clasice, bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de carbonat sau hidroxid de calciu și oxid sau hidroxid de aluminiu.

Rezultatele obținute au dus la obținerea unor informații care permit stabilirea unor explicații privind posibilitatea formării directe a C<sub>3</sub>A atunci când se pornește de la combinațiile complexe de Ca și Al. Când se utilizează glioxilat de calciu în amestec cu Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> la 800°C nu este prezent C<sub>3</sub>A în schimb când se utilizează glioxilat de aluminiu în amestec cu Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sau glioxilat de calciu, la 800°C este prezent și C<sub>3</sub>A, alături de C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> și CaO.

Această constatare permite afirmația că: explicația comportării distincte a combinațiilor complexe conținând ambele specii cationice (Ca<sup>2+</sup> și Al<sup>3+</sup>) în raportul corespunzător C<sub>3</sub>A, – în sensul facilitării la maxim a formării aluminatului tricalcic, fără ca acesta să fie precedat de formarea C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> – constă în structura combinației complexe heteropolinucleare ([Al<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>5</sub>]) aceasta prezintă cele două specii cationice cu o distribuție statistică ce respectă raportul cationilor, iar în momentul descompunerii acestuia și a arderii restului organic, rezultă cei doi oxizi într-o stare amorfă și omogenitate maximă, astfel încât formarea aluminatului de calciu proiectat ar consta în principal dintr-un proces de ordonare a rețelei cristaline.

### 2.2.2. Obținerea spinelului de magneziu

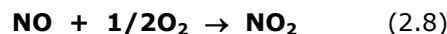
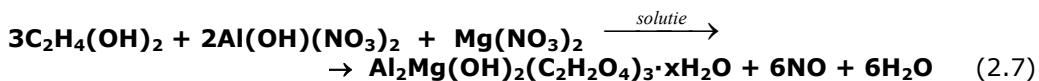
Aluminatul de magneziu ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) prezintă structură spinelică și o serie de proprietăți importante datorită cărora este utilizat în diferite domenii industriale. Temperatura de topire ridicată ( $2135^\circ\text{C}$ ), rezistența mecanică ridicată la temperaturi înalte, inerția sa chimică sau buna rezistență la șoc termic, sunt proprietăți remarcabile ce recomandă utilizarea  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  în domeniul metalurgic, electrochimic, radiotehnic sau al chimiei industriale.

Obținerea unui  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  cu puritate și reactivitate ridicată este mult influențată de metoda de sinteză utilizată. Metoda convențională, bazată pe calcinarea amestecurilor mecanice de oxizi și/sau săruri este larg utilizată [96,97] pentru obținerea aluminatului de magneziu. Metoda prezintă însă dezavantajul temperaturii ridicate la care se obține faza spinelică, chiar în cazul utilizării de mineralizatori [98] sau în cazul încorporării în amestecul de oxizi a unor aditivi cum este  $\text{ZnO}$  [99] sau a unui accelerator de sinterizare cum este  $\text{AlCl}_3$  [100]. Un alt dezavantaj al metodei convenționale este datorat numeroaselor operațiuni (măcinare, amestecare, calcinări repetate) pe care le implică și care pot duce la impurificarea materialului.

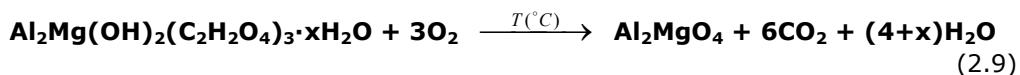
În cadrul acestei cercetări s-a testat posibilitatea de obținere al spinelului de magneziu nanocristalin la temperatură joasă, pornind de la glioxilatul mixt de aluminiu și magneziu.

S-a folosit un raport molar de 1 mol azotat de magneziu ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Merck) la 2 moli de azotat de aluminiu ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -Merck) și 0,5 moli de etilenglicol ( $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ -Chimopar) pentru fiecare mol de anion  $\text{NO}_3^-$  [101].

Reacțiile care stau la baza formării combinației complexe tip glioxilat de Al și Mg sunt următoarele:



La calcinare are loc degradarea combinației complexe ca urmare a arderii ligandului, cu eliminarea produșilor gazoși, conform reacției:



Glioxilatul mixt de aluminiu și magneziu s-a obținut prin încălzirea la  $90 \div 100^\circ\text{C}$ , pe baie de apă, a soluției apoase conținând  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  și 1,2-etandiol. Se obține astfel combinația complexă  $[\text{Al}_2\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)_3]$  sub formă de pulbere solidă de culoare albă. După spălare cu un amestec de acetonă-apă și uscare în etuvă, la  $105^\circ\text{C}$ , această combinație complexă a fost utilizată ca precursor

pentru obținerea spinelului  $MgAl_2O_4$  și supusă calcinării în cuptor electric, cu palier de 1 oră la temperaturi cuprinse între 500 și 1000°C.

Prin difracție de raze X pe pulberile obținute la diferite temperaturi s-a stabilit că, formarea spinelului  $MgAl_2O_4$  începe chiar sub 500°C, iar la 700°C se găsește sub formă cristalină. Identificarea fazei spinelice s-a făcut utilizând fișa JCPDS 21-1152 [88].

În figura 2.4 sunt prezentate spectrele de difracție RX ale probei la două temperaturi de calcinare 700 și 900°C.

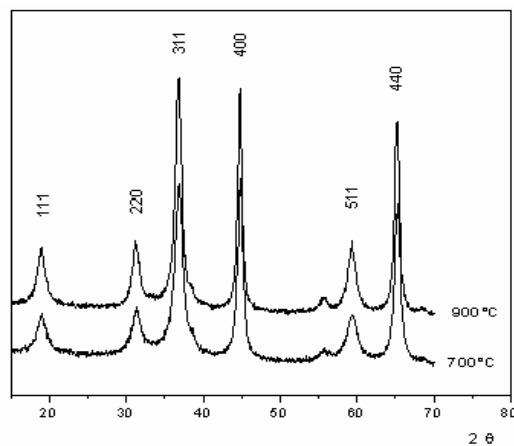


Fig.2.4. Spectrele de difracție RX ale probelor calcinate la 700 și 900°C.

Din figura 2.4 se observă doar o ușoară creștere a intensității maximelor de difracție la creșterea temperaturii.

Pentru caracterizarea fazei spinelice formate, din punct de vedere al cristalinității, s-a calculat dimensiunea cristalitelor fazei spinelice  $MgAl_2O_4$  obținută la 700°C respectiv 900°C. Dimensiunile cristalitelor au fost calculate cu relația lui Sherrer (2.10), iar parametrii reticulari cu relația 2.11, utilizând caracteristicile mai multor maxime de difracție, corespunzătoare următoarelor familii de plane reticulare: 111; 220; 311; 400; 511 și 440. Media valorilor obținute ( $D_{med}$ ) și ( $a_{med}$ ) este prezentată în tabelul 2.3.

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2.10)$$

unde  $D$  este dimensiunea cristalitului în nm,  $\lambda$  - lungimea de undă a radiației  $CuK_{\alpha}$  (0.15406 nm),  $\beta$  - lățimea maximului de difracție măsurată la jumătatea înălțimii, iar  $\theta$  este unghiul de difracție Bragg.

$$a = d_{hkl} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (2.11)$$

$d$  este distanța interplanară, iar  $hkl$  reprezintă indicii Miller pentru aceleași familii de plane reticulare, utilizate și în calculul lui  $D_{med}$ .

Tabelul 2.3. Dimensiunea cristalitelor ( $D_{med}$ ) și valorile parametrului reticular ( $a_{med}$ ) pentru  $MgAl_2O_4$  la diferite temperaturi.

Nr.	Temperatura [°C]	$D_{med}$ [nm]	$a_{med}$ [Å]
1	700	8,34	8,0780
2	900	9,89	8,0924

Încercând o corelație între dimensiunea cristalitelor ( $D_{med}$ ) respectiv cristalinitatea fazei spinelice apreciată și prin înălțimea maximelor de difracție și temperatura de sinteză, se poate remarca faptul că dimensiunea cristalitelor variază între 8÷10 nm și crește odată cu creșterea temperaturii de calcinare. Valorile obținute pentru parametrul reticular sunt foarte apropiate de valoarea indicată în literatură,  $a=8.0831$  Å (fișa JCPDS 21-1152) pentru spinelul  $MgAl_2O_4$  bine cristalizat. Valorile parametrului reticular ( $a_{med}$ ) calculat pentru spinelul obținut la diferite temperaturi, nu reflectă diferențe majore.

Creșterea dimensiunii particulelor cu temperatura s-a urmărit prin microscopie electronică de baleaj SEM. Imaginile SEM ale  $MgAl_2O_4$  obținut la 700°C respectiv 900°C sunt prezentate în figurile 2.5 și 2.6.

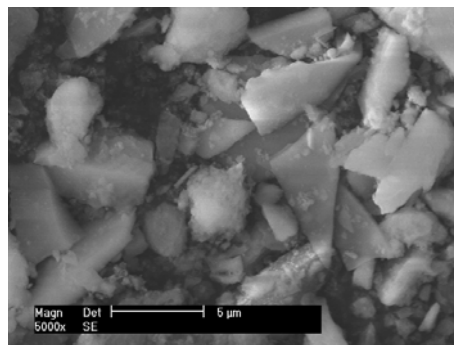


Fig.2.5. Imaginea SEM a  $MgAl_2O_4$  obținut la 700°C.

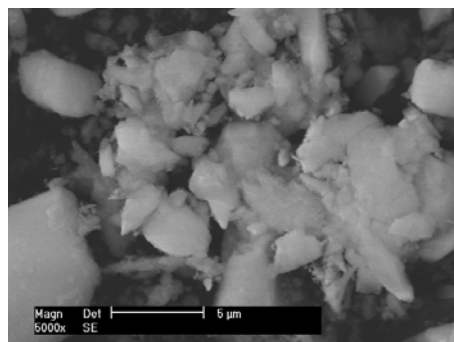


Fig.2.6. Imaginea SEM a  $MgAl_2O_4$  obținut la 900°C.

Aluminatul de magneziu obținut din glioxilat la diferite temperaturi prezintă particule cu un spectru granulometric uniform cu dimensiunea particulelor cuprinsă între (2÷4 μm) și aspect colțuros.

Analizând imaginile SEM ale spinelului obținut la două temperaturi diferite, 700°C respectiv 900°C, nu se observă o creșterea a dimensiunii particulelor cu temperatura, în timp ce dimensiunea cristalitelor a crescut de la 8.34 nm la 700°C, la 9.89 nm la 900°C, astfel se desprinde concluzia că nu există o corelație directă între dimensiunea cristalitelor (respectiv ordonarea rețelei cristaline) și dimensiunea particulelor.

### 2.2.3. Obținerea unor pulberi reactive de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ceramica din oxid de aluminiu constituie un domeniu important al ceramicii oxidice, larg utilizată în diferite domenii ale tehnicii, cum ar fi: izolatori, substraturi electronice, piese ceramice rezistente la abraziune, unelte de șlefuit și tăiat, produse refractare, produse bioceramice, etc. Ea prezintă o serie de proprietăți speciale cum ar fi: rezistențe mari la compresiune, duritate ridicată (9 pe scara Mohs), rezistență la abraziune, rezistențe chimice ridicate, rezistență la șoc termic combinată cu o refractaritate ridicată ( $T_{\text{topire}}=2050^{\circ}\text{C}$  pentru corindon) și rezistivitate electrică și dielectrică ridicată [102].

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prezintă o serie de forme polimorfe metastabile de tip:  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\eta$ ,  $\theta$ ,  $\kappa$ ,  $\beta$ ,  $\chi$ , respectiv  $\alpha$  forma stabilă. Transformările de fază care apar la calcinarea unor materii prime aluminoase ca: diaspor, bayerit, boehmit, gibbsit sunt deosebit de importante din punct de vedere al reactivității chimice a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [102]. În general pulberile de alumina amorfă cu dimensiuni reduse ale particulelor (sub 1 μm) puritate ridicată, suprafețe specifice mari și care se sinterizează la temperaturi mai scăzute decât alumina obținută prin metoda Bayer sunt considerate ca fiind cele mai reactive. Aceste pulberi se obțin prin măcinări intensive și succesive din alumina comercială sau se produc prin metode neconvenționale de sinteză pornind de la azotați, cloruri sau alte săruri de aluminiu și se folosesc atunci când se impune produsului proprietăți ca: rezistențe mecanice, termice și chimice ridicate; respectiv rezistență la uzură.

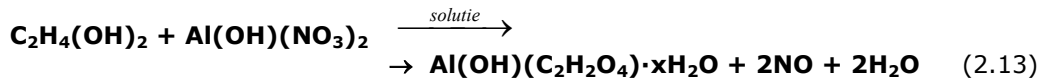
Suprafața specifică este o proprietate fizică a solidelor care poate fi folosită ca și indicator pentru reactivitatea materialului. Materialele solide cu suprafețe specifice mari sunt considerate mai reactive. În general pulberile de alumina amorfă au suprafețe specifice de peste 100 m<sup>2</sup>/g, însă prin metode neconvenționale cum este sinteza prin combustie sau prin utilizarea unor precursori organici de tip glioxilați se pot obține pulberi de alumina nanocristaline cu suprafețe specifice de peste 200 m<sup>2</sup>/g [62,103-105].

În cadrul acestei cercetări s-au testat câteva dintre posibilitățile de obținere a unor pulberi nanocristaline de alumina la temperaturi joase, pornind de la glioxilatul de aluminiu cu și fără adaos de azotat de amoniu. S-a folosit azotat de aluminiu (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O-Merck) și 0,5 moli de etilenglicol (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>-Chimopar) pentru fiecare mol de anion NO<sub>3</sub> [95]. În unele probe s-a folosit o cantitate substochiometrică de etilenglicol la care s-a adăugat o cantitate de 10% de azotat de amoniu (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Merck), respectiv s-a adăugat la amestecul stoechiometric de azotat de aluminiu și etilenglicol o cantitate de

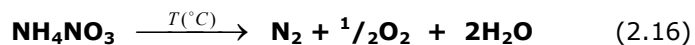
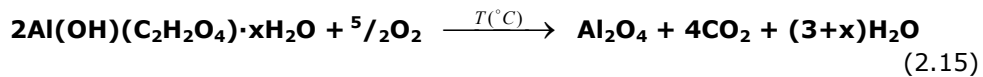


10% azotat de amoniu, în vederea creșterii cantității de gaze formate, cu scopul de a induce o suprafață specifică mai ridicată.

Reacțiile care stau la baza formării combinației complexe tip glioxilat de aluminiu sunt următoarele:



La calcinare are loc degradarea combinației complexe ca urmare a arderii ligandului, cu eliminarea produșilor gazoși, conform reacției:



Au fost preparate și testate un număr de 4 rețete conform tabelului 2.4.

Tabelul 2.4. Rețete preparate pentru obținerea  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Cod probă	Azotat de aluminiu (g)	Azotat de amoniu (g)	Etilenglicol (ml)
A-0	22	-	-
A-1	22	-	4,91
A-2	22	2,34	3,69
A-3	22	4,69	4,91

Glioxilatul de aluminiu s-a obținut prin încălzirea în etuvă la 70°C timp de 13 ore, a soluției apoase conținând  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  și 1,2-etandiol. Pe parcursul reacției se eliberează  $\text{HNO}_3$  și se degajă oxizi de azot cu separarea produsului solid – combinația complexă  $[\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)]$ . Imaginile fotografice ale probelor sunt prezentate în figura 2.7.



Fig.2.7. Imagini fotografice ale probelor obținute prin încălzirea la 70°C timp de 13 ore.

Așa cum se poate observa din imagini, odată cu creșterea cantității de azotat de amoniu se obține un volum mai mare de probă sub formă de spumă uscată albă. Pentru a studia evoluția termică a acestor probe, ele au fost introduse în cuptorul preîncălzit la 500°C și menținute la această temperatură timp de 1 oră. Imaginile fotografice ale probelor sunt prezentate în figura 2.8.



Fig.2.8. Imagini fotografice ale probelor obținute prin calcinare la 500°C timp de 1 oră.

Culoarea brun-negru a probelor denotă prezența particulelor de carbon provenite din degradarea parțială a combinației complexe. Culoarea alb-gălbui a probei A-2 denotă prezența unei cantități mai reduse de carbon ceea ce era de așteptat datorită folosirii unei cantități mai reduse de etilenglicol pentru prepararea acestei probe. Toate probele obținute la 500°C au fost identificate ca fiind amorfe prin difracție de raze X.

După calcinare la 700°C, timp de o oră culoarea probelor A-1 și A-3 s-a închis spre negru iar a probei A-2 spre cenușiu, menținându-se starea amorfă.

Prin calcinare la 900°C, timp de o oră se obține o culoare albă în cazul tuturor probelor însă cu o consistență diferită așa cum se observă în figura 2.9.



Fig.2.9. Imagini fotografice ale probelor obținute prin calcinare la 900°C timp de 1 oră.

În cazul probei A-0 preparat ca probă martor prin dizolvarea azotatului de aluminiu în apă distilată urmată de uscarea acestuia în urma calcinării la 900°C, s-a obținut ca fază majoritară  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  în amestec cu o cantitate redusă de fază  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  conform spectrului de difracție de raze X prezentat în figura 2.10.

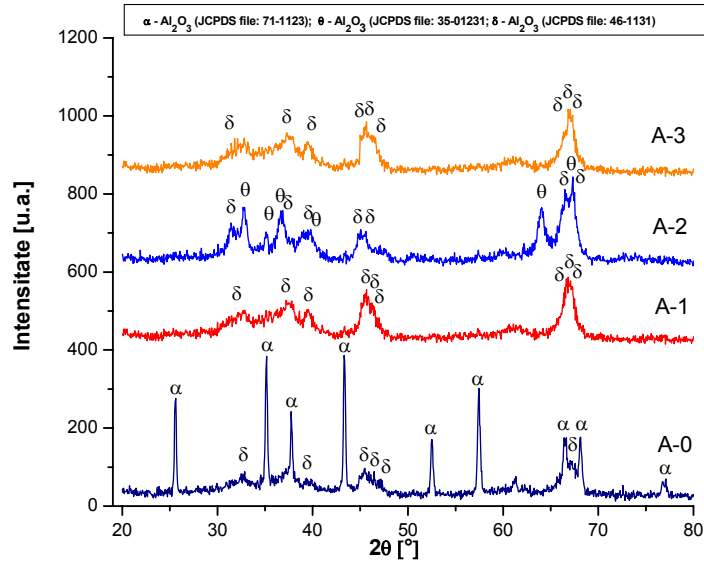


Fig.2.10. Spectrele de difracție RX ale probelor calcinate la 900°C.

În cazul probelor A-1 și A-3 s-a obținut  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ca fază unică, pe când la proba A-2 s-a obținut un amestec de  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  și  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fig.2.10).

Calcinarea probelor timp de o oră la 1000°C conduce la obținerea de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  bine cristalizat (Fig.2.11) cu o dimensiune medie a cristalitelor în jur de 31 nm.

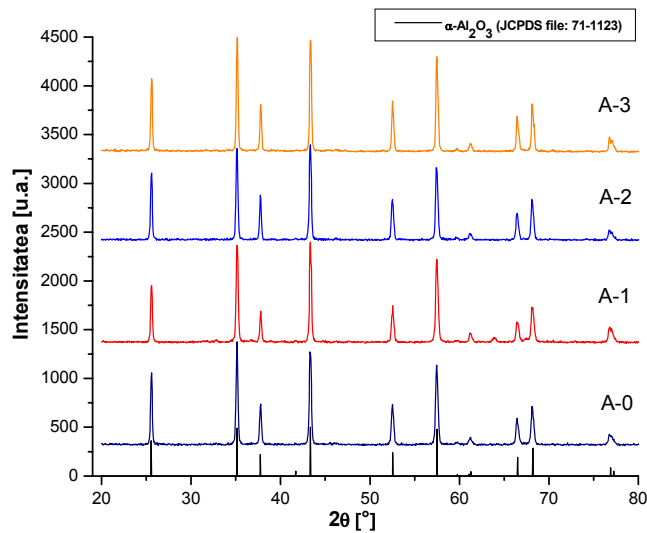


Fig.2.11. Spectrele de difracție RX ale probelor calcinate la 1000°C.

Dimensiunea cristalitelor s-a determinat prin difracție de raze X, folosind ecuația lui Sherrer utilizând caracteristicile mai multor maxime de difracție. Fazele cristaline evidențiate pe spectrele RX și dimensiunea medie a cristalitelor ( $D_{med}$ ) pentru modificația polimorfă  $\alpha$ - $Al_2O_3$  sunt prezentate în tabelul 2.5.

Tabelul 2.5. Compoziția fazală și dimensiunea medie a cristalitelor pentru probele calcinate la diferite temperaturi.

Cod probă	Temperatura [°C]	Fazele cristaline evidențiate pe spectrele de difracție RX	$D_{med}$ [nm]
A-0	500	amorf	-
	900	$\delta$ - $Al_2O_3$ , $\alpha$ - $Al_2O_3$	-
	1000	$\alpha$ - $Al_2O_3$	31,76
A-1	500	amorf	-
	900	$\delta$ - $Al_2O_3$	-
	1000	$\alpha$ - $Al_2O_3$	31,28
A-2	500	amorf	-
	900	$\delta$ - $Al_2O_3$ , $\theta$ - $Al_2O_3$	-
	1000	$\alpha$ - $Al_2O_3$	-
A-3	500	amorf	-
	900	$\delta$ - $Al_2O_3$	-
	1000	$\alpha$ - $Al_2O_3$	-

Ținând cont că în cazul probei preparate din azotat de aluminiu (A-0) formarea fazei  $\alpha$  are loc la 900°C, iar în cazul celorlalte probe preparate prin metoda glixilatului la aceeași temperatură  $Al_2O_3$  se află sub formă de faze mai reactive ( $\delta$  și  $\theta$ ) sugerează o reactivitate mai ridicată ale acestor pulberi față de pulberile obținute folosind rețeta A-0.

Evoluția termică a probelor a fost studiată prin analiză termogravimetrică.

La încălzirea probei A-0 cu o viteză de încălzire de 10°C/min, pe intervalul de temperatură 25÷1000°C (Fig.2.12), apare o pierdere totală de masă de 78,6%. Această pierdere în greutate are loc pe intervalul de temperatură 100÷450°C, după această temperatură masa probei rămâne constantă. Descompunerea azotatului de aluminiu din proba A-0 are loc printr-un proces puternic endoterm pe intervalul de temperatură 100÷250°C astfel se obține un  $Al_2O_3$  amorf care cristalizează sub formă de  $\gamma$ - $Al_2O_3$  în intervalul 650÷750°C.

În cazul probei A-1 pe intervalul de temperatură 25÷1000°C (Fig.2.13), s-a înregistrat o pierdere totală de masă de 74,7%, pierdere care apare în mai multe etape. Pe intervalul de temperatură 100÷140°C apare o pierdere de masă de 7,1% atribuită procesului de deshidratare a probei. La 140÷160°C apare un proces puternic exoterm, care poate fi atribuit prezenței unor resturi de reactanți netransformați în amestecul supus analizei și care în aceste condiții continuă reacția de oxidare a etilen glicolului. Pe intervalul de temperatură între 300÷380°C are loc pierderea de apă din structura combinației complexe și descompunerea combinației complexe însoțită de o pierdere de masă semnificativă de 67,5%. La temperaturi mai mari apare fenomenul de cristalizare a  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , respectiv transformarea

polimorfă a acestuia în  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  printr-un proces endoterm, fără variație de masă, pe intervalul  $620\div 800^\circ\text{C}$ .

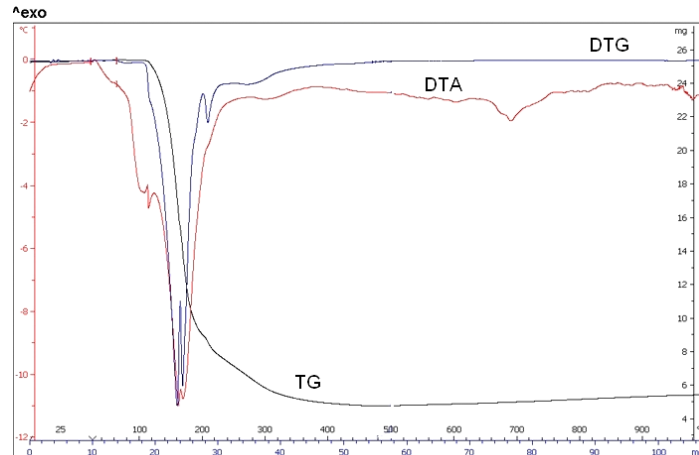


Figura 2.12. Analiza termogravimetrică a probei A-0.

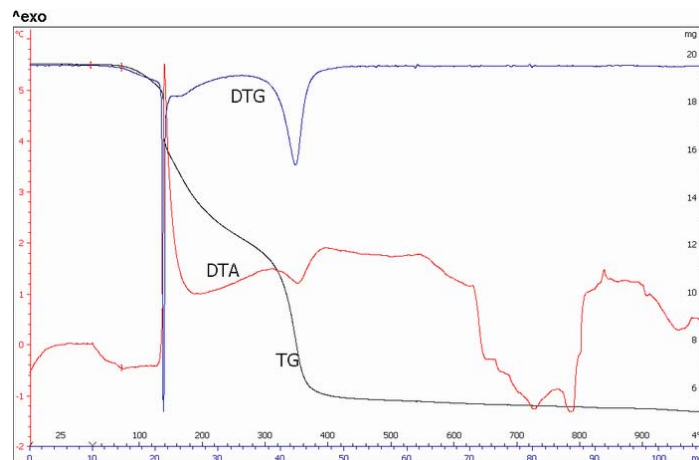
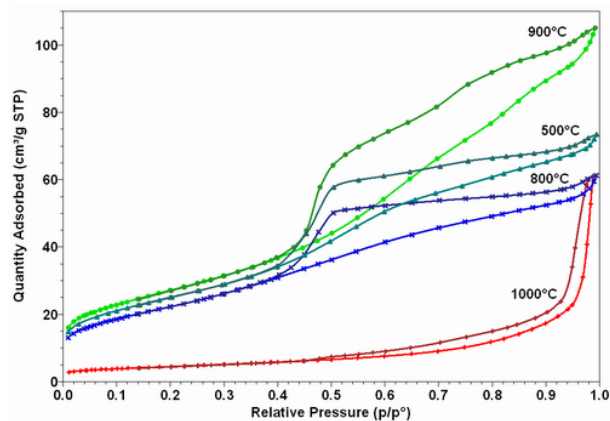


Figura 2.13. Analiza termogravimetrică a probei A-1.

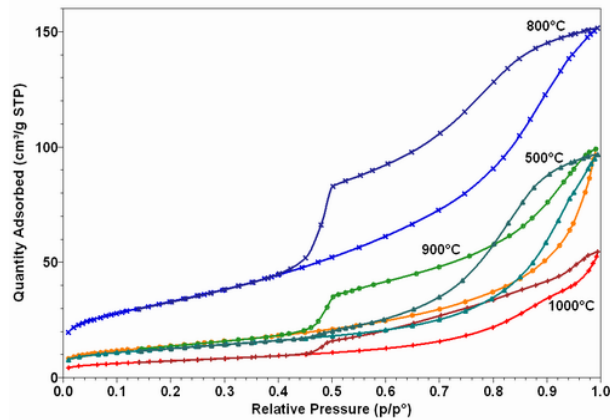
Textura probelor obținute la diferite temperaturi în intervalul  $500\div 1000^\circ\text{C}$  a fost caracterizată prin: suprafață specifică, volum total de pori, dimensiunea și distribuția porilor prin adsorbție-desorbție de azot. Pentru determinarea caracteristicilor de adsorbție-desorbție s-a procedat astfel: probele au fost inițial degazate până la  $10\ \mu\text{m Hg}$  la  $400^\circ\text{C}$  timp de 180 minute, iar analiza s-a realizat în azot lichid la  $-196^\circ\text{C}$ , cu interval de echilibru de 5 secunde. Suprafața specifică a fost calculată din izoterma de adsorbție folosind metoda BET (Brunauer–Emmet–

Teller), distribuția mezopozilor prin metoda BJH (Barret–Joyner–Halenda) aplicată izotermei de desorbție, iar volumul total de pori a fost calculat din volumul total de gaz adsorbit la presiunea relativă maximă de 0,995.

Toate probele obținute la temperaturi între 500÷1000°C prezintă izoterme de adsorbție-desorbție tip IV, care conform definiției IUPAC sunt caracteristice materialelor mezoporoase cu dimensiunile porilor între 2÷50 nm. În figura 2.14 sunt prezentate izotermele de adsorbție-desorbție pentru probele A-0 și A-1 obținute la diferite temperaturi.



(a)



(b)

Fig.2.14. Izotermele de adsorbție-desorbție pentru probele A-0 (a), respectiv A-1 (b), obținute la diferite temperaturi.

Caracteristicile de adsorbție-desorbție de azot pentru probele A-0 și A-1 sunt prezentate în tabelul 2.6.

Suprafața specifică a probelor variază atât în funcție de temperatura de obținere a probelor cât și în funcție de rețeta de preparare.

Tabelul 2.6. Caracteristicile de adsorbție-desorbție ale probelor obținute la 500°C.

Cod probă	Temperatura [°C]	Suprafața specifică [m <sup>2</sup> /g]	Diametrul mediu al porilor [nm]	Volumul total de pori [cm <sup>3</sup> /g]
A-0	500	90,87	3,88	0,113
	800	81,02	3,75	0,095
	900	98,27	4,57	0,162
	1000	16,06	18,30	0,098
A-1	500	45,70	8,82	0,150
	800	119,09	4,99	0,234
	900	49,56	6,89	0,153
	1000	26,24	7,19	0,084

Figura 2.15 prezintă distribuția porilor în funcție de volumul porilor determinată prin metoda BJH din izotermele de desorbție pentru proba A-0 obținută la diferite temperaturi, iar figura 2.16 distribuția porilor pentru proba A-1, la diferite temperaturi de calcinare.

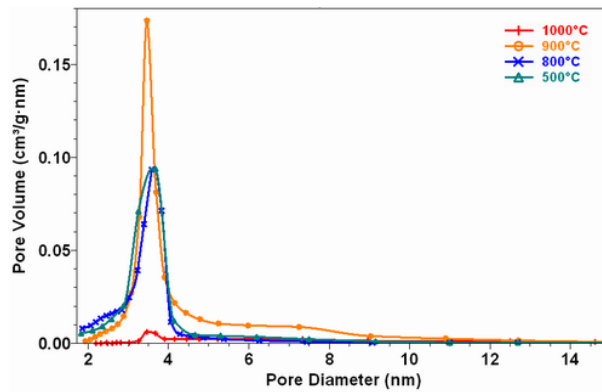


Fig.2.15. Evoluția distribuției porilor la creșterea temperaturii pentru proba A-0.

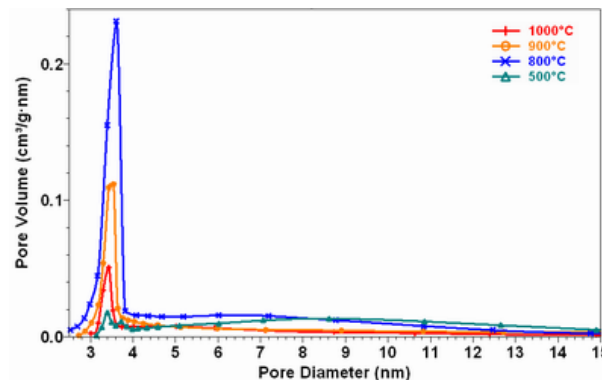


Fig.2.16. Evoluția distribuției porilor la creșterea temperaturii pentru proba A-1.

Structura mezoporoasă și suprafețele specifice mari ale probelor conferă acestora o reactivitate ridicată. Pentru toate probele s-au obținut distribuții ale porilor pe un domeniu relativ îngust cu un maxim al volumului de pori pe domeniul de 3-4 nm. Suprafața specifică cea mai mare ( $S_{\text{BET}}=119,09 \text{ m}^2/\text{g}$ ) și volumul total al porilor cel mai mare ( $V_{\text{pori}}=0,234 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) s-a înregistrat pentru proba A1 calcinată la  $800^\circ\text{C}$ .

### 2.3. Concluzii

Rezultatele obținute în sinteza aluminatului tricalcic, a spinelului de magneziu, precum și a pulberii de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , prin utilizarea metodei glioxilatului arată că această metodă permite obținerea unor compuși oxidici sub formă de pulberi reactive, cu puritate ridicată și compoziție fazală proiectată, la temperaturi de calcinare mai joase decât în cazul metodei clasice, bazată pe calcinarea unor amestecuri de săruri și/sau oxizi. Metoda bazată pe calcinarea combinațiilor complexe heteropolinucleare, rezultate la oxidarea etilenglicolului cu azotații metalelor dorite, se distinge prin formarea cu ușurință a fazelor oxidice proiectate, de regulă fără să fie precedate de faze intermediare; metoda este însă limitată de necesitatea utilizării azotaților metalelor dorite și a reacției acestora cu etilenglicolul sau alți polioli; în plus reacția de oxidare este însoțită de degajare de  $\text{NO}_x$ . Avantajele metodei sunt însă evidente în obținerea unor pulberi nanocristaline ale unor compuși oxidici ce conțin cationi cu cifre de oxidare variabile; când atmosfera reductoare creată la arderea componentei organice permite deplasarea echilibrelor redox spre cifra de oxidare inferioară.



### 3. Sinteza unor compuși ceramici prin metoda combustiei

#### 3.1. Considerații generale

Caracteristica de bază a metodei combustiei este atingerea temperaturilor înalte de sinteză într-un timp foarte scurt datorită căldurii degajate de către o reacție puternic exotermă. Aceasta permite obținerea de materiale cu puritate ridicată, la dimensiuni de ordinul micrometrilor respectiv nanometrilor. Cercetările efectuate în ultimii ani au scos în evidență faptul că reacțiile de tipul combustiei autopropagate sunt procese complexe, care depind de o serie de factori. De alt fel, interesul crescut pentru această metodă neconvențională de sinteză se datorează în mare parte gamei diversificate de variabile prin intermediul cărora procesele de combustie pot fi conduse și dirijate astfel încât caracteristicile produsului de reacție obținut prin această metodă se pot regla în limite destul de largi [106,107].

În funcție de viteza cu care se desfășoară procesele în amestecul de reacție, în literatură se vorbește de două variante diferite ale metodei de sinteză a materialelor prin combustie [108]:

- *combustie prin explozie termică*, atunci când reactanții sunt încălziți treptat până la temperatura la care are loc inițierea procesului exoterm, după care reacțiile de descompunere a reactanților respectiv formare a produșilor de reacție au loc simultan în toată masa de reacție sub acțiunea căldurii degajate din procesele exoterme;
- *autocombustie sau autopropagare* (Fig.3.1), atunci când procesul puternic exoterm odată inițiat, se propagă prin întregul amestec de reacție sub forma unei unde termice, fără a fi nevoie de alte surse exterioare de energie pentru formarea produșilor de reacție.

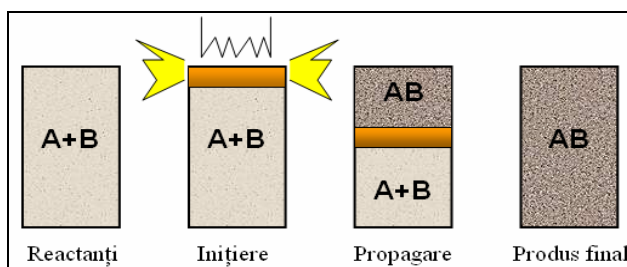


Fig.3.1. Reprezentarea schematică a procesului de combustie prin autopropagare.

În funcție de natura și starea de agregare (solidă, lichidă sau gazoasă) a reactanților și de exotermicitatea proceselor redox se disting mai multe variante ale sintezei prin combustie și anume [58]:

- sinteza la temperaturi înalte prin reacții autopropagate (self-propagating high temperature synthesis – SHS);

- sinteza prin combustie la temperaturi joase (low-temperature combustion synthesis – LCS);
- sinteza prin combustie cu combustibil organic (combustion synthesis using organic fuels – CSOF);
- sinteza prin combustie din soluție (solution combustion synthesis – SCS);
- combustia gelurilor;
- combustia emulsiilor;
- combustia în volum; etc.

Teoria combustiei face diferență între procesul de ardere primar, caracterizat prin legi macrocinetice și procesele secundare, cele chimice ce au loc în timpul combustiei. Pe parcursul reacțiilor de combustie se generează o cantitate mare de căldură și are loc transferul acesteia dinspre zonele calde spre cele mai reci, generându-se astfel o undă termică care se propagă în masa de reacție și asigură energia termică necesară formării produsilor de reacție.

Pentru o bună înțelegere a chimismului reacției de combustie este necesar a se cunoaște condițiile de formare și propagare a undelor termice, structura acestor unde precum și mecanismul procesului de combustie. Viteza de propagare a undei termice poate fi independentă (combustie stabilă), sau dependentă de timp și/sau direcție când combustia este instabilă. Pentru sinteza materialelor este preferată combustia stabilă cu toate că în multe cazuri neuniformitatea procesului de combustie nu afectează calitatea produsului obținut [107].

Unda termică formată în procesul de combustie reprezintă o zonă extinsă care cuprinde o serie de subzone, caracterizate de procese diferite. O undă de combustie tipică se compune din următoarele subzone: flacără inițiatoare, degajare masivă de căldură, ardere ulterioară, formarea structurii și răcire [107].

În subzona cu flacără inițiatoare, caracterizată printr-un gradient termic mare, au loc procese intense de transfer termic fără apariția reacțiilor chimice principale. Au loc doar reacții chimice secundare și transformări de fază.

În subzona cu degajare masivă de căldură au loc reacțiile chimice principale. În conformitate cu teoria modernă a combustiei, viteza de propagare a undei termice este determinată de cantitatea de căldură degajată și de cinetica procesului de transfer termic din primele două subzone ale procesului de combustie. Dacă în zona cu degajare masivă de căldură apar pierderi mari de căldură, combustia poate fi înăbușită. Dacă reacțiile din această zonă nu sunt complete, acestea se finalizează în zona de ardere ulterioară, zonă în care procesele care apar nu afectează propagarea undei termice.

În subzona unde are loc formarea structurii au loc o serie de procese de cristalizare, recristalizare, condensare, transformări de fază, etc., care nu afectează viteza de propagare a undei în schimb au o influență puternică asupra structurii produsului finit. În această zonă începe răcirea produsului, răcirea propriu zisă având loc în zona de răcire a undei.

Parametrul principal al procesului de combustie este temperatura maximă  $T_m$  atinsă în timpul procesului. Această temperatură influențează puternic atât viteza de propagare a undei termice cât și structura produsului final. Controlul temperaturii  $T_m$  se poate realiza prin introducerea unui material inert în sistem atunci când se dorește scăderea temperaturii sau printr-o încălzire inițială a amestecului atunci când se dorește creșterea temperaturii maxime [107].

Chimismul procesului de combustie nu se reduce doar la fenomenologia combustiei, în sensul că pe lângă fenomenele de descompunere termică și oxidarea

combustibilului au loc și o serie de procese fizice și chimice care duc la sinteza unor materiale cu proprietăți speciale. Obiectivul principal al metodei combustiei este sinteza unor materiale prin utilizarea energiei termice degajate în reacțiile exoterme, ceea ce deschide noi orizonturi în obținerea materialelor a căror sinteză are loc la temperaturi foarte mari, temperaturi greu accesibile cuptoarelor industriale.

### 3.1.1. Inițierea procesului de combustie

Studiile efectuate asupra stadiului inițial al combustiei au dezvăluit o serie de particularități de ordin practic și teoretic ale procesului de inițiere. Ținând cont de faptul că se cunosc foarte multe tipuri de reacții prin combustie începând cu sinteza directă din elemente, amestecuri de tip termit, sisteme pirotehnice multicomponente, combustia unor metale (în stare de pulbere) cu un gaz de tip oxidant, etc., s-au dezvoltat numeroase tehnici de inițiere.

O trăsătură comună acestor metode de combustie este inflamabilitatea amestecurilor de reacție datorată interacțiunilor ce apar între componentii sistemului. Există mai multe tehnici prin care se poate introduce în sistem cantitatea de energie necesară procesului de inițiere, ca de exemplu: flux de energie în domeniul vizibil, flux de energie radiantă, radiații laser, prin scânteie, energie electrochimică sau termică, explozie termală sau electrotermală, etc., acestea diferă între ele prin natura fizică și caracteristicile cuantice ale energiei [109,110].

Este importantă cunoașterea fenomenologiei și mecanismului inițierii nu numai pentru optimizarea procesului ci și pentru a se asigura un grad de hazard și risc cât mai scăzut atât la producția la scară industrială a materialelor prin acest procedeu cât și la cercetările experimentale la scară de laborator.

Procesul de inițiere, din punct de vedere fizic a fost împărțit în două etape. În cazul inițierii prin energie termică, prima etapă se desfășoară la încălzirea amestecului de reacție, când se formează în zona cu temperaturile cele mai ridicate, un front nestaționar de undă de combustie [111]. Etapa a doua începe odată cu atingerea condițiilor de combustie în regim staționar când are loc arderea amestecului din zona frontului de undă și se încheie odată cu începerea propagării undei termice [111].

Calculul teoretic și determinările experimentale efectuate asupra procesului de combustie fac posibilă determinarea caracteristicilor principale ale procesului de inițiere prin calcule și determinări, care permit alegerea condițiilor optime de inițiere specifice fiecărui tip particular de combustie.

Procesul de combustie este caracterizat în general de o energie de inițiere foarte ridicată. O caracteristică importantă a procesului de combustie este dependența procesului de inițiere de densitatea fluxului de căldură, astfel că o inițiere rapidă și eficientă se poate realiza cel mai ușor prin inducerea energiei necesare prin raze laser [111]. De asemenea dimensiunea, forma și structura particulelor, respectiv densitatea probelor supuse procesului de combustie exercită un efect deloc de neglijat asupra procesului de inițiere [111]. Scăderea porozității probelor supuse combustiei duce, pe de o parte la creșterea suprafeței de reacție pe unitatea de volum, iar pe de altă parte duce la scăderea cantității de oxidant ce vine în contact cu proba, accesul acestuia spre zona de ardere fiind împiedicat datorită permeabilității reduse a probei mai dense. Cercetările în domeniul inițierii procesului de combustie [111] au arătat că o creștere a densității probelor duce la încetinirea vitezei de inițiere. De asemenea s-a arătat [111] că un factor important este și

grosimea probei, inițierea se realizează cel mai ușor în probe sub formă de filme sau straturi subțiri.

Numeroase studii [110-113] efectuate asupra procesului de combustie au urmărit determinarea energiei minime necesare inițierii diferitelor sisteme. S-a constatat că atunci când se folosește o energie de inițiere minimă, calculată ținând cont și de pierderile de căldură, se poate controla mult mai bine întreg procesul de combustie.

### **3.1.1.1. Tehnici de inițiere**

#### *❖ Inițiere prin undă de combustie*

Este o metodă de inițiere în care la amestecul de reacție se adaugă un combustibil adecvat care prin aprindere dă naștere la o flacără distribuită pe întreaga masă de reacție și care produce energia termică necesară pentru inițierea reacțiilor și a proceselor exoterme de combustie. Pe lângă faptul că este o metodă foarte simplă asigură inițierea uniformă a amestecului (în mai multe locuri în același timp), iar cantitatea de energie termică degajată de flacără se poate regla prin natura, respectiv dozarea adecvată a combustibilului [111].

#### *❖ Inițiere prin flux de radiație*

Este o metodă de inițiere a combustiei care permite reglarea condițiilor de apariție a procesului de aprindere a amestecului. Deoarece sursa de energie nu este în contact direct cu amestecul combustibil iar intensitatea de radiație a sursei poate fi ușor variată metoda se poate folosi cu succes pentru inițierea amestecurilor în medii protejate în special la amestecuri de tip metal + oxidant gazos. Avantajele acestei metode constau în faptul că sursa de inițiere nu provoacă contaminare de nici un fel în amestec și că se poate regla densitatea fluxului de radiație. Exemple de astfel de surse de inițiere sunt [111]: lămpi de gaze rare cu spectru continuu de emisie (ex. lampă de xenon), filamente din aliaje de wolfram-crom, nichel-crom, etc.

#### *❖ Inițiere prin raze laser*

Utilizarea acestei metode la inițierea amestecurilor de combustie se datorează posibilității de obținere a unor temperaturi foarte înalte și densități foarte mari ale fluxului de radiație de ordinul a  $10^{11}$  W/m<sup>2</sup> [111]. Avantajele acestei metode provin din faptul că, temperaturile foarte înalte ce se pot obține, permit topirea locală sau vaporizarea unor componente al amestecului crescând astfel substanțial viteza de inițiere. Se folosesc diferite tipuri de raze laser [111]: laser cu rubin cu durata pulsului de  $0,5 \times 10^{-3}$  secunde; laser cu sticlă dopată cu Nd la care durata pulsului variază (în funcție de compoziție) între  $0,6 \times 10^{-3} \div 5,2 \times 10^{-3}$  secunde; laser cu bromură de cesiu cu durata pulsului între 1 ÷ 52 secunde; etc.

#### *❖ Inițiere prin gaze supraîncălzite*

Este o metodă prin care are loc inițierea proceselor de combustie autopropagate în care amestecul de reacție este format dintr-un agent reducător în stare solidă și un agent oxidant gazos. Gazul supraîncălzit la temperaturi suficient de mari pentru a declanșa inițierea procesului redox este introdus la o presiune dată, peste agentul reducător aflat într-un vas închis. Este o metodă avantajoasă atunci când se lucrează în medii de reacție controlate mai ales când se dorește

obținerea de materiale cu puritate ridicată și se dorește evitarea proceselor de oxidare secundară cu aerul atmosferic. Prin temperatura, respectiv presiunea gazului se poate controla viteza procesului de inițiere. Se folosesc gaze ca [111]:  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ , la obținerea materialelor sub formă de nitruri, hidruri, oxizi, etc.

❖ *Inițiere prin descărcări electrice*

Prin producerea unor descărcări electrice succesive la tensiuni electrice ridicate, se poate asigura inițierea procesului de combustie la sisteme de forma unor suspensii gazoase sau aerogeluri. Descărcările electrice sunt produse între doi electrozi între care se găsește suspensia gazoasă sau aerogelul depus în strat subțire pe unul dintre electrozi. Această metodă a fost utilizată inițial pentru determinarea energiei de inițiere minime a sistemelor, ajungând o practică din ce în ce mai utilizată la inițierea proceselor de tip SHS [111].

❖ *Inițiere prin reacție chimică*

Pentru o inițiere instantanee a procesului de combustie, sistemul este adus în contact cu un agent gazos sau lichid foarte reactiv care reacționează cu amestecul la suprafața acestuia și produce căldura necesară declanșării reacțiilor exoterme principale ale procesului de combustie. Este o metodă simplă, larg utilizată în procesele de autocombustie industriale datorită avantajelor referitoare la reproductibilitate și siguranță în funcționare. Singurul dezavantaj fiind acela că nu există un agent reactiv universal valabil pentru toate tipurile de amestecuri. Se folosesc amestecuri gazoase sau lichide de  $ClF_3$  și  $ClF_5$  la inițierea proceselor de oxidare a unor metale ca [111]: Al, Mg, Li, Ca, Zn, Fe, W, Mo, Zr, etc dar și al unor nemetale ca: B, C, etc., sau chiar și compuși de tip  $B_4C$ .

Inițierea procesului de combustie a combustibilului solid folosit în industria aerospațială se face prin utilizarea unor agenți oxidanți sub formă de perclorat de amoniu sau amestecuri de forma: hidrazină-acid azotic, hidrazină-anilină, apă oxigenată-anilină.

❖ *Inițiere prin energie chimică*

Se folosește pentru inițierea proceselor SHS care necesită cantități de energii sau temperaturi foarte mari prin adăugarea la amestecul principal de reacție, a unei cantități mici de amestec combustibil care se poate iniția foarte ușor, la temperaturi mult mai mici și care în urma procesului de autocombustie produce energia necesară inițierii amestecului principal. Se utilizează în special la inițierea proceselor de autocombustie pentru obținerea carbonitrurilor, a compozitelor pe bază de carburi cu molibden sau reniu. La realizarea inițierii amestecurilor precursorale ale acestor materiale se folosesc energiile chimice din reacții de tip [111]:  $Ti + 0,7C$ ,  $Ti + 0,6Si$ ,  $Ti + 2B + N_2$  sau  $Ti + 4B$ , aceasta din urmă are o temperatură adiabatică de 3190K.

❖ *Inițiere prin explozie electrotermală*

Specific acestei metode de inițiere este faptul că încălzirea amestecului nu se realizează prin transfer de energie de la o sursă exterioară, ci prin trecerea unui curent prin probă. Se poate aplica la amestecuri de reacție care prezintă rezistențe electrice mari și foarte mari prin trecerea prin acestea al unui curent de  $10^4$  A [111].

❖ *Inițiere prin microunde*

Multe dintre procesele SHS pot fi inițiate prin încălzirea amestecului de reacție cu ajutorul unui câmp de microunde de frecvență mare 2,45 GHz la puteri electrice de 0,7÷6,4 kW. Prezintă avantajul că poate fi utilizat atât la amestecuri compactate cât și la pulverulente în atmosferă controlată de gaz inert sau gaz reactant. Câteva exemple de amestecuri care pot fi inițiate prin microunde sunt [111]: Ti + C, Si + C, 4B + C, Ti + 2B, Mo + 2Si, 5Ti + 3Si, 2Al + N<sub>2</sub>, 2Ti + N<sub>2</sub>, 3TiO<sub>2</sub> + 4Al + 3C, etc.

❖ *Inițiere prin încălzire cu viteză constantă*

Este utilizat în special pentru procesele de combustie prin explozie termică la obținerea compușilor intermetalici sau a compozitelor pe bază de compuși intermetalici. Se pot folosi diferite sisteme de încălzire capabile să asigure o încălzire uniformă a materialului la viteză constantă. În funcție de tipul amestecului se folosesc viteze de încălzire cuprinse între 0,5÷70 K/min [111].

**3.1.1.2. Descrierea matematică a procesului de inițiere**

În ultimii ani s-a încercat descrierea matematică a fenomenologiei de obținere a materialelor prin metoda combustiei precum și a procesului de inițiere a acestora [112,113]. Fenomenele ce apar la sinteza prin metoda combustiei diferă mult față de combustia gazelor sau a carburanților lichizi, datorită faptului că în timpul sintezei apar o serie de reacții și interacțiuni între fazele solide, lichide respectiv gazoase ale sistemului [112].

S-au realizat multe modele matematice dezvoltate pe baza teoriei inițierii termice elaborată de însuși Merzhanov, considerat părintele metodei combustiei. Dintre acestea cel mai simplu model [111] este cel în care amestecul de reacție supus aprinderii este considerat un spațiu semiinfinit în care reacțiile au loc pe suprafața plană a acestuia, care poate fi descris prin sistemul de ecuații (3.1) cu următoarele condiții inițiale:  $t=0$ ,  $T=T_i$ , respectiv  $\eta=0$ , în care  $T$  – reprezintă temperatura,  $t$  – timpul,  $c$  – capacitatea calorică,  $\rho$  – densitatea,  $\lambda$  – conductibilitatea termică,  $Q$  – căldura de reacție,  $k_0$  – factor preexponențial,  $\eta$  – grad de conversie,  $n$  – ordinul reacției,  $E$  – energia de activare și  $R$  – constanta generală a gazelor.

$$\begin{cases} \rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Qk_0 \exp(-E/RT)(1-\eta)^n \\ -\frac{\partial \eta}{\partial t} = k_0 \exp(-E/RT)(1-\eta)^n \end{cases} \quad (3.1)$$

Condițiile pe suprafața planului pot fi foarte diferite în funcție de mecanismul procesului de încălzire. Cele mai simple condiții la limită sunt  $T=\text{constant}$  (la suprafața planului) și  $q=\text{constant}$  (fluxul termic spre suprafața planului) [111]. Deoarece sunt implicate sisteme condensate, ecuația care descrie evoluția căldurii devine valabilă din momentul în care toți componenții amestecului sunt sub formă de topitură și formează un amestec omogen. În cazul în care cel puțin un

component inițial nu se topește, reacția are loc printr-un proces de transport prin stratul de produs de reacție format pe suprafața reactantului solid. Luând în considerare difuzia prin stratul de produs pentru cazul în care un reactant solid este imersat într-un mediu lichid omogen evoluția căldurii poate fi descrisă conform ecuației (3.2) în următoarele trei cazuri [111]:

1. Unul dintre reactanți este în stare lichidă sau gazoasă;
2. Ambii reactanți sunt solizi dar cel puțin unul se topește în perioada de încălzire;
3. Ambii reactanți rămân sub formă solidă în zona de reacție dar dimensiunile particulelor unuia sunt considerabil mai mici decât al celuilalt.

Luând în considerare ipotezele mai sus enumerate se poate defini o funcție  $\Phi$  astfel [111]:

$$\Phi = Q\rho(m+1)(1-\eta)^m \frac{k_0 \exp(-K\eta)}{R_e^{n+1} \eta^n} \exp(-E/RT) \quad (3.2)$$

unde  $m$  – indice de formă a particulelor,  $R_e$  – raza efectivă a particulelor, iar  $n$  și  $K$  parametrii cinetici.

Folosind funcția de evoluție a căldurii  $\Phi$  descrisă de ecuația (3.2) se pot obține soluții numerice pentru cazurile de inițiere a proceselor de combustie în sisteme eterogene atunci când încălzirea are loc prin flux constant de căldură.

Pentru a modela procesul de inițiere prin undă de combustie pentru cazul în care combustia are loc în probe de forme cilindrice cu raza  $r$ , în ipoteza că temperatura este uniformă în secțiunea transversală a cilindrilor se pot scrie ecuațiile [111]:

$$\begin{cases} c_1 \rho_1 \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_1 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q_1 k_{0,1} \exp(-E/RT) \varphi(\eta) - \frac{2\alpha}{r} (T - T_0) - \frac{2\varepsilon}{r} \sigma_0 (T^4 - T_0^4) \\ \frac{\partial \eta}{\partial t} = k_{0,1} \exp(-E/RT) \varphi(\eta) \end{cases} \quad (3.3)$$

Condițiile la limită sunt următoarele:

$$x = 0 \quad \begin{cases} \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x}, x = +\infty, T = T_1 \\ T_1(0, t) = T_2(0, t), x = -\infty, T = T_c \end{cases} \quad (3.4)$$

unde  $\alpha$  – coeficient de transfer termic,  $\varepsilon$  – factor de emisie,  $\sigma_0$  – constanta lui Stefan-Boltzmann,  $T_0$  – temperatura mediului,  $T_c$  – temperatura de combustie, respectiv  $\varphi(\eta) = (1-\eta)^n$ ; indicele 1 este folosit pentru inițiere iar indicele 2 pentru aprindere.

Descrierea matematică a unor procese de inițiere în sisteme condensate în care este implicat și un reactant gazos prezintă un interes special. Luând în considerare transferul termic și transferul de masă dintre un gaz și un mediu solid poros în care există și o interacțiune de tip reacție exotermă între acestea și pornind de la ipotezele că: temperatura solidului poros este aceeași cu cea a gazului și variațiile de porozitate din timpul reacției sunt neglijabile se poate aplica legea lui Darcy, ceea ce permite studierea efectului presiunii și compoziției mediului oxidant asupra procesului de inițiere a amestecurilor de acest tip.

Modelarea matematică elaborată pe baza calculelor numerice și analitice a condus la stabilirea condițiilor critice de inițiere și a metodelor de inițiere specifice [112,113].

### **3.1.2. Macrocinetica reacțiilor de combustie**

Pentru ca structura materialelor produse prin metoda combustiei să poată fi controlată, este necesară cunoașterea cineticii și mecanismului evoluției structurale în sistemele supuse procesului de combustie. Studiile macrocinetice cuprind pe lângă cinetica reacțiilor și studii asupra transferului termic și a cineticii transformărilor structurale în procese ce au loc la temperaturi foarte înalte [114].

Din punct de vedere cinetic reacțiile de combustie sunt procese care au loc în două etape. Prima etapă în care are loc propagarea undei de combustie se desfășoară după legi cinetice specifice acestui proces, iar a doua etapă în care are loc formarea structurii și se ating temperaturile maxime în sistem, care este guvernată de legi cinetice total diferite față de etapa anterioară [115]. Cinetica și macrocinetica celei de-a doua etape a procesului de combustie influențează într-un mod hotărâtor caracteristicile fizice, chimice și morfologice ale produsului final.

Datorită faptului că procesele atât în prima etapă cât și în cea de-a doua se desfășoară la temperaturi înalte acestea nu pot fi investigate prin metodele clasice de studiu al cineticii, diagramele de stare fiind mult mai complexe. De asemenea este foarte dificilă procesarea termostatică a probelor la temperaturi de până la 3000°C mai ales datorită duratei foarte scurte ( $0,1 \div 0,01$  s) a proceselor ce au loc. De multe ori se impune studiul cineticii fiecărui proces fizic și reacție chimică separat și sistematizarea judicioasă a acestor informații pentru studiul cineticii unora dintre procesele de combustie.

Metoda uzuală de stabilire a cineticii proceselor de combustie este bazată pe un număr mare de determinări experimentale prin care s-a stabilit dependența vitezei procesului de temperatura inițială respectiv maximă din sistem. Este o metodă simplă de obținere de informații care permite determinarea energiei de activare prin trasarea curbilor experimentale pentru  $\ln(u/T_c) = f(1/T_c)$  în care  $u$  – este viteza combustiei iar  $T_c$  – temperatura de combustie.

Caracteristicile macrocinetice ale proceselor de combustie se pot determina și din parametrii procesului de inițiere prin determinări experimentale asupra timpului de inițiere a temperaturilor critice la suprafața probei sau a energiei termice de inițiere precum și a densității fluxului de energie de inițiere.

Mecanismul și cinetica proceselor de combustie și de asemenea viteza de propagare a undei de combustie este influențată de o serie de parametri fizico-chimici ai amestecului de reacție. Dintre acestea cei mai importanți fiind:



dimensiunea particulelor și morfologia pulberilor inițiale, omogenitatea amestecurilor, porozitatea amestecurilor și prezența gazelor adsorbite în acestea [115]. Toți acești factori împreună cu metodele limitate de studiu a reacțiilor ce au loc la temperaturi foarte mari fac imposibilă formularea unei legi cinetice și al unui mecanism de reacție general valabil pentru procesele de combustie. Cu toate acestea, având în vedere importanța informațiilor despre cinetica și mecanismul acestor procese în special în sintezele SHS ale materialelor cu proprietăți dirijate au făcut ca în ultimii ani numeroși cercetători să se preocupe de particularitățile macrocinetice ale unor astfel de procese.

Reacțiile puternic exoterme ce au loc în timpul proceselor de combustie conduc la temperaturi foarte înalte de  $2000 \div 3500\text{K}$ , temperaturi care de obicei sunt mai mari decât temperatura de topire a cel puțin unui reactant. Ținând cont de faptul că viteza de propagare a undei de combustie este de ordinul  $\text{mm/s}$  sau  $\text{cm/s}$ , următoarele mecanisme de reacție pot fi posibile [115]:

1) Mecanisme în care procesul limitator de viteză este difuzia în fază lichidă. În conformitate cu legile cineticii, coeficientul de difuzie în lichide prezintă o dependență slabă de temperatură și are o valoare de ordinul  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  pentru majoritatea sistemelor.

2) Mecanisme în care procesul limitator de viteză este difuzia în fază solidă la temperaturi apropiate de temperatura de topire a componentului mai fuzibil. Coeficientul de difuzie este dependent de temperatură și poate atinge valoarea coeficientului de difuzie în lichide la atingerea temperaturii de topire.

### 3.1.3. Cazuri particulare ale combustiei

Metoda sintezei prin combustie reprezintă o tehnică tot mai des folosită pentru obținerea unei game variate de materiale: ceramică avansată, compozite, catalizatori, compuși intermetalici, nanomateriale, etc. La baza acestei metode stau procese redox a căror exotermicitate asigură energia necesară desfășurării reacțiilor chimice care conduc la obținerea materialelor proiectate. Amestecurile combustibile utilizate se împart în: explozivi primari – se aprind și pot fi detonați foarte ușor; explozivi secundari – sunt mai puțin sensibili la aprindere, dar pot fi detonați prin undă de șoc și materiale pirotehnice – care produc fum, căldură, zgomot sau flacără colorată [116]. În funcție de natura și starea de agregare (solidă, lichidă sau gazoasă) a reactanților și de exotermicitatea proceselor redox se disting mai multe variante ale sintezei prin combustie [58], nu trebuie uitat însă că la originea acestor metode poate fi considerată „reacția termitului” cunoscută încă din 1895.

În ultimii ani s-a dezvoltat o nouă direcție a sintezei prin combustie, care diferă de metodele sus menționate prin faptul că alături de reactanți, în sistem se introduce și un combustibil organic iar ca produși de reacție, alături de oxizii doriți (în stare solidă) rezultă o cantitate mare de gaze ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), metodă denumită de unii autori sinteza prin combustie cu combustibil organic (combustion synthesis using organic fuels – CSOF).

### 3.1.3.1. Sinteza la temperaturi înalte prin reacții autopropagate

Procesul de combustie se poate desfășura într-un amestec de pulbere fină (cu dimensiunea particulelor între  $0,1\div 10$  mm), în probe granulate (cu densitatea relativă de  $0,5\div 0,6$ ) sau în probe mici. Un randament bun al procesului de combustie se atinge atunci când are loc în probe poroase și în atmosferă gazoasă al unui gaz cu rol de reactant (de ex. granule de pulbere de Ti în atmosferă de  $N_2$ ). În astfel de cazuri un rol important în procesul de combustie are infiltrarea gazului reactiv în porii probei [107].

Cele mai uzuale reacții chimice ce au loc în timpul sintezei prin metoda combustiei sunt: sinteza directă din elemente prin combustia metalelor în oxigen și reacția metalelor cu bor, carbon, azot sau siliciu sau reacții metalotermice de formare a elementelor din oxizi prin reducere – urmată de reacția între elementele reduse.

În ultimele două decenii sinteza unor materiale anorganice în special cele refractare prin reacții autopropagate la temperaturi înalte (SHS), a cunoscut o dezvoltare tehnologică importantă deoarece această metodă permite obținerea rapidă a unor compuși care prin metode clasice se obțin în urma unor tratamente termice de lungă durată la temperaturi ridicate. Prin metoda SHS (Fig.3.2) aceste materiale sunt obținute printr-un proces rapid autopropagat în care reacțiile exoterme care au loc produc căldura necesară formării produsului final fără a necesita surse exterioare de căldură.

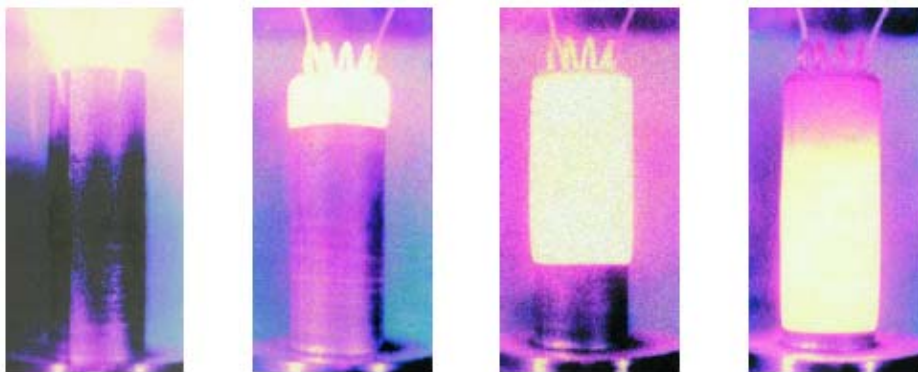


Fig.3.2. Imagine fotografică a procesului de combustie prin autopropagare.

Cele mai utilizate tipuri de reacții exoterme în procesele SHS sunt cele de formare a compușilor din elemente în care amestecul de reactanți este fasonat prin presare la rece sub formă de probe cilindrice sau alte forme dorite. Aceste probe se inițiază în atmosferă controlată, (de obicei un gaz inert) până când se formează o undă de combustie de temperatură ridicată, ( $1500\div 3500^\circ C$ ) care se propagă prin masa de reactant cu o viteză cu ordinul de mărime cuprinsă între mm/s÷cm/s [109]. O altă variantă a metodei este folosirea unui reactant elementar (agentul oxidant) sub formă gazoasă sau lichidă, astfel se obțin nitrurile și hidrurile unor metale. În sisteme de tip solid + gaz, agentul oxidant gazos este filtrat prin

substratul poros al reactantului solid la o presiune suficientă care să asigure absorbția cantității de gaz necesare procesului redox [117]. În cazul sistemelor solid + lichid reactanții inițial amestecați pot fi supuși procesului de combustie la presiune constantă (în sistem deschis) sau la volum constant (în vase închise ermetic) [117].

Pe baza reacțiilor de tip SHS s-au obținut peste 700 de compuși anorganici și s-au dezvoltat tot mai multe variante tehnologice cum ar fi [117]: obținere de pulberi prin SHS; obținere de produse sinterizate prin SHS; compactizare prin SHS; metalurgie prin SHS; sudare prin SHS și acoperiri speciale prin SHS.

Toate aceste tehnologii se caracterizează prin:

- consum scăzut de energie (în multe cazuri este nevoie de sursă de energie externă doar pentru inițiere);
- utilaje și echipamente simple, cu productivitate mare și nepoluante;
- un număr scăzut de operații tehnologice față de tehnologiile clasice;
- linii de producție care pot fi adaptate ușor la diferite tipuri de materiale și care pot fi mecanizate și automatizate ușor;
- posibilitatea utilizării unor materii prime ieftine și disponibile la scară industrială;
- posibilitatea de obținere a unor materiale avansate cu proprietăți speciale.

❖ *Obținerea pulberilor prin SHS*

Operațiile tehnologice la sinteza pulberilor prin această metodă sunt: prepararea materiilor prime (măcinare, uscare, amestecare); încărcarea reactorului cu materiile prime și agent oxidant gazos sau gaz inert ca mediu de reacție; inițierea amestecului de combustie; sinteza propriu zisă; procesarea produsului de sinteză prin măcinare, sitare și uscare [117]. Datorită caracteristicilor specifice ale acestor tehnologii pulberile obținute prezintă structuri specifice și puritate ridicată. Trei tipuri de pulberi se produc pe scară largă: monocomponente (sub formă de cristale individuale de dimensiuni între  $0,5 \div 3 \mu\text{m}$  cu caracteristici foarte bune de sinterizare); materiale aglomerate (sub formă de cristale fixate în aglomerate poroase sau compacte, de dimensiuni  $10 \div 200 \mu\text{m}$ ) și materiale compozite (cu parametrii de funcționare specifici) [117].

❖ *Obținerea de produse sinterizate prin SHS*

Se realizează în reactoare cu presiune constantă, reactoare cu vid sau vase deschise în care se așează amestecul de reactanți fasonat la forma dorită, iar combustia este condusă în așa fel încât să se păstreze forma produsului. Se pot sinteriza astfel produse fasonate cu porozitatea cuprinsă între  $5 \div 50\%$  obținându-se în urma combustiei o porozitate de  $1 \div 80\%$  în produsul final. Se obțin astfel [117]: produse ceramice cu refractaritate și rezistență la coroziune ridicată pe bază de sialon și nitrură de aluminiu și compușii acestora cu metalele tranziționale; materiale de tip nitrură-carbură, nitrură-borură; nitrură de bor în amestec cu diferiți oxizi; ceramică funcțională bazată pe nitrură de aluminiu și siliciură de nemetale; materiale abrazive pe bază de nitrură de siliciu, nitrură de bor și carburi; compuși termorezistenți în sisteme de tip siliciură de nemetale – aluminiu, carbură – metal [117].

❖ *Compactizare prin SHS*

În cazul acestei tehnologii procesul de sinteză de tip SHS este combinat cu un proces de compactizare a materialului (presare, extrudare, laminare, prelucrare prin explozie) la temperaturi înalte înainte de răcirea acestora. Se pot obține astfel produse macrocompozite sau aliaje dure pe bază de carburi, nitruri, boruri, carbonitruri cu diferite metale. Aceste produse sunt folosite pentru [117]: dispozitive de tăiere, matrițe pentru prese, role de laminare, diferite piese rezistente la uzură și șoc termic, etc.

O caracteristică specială a acestei tehnologii este posibilitatea obținerii unor materiale cu gradient funcțional a căror compoziție variază în volum.

❖ *Metalurgie prin SHS*

Această tehnologie se bazează pe un proces SHS al unui amestec de reactanți format dintr-un oxid metalic cu un agent reducător (Al, Mg, Ti, etc) și nemetale elementare (C, B, Si, etc.) sau oxizi ai nemetalelor ( $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ , etc.). În timpul procesului de combustie în astfel de amestecuri se obțin temperaturi de 3000÷4500°C, mai mari decât temperatura de topire a materiilor prime, compușilor intermediari respectiv a produșilor finali. Această tehnologie permite obținerea unor materiale sau compozite super-refractare sub formă de topitură care pot fi fasonate prin metode specifice metalurgiei. Se obțin astfel piese turnate de [117]: carburi, boruri, siliciuri, compuși intermetalici, aliaje dure, cermeți, etc.

❖ *Sudare prin SHS*

Procesul SHS în acest caz are loc între două piese de material rezistent la temperaturi ridicate care urmează a fi sudate. Căldura de reacție a procesului duce la topirea locală a capetelor materialului ce urmează a fi sudat iar produsul de combustie va constitui sudura. Sudarea prin SHS permite obținerea unei îmbinări foarte rezistente între două materiale speciale de tip [117]: aliaj dur, oțeluri speciale cu conținut ridicat de wolfram și molibden, materiale pentru ingineria aerospațială, etc.

❖ *Acoperiri speciale prin SHS*

Acoperirea unor produse cu un strat subțire de material rezistent la uzură și coroziune produs printr-un proces SHS, se poate realiza prin alegerea în așa fel a materiilor prime încât în timpul procesului de combustie să se formeze topitura de material sub formă de picături fine, care cu ajutorul gazelor formate din procesul de combustie să poată fi dirijat și aplicat sub formă de strat [117] cu o grosime între 5÷150 μm. Se pot acoperi astfel produse cu orice formă, procedeu fiind aplicat cu succes pe scară industrială la acoperirea țevilor și vaselor de transport pentru materiale puternic corozive sau abrazive.

### **3.1.3.2. Sinteza prin combustie cu combustibil organic**

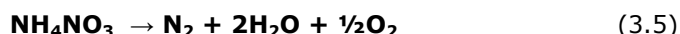
În vederea obținerii unor oxizi și compuși oxidici cu proprietăți dirijate, (suprafață specifică mare, pulberi nanometrice) s-a dezvoltat o nouă direcție a sintezei prin combustie. Specific acestei metode este faptul că alături de reactanți,

În sistem se introduce și un combustibil organic iar ca produși de reacție, alături de oxizii doriți (în stare solidă) rezultă o cantitate mare de gaze ( $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ )[1].

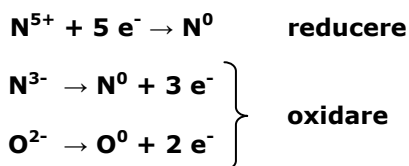
În cazul acestei variante a metodei combustiei, reactanții se introduc sub formă de săruri ale metalului dorit (în mod uzual azotați – agenții oxidanți) și diverși combustibili organici cu rol de agent reducător cum sunt: uree ( $CH_4N_2O$ ), aminoacizi, carbohidrazidă ( $CH_6N_4O$ ), tetraformaltiazină ( $C_4H_{16}N_6O_2$ ), acid citric ( $C_6H_8O_7$ ), etc.

Alegerea combustibililor adecvați se face pe baza următoarelor criterii: temperatura de aprindere să fie relativ scăzută ( $\sim 250^\circ C$ ), să rezulte un volum moderat de gaze de combustie prin degajare non-violentă, combustia să fie completă astfel încât combustibilul să fie oxidat până la gaze netoxice [1].

Comportarea foarte bună ca și combustibili a amidelor, aminoacizilor și aminelor este datorată prezenței azotului  $N^{3-}$  în moleculă, cu tendință ridicată de oxidare. Pentru o mai bună înțelegere a rolului pe care îl joacă azotații metalici, respectiv combustibilii care conțin  $N^{3-}$  în amestecurile de reacție utilizate în metoda sintezei prin combustie, este utilă analogia cu descompunerea explozivă a azotatului de amoniu, conform reacției:



În mod particular, în compoziția azotatului de amoniu se regăsește atât  $N^{3-}$  cât și  $N^{5+}$ , iar procesele redox care au loc sunt următoarele:



Nu întâmplător în unele amestecuri utilizate în metoda combustiei, se adaugă și mici cantități de  $NH_4NO_3$  pentru intensificarea reacțiilor dorite [118]; se remarcă faptul că la descompunerea  $NH_4NO_3$  pe lângă eliberarea unei cantități mari de energie, rezultă și oxigen; acesta este foarte util în cazul amestecurilor în care combustibilul organic necesită un furnizor de oxigen „in situ” pentru oxidarea carbonului la  $CO_2$ .

Diferența dintre combustibili constă în puterea reducătoare a acestora și cantitatea de gaze pe care o generează, care influențează caracteristicile produsului de reacție.

Alături de azot, la oxidare poate participa și carbonul din molecula combustibilului.

Ca săruri metalice sunt preferați azotații deoarece aceștia sunt solubili în apă, asigurând o bună omogenitate a sistemului reactant, iar amestecul rezultat poate fi „aprins” cu ușurință, la temperaturi relativ joase – imediat după uscare sau uneori chiar din faza de soluție.

Ținând cont de aceste particularități ale sintezei prin combustie, în condițiile utilizării unor combustibili organici și azotați ai metalelor dorite, metoda a fost denumită sugestiv: sinteza prin combustie cu combustibil organic pentru a diferenția net această variantă de celelalte variante ale metodei combustiei [1].

## 3.2. Lucrări experimentale

### 3.2.1. Sinteza la temperaturi înalte prin reacții autopropagate a unor compuși intermetalici ai aluminiului titanului și ai nichelului

Metoda sintezei prin combustie autopropagată, reprezintă o tehnică tot mai des folosită pentru obținerea unei game variate de materiale [119]: ceramică avansată, compozite, catalizatori, compuși intermetalici, etc.

Teoria combustiei face diferență între procesul de ardere primar, caracterizat prin legi macrocinetice și procesele secundare, cele chimice ce au loc în timpul combustiei. Pe parcursul reacțiilor de combustie se generează o cantitate mare de căldură și are loc transferul acesteia dinspre zonele calde spre cele mai reci, generându-se astfel o undă termică care se propagă în masa de reacție și asigură energia termică necesară formării produșilor de reacție [107]. Cele mai utilizate tipuri de reacții exoterme în procesele SHS sunt de tipul formării compușilor din elemente în care amestecul de reactanți este fasonat prin presare la rece sub formă de probe cilindrice sau alte forme dorite.

Compuși intermetalici de tip NiAl [114,120,122-125] și TiAl [118,120,126] prezintă refractaritate ridicată și rezistență chimică față de procesul de oxidare datorită faptului că la temperaturi ridicate se formează un strat protector de oxid de aluminiu pe suprafața acestora care nu permite oxidarea materialului spre interior astfel că aceste materiale sunt folosite cu succes în ingineria aeronautică și aerospațială la fabricarea unor componente ale motoarelor cu reacție, a turbocompressoarelor respectiv a unor palete și discuri pentru turbine.

Compușii intermetalici de tip TiNi [127-130], sunt materiale intens studiate în ultimii ani datorită faptului că pe lângă refractaritate mai prezintă și memorie de formă.

În cadrul acestor cercetări s-a efectuat un studiu privind obținerea unor compuși intermetalici ai aluminiului, titanului și ai nichelului prin combustie autopropagată în pat de grafit respectiv în atmosferă de aer.

S-au utilizat pulberi metalice de proveniență Dr. Theodor Schuchard GMBH cu puritatea cuprinsă între 98,5÷99,5% după cum urmează: pulbere de aluminiu cu dimensiunea particulelor cuprinsă între 30-50 μm; pulbere de titan dimensiunea particulelor cuprinsă între 50-70 μm; respectiv pulbere de Ni dimensiunea particulelor cuprinsă între 200-250 μm. Cantitatea de materii prime s-a dozat în așa fel încât să se obțină 2 g de produs finit proiectat [131], conform tabelului 3.1.

Tabelul 3.1. Rețetele utilizate pentru amestecul de materii prime.

Nr. probă	Al (g)	Ti (g)	Ni (g)	Faza proiectată
S-1	0,72	1,28	-	TiAl
S-2	0,628	-	1,372	NiAl
S-3	-	0,897	1,103	TiNi

Amestecul de pulberi metalice a fost omogenizat uscat, după care s-a adăugat 0,1 ml benzen pentru o mai bună presare, respectiv pentru umplerea porilor formați la presarea pastilelor crude astfel evitându-se prezența oxigenului în pori [131].

Probele s-au presat sub formă de pastile cu diametrul de 15,1 mm și înălțime de 3-7 mm cu forțe cuprinse între 3000-7000 kN, realizând astfel presiuni cuprinse între 164-383 MPa [131]. Inițierea procesului de combustie în pastilele presate s-a realizat prin introducerea acestora în cuptorul electric încălzit la temperaturile teoretice de inițiere ( $T_i$ ). În tabelul 3.2 sunt date la temperaturile teoretice de inițiere și temperaturile adiabatice ( $T_{ad}$ ) ale reacției de combustie tip SHS [114,117].

Tabelul 3.2. Temperaturile de inițiere respectiv adiabatice (teoretice) pentru probele presate.

Nr.	Proba	$T_i$ (°C)	$T_{ad}$ (°C)
S-1	TiAl	640	1245
S-2	NiAl	627	1638
S-3	TiNi	910	1279

S-au inițiat astfel, reacții în atmosferă de aer, respectiv în pat de grafit pentru probele 1-3, fasonate la diferite presiuni de presare.

La încălzire în atmosferă de aer în proba S-1, formată din amestec de pulbere de Ti și Al presată sub formă de pastilă cilindrică la 273 MPa, are loc inițierea procesului de combustie la 670°C urmată de propagarea unei de combustie (Fig.3.3).



Fig.3.3. Evoluția procesului de combustie.

Datorită atmosferei bogate în oxigen din cuptor și temperaturilor mari atinse în masa de reacție (în jur de 1245°C), concomitent cu propagarea unei de combustie are loc și un proces de oxidare a aluminiului (vizibil sub forma unei flăcări) ceea ce determină formarea unui strat de  $Al_2O_3$  pe suprafața produsului. Durata procesului de combustie este sub o secundă, însă căldura degajată în timpul procesului de combustie menține produsul la incandescență pentru aproximativ 30 secunde. Proba S-1 presată sub formă de pastilă la o presiune mai mică ( $p=164$  MPa) prezintă un comportament asemănător la inițiere, propagare și temperatură de combustie, însă duce la formarea unui strat mai pronunțat de oxid de aluminiu pe suprafața probei. Pentru a preveni procesul de oxidare a aluminiului din masa de reacție, procesul de combustie s-a inițiat în pat de grafit. Oxidarea lentă a grafitului asigură o atmosferă reducătoare și împiedică formarea stratului de oxid de aluminiu la suprafața probei. Se obține astfel o suprafață mai puțin rugoasă.



Imaginile de microscopie optică de reflexie arată o omogenitate relativ bună a amestecului de reactanți în proba presată (Fig.3.4a), pun în evidență prezența oxidului format pe suprafața produsului de reacție obținut prin combustie în aer, (Fig.3.4b), respectiv lipsa oxidului și omogenitatea compozițională a produsului de reacție obținut prin combustie în pat de grafit (Fig.3.4c).

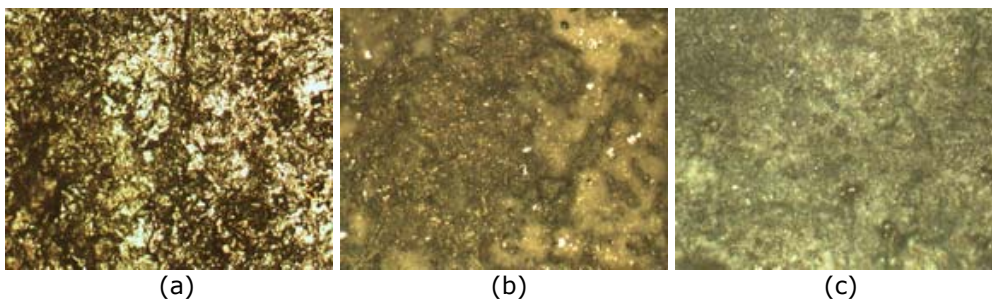


Fig.3.4. Imagini de microscopie optică (10x) pentru proba S-1 pe suprafața produsului crud (a), după combustie în aer (b), respectiv după combustie în pat de grafit (c).

Compoziția fazală a probei rezultată în urma combustiei în aer respectiv în pat de grafit a fost studiată prin difracție de raze X. Figura 3.5a prezintă spectrul de difracție RX pentru proba 1 obținută în atmosferă de aer, iar figura 3.5b spectrul pentru produșii de reacție obținuți prin combustie în pat de grafit.

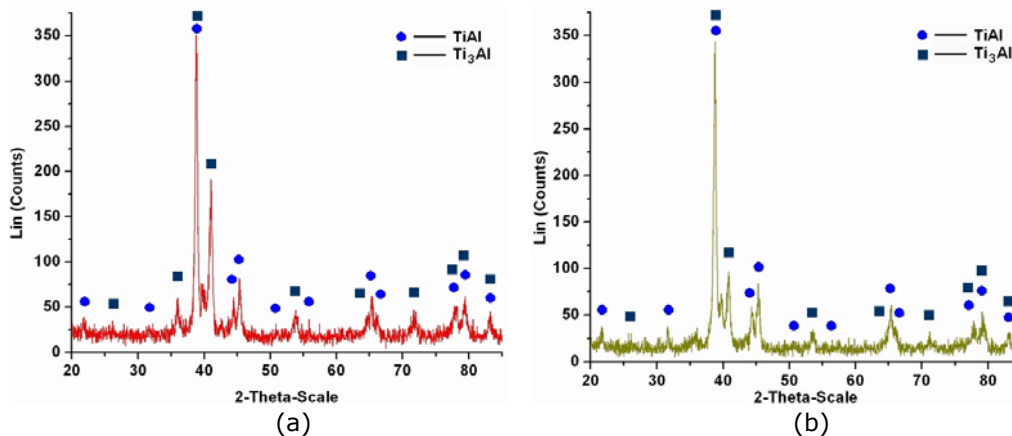


Fig.3.5. Spectrul de difracție RX pentru produsul obținut prin combustie în aer (a), respectiv prin combustie în pat de grafit (b).

Faza cristalină principală în ambele cazuri este compusul intermetalic TiAl, faza proiectată, însă alături de aceasta este prezent și compusul intermetalic Ti<sub>3</sub>Al. Comparând cele două spectre de difracție se observă că în cazul combustiei în pat de grafit s-a obținut o cantitate semnificativ mai mică de Ti<sub>3</sub>Al. Prezența compusului



intermetallic mai sărac în Al se datorează oxidării parțiale a aluminiului la suprafața probei.

Pentru proba S-2 formată din amestec de pulbere de Ni și Al fasonată sub formă de pastilă cilindrică la 273 MPa inițierea procesului de combustie are loc la 645°C urmată de propagarea undei de combustie și creșterea temperaturii în masa de reacție până la temperaturi apropiate de  $T_{ad}=1638^{\circ}\text{C}$ . Durata procesului de combustie este de 1-2 secunde, însă căldura degajată în timpul procesului de combustie menține produsul la incandescență pentru aproximativ 45 secunde. Se observă și în acest caz prezența oxidului de aluminiu pe suprafața probei. Proba S-2 presată la o presiune mai mică ( $p=164\text{ MPa}$ ) prezintă un comportament asemănător la inițiere, propagare și temperatură de combustie, însă duce la o deformare a pastilei și formarea unui strat mai pronunțat de oxid de aluminiu pe suprafața probei. Prin combustie în pat de grafit pastila își păstrează forma însă duce la apariția unor fisuri în masa probei respectiv la formarea locală a unui strat de grafit aderent.

Imaginile de microscopie optică de reflexie arată omogenitatea amestecului de reactanți după presare (Fig.3.6a), pun în evidență o cantitate mare de oxid format pe suprafața produsului de reacție obținut prin combustie în aer (Fig.3.6b), respectiv lipsa oxidului și prezența grafitului pe suprafața produsului de reacție obținut prin combustie în pat de grafit (Fig.3.6c).

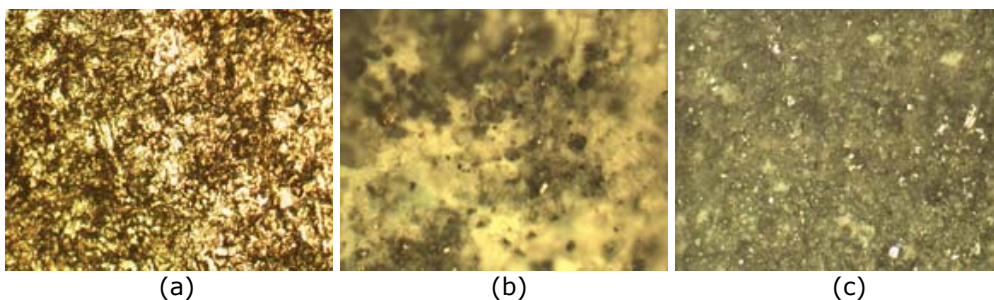


Fig.3.6. Imagini de microscopie optică (10x) a probei S-2, pe suprafața produsului crud (a), după combustie în aer (b), respectiv după combustie în pat de grafit (c).

În figura 3.7, sunt prezentate spectrele de difracție RX pentru proba S-2 obținută prin combustie în atmosferă de aer (a), respectiv prin combustie în pat de grafit (b).

În ambele cazuri s-a obținut compusul intermetalic proiectat NiAl ca fază unică în spectrele de difracție RX. Lipsa maximelor de difracție specifice oxidului de aluminiu sugerează că  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se află într-o proporție foarte redusă, fiind prezent sub forma unui strat subțire pe suprafața probelor.

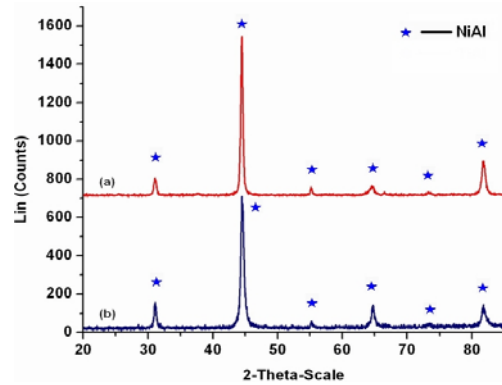


Fig.3.7. Spectrele de difracție RX pentru proba S-2, obținută prin combustie în atmosferă de aer (a), respectiv prin combustie în pat de grafit (b).

Pentru proba S-3 formată din amestec de pulbere de Ti și Ni presată sub formă de pastilă la 273 MPa inițierea procesului de combustie are loc la 915°C urmată de propagarea explozivă a undei de combustie și creșterea temperaturii în masa de reacție, temperatura în probă tinzând spre temperatura adiabatică ( $T_{ad}=1279^{\circ}\text{C}$ ) a procesului. Durata procesului de combustie este sub 1 secundă, iar căldura degajată în timpul procesului de combustie menține produsul la incandescență pentru aproximativ 15 secunde. Se observă o puternică deformare a pastilei și formarea unui strat pronunțat de oxid verzui pe suprafața probei. Proba S-3 presată sub formă de pastilă la o presiune mai mare ( $p=383\text{ MPa}$ ), prezintă un comportament asemănător la inițiere, propagare și temperatură de combustie, însă duce la deformare mai redusă și formarea unui strat mai puțin pronunțat de oxid pe suprafața probei. Prin combustie în pat de grafit se observă o combustie mocnită sub forma unei incandescențe locale în urma căruia pastila își păstrează forma inițială. Aspectul macroscopic al pastilei nu reflectă un grad avansat de oxidare, dar nici o producere semnificativă a reacției dorite.

Imaginile de microscopie optică de reflexie arată omogenitatea amestecului de reactanți după presare (Fig.3.8a), pun în evidență oxidul format pe suprafața produsului de reacție obținut prin combustie în aer (Fig.3.8b), textura relativ uniformă a produsului de reacție obținut prin combustie în pat de grafit (Fig.3.8c).

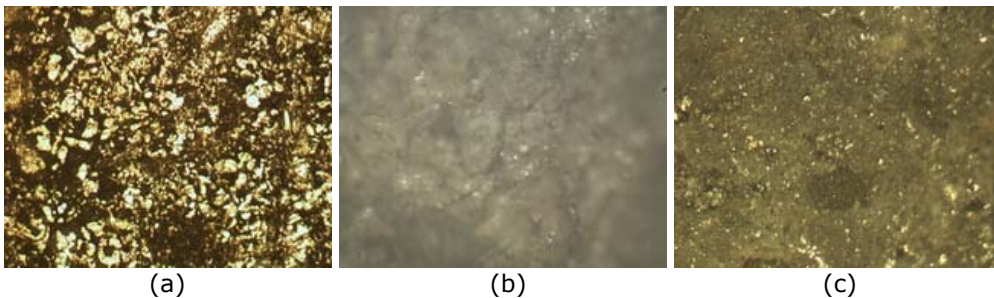


Fig.3.8. Imagini de microscopie optică (10x) a probei S-3, pe suprafața produsului crud (a), după combustie în aer (b), respectiv după combustie în pat de grafit (c).

În figura 3.9a este prezentat spectrul de difracție RX pentru proba S-3 obținută în urma combustiei în atmosferă de aer, iar în figura 3.9b spectrul obținut pentru aceeași probă în urma combustie în pat de grafit.

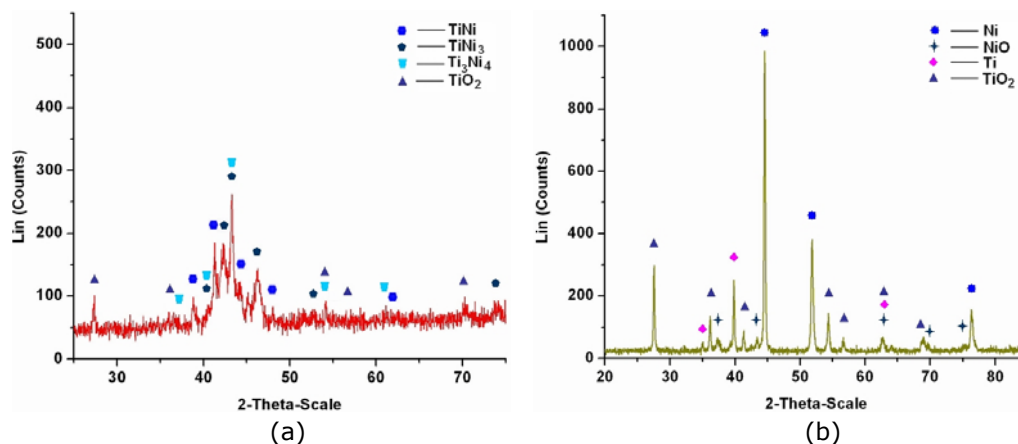


Fig.3.9. Spectru de difracție RX pentru proba S-3, obținută prin combustie în aer (a), respectiv prin combustie în pat de grafit (b).

În cazul combustiei în aer s-a obținut un amestec de compuși intermetalici, în care pe lângă faza proiectată TiNi mai apar  $TiNi_3$ ,  $Ti_3Ni_4$  și rutil ( $TiO_2$ ).

În cazul combustiei în pat de grafit în urma reacției rezultă un amestec de  $TiO_2$  și NiO, alături de care se găsește o cantitate însemnată de Ti metallic, respectiv Ni metallic nereacționat. Lipsa compusului intermetalic proiectat indică faptul că procesul de combustie de tip SHS de formare a compusului TiNi nu a avut loc probabil datorită temperaturii de inițiere insuficient de mari. Incandescența locală observată în acest caz se datorează procesului de oxidare a titanului respectiv a nichelului.

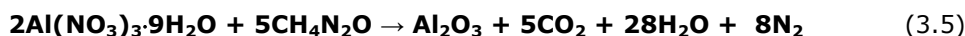
Comparând comportarea probelor din sistemul Ti-Ni în timpul procesului de combustie în aer și în pat de grafit, se poate afirma că, oxidarea parțială a Ti și Ni (în aer) furnizează o cantitate semnificativă de căldură, care contribuie decisiv la producerea reacției între Ti și Ni cu formarea TiNi alături de  $TiNi_3$  și  $Ti_3Ni_4$ . În pat de grafit Ti și Ni se oxidează doar într-o măsură foarte mică, dar reacția între Ti și Ni nu se produce.

### 3.2.2. Sinteza unor pulberi de $\alpha-Al_2O_3$ prin combustie cu combustibil organic

Corindonul,  $\alpha-Al_2O_3$  datorită temperaturii de topire ridicate combinate cu o conductivitate termică redusă este utilizat cu succes la fabricarea unei game largi de produse refractare și produse termoizolante iar datorită durezza ridicate este folosit ca abraziv, reușind să înlocuiască cu succes diamantul industrial la fabricarea unor unelte de șlefuire și tăiere [102]. Pe plan industrial  $\alpha-Al_2O_3$  se obține prin calcinarea  $Al(OH)_3$  obținut din procesul Bayer, dar această metodă are ca inconveniente

dimensiunile relativ mari ale particulelor de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $5\div 10\ \mu\text{m}$ ) și temperaturile mari necesare obținerii respectiv sinterizării acestora. În vederea eliminării acestor inconveniente se încearcă dezvoltarea unor metode noi de sinteză prin care să se obțină particule de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  cu dimensiuni mai mici, la temperaturi mai reduse și o comportare mai bună la sinterizare. Una dintre tehnicile promițătoare pentru sinteza unor pulberi de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  de calitate superioară este metoda de sinteză prin combustie cu combustibil organic. În cadrul acestei metode materiile prime se introduc sub formă de soluție apoasă de azotat de aluminiu în amestec cu un combustibil organic cum este ureea [101]. În acest amestec de reactanți, în urma inițierii termice în jurul temperaturilor de  $350\div 500^\circ\text{C}$  are loc un proces puternic exoterm de tip oxido-reducere care asigură pe lângă caracterul autopropagat al procesului de combustie și temperatura necesară obținerii unei pulberi de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  cristalină [101]. Una dintre avantajele majore ale metodei este că datorită temperaturilor mari atinse în timpul sintezei, nu se obțin produși secundari toxici sub formă de oxizi de azot [132]; din procesul de combustie rezultând:  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$ .

În cadrul acestei cercetări s-a încercat obținerea unor pulberi nanocristaline de alfa-alumină prin metoda combustiei, pornind de la azotatul de aluminiu și uree. Între acești reactanți are loc o reacție redox în care azotatul de aluminiu este agentul oxidant iar ureea agentul reducător, de aceea pentru a obține o temperatură maximă de combustie s-a lucrat cu un amestec stochiometric de azotat de aluminiu ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -Merck) și uree ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ -Chimopar) astfel încât să se obțină produși gazoși de reacție sub formă de:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{N}_2$ , conform reacției:



S-a preparat un amestec de reactanți sub formă de soluție, prin dizolvarea a 52,5 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Merck) în 20 ml apă distilată la care s-a adăugat 21 g  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  (Chimopar). Amestecul de reactanți a fost uscat în etuvă la  $100^\circ\text{C}$  pentru evaporarea apei după care a fost încălzit la temperaturi de peste  $350^\circ\text{C}$  pe un cuib electric (Fig.3.10).



Fig.3.10. Imagini fotografice ale evoluției reacției de combustie dintre  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  și uree.

În timpul încălzirii probei la temperaturi de peste  $350^\circ\text{C}$  are loc inițierea reacției exoterme urmată de propagarea reacției de combustie rezultând o pulbere albă care prin difracție de raze X (Fig.3.11) a fost identificată conform fișei JCPDS 71-1123, ca fiind  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  bine cristalizat cu o dimensiune medie a cristalitelor de 33,5 nm.

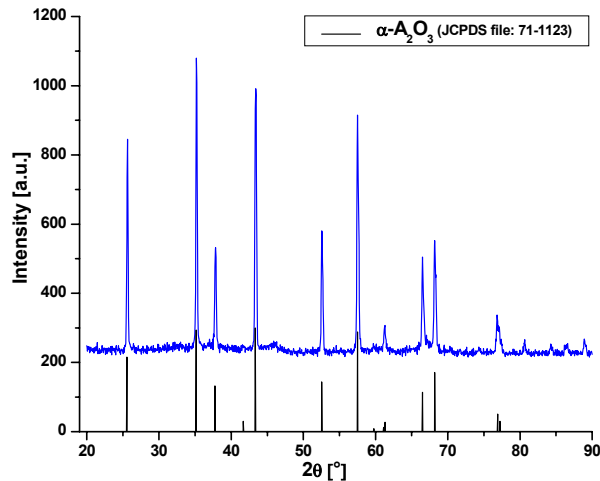


Fig.3.11. Spectrul de difracție RX al pulberii obținute din procesul de combustie.

În conformitate cu intensitatea și semilățimea maximelor de difracție al spectrului de difracție RX (Fig.3.11) se poate afirma că temperatura probei în timpul procesului de combustie a fost mult mai mare decât temperatura cuibului electric, adică de peste 1100°C, temperatură suficient de mare pentru a asigura energia termică necesară transformărilor polimorfe ale oxidului de aluminiu și obținerea fazei  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

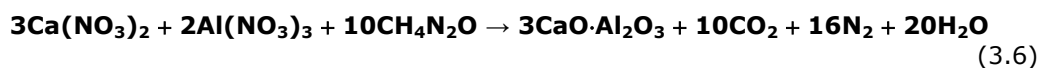
### 3.2.3. Sinteza unor compuși oxidici prin combustie cu combustibil organic (Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> și MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

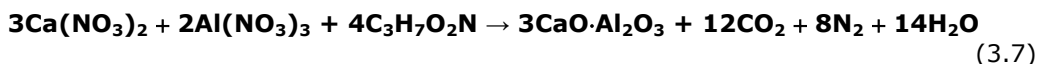
#### ❖ Sinteza aluminatului tricalcic

În cadrul acestei cercetări s-a încercat obținerea aluminatului tricalcic (3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) prin metoda combustiei, pornind de la azotat de aluminiu, azotat de calciu și uree respectiv  $\beta$ -alanină.

Deoarece un factor important în metoda combustiei îl constituie raportul dintre agentul reducător și cel oxidant, acest raport influențând timpul și temperatura de reacție, (controlând totodată gradul de conversie, formarea fazelor, morfologia particulelor și natura aglomeratelor) s-a lucrat cu un amestec stochiometric între azotații metalici și combustibil, raport calculat pe baza schimbului de electroni implicați în reacția de oxido-reducere, considerând că gazele rezultate sunt: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O și N<sub>2</sub> [132,133].

Reacțiile ce au loc la sinteza aluminatului tricalcic (C<sub>3</sub>A), sunt:





În cazul folosirii combustibilului sub formă de uree, pentru a obține 20 g aluminat tricalcic (conform reacției 3.6) s-a folosit următoarea rețetă de preparare: 52,44 g  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Chimopar) și 55,53 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Chimopar) s-au dizolvat în 40 ml apă distilată apoi la această soluție s-a adăugat 44,41 g  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  (Chimopar).

În vederea obținerii a 20 g aluminat tricalcic (folosind drept combustibil  $\beta$ -alanină) s-a preparat un amestec de reactanți sub formă de soluție, prin dizolvarea a 52,44 g  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Chimopar) și 55,53 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Chimopar) în 40 ml apă distilată la care s-a adăugat 26,35 g  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$  (Chimopar).

Amestecul de reactanți în ambele cazuri a fost uscat în etuvă la 100°C pentru evaporarea apei după care a fost încălzit la temperaturi de peste 350°C pe un cuib electric. Această temperatură este suficientă pentru a declanșa aprinderea amestecului însoțită de degajarea unui volum mare de gaze și adesea cu apariția flăcării care se propagă cu viteză foarte mare în toată masa de reacție, realizându-se temperaturi ridicate. Această temperatură ridicată determină formarea într-un timp foarte scurt (1÷2 minute) a unei spume uscate, foarte friabilă, care la cea mai mică atingere se transformă în pulbere. Pulberea astfel obținută direct din procesul de combustie a fost amorfă, astfel că în vederea obținerii de aluminat tricalcic cristalin s-a trecut la calcinarea probelor la temperaturi cuprinse între 700÷1000°C, în cuptor electric, cu palier de 2 sau 3 ore.

Compoziția fazală a probelor după calcinare s-a determinat prin difracția RX, utilizând un difractometru DRON 3 (radiația  $\text{CuK}_\alpha$ ). Identificarea fazelor s-a făcut utilizând următoarele fișe JCPDS: 38-1429 (pentru  $\text{C}_3\text{A}$ ); 09-0413 (pentru  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ), respectiv 37-1497 pentru CaO.

Evoluția compoziției fazelor probelor calcinate la diferite temperaturi în funcție de combustibilul utilizat este dată în tabelul 3.3, iar spectrul de difracție RX pentru pulberea obținută la 900°C, cu palier de 2 ore, în cazul folosirii  $\beta$ -alaninei drept combustibil este prezentat în figura 3.12.

Tabelul 3.3. Compoziția fazală a probelor calcinate la diferite temperaturi.

Combustibil utilizat	Fazele cristaline evidențiate pe spectrele de difracție RX			
	700°C	800°C	900°C	1000°C
uree	CaO	CaO; $\text{C}_{12}\text{A}_7$	CaO; $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ; $\text{C}_3\text{A}$	CaO; $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ; $\text{C}_3\text{A}$
$\beta$ -alanină	CaO	CaO; $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ; $\text{C}_3\text{A}$	CaO; $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ; $\text{C}_3\text{A}$	CaO; $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ; $\text{C}_3\text{A}$

Prin calcinare la 700°C cu un palier de 2 ore, în cazul ambelor probe s-a obținut CaO ca și produs majoritar în amestec cu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La 800°C este prezent și  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ . Aceasta dovedește că în cazul ambelor probe formarea  $\text{C}_3\text{A}$  este precedată de  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , similar cu cazul metodei clasice, bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de carbonat sau hidroxid de calciu și oxid sau hidroxid de aluminiu [132,133].

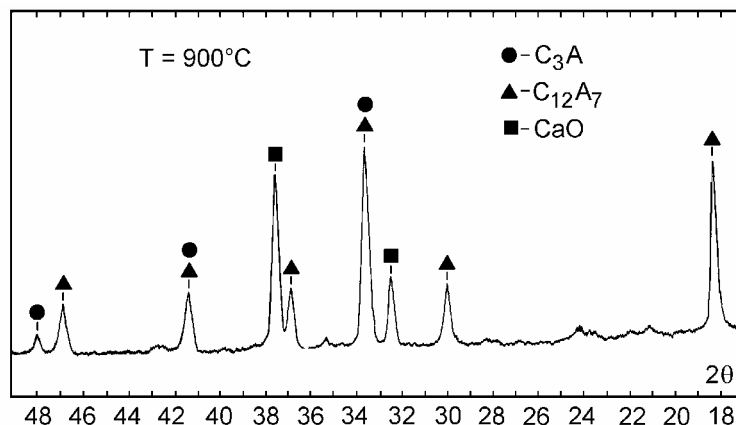


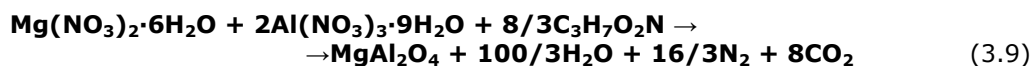
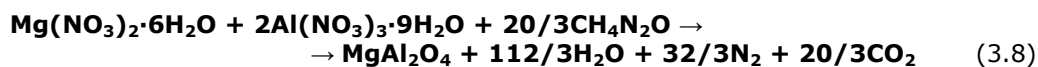
Fig.3.12. Spectrul de difracție RX al pulberii obținute cu  $\beta$ -alanină și calcinată la 900°C.

Se constată o ușoară diferență între cele două variante care diferă prin natura combustibilului; utilizarea  $\beta$ -alaninei este mai favorabilă formării  $C_3A$ , acesta fiind evidențiat în spectrul de difracție RX al probei calcinate la 800°C, în timp ce la utilizarea ureei,  $C_3A$  este semnalat abia la 900°C.

#### ❖ Sinteza spinelului de magneziu

În cadrul acestei cercetări s-a încercat obținerea spinelului de magneziu ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ) prin metoda combustiei, pornind de la azotații de magneziu și aluminiu (agenți oxidanți) și diferiți combustibili (agenți reducători). Combustibilii utilizați au fost ureea respectiv  $\beta$ -alanina, în scopul urmăririi influenței naturii combustibilului asupra reactivității amestecului și asupra caracteristicilor produsului de reacție.

S-a lucrat cu un raport stoichiometric între azotații metalici și combustibil [101,105,132,133], raport calculat pe baza schimbului de electroni implicați în reacția de oxido-reducere, conform următoarelor ecuații:



Rețetele preparate în vederea obținerii a 10 g  $MgAl_2O_4$  sunt prezentate în tabelul 3.4.

Soluțiile apoase ale azotaților de magneziu și aluminiu împreună cu combustibilul (ureea, respectiv  $\beta$ -alanina) dozate conform tabelului 3.2, au fost încălzite la aproximativ 100°C pentru evaporarea apei. Produsul rezultat a fost

încălzit la temperaturi de peste 350°C pe un cuib electric în prezența aerului atmosferic (sistem deschis) unde are loc procesul de combustie.

Tabelul 3.4. Rețetele preparate în vederea obținerii a 10 g  $MgAl_2O_4$ .

Proba	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ [g]	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ [g]	$CH_4N_2O$ [g]	$C_3H_7O_2N$ [g]
UC	18,02	52,74	28,12	-
AC	18,02	52,74	-	16,68

În urma combustiei, rezultă o spumă uscată, foarte friabilă, care la cea mai mică atingere se transformă în pulbere amorfă. Pulberea rezultată a fost apoi supusă calcinării în cuptor electric, cu palier de 1 oră la temperaturi cuprinse între 500÷700°C.

Compoziția fazală a probelor după calcinare s-a determinat prin difracția RX, utilizând un difractometru „Bruker's D8 advanced system” folosind radiația  $CuK_{\alpha}$ . Pentru identificarea fazei spinelice s-a folosit fișa JCPDS: 21-1152.

În figura 3.13 sunt prezentate spectrele de difracție RX ale pulberilor obținute cu uree (UC), respectiv  $\beta$ -alanină (AC), în urma calcinării la 700°C.

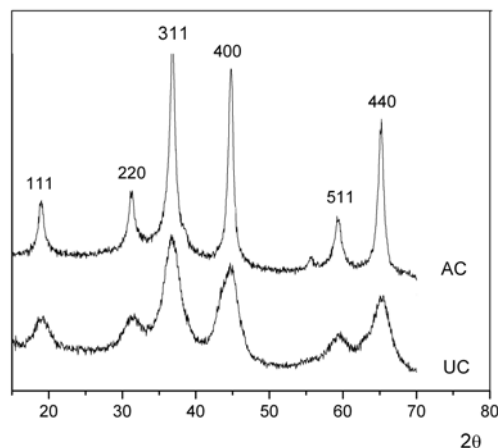


Fig.3.13. Spectrul de difracție RX al probei UC, respectiv AC, obținute la 700°C.

Spectrele de difracție arată că la temperatura de 700°C spinelul de magneziu este deja format în ambele cazuri (formarea fazei spinelice începând pe la 500°C), singura diferență între cele două probe fiind gradul de cristalinitate diferit conform înălțimii și semilățimii maximelor de difracție.

Pentru caracterizarea fazei spinelice formate, din punct de vedere al cristalinității, s-a calculat dimensiunea medie a cristalitelor, respectiv valoarea medie a parametrului reticular pentru probele obținute la 700°C. Dimensiunile medii ale cristalitelor au fost calculate cu relația lui Sherrer (ecuația 2.10), utilizând caracteristicile mai multor maxime de difracție, corespunzătoare următoarelor



familii de plane reticulare: 111; 220; 311; 400; 511; și 440, iar parametrii reticulari s-au calculat folosind relația (2.11), pentru aceleași familii de plane reticulare. Media valorilor obținute ( $D_{med}$ ) este prezentată în tabelul 3.5.

Tabelul 3.5. Dimensiunea cristalitelor ( $D_{med}$ ) și valorile parametrului reticular ( $a_{med}$ ) pentru  $MgAl_2O_4$  obținut la 700°C.

Proba	$D_{med}$ [nm]	$a_{med}$ [Å]
UC	3,45	8,0742
AC	10,36	8,0882

Încercând o corelație între dimensiunea cristalitelor ( $D_{med}$ ) respectiv cristalinitatea fazei spinelice apreciată și prin înălțimea maximelor de difracție și combustibilul utilizat, se poate remarca faptul că: valori mai mari ale lui  $D_{med}$  (în jur de 10 nm) prezintă cristalitele formate cu  $\beta$ -alanina (proba AC) în timp ce valori mai reduse ale lui  $D_{med}$  (în jur de 3 nm) prezintă cristalitele formate prin metoda combustiei cu uree (proba UC). Valorile parametrului reticular ( $a_{med}$ ) calculat pentru spinelul obținut prin combustibil diferit, nu reflectă diferențe majore între probe [132,133].

Pentru a încerca o corelație între dimensiunea particulelor obținute și combustibilul folosit s-au realizat imagini SEM. Imaginile SEM ale  $MgAl_2O_4$  obținut prin folosirea celor două tipuri de combustibil (probele UC și AC), obținute la 700°C sunt prezentate în figura 3.14a respectiv 3.14b.

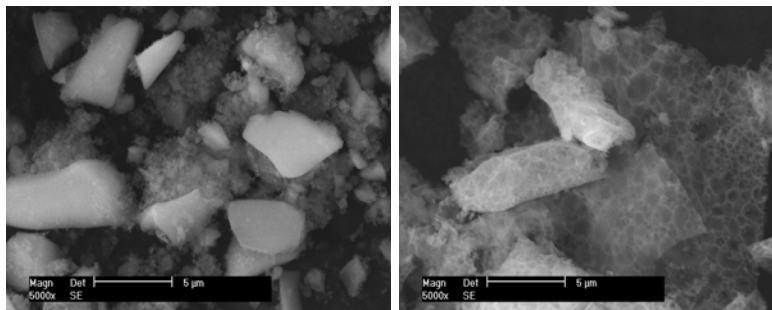


Fig.3.14. Imagini SEM ale probei UC (a), respectiv AC (b) după calcinare la 700°C.

Pulberea de  $MgAl_2O_4$  obținută prin metoda combustiei cu uree (Fig.3.14), prezintă aglomerări de particule într-un domeniu dimensional îngust de formă colțuroasă, cu particule de dimensiuni în jur de  $2\div 6\ \mu m$ , în timp ce pulberea obținută cu  $\beta$ -alanină (Fig.3.15) prezintă particule puțin mai mari  $6\div 10\ \mu m$  de formă mai rotunjite și cu o suprafață mult mai rugoasă.

### 3.3. Concluzii

Rezultatele obținute în cazul sintezei unor compuși intermetalici ai nichelului și aluminiului prin metoda SHS, arată că se poate obține NiAl, ca fază unică, atât în atmosferă oxidantă cât și în pat de grafit însă pentru ca epruvetele să își păstreze forma inițială dată prin presare și să rezulte un produs sinterizat este nevoie ca presarea să se facă la 273 MPa iar combustia să se realizeze în pat de grafit.

În cazul sintezei unor compuși intermetalici ai titanului și ai aluminiului, faza proiectată TiAl se obține în amestec cu Ti<sub>3</sub>Al sub forma unei pastile cilindrice sinterizate atât în cazul combustie în aer cât și în cazul combustiei în pat de grafit. Produsul își păstrează forma inițială dată prin presare atunci când presarea se realizează la presiuni de peste 164 MPa.

La sinteza unor compuși intermetalici ai titanului și ai nichelului, prin combustie în aer se obține un amestec de TiNi, TiNi<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> și TiO<sub>2</sub> (rutil), însă în timpul combustiei apare o deformare puternică a formei inițiale a epruvetei atunci când se folosesc presiuni de presare de până la 383 MPa.

Cercetările efectuate în cazul combustiei cu combustibil organic, arată că această metodă oferă o serie de avantaje la obținerea pulberilor de oxizi, respectiv compuși oxidici. Această metodă permite pe de o parte obținerea directă din procesul de combustie a unor oxizi cum este  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în stare cristalină, iar pe de altă parte permite obținerea de pulberi oxidice în stare amorfă cu dimensiuni ale particulelor variabile în funcție de combustibilul utilizat.

În sistemul CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, prin metoda combustiei, în condițiile de lucru descrise formarea aluminaților de calciu are loc la temperaturi relativ ridicate, începând în jur de 800°C, fiind precedată de cristalizarea CaO. Primul produs de reacție format este C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, evoluția compoziției fazale fiind similară cu cea din metoda clasică.

În sistemul MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, formarea produsului de reacție (spinelul) prin metoda combustiei, are loc la temperaturi relativ joase, în jur de 500°C, fără să fie precedată de cristalizarea MgO sau Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Caracteristicile morfologice ale pulberii spinelice obținute, variază în funcție de combustibilul utilizat, s-au obținut aglomerări de particule cu forme rotunjite și cristalite a căror dimensiune variază mult în funcție de natura combustibilului de la aproximativ 3 nm pentru uree, la aproximativ 10 nm pentru  $\beta$ -alanină.

Prin cercetările efectuate s-a scos în evidență faptul că în procesul de combustie tipul de agent reducător (tipul de combustibil) are un rol deosebit de important, el determinând temperatura maximă atinsă în cadrul procesului de combustie, controlând totodată gradul de conversie, formarea fazelor, morfologia particulelor și natura aglomeratelor.

## 4. Sinteza unor compuși oxidici prin metoda sol-gel

### 4.1. Considerații generale

Primele studii asupra obținerii alcoxizilor și condensarea acestora prin gelifiere au fost făcute de către Ebelman și Graham între anii 1846-1864. În anii 1930 Hurd și Kistler demonstrează existența unui schelet solid în structura gelului, utilizând pentru prima dată uscarea supercritică. Puțin mai târziu Geffken oferă prima utilizare practică a alcoxizilor, și anume prepararea de filme oxidice. Tot atunci mineralogii devin interesați de prepararea de pulberi omogene utilizate în studiul echilibrelor de faze.

Descoperirea avantajelor utilizării procedurii sol-gel în industria energiei nucleare, la prepararea combustibililor nucleari, (evitându-se astfel formarea vaporilor toxici de materiale radioactive), duce la o serie de studii ale mecanismului reacției de gelifiere.

Metoda sol-gel își găsește aplicații în industria ceramică la sfârșitul anilor 1960, când se demonstrează posibilitatea fabricării de sticle și fibre ceramice [64].

Procedura sol-gel s-a impus în tehnică în primul rând datorită posibilității de obținere de produse oxidice de forme dorite la temperaturi joase. La acestea se adaugă și puritatea și omogenitatea materialului obținut, precum și posibilitatea de a se induce din condițiile de hidroliză și gelifiere o porozitate uniformă prestabilită și dimensiuni controlate ale particulelor în produsul finit [134,135].

Procesarea sol-gel este una din metodele care s-au dovedit utile în vederea obținerii unor materiale ceramice cu porozitate controlată [136-141], deoarece amestecarea componentelor și reacțiile au loc în fază lichidă la temperaturi foarte apropiate de temperatura ambiantă, iar tratamentul termic realizat la temperaturi mult mai scăzute decât metodele convenționale (utilizate la scară largă în ceramica tradițională), contribuie la impunerea acestei metode în procesele tehnologice industriale.

Metoda sol-gel constă în prepararea unor geluri oxidice prin hidroliză și policondensarea anumitor compuși organometalici de alcoolați, acetilacetați sau săruri de natură organică. Gelul obținut prezintă proprietăți mecanice intermediare între cele ale fluidelor și solidelor, datorită dezvoltării unei structuri spațiale organizate într-o rețea rigidă, interconectată, cu pori de dimensiuni submicronice și lanțuri polimerice ale căror lungime medie este mai mare de 1  $\mu\text{m}$ . După un proces de densificare a gelului prin uscare, în condiții bine stabilite, produsul final mono sau polioxic se obține printr-un tratament termic în cadrul căruia se ard substanțele organice, au loc descompuneri și formări de noi compuși oxidici. Datorită faptului că omogenitatea în stadiul de sol și gel este foarte avansată, iar particulele formate în timpul arderii au dimensiuni foarte reduse, de ordinul nanometrilor, toate procesele din timpul arderii, și anume transformări de structură, formări de compuși oxidici, etc., au loc la temperaturi mai mici decât în ceramica tradițională.

Structura finală a materialului depinde într-o mare măsură de metoda și tratamentul termic aplicat la uscarea gelului [134,136,142-144]. Uscarea se conduce în așa fel încât tensiunile interne ce apar să fie cât mai reduse, iar structura

solidului uscat să corespundă cât mai bine cu structura poroasă a gelului, care poate avea o porozitate de până la 99% și o suprafață specifică ce depășește 1000 m<sup>2</sup>/g, pentru gelul uscat. Deoarece structura finală a gelului depinde de procesul de sinteză și metoda de uscare a gelului, este foarte importantă cunoașterea atât a chimismului acestor procese cât și a factorilor care îl influențează precum și a tehnicilor de analiză disponibile pentru urmărirea bunei desfășurări a procesului [145].

Din punct de vedere chimic, procesul sol-gel înseamnă de fapt formarea unei rețele anorganice în soluție la temperatură scăzută, având ca rezultat obținerea unei structuri amorfe.

Formarea rețelei macromoleculare prin legături M–O–M poate da naștere la:

- **sol**, unde structura polymerului nu atinge dimensiuni macroscopice;
- **gel**, unde creșterea polymerului oxo-metalic duce la o structură împâslită în tot volumul masei, în interiorul căreia se vor găsi produșii secundari de reacție și monomeri liberi;
- **precipitat**, când în masa de reacție se produce o structură densă sub formă de aglomerări.

Se cunosc două metode de procesare a materialelor ceramice prin procesul sol-gel :

- **Metoda anorganică**, pornind de la săruri metalice în soluții apoase (cloruri, oxiclururi, nitrați, etc.), metoda ieftină și ușor de realizat, dar ținerea sub control a acestor reacții este dificilă ;
- **Metoda organometalică**, pornind de la alcoxizi în solvenți organici, în care printr-un control riguros al procesului de hidroliză și condensare se pot obține structuri cu porozitate controlată.

Conform reprezentării din figura 4.1 [145], prin metoda sol-gel pornind de la precursori alcoxidici se pot obține: fibre, pulberi, xerogeluri (geluri uscate), aerogeluri (geluri umede), filme ceramice, acoperiri ceramice și ceramică densă. Produsele obținute prin această metodă prezintă o serie de aplicații în domeniul tehnologiilor de fabricație a catalizatorilor, sticlei, filtrelor, senzorilor, acoperirilor protective și dielectrice, datorită numeroaselor avantaje pe care le prezintă comparativ cu metodele convenționale.

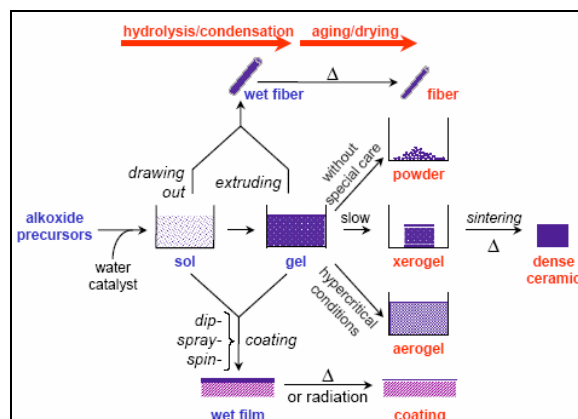


Fig.4.1. Reprezentarea procesului sol-gel, metoda organometalică.

#### 4.1.1. Precursori. Obținerea alcoxizilor metalici

Alcoxizii metalici sunt precursorii cei mai utilizați în procesele sol-gel; ei fac parte din grupa compușilor organometalici care au un ligand organic atașat la un atom de metal M. Compușii organometalici sunt caracterizați de legături directe între metal și carbon M–C. Spre deosebire de aceștia în alcoxizi legătura între carbon și metal se realizează prin intermediul oxigenului M–O–C.

Alcoxizii metalici, datorită faptului că au o reactivitate mare față de apă, hidrolizează ușor. Formula generală pentru un alcoxid este  $M(OR)_z$ , el provine dintr-un alcool R–OH (unde R este un radical alchil), din care protonul este substituit de un metal M.

Reactivitatea mare a alcoxizilor se datorează prezenței unei grupări OR puternic electronegative, care stabilizează metalul M în starea de oxidare maximă, făcând metalul susceptibil atacurilor nucleofile.

Electronegativitatea scăzută a metalelor tranziționale face ca acestea să prezinte un caracter puternic electropozitiv, ceea ce face ca alcoxizii acestor metale să prezinte o reactivitate mare față de procesele nucleofile de hidroliză și condensare [64].

Electronegativitatea metalului este un factor important în alegerea metodei de sinteză a alcoxizilor. Metalele puternic electropozitive cu valența mai mică de trei, reacționează direct cu alcoolii, rezultând alcoxid prin punere în libertate de hidrogen. Astfel metalele alcaline (Na, K) și alcalino pământoase (Ca, Sr, Ba, etc.) formează ușor alcoxizi. De asemenea metoda reacției directe cu un alcool este folosită și la obținerea alcoxizilor ytriului și a celor din grupa lantanidelor [4].

Ytriul reacționează cu alcoolul izopropilic în prezența clorurii de mercur la un raport molar  $HgCl_2:Y = 10^{-3} \div 10^{-4}$  conform reacției 4.1.



Pentru metalele cu un caracter slab electropozitiv, alcoxizii corespunzători se obțin din reacția halogenurilor metalice cu un alcool. Astfel se obțin alcoxizii corespunzători ai siliciului conform reacției 4.2.



Reactivitatea unei cloruri descrește odată cu caracterul electropozitiv al metalului. Astfel din reacția cu alcoolul etilic ( $C_2H_5-OH$ ) a clorurilor de Ti, Zn, Th, rezultă produșii de reacție sub formă de  $TiCl_2(OC_2H_5)_2 \cdot C_2H_5-OH$ ;  $ZrCl_2(OC_2H_5)_2 \cdot C_2H_5-OH + ZrCl_3(OC_2H_5) \cdot C_2H_5-OH$  și  $ThCl_4 \cdot 4C_2H_5-OH$ . Cu toate acestea majoritatea clorurilor pot fi alcoxilate complet, în special în mediu bazic așa cum este cazul aloxidului de tantal [4].

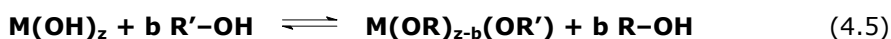
Oxizii și hidroxizii nemetalelor reacționează cu alcoolii formând esteri și apă conform reacțiilor 4.3. și 4.4.



Aceste reacții sunt reversibile, de aceea apa formată în cursul reacției trebuie îndepărtată continuu pentru a preveni hidroliza esterului. Îndepărtarea apei se realizează folosind un solvent ca de exemplu xilen care formează soluții azeotrope cu apa.

Alcoxizii borului  $B(OR)_3$  se pot sintetiza prin reacția anhidridei borice ( $B_2O_3$ ) cu un alcool, folosind ca mediu de reacție benzen [4].

Prin amestecarea unui alcoxid cu un alcool, care are radicalul alchil diferit de cel al alcoxidului, are loc o reacție reversibilă de interschimbare a radicalilor [4].



Aceasta este o metodă de obținere a unui număr mare de alcoxizi, printre care cei ai aluminiului, stibiului, niobiului. Izopropanolul format în reacția 4.6, poate fi extras într-o coloană de fracționare, obținându-se n-butoxid de aluminiu din triizopropoxidul acestuia [4].

În reacțiile de transesterificare se stabilește un echilibru între alcoxidul metalului și un ester. Prin distilarea esterului mai volatil se obțin alcoxizi noi. Astfel se obține terț-butoxidul de zirconiu conform reacției 4.7.



O metodă de obținere utilizată la scară industrială a alcoxizilor metalici este oxidarea compușilor organometalici conform reacției generale 4.8 [4].



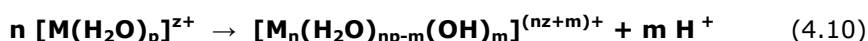
#### 4.1.2. Formarea solurilor stabile prin hidroliza alcoxizilor

Solul reprezintă o suspensie coloidală în care particulele solide cu dimensiuni cuprinse între 1 nm și 1  $\mu$ m sunt disperse într-un mediu lichid [4].

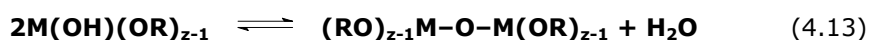
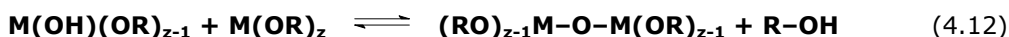
În sol particulele fazei dispersate au o mare libertate de mișcare una față de alta, ele manifestând mișcare browniană. Între particule apar forțe de atracție van der Waals, ceea ce determină o tendință de floclare și aglomerare [64].

Solul obținut prin hidroliza alcoxizilor metalici conține particule solide sub formă de produși inițiali ai procesului de policondensare și anume: monomeri, dimeri sau macromolecule. Aceste molecule se leagă printr-o reacție de policondensare, ducând la formarea unei rețele tridimensionale extinse ce conține și o fază lichidă, proces denumit gelifiere.

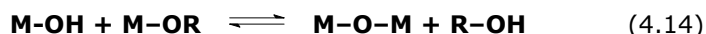
În funcție de natura alcoxidului utilizat hidroliza poate avea loc cu viteze diferite conform reacțiilor generale 4.9, pentru alcoxizi lichizi sau solubili, respectiv 4.10, pentru alcoxizi solizi insolubili în apă.



Atunci când reacția de hidroliză se realizează cu o cantitate mică de apă (mai puțin decât cere stoechiometria reacției), condensarea are loc înainte ca hidroliza să fie completă, apare procesul de condensare între speciile parțial hidrolizate, conform reacțiilor 4.11, 4.12, 4.13 [64].



Condensarea produsului hidrolizat începe înainte ca hidroliza să fie completă. Pentru ca reacția de condensare să se desfășoare cu o viteză mai mică decât hidroliza, se practică solubilizarea alcoxidului cu alcool. Alcoolul nu este doar un simplu solvent, ci este și un reactant întrucât poate participa la reacțiile de esterificare, care apar datorită reversibilității reacției de hidroliză 4.9. sau la alcooliză, ce apare în sensul invers condensării alcoolice 4.14.



Obținerea unui sol stabil prin hidroliza alcoxizilor, precum și controlul condensării prin variația factorilor care o influențează sunt etapele determinante în procesul de obținere a unei porozități controlate.

Solul poate prezenta diferite stări de omogenitate :

- polimerii formați pot rămâne în soluție sau pot condensa sub forma unui gel polimeric;
- polimerii pot condensa în particule coloidale stabile formând suspensii coloidale, sau particulele coloidale pot forma agregate, care să ducă la separarea lor sub formă de precipitat.

O stabilitate inițială a solului este asigurată prin gradul de dispersie inițial ridicat, imediat după formarea hidroxidului. Particulele de hidroxid la începutul reacției de hidroliză au masă mică, astfel forța gravitațională ce acționează asupra particulei este mică, nu sedimentează [77]. La un grad de hidroliză mai ridicat, factorul cel mai important ce asigură stabilitatea solului îl reprezintă potențialul electrocinetic, care apare la mișcarea particulelor disperse față de mediul de dispersie. Cu cât potențialul electrocinetic este mai mare cu atât forțele de respingere electrostatice sunt mai mari.

Asupra particulelor aflate în suspensie, va acționa o forță egală cu suma forțelor de atracție van der Waals și forțelor de respingere datorate sarcinilor electrice de același semn a particulelor și învelișului de solvatare [146].

Dacă se reprezintă variația potențialului (energiei) de interacțiune (rezultanta forțelor de respingere-atracție între particule) în funcție de distanța între ele (Fig.4.2), se constată că, pe măsură ce aceasta din urmă scade, forța de respingere crește de la valoarea ei minimă punctul (A), când particulele sunt suficient de îndepărtate una de alta, până la un maxim (B), corespunzător vârfului barierei de potențial. Odată cu scăderea în continuare a distanței dintre particule, forța de respingere scade, cedând locul forței de atracție, care atinge maximum în punctul (C), corespunzător gropii de potențial. După depășirea acestui maxim, forța de atracție se transformă din nou în respingere, datorită întrepătrunderii norilor electronici ai atomilor [146].

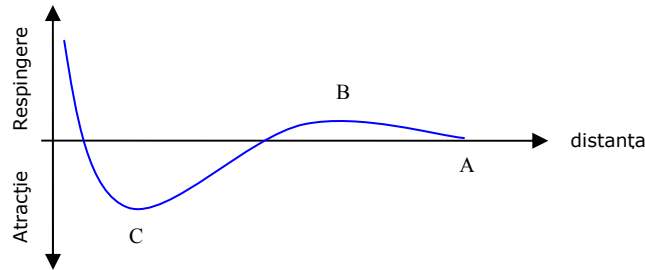


Fig.4.2. Variația energiei potențiale în funcție de distanța dintre particule.

Când particulele se apropie foarte mult, straturile lor electronice se întrepătrund, iar între ele începe să acționeze o forță de respingere datorită sarcinii lor de același semn. Sarcina electrică a particulelor de hidroxizi este determinată de pH-ul soluției prin ionii de  $H^+$  și  $OH^-$  din soluție care pot protona sau deprotona legătura  $M-OH$  la suprafața particulei astfel:



Există un pH la care particulele au sarcină neutră, denumit punct de zero electric (PZE), la care stabilitatea solului este cea mai scăzută, între particule acționând doar forțe de atracție van der Waals, care duc la coagularea și precipitarea solului [64]. La  $pH < PZE$  predomină protonarea (4.15), astfel că particulele vor avea o sarcină pozitivă, iar atunci când predomină deprotonarea (4.16), particulele se încarcă negativ.

Punctul de zero electric pentru diferite tipuri de oxizi este dat în tabelul 4.1 și câteva exemple concrete în tabelul 4.2 [64].

Tabelul 4.1. Punctul de zero electric pentru diferite tipuri de oxizi.

Tip oxid	Punct de zero electric
$M_2O$	$11,5 < pH$
$MO$	$8,5 < pH < 12,5$
$M_2O_3$	$6,5 < pH < 10,5$
$MO_2$	$0 < pH < 7,5$
$M_2O_5, MO_3$	$pH < 0,5$

Tabelul 4.2. Punctul de zero electric pentru diferiți oxizi.

Oxid	Punct de zero electric [pH]
$MgO$	12
$Al_2O_3$	9
$SiO_2$	2,5
$TiO_2$	6



În solurile apoase preparate prin hidroliza sărurilor, particulele cresc sub formă de sfere compacte până la dimensiuni de  $3 \div 10$  nm. Solul devine stabil doar după ce particulele ating această dimensiune, deoarece repulsia dintre particule crește odată cu creșterea dimensiunii particulelor, până ce acestea ating o anumită mărime, după care scade din nou conform figurii 4.3 [64].

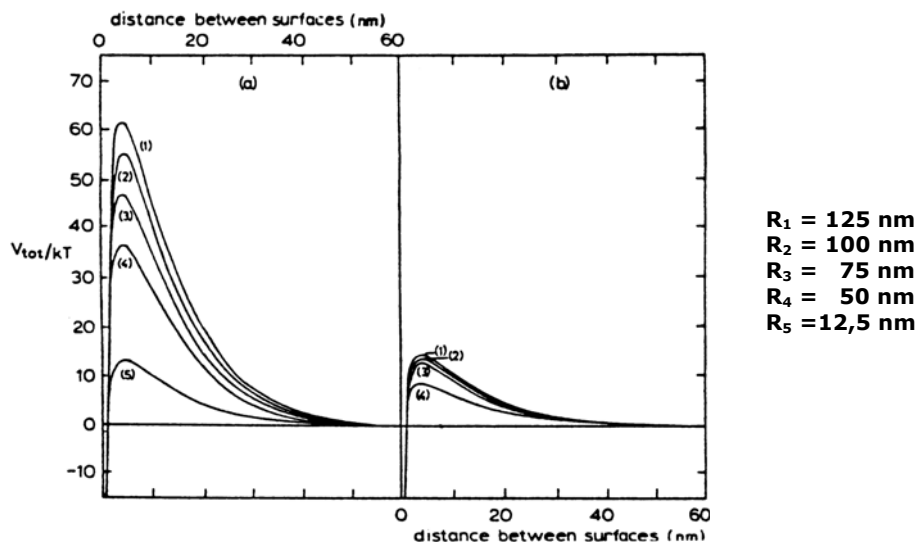


Fig.4.3. Curbele teoretice ale energiei potențiale totale în funcție de distanța de separare dintre o particulă sferică de rază 125 nm (a); respectiv 12,5 nm (b) și o particulă cu raza R.

În solurile alcoolice (în lipsa sau în prezența apei) preparate prin hidroliza alcoxizilor, particulele au structuri polimerice care nu pot forma structuri compacte. La agregarea polimerilor se obține o structură poroasă.

Atunci când concentrația solului stabil crește, particulele se apropie foarte mult unele de altele, dar își păstrează distribuția haotică. În cazul polimerilor neliniari, solul este mai stabil din cauza împiedicărilor sterice ce apar între ramificațiile particulelor.

În solurile diluate particulele se comportă asemenea atomilor în fluid, ele existând independent fără apariția agregării. Odată cu creșterea concentrației, apare o aranjare ordonată la mică distanță pe baza energiilor potențiale ale particulelor. Creșterea în continuare a concentrației duce la formarea de aglomerate sau un gel, în care se vor găsi dispersate particule amorfe sau cristaline.

Structura solului, în special stabilitatea lui influențează structura gelului format și implicit și structura materialului oxidic obținut după aplicarea tratamentului termic.

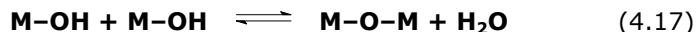
Prin obținerea de soluri cu particule solide de dimensiuni controlate, precum și grad de cristalinitate controlat, se pot stabili condițiile prin care acest sol se poate transforma într-un material ceramic cu porozitate controlată.

### 4.1.3. Condensarea produșilor de hidroliză. Gelifierea

Gelul este o stare intermediară a materiei între starea lichidă și cea solidă, fiind format dintr-o rețea tridimensională solidă într-un mediu lichid.

Gelifierea este un proces de coagulare fără separare de faze a unui sol sau a unei soluții de compuși macromoleculari. Procesul constă în realizarea unor legături intermoleculare de tip van der Waals, punți de hidrogen sau chiar legături covalente între particule sau între macromolecule, cu formarea unor lanțuri macromoleculare. Lanțurile macromoleculare se unesc la rândul lor prin aceleași tipuri de legături și formează scheletul tridimensional al gelului [4].

Prin metoda sol-gel obținerea structurii de gel are loc printr-un proces de condensare în urma căruia se formează legături M–O–M între produșii de hidroliză a alcoxizilor metalici prin punere în libertate a unei molecule de apă, dacă condensarea este apoasă (4.17) sau unei molecule de alcool dacă condensarea este alcoolică (4.14).



Tipul de condensare care predomină este dependentă de concentrația alcoxidului în soluție. În cazul tetrametoxisilanului (TMOS) această dependență este ilustrată în figura 4.4.

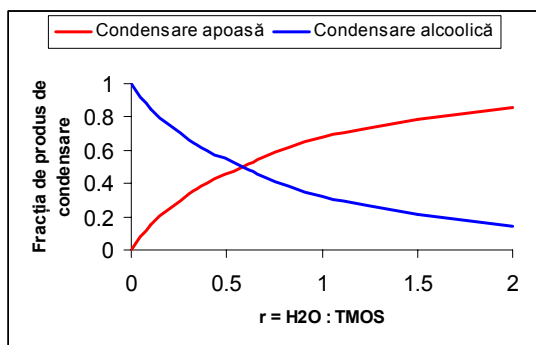
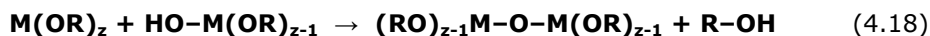


Fig.4.4. Frația de produs de condensare alcoolică respectiv apoasă în funcție de raportul molar r.

Pentru valori mici ale raportului  $r = \text{H}_2\text{O} : \text{TMOS}$  predomină condensarea alcoolică, iar condensarea apoasă devine importantă când  $r > 0,5$ . Condensarea, atunci când se desfășoară cu viteză mai mare decât hidroliza, poate avea loc și între molecule parțial hidrolizate, conform reacțiilor 4.18 și 4.19. În acest caz creșterea viscozității datorită procesului de condensare, face ca în masa de gel să se înglobeze radicali nehidrolizați ai alcoxidului, ceea ce duce la formarea unui gel neuniform și neomogen. Hidroliza ulterioară a acestor radicali este posibilă prin adăugarea unei cantități de apă, suficiente atât pentru a se produce hidroliza completă cât și pentru a se reduce viscozitatea gelului, până la valoarea ce conferă mobilitate polimerilor, în așa fel încât să se permită formarea de noi legături M–O–M.



Gelul format se prezintă sub forma unei rețele macromoleculare tridimensionale de particule înlănțuite, ochiurile rețelei fiind ocupate de o fază lichidă, și care se caracterizează printr-o structură complexă dependentă de condițiile de preparare.

Este foarte importantă cunoașterea judicioasă a fenomenologiei de tranziție între sol și gel, precum și a factorilor care influențează procesul de condensare și implicit structura și textura gelului format, deoarece materialele ceramice obținute din acestea vor avea o textură și o porozitate în concordanță cu acestea [147]. Obținerea unor geluri cu o structură și porozitate indusă din procesul de condensare duce la posibilitatea obținerii unei porozități uniforme și prestabilite în masa produselor ceramice obținute prin procedeul sol-gel [136].

Factorii care condiționează structura gelului obținut sunt:

- *Cinetica procesului de condensare.* Condensarea trebuie astfel condusă încât să se producă, cu o viteză mai mică decât hidroliza, pentru a evita înglobarea în masa de gel a unei cantități de alcoxid doar parțial hidrolizat.
- *Concentrația fazei dispersate.* Gelifierea are loc numai pentru concentrații mai mari decât concentrația minim necesară formării unei rețele continue care să asigure rigiditatea sistemului.
- *Mecanismul procesului de hidroliză condensare.* O importanță deosebită are pH-ul soluției în care are loc condensarea, mecanismul diferă în funcție de aciditatea sau bazicitatea mediului de reacție.
- *Temperatura* nu poate depăși o valoare maximă, peste care agitația termică a particulelor împiedică formarea rețelei.

În timpul procesului de gelifiere, viscozitatea crește foarte mult până la rigidizare. Timpul de gelifiere este un parametru specific metodei sol-gel și depinde de natura alcoxidului folosit. Nu există o definiție precisă și o cale non arbitrară pentru determinarea timpului de gelifiere, care să fie unanim acceptată în studiile reologice industriale, cu toate că acest parametru este de o importanță decisivă pentru caracteristicile materialelor industriale obținute.

Deoarece gelifierea are loc printr-o serie de procese dependente între ele, este dificilă determinarea exactă a timpului de gelifiere. Tranziția din stadiul de sol la cel de gel are loc printr-o modificare a proprietăților fizice și mecanice, astfel că se consideră în mod convențional timpul de gelifiere încheiat atunci când viscozitatea crește până la limita la care sistemul dobândește o elasticitate diferită de zero [64].

Din reprezentarea grafică a elasticității respectiv a viscozității în funcție de timp se poate determina cu destulă precizie timpul de gelifiere. Din evoluția viscozității nu se poate determina cu exactitate timpul de gelifiere, deoarece viscozitatea variază în funcție de condițiile de preparare a gelului [64].

Modul de evoluție a viscozității, respectiv a elasticității în timpul procesului de gelifiere este prezentat în figura 4.5.

Din nefericire, acest mod de stabilire a valorii timpului de gelifiere prezintă dezavantajul că nu asigură o valoare unică a acestuia, independentă de condițiile de sinteză.

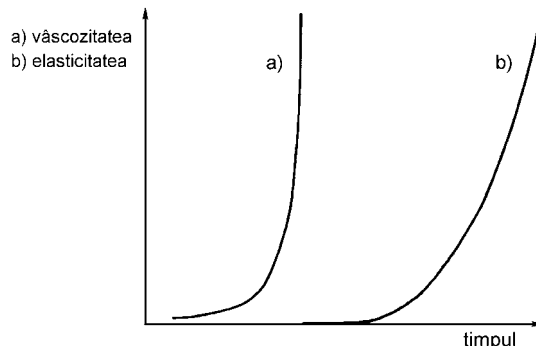


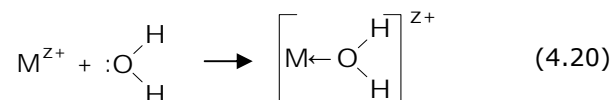
Fig.4.5. Evoluția viscozității (a) și elasticității (b) în timpul procesului de gelifiere.

Valoarea timpului de gelifiere este influențată de numeroși factori dintre care cei mai importanți sunt: natura alcoxidului, raportul molar apă:alcoxid, valoarea pH-ului și natura catalizatorului utilizat, natura solventului, temperatura.

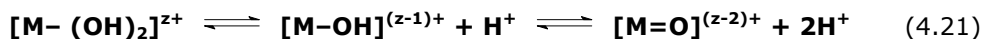
#### 4.1.4. Mecanismul procesului de hidroliză-condensare

**Reacția de hidroliză** are loc printr-un mecanism de substituție nucleofilă, (SN) ce implică formarea unor specii intermediare.

La dizolvarea în apă a unei sări conținând un cation metalic  $M^{z+}$ , are loc atacul nucleofil al apei printr-un transfer de electroni de la apă spre orbitalul liber al metalului, conform ecuației 4.20, [2] astfel crește sarcina parțială a hidrogenului și apa devine mai acidă.



În funcție de aciditatea apei și de mărimea sarcinii de schimb se stabilește un echilibru între liganzii: aquo  $[M-(OH)_2]$ ; hidroxo  $[M-OH]$ ; și oxo  $[M=O]$ , conform ecuației 4.21 [64].



În general hidroliza este favorizată de creșterea sarcinii pozitive a metalului, a numărului ionilor metalici legați de un ligand hidroxo sau oxo și a numărului de atomi de hidrogen din ligand. Hidroliza este încetinită pe măsură ce numărul liganzilor hidroxo crește în jurul metalului M.

Natura ligandului care se formează depinde de: sarcina (z), numărul de coordinare (N) și electronegativitatea ( $X^0$ ) metalului, precum și de pH-ul soluției apoase, conform figurii 4.6, în care se disting cele 3 domenii de ioni: aqua, hidroxo și oxo [64].

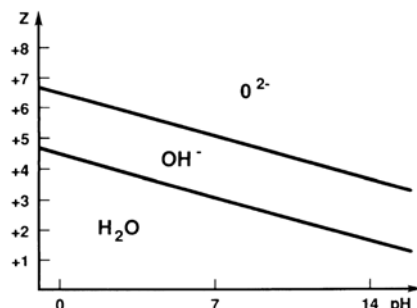
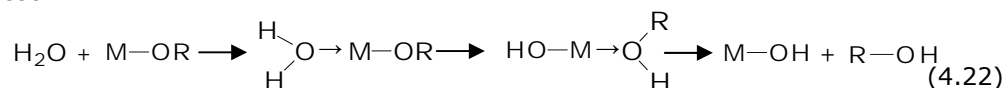
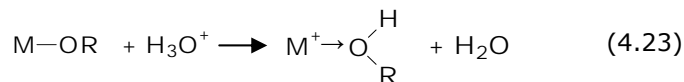


Fig.4.6. Relația între natura ligandului format, sarcina metalului (z) și pH.

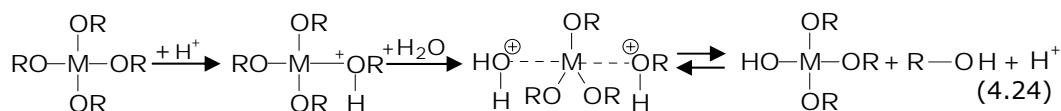
În *condiții de mediu neutru*, substituția nucleofilă are loc conform ecuației 4.22 prin transferul protonului de la molecula de apă la alcoxid, cu formare de alcool.



În *condiții acide* are loc o protonare rapidă a unei grupări alcoxidice (ecuația 2.23), ceea ce face ca densitatea electronică în jurul atomului de metal să scadă, acesta devine mai electrophil și mai susceptibil atacului apei.

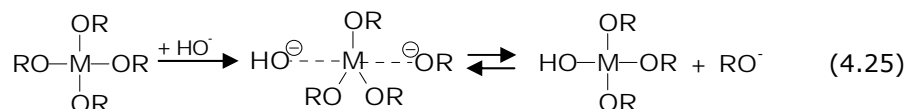


Astfel apare o stare de tranziție cu un caracter de tip  $\text{S}_{\text{N}}2$ , conform ecuației 4.24, [64] exemplificat pe un metal M cu sarcină 4+.



În acord cu acest mecanism, reacția de hidroliză este încetinită de substituții care au ca efect reducerea ecranării în jurul atomului de metal. Substituții respingători de electroni, (de exemplu grupările alchil) care favorizează stabilizarea valorii sarcinii pozitive, pot influența favorabil viteza reacției de hidroliză într-un stadiu mai puțin avansat al reacției, pentru că în acest caz metalul dobândește o sarcină parțială pozitivă.

În *condiții bazice*, anionii hidroxili, cu caracter nucleofil atacă atomul de metal, mecanismul fiind substituție nucleofilă, ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ) conform ecuației 4.25, exemplificat pe un metal cu sarcină 4+.



**Reacția de condensare** are loc prin două tipuri de mecanism de atac nucleofil în funcție de coordonarea metalului. Dacă, coordonarea metalului este saturată, în absența catalizatorului, condensarea are loc prin mecanism de substituție nucleofilă, (SN) și implică un atac nucleofil, urmat de transferul de protoni de la molecula atacată de alcoxid sau hidroxo-ligand, cu formarea unei stări de tranziție și punerea în libertate a speciilor protonate sub formă de alcool (alcoolare = condensare cu formare de alcool) sau apă (oxolare = condensare cu eliminare de apă) [64].

Liganzii de tip oxo care provin din oxi-ioni de tip  $[\text{MO}_N]^{(2N-z)-}$  (specifice pentru pH mare și sarcină z mare) sunt buni nucleofili  $\delta(\text{O}) < 0$ , în acest caz, atunci când un reactant este cu coordonare nesaturată, ( $N < z$ ) condensarea are loc prin adiție nucleofilă.

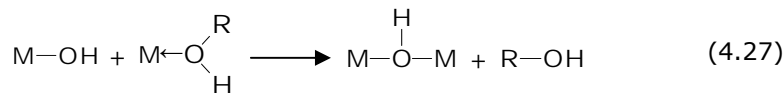
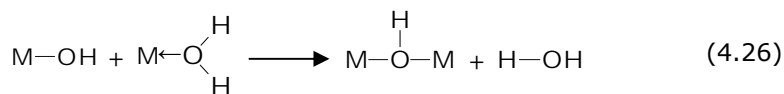
Liganzii de tip aqua din aqua-ioni de tip  $[\text{M}(\text{OH}_2)_N]^{z+}$  (specifice pentru pH mic și sarcină z mică) sunt buni agenți electrofili și foarte slabi agenți nucleofili; în acest caz condensarea poate avea loc numai în prezența unor agenți nucleofili printr-un mecanism de substituție nucleofilă.

Liganzii de tip hidroxo-ioni  $[\text{M}-\text{OH}]^{(z-1)+}$ , (specifici pentru pH-uri și sarcini intermediare) sunt în același timp atât buni agenți nucleofili, (O sau OH) cât și electrofili ( $\text{H}_2\text{O}$  sau OH). La aceștia condensarea apare imediat ce o grupare OH este în sfera de coordonare a metalului M [64].

Structura produșilor de condensare depinde de patru reacții: hidroliza, olația, oxolarea, și alcoxolarea. Contribuția fiecărei din aceste reacții depinde de diferiți parametri ca: natura atomului de metal și grupării alchil; raportul molar  $r = \text{H}_2\text{O}:\text{alcoxid}$ ; catalizatori; concentrația solventului și temperatura.

❖ **Olația** este un proces de condensare, în care se formează o punte de OH între doi cationi metalici. În acest caz coordonarea oxigenului crește de la 2 la 3. Oxigenul tricoordinat împrumută o pereche de electroni unui metal și formează o legătură, care poate fi egală sau nu cu celelalte 2 legături [64].

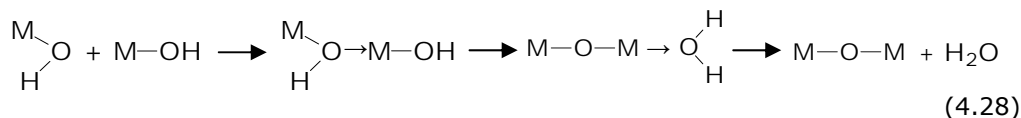
Pentru precursori hidroxo-aquo  $[\text{M}(\text{OH})_x(\text{OH}_2)_{N-x}]^{(z-x)+}$  cu coordonarea saturată, olația are loc printr-un mecanism de substituție nucleofilă, unde gruparea hidroxil este radicalul nucleofil și se elimină apă, conform ecuației 4.26, sau se elimină alcool conform ecuației 4.27. Condensarea are loc prin olație atunci când  $N-2 > 0$ .



❖ **Oxolarea** este un proces de condensare în care se formează o punte de oxigen ( $-\text{O}-$ ) între doi cationi metalici prin eliminarea unei molecule de apă [64].

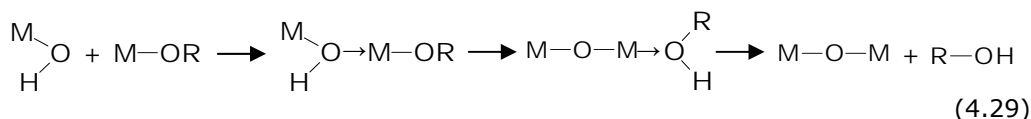
Când metalul are coordonarea nesaturată, oxolarea apare printr-un mecanism de adiție nucleofilă, cu o cinetică foarte rapidă ( $> 10^5 \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Când metalul are coordonarea saturată, mecanismul de reacție se desfășoară prin substituție nucleofilă și are loc în două etape. În urma procesului de oxolare se formează legături  $\text{M}-\text{O}-\text{M}$  prin eliminarea apei, conform reacției 4.28.



❖ **Alcoxolarea** este un proces de condensare alcoolică în care puntea de oxigen între doi cationi metalici se formează prin eliminarea unei molecule de alcool. Pentru metale cu coordinația saturată, alcoxolarea are loc după un mecanism de substituție nucleofilă. Termodinamica procesului este guvernată de natura agentului nucleofil, de afinitatea pentru electroni a metalului și de încărcarea parțială și stabilitatea componentei electrofuge. Reacția este favorizată de creșterea sarcinii negative a oxigenului; creșterea sarcinii pozitive a metalului și de creșterea încărcării parțiale pozitive a alcoolului ( $\delta(\text{R}-\text{OH}) > 0$ ) [64].

Alcoxolarea are loc conform ecuației generale 4.29.



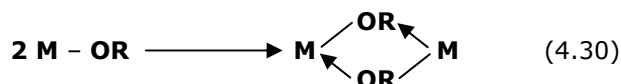
#### 4.1.5. Hidroliza și condensarea precursorilor nesilicatici

Precursorii nesilicatici, cei mai utilizați în sintezele sol-gel sunt alcoxizii metalelor tranziționale și alcoxizii de aluminiu. Aceștia sunt în general foarte reactive datorită prezenței grupărilor (OR) puternic electronegative (donori de electroni), care stabilizează metalul M în starea de oxidare maximă, astfel că acesta devine susceptibil atacurilor nucleofile.

Precursorii nesilicatici se deosebesc de cei pe bază de siliciu prin electronegativitate mai scăzută. Metalele tranziționale din molecula de alcoxid sunt mai electrofile, astfel că reacțiile de hidroliză și condensare au loc mult mai ușor decât în cazul siliciului.

Metalele tranziționale prezintă mai multe stări de coordinare, iar atunci când au coordinația nesaturată, acestea sunt capabile să își mărească numărul de coordinare prin olație și oxolare sau alte reacții ce implică mecanism de atac nucleofil.

Alcoxizii metalelor tranziționale dizolvați în solvenți nepolari, adesea formează oligomeri prin legături de tip alcoxi (-OR-), conform ecuației 4.30 [64].



Reactivitatea foarte mare a precursorilor nesilicatici impune respectarea foarte strictă a condițiilor de reacție, atunci când se dorește a se obține un gel omogen [148]. Datorită cineticii foarte rapide a reacției de hidroliză și condensare, alcoxizii hidrolizează și precipită foarte rapid, împiedicând astfel procesul de condensare. Pentru a se obține geluri omogene și transparente este nevoie de o bună cunoaștere a tuturor factorilor ce influențează procesul [148].

Procesul de hidroliză și condensare poate fi controlat în primul rând prin alegerea judicioasă a solventului în care se solubilizează alcoxidul. În cazul alcoxidului de zirconiu, atunci când  $Zr(OPr^n)_4$  se dizolvă în solvenți polari, rezultă prin hidroliză un precipitat de  $Zr(OH)_4$ , în schimb dacă se folosește un solvent nepolar se obține un gel omogen.

Complexitatea moleculei de alcoxid influențează de asemenea hidroliza și condensarea. Astfel  $Ti(OEt)_4$  dizolvat cu alcool etilic, în urma hidrolizei formează un precipitat monodispers, pe când  $Ti(OPr^i)_4$  dizolvat în alcool izopropilic, hidrolizează sub forma unui precipitat polidispers [64].

Ligandul organic din structura alcoxidului, influențează procesul de hidroliză-condensare prin efectele sterice ce apar în timpul condensării. Astfel în seria alcoxizilor de titan, viteza procesului de hidroliză-condensare descresște odată cu creșterea radicalului alchil [64].

Tipul de catalizator folosit, (acid sau bază) influențează atât procesul de hidroliză și condensare cât și structura produsului care se obține în final.

În cataliză acidă grupările alcoxidice negative sunt protonate și se formează grupări cu caracter electrofil, care se substituie ușor. În cataliză bazică, grupările hidroxi se deprotonează și formează grupări cu un puternic caracter nucleofil [64].

Structura produsului de condensare depinde de tipul de reacție predominantă: hidroliză, oxolare, alcoxolare sau olație din timpul procesului de gelifiere. Factori precum: natura atomului de metal și a grupării alchil, raportul molar de hidroliză, tipul de cataliză, concentrația inițială a alcoxidului, tipul solventului și temperatura, stabilesc tipul de reacție predominantă precum și structura produsului final.

Stabilirea condițiilor exacte de hidroliză și condensare se face separat pentru fiecare alcoxid.

- Pentru obținerea unui gel transparent de alumină, prin metoda Yoldas, n-sec-butoxid de aluminiu se hidrolizează cu un exces de apă  $r=100\div 200$  la  $80\div 90^\circ C$ , rezultând un precipitat fibrilar de boehmit, care se peptizează cu acid azotic pentru a se obține un sol stabil. Dacă hidroliza se face cu apă rece se obține un precipitat amorf de bayerit [64].

- Pentru obținerea unor particule sferice monodisperse, prin hidroliza controlată a alcoxizilor de titan, se folosește etoxid de titan  $Ti(OC_2H_5)_4$ , rezultând particule cu dimensiuni între  $0,07\div 0,3 \mu m$ . Folosind izopropoxid de titan  $Ti(O^iC_3H_7)_4$ , particulele rezultate nu sunt sferice.

Din etoxidul de titan particulele sferice se obțin dacă se respectă următoarele condiții:

- solul trebuie filtrat pentru a se înlătura impuritățile insolubile, astfel prevenind nucleația eterogenă;
- raportul molar  $r=H_2O:alcoxid$ , trebuie să fie mai mare de trei înainte de apariția procesului de nucleație;
- concentrația alcoxidului trebuie să fie cuprinsă între  $0,1\div 0,2 M$ , iar hidroliza să se facă cu o soluție de  $0,3\div 1,5$  moli alcool în apă [4].

- Oxidul de zinc sub formă de particule sferice cu diametrul de  $0,2 \mu m$  și suprafață specifică  $30 m^2/g$ , utilizat în fabricarea varistoarelor, se prepară la scară industrială prin metoda sol-gel, datorită ușurinței de a controla reacția de hidroliză a etilzinc-terț-butoxidului la temperatura camerei cu o soluție de alcool etilic în apă. Hidroliza are loc într-un timp foarte scurt (aproximativ 2 minute), cu un randament



de 95%. Concentrația de alcool utilizat la hidroliză precum și modul de spălare (cu apă sau alcool) a gelului uscat determină morfologia particulelor care se obțin precum și suprafața specifică a acestora [4].

- Pentru obținerea unor sticle la temperaturi joase, se face hidroliza și condensarea concomitentă a mai multor alcoxizi. Se poate obține sticlă borosilicatică cu următoarea compoziție: 86,9% SiO<sub>2</sub>; 5,9% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2,6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3,95% Na<sub>2</sub>O și 0,7% K<sub>2</sub>O prin hidroliza unui amestec de alcoxizi format din: Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Al(O<sup>s</sup>(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>); NaOCH<sub>3</sub>; KOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> și B(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Gelul obținut, uscat la 150°C și sinterizat la 530°C, formează o sticlă transparentă. Gelul uscat se poate presa la cald (630°C) și 280 Mpa sub forma unor plăci de sticlă cu structură identică cu cea a sticlelor topite [4].

#### 4.1.6. Evoluții structurale în masa de gel. Formarea porozității

Punctul de gelifiere este considerat a fi momentul în care solul își pierde brusc fluiditatea și ia aspectul unui solid cu proprietăți elastice.

După punctul de gelifiere rețeaua este flexibilă și rămâne posibilitatea realizării unor reacții ulterioare de condensare. În plus, în interiorul porilor există încă sol și oligomerii corespunzători continuă să fie atașați la rețea, producând întărirea, rigidizarea și contracția (prin sinereză) a rețelei, în cadrul procesului de maturare [149,150]. Modificările majore ce au loc în decursul maturării sunt: polimerizarea, creșterea particulelor și transformările de fază. Prin polimerizare crește conectivitatea rețelei datorită reacțiilor de condensare. Aceste modificări continuă luni de zile la temperatura camerei; viteza reacției este dependentă de temperatură, concentrație și pH-ul soluției. În plus maturarea presupune de asemenea reacții de hidroliză și reesterificare [151].

Creșterea particulelor presupune procese de dizolvare și reprecipitare. Rezultatul acestor procese este reducerea razei de curbură a fazei solide: particulele mici dispar și porii sunt umpluți, astfel că suprafața specifică scade și dimensiunea medie a porilor crește. Acest fenomen nu produce contracție, ci doar întărirea gelurilor [151].

##### 4.1.6.1. Procesul de maturare a gelului

Maturarea gelului înainte de uscare duce la consolidarea structurii rețelei și reduce riscul aparițiilor de fisuri și crăpături. Reacțiile chimice care produc gelifierea, continuă și după atingerea punctului de gelifiere ducând la întărirea, rigidizarea și contracția rețelei.

În timpul maturării au loc procese de polimerizare, sinereză și transformări de fază.

**Polimerizarea**, se manifestă prin reacții de condensare și duce la creșterea numărului de ramificații spațiale în masa de gel. În timpul maturării pe lângă condensare au loc și procese de hidroliză și reesterificare, care dau naștere la noi grupări care prin condensare duc la creșterea numărului de legături de tip M–O–M în structura gelului [64].

**Sinereza**, se manifestă printr-un proces de contracție a gelului datorită expulzării lichidului din pori. În majoritatea gelurilor anorganice procesul este ireversibil, volumul acestora nu revine la cel inițial indiferent de cantitatea de lichid adăugată.

În timpul sinerezei datorită apropierei dintre particule se formează noi legături metal-oxigen prin reacții de condensare sau legături de hidrogen. În gelurile uscate compactitatea este controlată de echilibrul ce se instalează între microparticule ca urmare a repulsiilor electrostatice și forțe de atracție tip Van der Waals [64].

Formarea unei noi legături de tip M-O-M în timpul procesului de maturare este ilustrată în figura 4.7. Contracția porului ca urmare a condensării este iminentă, deoarece o legătură de tip M-O-M ocupă mai puțin spațiu decât două legături M-OH [64].

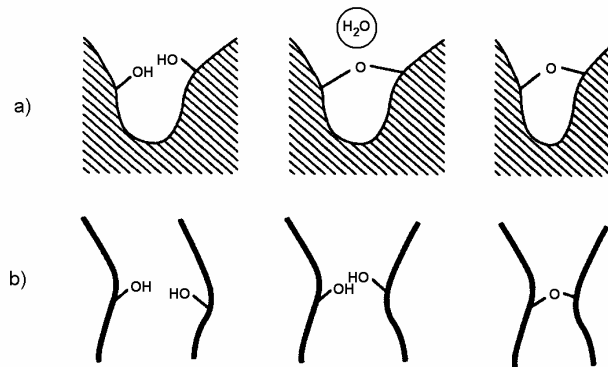


Fig.4.7. Contracția porului datorată formării unei noi legături rezultate prin condensarea între două grupări -OH vecine pentru pori închiși la un capăt (a), respectiv pentru pori tubulari (b).

Apa formată în timpul reacției este expulzată din pori, rezultând o contracție relativ mare în masa de gel. Contracția rezultată în urma formării unei noi legături este întotdeauna ireversibilă și duce la reducerea interfeței solid-lichid.

Ponomareva și colaboratorii [152] au demonstrat că viteza de contracție crește cu temperatura.

Definind viteza de contracție ca reprezentând variația volumului porilor în unitatea de timp ( $v = -\frac{dV}{dt}$ ) se consideră următoarea relație de proporționalitate:

$$-\frac{dV}{dt} \propto \frac{1}{\eta} \cdot \frac{dn}{dt} \quad (4.31)$$

unde  $\eta$  - reprezintă viscozitatea gelului iar  $dn/dt$  - viteza de formare a legăturilor.

Considerând că modificarea viscozității gelului este caracterizată de energia de activare  $E_c$ , este valabilă următoarea relație de proporționalitate:

$$\eta \propto \exp(E_c / RT) \quad (4.32)$$

unde  $R$  - este constanta generală a gazelor iar  $T$  - temperatura absolută.

Notând cu  $E_l$  energia de activare a procesului de formare a legăturilor, este valabilă următoarea relație de proporționalitate:

$$dn / dt \propto \exp(-E_l / RT) \quad (4.33)$$

Ținând seama de ecuațiile (4.32) și (4.33), relația (4.31) devine:

$$-\frac{dV}{dt} \propto \exp[-(E_l + E_c) / RT] \propto \exp(-E_{\text{exp.}} / RT) \quad (4.34)$$

Prin urmare, energia de activare determinată experimental,  $E_{\text{exp.}}$ , reprezintă suma dintre energia de activare  $E_l$ , de formare a legăturilor și energia de activare  $E_c$ .

Contractția presupune expulzarea lichidului din pori, astfel încât cinetica procesului va depinde de temperatura de maturare, proprietățile mecanice și permeabilitatea rețelei gelului, viscozitatea lichidului aflat în pori precum și de cinetica reacțiilor de formare a noilor legături. Toți acești factori sunt în strânsă dependență unii de alții. Astfel, dacă creșterea temperaturii determină o creștere a vitezei de reacție de 10 ori dar reduce viscozitatea din pori doar de 2 ori, rețeaua gelului nu va fi capabilă să se contracte de 10 ori, pentru că nu poate expulza suficient lichid din pori. În aceste condiții se va forma un număr mai mic de legături, rezultând o contracție totală mai mică decât cea obținută la temperaturi mai mici.

Viteza de contracție este influențată și de natura lichidului din pori. De asemenea s-a observat pe cale experimentală că atunci când lichidul conține o sare dizolvată, viteza de contracție crește odată cu concentrația ionilor din soluție [64].

**Transformările de fază**, se datorează diferențelor de solubilitate între precipitatul coloidal și faza cristalină. Maturarea gelului duce la procese de recristalizare pentru fazele dizolvate, respectiv la creșterea gradului de cristalizare pentru solidul cristalin.

Majoritatea gelurilor și precipitatelor obținute din hidroxizi sunt amorfe, dar acestea pot să își reorganizeze structura internă prin procese de solubilizare-recristalizare în timpul maturării, obținându-se astfel produse cristalizate [64].

Schimbările structurale care apar în timpul maturării gelurilor influențează procesul de uscare. Presiunea intracapilară care se formează în timpul maturării și uscării este proporțională cu suprafața interfacială din gel. Dacă această suprafață este redusă, în timpul uscării vor apare tensiuni interne mai mici. Cu cât rețeaua

gelului este mai compactă, și cu legături mai puternice între particule, cu atât rezistă mai bine presiunii intracapilare, astfel că un gel supus unui proces de maturare adecvat se contractă mai puțin, iar probabilitatea apariției fisurilor este mai mică.

Structura gelului influențează comportarea la sinterizare, deoarece compactizarea este determinată de energiile interfaciale a particulelor. De asemenea un gel cristalizat se sinterizează mai greu decât un gel amorf cu aceeași compoziție, ceea ce arată că procesul de maturare are un rol deosebit de important în procesul de sinteză prin metoda sol-gel [143].

#### **4.1.6.2. Uscarea controlată a gelurilor**

Uscarea constă în evaporarea superficială a umidității, urmată de transportul vaporilor formați, cu ajutorul unui agent purtător de căldură, cum ar fi aerul sau gazele calde (proces termic) și concomitent, difuzia umidității din interiorul materialelor spre suprafață (proces de transfer de masă) [153].

Studiul echilibrului material-agent de uscare, comportă stabilirea parametrilor care rezultă ca urmare a unui contact, pe o durată de timp dată, între materialul umed și agentul de uscare. Datorită transferului de căldură și de masă, se realizează la un moment dat o stare de echilibru, astfel că umiditatea materialului și agentului de uscare rămân constante, în condițiile unei temperaturi constante în sistem [153].

Cinetica uscării permite stabilirea vitezei de uscare și durata acestui proces. Viteza de uscare depinde de foarte mulți factori, iar ordinul de mărime este determinat de viteza celui mai lent fenomen de transfer, care în condiții normale de uscare este fenomenul de difuzie [134].

Viteza de uscare se definește prin variația umidității în raport cu timpul,  $dW/dt$ . Factorii mai importanți care influențează viteza de uscare [153] sunt:

- *Natura materialului* supus uscării, influențează atât prin structura și compoziția chimică, cât și prin modul în care lichidul este legat în material.
- *Forma materialului* care se usucă, determină viteze mari de uscare, după cum suprafața expusă agentului de uscare este mai mare sau mai mică. De asemenea prezintă importanță grosimea stratului sau a materialului fasonat umed.
- *Umiditatea inițială și finală* a materialului, precum și valoarea umidității critice, factori care pot determina micșorarea în timp a vitezei de uscare.
- *Umiditatea, temperatura și viteza agentului de uscare*. Corelația ce există între temperatură și umiditatea relativă a aerului determină ca, la temperaturi mai mari uscarea să se realizeze mai rapid. O umiditate inițială redusă favorizează procesul de uscare. De asemenea diferența scăzută de temperatură între temperatura de intrare și cea de ieșire din uscător a agentului de uscare determină mărirea vitezei de uscare. Pe de altă parte viteza favorizează schimbul de căldură, prin micșorarea grosimii stratului limită, precum și schimbul de masă (difuziunea externă a vaporilor formați în agentul de uscare). Atât valoarea temperaturii cât și a vitezei trebuie însă corelate cu proprietățile și forma materialului, acestea putând fi limitative (descompunere termică, antrenarea particulelor granulate mici, etc.).
- *Suprafața de contact* dintre materialul umed și agentul de uscare are importanță în realizarea atât a schimbului de masă, cât și a schimbului de căldură, în sensul creșterii acestora cu mărirea suprafeței.

• *Tipul constructiv* de uscător intervine ca factor, prin modul în care favorizează creșterea coeficientului de transfer termic.

Procesul de uscare a materialelor poroase poate fi împărțit în mai multe etape; acestea se disting între ele prin fenomenologia diferită a procesului de uscare. La începutul uscării materialul suferă o contracție egală cu volumul de lichid evaporat, iar interfața lichid-vapor rămâne pe exteriorul suprafeței corpului. În etapa următoare când corpul devine prea compact pentru a mai suferi contracție, lichidul rămâne blocat în pori, iar pe suprafața materialului se formează un strat cu pori lipsiți de umiditate. Diferența de umiditate de pe suprafața materialului și interiorul lui este forța motrice care produce o difuzie de umiditate din interior spre exterior, urmată de evaporarea lichidului de pe suprafața acestuia [64,143,147].

Prima etapă în procesul de uscare se desfășoară cu viteză constantă, deoarece cantitatea de apă evaporată pe unitatea de suprafață este independentă de timp. Viteza de evaporare este practic egală cu cea pentru un lichid aflat în vas deschis, dar poate diferi ușor în funcție de textura suprafeței gelului. Pentru materiale granulare și poroase, apa înconjoară particulele și umple porii, astfel că suprafața de evaporare a lichidului crește, în acest caz viteza de evaporare va fi mai mare.

Pentru geluri, care sunt materiale poroase, potențialul chimic al lichidului adsorbit,  $\mu$ , este mai mic decât pentru un lichid, datorită presiunii de vapori intercapilare ( $p_v$ ) care apare [64], astfel că:

$$\frac{p_v}{p_0} = \exp(\Delta\mu / R \cdot T) \quad (4.35)$$

unde  $p_0$  - este presiunea vaporilor pentru o suprafață plană de lichid,  $R$  - constanta generală a gazelor iar  $T$  - temperatura.

Viteza de evaporare  $v_e$ , va fi proporțională cu diferența dintre presiunea de vapori din pori ( $p_v$ ) și presiunea de vapori a mediului de uscare ( $p_a$ ),

$$v_e = k(p_v - p_a) \quad (4.36)$$

unde  $k$  - este o constantă ce depinde de tipul de uscător folosit.

În cazul gelurilor obținute din alcoxizi, presiunea de vapori din uscător trebuie menținută la o valoare ridicată pentru a obține o viteză de evaporare lentă. În condiții de uscare foarte lentă, dacă nu există interacțiuni între faza lichidă și cea solidă a gelului, lichidul poate fi evaporat din pori fără ca dimensiunea porilor să se modifice. În realitate lichidul este supus unor presiuni capilare și unor tensiuni datorate diferenței de umiditate dintre suprafața uscată și interior. Tensiunea ce apare în lichid este transmisă, în cazul gelurilor cu structură elastică, rețelei solide, care va suferi o deformare. Această deformare face posibilă apropierea dintre grupările condensabile (existente în pori), care prin eliminare de apă formează noi legături chimice, astfel rețeaua solidă din gel devine mai rigidă iar porozitatea gelului scade [134]. Scăderea porozității face ca lichidul din pori să fie supus la tensiuni intracapilare din ce în ce mai mari. Odată cu contracția gelului, tensiunea din pori crește și mai mult, iar presiunea de vapori a lichidului aflat în pori descrește conform relației,

$$p_v = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{p \cdot V_m}{R \cdot T}\right) \quad (4.37)$$

în care  $V_m$  - este volumul molar al lichidului,  $p$  - tensiunea ce comprimă lichidul.

Atunci când raza meniscului de lichid va fi egală cu raza porului, presiunea intracapilară nu este suficientă pentru a deforma rețeaua gelului, lichidul rămâne blocat în pori, procesul de uscare trece printr-un punct critic în care probabilitatea apariției fisurilor este cea mai mare. Acest punct marchează sfârșitul perioadei de uscare cu viteză constantă, în care contracția gelului este egală cu volumul de lichid evaporat și începutul perioadei în care uscarea se desfășoară cu viteză descrescătoare, în care gelul suferă o contracție foarte redusă, neglijabilă [64].

După atingerea punctului critic, evaporarea lichidului, are loc doar de pe suprafața materialului, unde se creează pori uscați, care permit creșterea temperaturii suprafeței acesteia. Are loc un proces de difuzie a umidității din interiorul materialului, unde porii sunt parțial sau total ocupați cu lichid, spre suprafață unde porii sunt lipsiți de umiditate.

Evaporarea lichidului are loc de pe suprafața materialului, deoarece aici presiunea de vapori este mult mai redusă decât în pori. Acest gradient de presiune de vapori este funcție de gradientul de temperatură, dintre interiorul și suprafața materialului și constituie forța motrice a procesului de difuzie.

Suprafața exterioară a materialului nu se poate usca în totalitate, atâta vreme cât există un flux continuu de lichid spre suprafață. Atunci când viteza de difuzie este comparabilă cu viteza de evaporare, viteza de uscare este constantă. Pe măsură ce distanța dintre suprafață și zona umedă crește, gradientul de presiune de vapori va scăde, reducând continuu viteza de difuzie [64].

În cazul materialelor compacte, viteza de difuzie poate să scadă până la o valoare la care difuzia nu mai are loc continuu, gradientul de presiune fiind prea mic pentru a deplasa lichidul. Evaporarea lichidului de pe suprafață scade și temperatura materialului se apropie de temperatura camerei de uscare. Uscarea în continuare are loc prin difuzia lichidului sub formă de vapori, cu o viteză descrescătoare până la punctul în care umiditatea materialului se reduce la zero.

#### **4.1.6.2.1. Uscarea supercritică**

Procesul de uscare a gelurilor în condiții obișnuite, are loc cu importante modificări de volum, masă și structură. Pe parcursul uscării, gelul trece printr-un punct critic în care probabilitatea de apariție a fisurilor este cea mai mare. Eliminarea dezavantajelor care provin din contracția de volum mare, se face prin eliminarea meniscului format de lichidul aflat în pori prin crearea unor condiții supercritice de uscare. Când un lichid se află în stare supercritică, nu se poate face o distincție netă între fazele sale lichidă și cea de vapori. Condițiile supercritice sunt realizate în așa fel încât curbele de echilibru fazal nu sunt traversate, evaporarea solventului are loc la o temperatură constantă situată deasupra temperaturii critice.

Condițiile critice depind de natura fluidului conținut în porii gelului umed. Uscarea supercritică la temperaturi și presiuni relativ ridicate poate fi încadrată ca

parte a procesului de maturare, în timpul căruia fenomene ca dizolvarea, reprecipitarea sau condensarea au loc frecvent [151].

Procesul supercritic de evacuare a fazei lichide are loc conform graficului din figura 4.8.

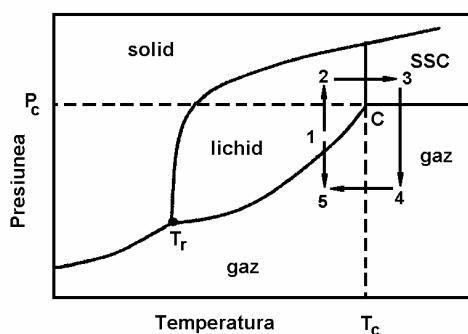


Fig.4.8. Ciclul de uscare supercritică.

Pentru a evita colapsul structurii poroase, este ridicată mai întâi presiunea (la o temperatură inferioară temperaturii critice  $T_c$ ) deasupra valorii presiunii critice  $P_c$  (1→2). Apoi în stadiul 2→3 temperatura este ridicată astfel încât fluidul să atingă starea supercritică (SCF), unde densitățile devin egale și dispăre interfața lichid-vapori precum și presiunea capilară. Evacuarea lichidului are loc între punctele 3→4, când presiunea este ușor micșorată sub valoarea  $P_c$ . La final între punctele 4→5 se micșorează temperatura fazei gazoase conținută în porii solidului [151].

Exemple de parametrii corespunzători stării critice sunt prezentați în tabelul 4.3.

Tabelul 4.3. Parametrii critici pentru câteva fluide utilizate în uscarea supercritică [4].

Solvent	Temperatura de fierbere (K)	Presiunea critică (MPa)	Temperatura critică (K)
Acetonă	329	4,7	508
Metanol	336	8,0	513
Etanol	351	6,4	513
1-Propanol	370	5,2	538
1-Butanol	390	4,4	563
Etilenglicol	470	7,7	643
Apă	373	21,9	648

Deși condițiile supercritice create în timpul uscării, teoretic presupun eliminarea presiunii capilare din cauza dispariției delimitărilor între faze, determinările experimentale arată că fenomenul de contracție a rețelei nu este complet eliminat. De fapt, interfețele lichid-vapori care sunt inițiate în stadiul final al uscării prin suprimarea, chiar treptată a condițiilor supercritice, pot cauza o contracție a gelurilor condensate până la 50% [151].

Uscarea în condiții supercritice are aplicații practice în prepararea oxizilor simplii ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) și oxizi micști ai oxizilor ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ), din care se obțin aerogeluri monolit sau pudre cu suprafețe specifice și porozitate mare. Aerogelul de silice astfel obținut are o suprafață specifică de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  și o porozitate de  $20 \text{ cm}^3/\text{g}$  cu particule de dimensiuni de ordinul nanometrilor ( $1\div 3 \text{ nm}$ ) [151].

#### 4.1.6.2.2. Uscarea prin înghețare

Este o metodă de eliminare a interfețelor lichid-vapori prin înghețarea lichidului din pori și sublimarea gheții în vid. Acest procedeu este utilizat la uscarea gelurilor alimentare și nu permite obținerea gelurilor sub formă monolit. În astfel de geluri, cristalele în stare crescândă expulzează gelul din rețeaua solidă, astfel încât cristalele ce cresc în pori nu vor fi impurificate cu alte faze conținute în gel. Cristalele cresc până la dimensiuni de câțiva milimetrii, producând fisuri macroscopice, astfel încât se obține un material solzos. Dacă înghețarea gelului de silice se face unidirecțional, se obțin fibre [64].

Figura 4.9 prezintă diagrama de faze în coordonate temperatură-presiune a unei soluții apoase de sare metalică.

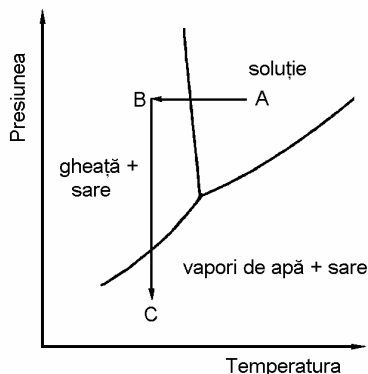


Fig.4.9. Diagrama de faze în coordonate temperatură-presiune a unei soluții apoase de sare metalică.

Așa cum rezultă din figură, soluția apoasă a unei săruri metalice în condițiile de presiune și temperatură corespunzătoare stării „A” se răcește până în starea „B”, în care coexistă sarea și gheața. Prin sublimarea gheții, se pot obține cristale de sare metalică. Pentru a se obține pulberi fine este necesar ca răcirea din „A” în „B” să se desfășoare cu viteză mare. Metoda bazată pe acest principiu se utilizează în special pentru obținerea pulberilor fine de carbură de wolfram sau a pulberilor metalice (prelucrare criochimică) [154].



#### 4.1.6.3. Porozitatea gelurilor. Aerogeluri și Xerogeluri

Gelul are o structură poroasă cu nano, micro și/sau macropori, care conțin soluție diluată. Lichidul prezent în porii rețelei solide este în echilibru termodinamic cu aceasta. Dacă lichidul este în proporție mai mare, gelul se numește *hidrogel* dacă lichidul este apa, respectiv *alcogel* dacă lichidul este un alcool [5]. Când lichidul se evacuează din rețea prin evaporare, materialul obținut este un solid fragil numit *xerogel*, iar când lichidul se extrage în condiții supercritice se numește *aerogel*, la acestea locul lichidului din pori este ocupat de aer sau alt gaz [64]. Comparativ cu xerogelurile, aerogelurile sunt structuri expandate mult mai asemănătoare sau apropiate structurii gelului inițial. Macroporii sunt de obicei prezenți în aerogeluri și absenți în xerogeluri.

Gelurile uscate, fie aerogeluri, fie xerogeluri, se disting de alte materiale ceramice poroase în stare crudă, prin suprafețe specifice considerabil mai mari și prin dimensiunile mult mai mici ale porilor. Deseori atât porii cât și scheletul solid al gelului au dimensiuni suficient de scăzute, astfel încât în ciuda volumului foarte mare al porilor, atât xerogelurile cât și aerogelurile sunt transparente [151].

Suprafețele specifice mari și dimensiunile mici ale porilor sunt rezultatul formării structurilor în domeniul cuprins între scala moleculară și cea coloidală, ca rezultat al reacțiilor de hidroliză și condensare din timpul gelifierii, maturării și uscării gelurilor umede [136].

Structura xerogelurilor este corelată cu parametrii reacțiilor de hidroliză și condensare. Cataliza acidă condiționează formarea unor geluri cu structuri condensate și fine, construite pe baza unor lanțuri polimerice în mare măsură liniare, slab ramificate și cu puține legături transversale, care pot conține grupări alcoxidice ca urmare a reacțiilor de re-esterificare. Comparativ cu acestea, procesele sol-gel catalizate bazic au ca rezultat o textură granulară, cu mult mai puține resturi organice [64].

În timpul uscării gelurilor, forțele de tensiune superficială care apar duc la curbarea suprafețelor. Atunci când gelul devine suficient de puternic pentru a rezista forțelor de compresiune exercitate de tensiunea superficială, are loc formarea porozității. În acest fel structura xerogelului va fi o reproducere contractată și distorsionată a structurii originale a gelului format din soluție.

Xerogelurile în general, sunt materiale cu energii libere mult mai mari decât corespondentul lor cristalin. Suprafața specifică variază între  $100 \div 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ , iar energia superficială între  $0,15 \div 0,28 \text{ J/m}^2$ . Această energie superficială mare este datorată modificărilor de structură din timpul maturării și uscării, când are loc formarea porilor care duc la creșterea suprafeței specifice. Gelul uscat printr-un proces exoterm de relaxare structurală tinde spre reducerea energiei superficiale, iar căldura de reacție produsă este folosită în procesul de densificare [64].

Obținerea de materiale cu *porozitate controlată*, se poate realiza prin prepararea unor aerogeluri a căror porozitate nu se modifică în timpul tratamentului termic, ținând cont că presiunea capilară apărută în timpul uscării este invers proporțională cu dimensiunea porilor.

Prin prepararea unor materiale cu porozitate mare, macroporoase, se poate elimina contracția la uscare în așa măsură încât acestea se pot usca fără apariția fisurilor și crăpăturilor. Un material macroporos permite o viteză de uscare mare, dar corpurile astfel obținute au nevoie de temperaturi mari de sinterizare.

Microstructura materialelor obținute este principala diferență între ceramica convențională și cea obținută prin sol-gel. Prin stabilirea condițiilor exacte de uscare și sinterizare se pot dezvolta metode de obținere a unor materiale cu porozitate dirijată prin procedeul sol-gel [135,136,141,144,155-157].

S-au dezvoltat metode de obținere pentru geluri de silice cu o porozitate uniformă, cu dimensiunea porilor în jurul valorii de 60 nm, prin care se pot obține corpuri cu grosime de ordinul centimetrilor fără apariția fisurilor [64].

O metodă de preparare a gelurilor de silice cu dimensiunea porilor sub 40 nm, este prepararea gelului în două trepte. În prima treaptă se prepară un gel cu porozitate mică cu pori sub 20 nm, care în timpul uscării este lăsat să se contracte și să se fisureze. În a doua etapă gelul uscat este dispersat sub forma unui agregat în masa unui gel de silice proaspăt. La uscare acest agregat nu va mai prezenta crăpături, dar pentru sinterizarea lui este necesar de temperaturi mai mari (1300÷1500°C) decât în cazul gelurilor simple de silice care se sinterizează la temperaturi de 1000°C [64].

#### **4.1.6.4. Tratamentul termic de consolidare a structurii poroase**

Tratamentul termic este o etapă postgelifiere necesară pentru a transforma gelurile în materiale cu anumite structuri specifice diferitelor domenii de aplicație. Tratamentul constă în încălzirea gelurilor la diverse temperaturi, cu viteză și în atmosferă controlată și uneori în prezența unor catalizatori [5].

Pentru toate categoriile de geluri, eliminarea totală a lichidului în timpul uscării duce la obținerea unei rețele poroase. Dimensiunea medie a porilor depinde în principal de structura scheletului solid existent la atingerea punctului de gelifiere și de deformările suferite în timpul uscării.

Suprafața specifică pentru xerogeluri este cuprinsă între 500÷900 m<sup>2</sup>/g, iar pentru aerogeluri poate depăși 1000 m<sup>2</sup>/g. Astfel de suprafețe specifice mari și dimensiuni ale porilor foarte reduse sunt rezultatul structurii formate în timpul hidrolizei, condensării, maturării și uscării gelului.

Când gelurile rezultate prin procese sol-gel în cataliză acidă sunt supuse acțiunii tratamentului termic, grupările alcoxi și cele hidroxil sunt îndepărtate prin reacții de condensare, însoțite de pierderi termogravimetrice semnificative. Aceste reacții produc noi legături transversale care rigidizează structura. Această comportare a gelurilor este datorată numărului mare de oxigeni nepunțați. Gelurile catalizate bazic conțin o concentrație redusă a grupărilor hidroxil la suprafață, prin urmare pierderea de masă este mai mică decât în cazul gelurilor catalizate acid. Xerogelurile catalizate acid prezintă o contracție mai mare în comparație cu gelurile catalizate bazic, preparate la același raport apă-alcoxid (r) [151].

Reacțiile de condensare și descompunere care au loc în decursul încălzirii unui xerogel, eliberează o mare cantitate de gaz care generează presiune apreciabilă, din cauza permeabilității scăzute a porilor fini. În consecință, xerogelurile pot fisura când sunt tratate termic la temperaturi situate între temperatura camerei și 400°C. În jurul acestei temperaturi are loc o contracție bruscă care decurge fără o creștere corespunzătoare a pierderii de masă, însoțită de un efect exoterm. Densificarea corespunzătoare a scheletului este evidența fenomenelor de relaxare structurală. Această relaxare este mai importantă pentru xerogelurile catalizate acid, preparate cu cantități mici de apă la rapoarte molare mici [151]. Faza solidă se densifică complet numai când este încălzită aproape de

temperatura de tranziție,  $T_g$ . Densificarea la temperaturi apropiate de  $T_g$  este asociată cu o pierdere de masă foarte mică, cauzată de ruperea și reformarea legăturilor din rețeaua xerogelului.

Schimbările fizico-chimice cele mai evidente care apar în timpul arderii sunt cele legate de contracția materialului, ce apare în cadrul procesului de încălzire. Figura 4.10 prezintă contracția pentru un gel borosilicatic în timpul unui tratament termic cu o viteză de încălzire  $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$  [64].

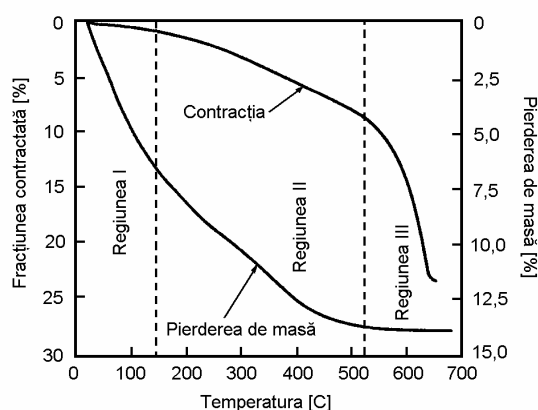


Fig.4.10. Conținutul grafic prezintă două curbe în funcție de temperatură (0-700°C). Curba de la stânga (axa y inversă) reprezintă fracțiunea contractată [%], iar curba de la dreapta reprezintă pierderea de masă [%]. Graficul este împărțit în trei regiuni: Regiunea I (0-150°C), Regiunea II (150-500°C) și Regiunea III (500-700°C). În Regiunea I, pierderea de masă crește rapid și contracția este mică. În Regiunea II, pierderea de masă crește moderat și contracția este semnificativă. În Regiunea III, pierderea de masă este foarte mică și contracția este foarte mare.

Curba este împărțită în 3 regiuni în funcție de pierderile de masă suferite. În regiunea I, pierderea de masă este însoțită de o contracție mică. În regiunea II atât pierderea de masă cât și contracția sunt semnificative. În regiunea III, care corespunde temperaturilor din jurul temperaturii de tranziție,  $T_g$ , contracția este însoțită de pierderi mici de greutate [64].

Pierderea de masă din regiunea I este un proces endoterm, datorat desorbției apei adsorbite fizic și a solventului rezidual existent. Contracția mică ce însoțește pierderea de masă, se datorează creșterii energiei superficiale ca urmare a desorbției apei și alcoolului.

Creșterea energiei superficiale  $\gamma$  de la  $0,03 \text{ J}/\text{m}^2$  (care corespunde unei suprafețe saturate cu apă adsorbită) până la  $0,15$  (care corespunde unei suprafețe de silanol pur), duce la creșterea presiunii capilare,  $P$ , rezultând o deformare liniară dată de expresia :

$$\varepsilon = (1 - \nu) S \rho_s \Delta\gamma / E \quad (4.38)$$

în care  $S$  - reprezintă suprafața specifică;  $\rho_s$  - densitatea;  $\Delta\gamma$  - variația energiei superficiale;  $\nu$  - coeficient Poisson, iar  $E$  - modulul lui Young.

Pierderea de masă însoțită de o contracție semnificativă din regiunea II, se datorează în principal descompunerii și eliminării substanțelor organice, procesului de polimerizare și a relaxării structurale. Continuarea procesului de desorbție și

procesul de dehidroxilare duc la creșterea energiei superficiale și la apariția unor tensiuni ( $\varepsilon < 1\%$ ), însă aceste procese au o contribuție redusă la contracția totală în această regiune [64].

Contracția puternică ce apare în regiunea II, se datorează continuării reacțiilor de condensare ce au loc în masa de gel. Densificarea rețelei gelului are loc printr-un proces ireversibil de relaxare structurală în care energia liberă a sistemului descrește prin restructurări și rearanjări de legături chimice. Relaxarea structurală este asociată cu o contracție importantă în special pentru gelurile catalizate acid și hidrolizate cu cantități mici de apă ( $r = \text{mic}$ ), deoarece în acest caz în masa de gel supus tratamentului termic se vor găsi o serie de grupări incomplet hidrolizate [64].

Contracția în regiunea II este un proces exoterm, în care sunt implicate reacții de condensare, procesul de relaxare structurală și presiunea capilară. În general pentru contracția din această regiune nu există bariere termodinamice, cinetica acestor procese fiind dată de viteza de difuzie. Spre exemplu reacția de condensare este limitată de viteza de difuzie a speciilor condensabile sau de difuzia produsului de reacție (apa) spre suprafața materialului. Dacă reacția de condensare are loc cu viteză mare, reacția va avea o cinetică controlată de viteza de difuzie [147], contracția fiind proporțională cu  $t^{1/2}$ , conform ecuației :

$$L = (D \cdot t)^{1/2} \quad (4.39)$$

în care  $L$  - reprezintă contracția;  $D$  - coeficientul de difuzie iar  $t$  - timpul.

Contracția însoțită de pierderi de greutate mici, din regiunea III, se datorează proceselor de condensare, relaxare structurală și sinterizării ce apar la temperaturi de peste 525°C. În funcție de tipul gelului, a condițiilor de preparare precum și de temperatură va predomina unul sau altul dintre aceste procese.

Sinterizarea este un proces de densificare determinată de energia interfacială a sistemului. Difuzia materialului are loc în sensul reducerii interfețelor solid vapori prin eliminarea porozității. În geluri, care au suprafețe interfaciale foarte mari, forța motrice a procesului este suficient de mare pentru a produce sinterizarea la temperaturi joase.

Cinetica sinterizării în cazul gelurilor este deosebit de complicată datorită proceselor de dehidroxilare și relaxare structurală care intervin în timpul tratamentului termic. Pentru gelurile cristaline în timpul sinterizării apar și procese de recristalizare și transformări de fază.

Sinterizarea în cazul materialelor amorfe are loc prin curgere vâscoasă, iar la cele cristaline prin procese ce implică difuzia, astfel că modul de deplasare al materialului și relațiile între transportul de material și forța motrice a acestuia sunt diferite.

Sinterizarea prin curgere vâscoasă este dată de reducerea suprafețelor specifice a materialelor poroase, prin care materialul tinde spre o stare energetică mai joasă. Prin curgerea unui material vâscos, aflat într-o stare energetică mărită, pierderea de energie este proporțională cu pătratul energiei necesare contracției [143].

Pentru o mai bună înțelegere a fenomenologiei sinterizării s-au adoptat modele geometrice, prin care se aproximează particulele constitutive a materialului cu cilindrii sau sfere. Un material dens constituit din particule sferice împachetate, în prima fază a sinterizării se va comporta în conformitate cu modelul sferelor, până ce

zona de contact al sferelor se umple de material, după care sinterizarea se continuă conform modelului cilindrilor.

Modelul cilindric a fost extins pentru a descrie comportarea materialelor cu dimensiunea porilor neuniformă. Porii mari tind să se contracte mai încet astfel că aceștia sunt supuși unor tensiuni datorate tendinței porilor mici de a se contracta mai repede. În același timp porii mari frânează viteza de contracție a porilor mici. Această interacțiune între viteza de contracție a porilor mici și mari influențează viteza de densificare. La începutul procesului, densificarea decurge cu viteză mare până ce porii mici sunt umpluți cu material, după care închiderea porilor mari are loc cu viteză mult mai mică, în special datorită materialului din porii mici care împiedică contracția [64].

Modelul cilindric a fost aplicat la studiul comportării filmelor ceramice, depuse pe un substrat rigid, în timpul sinterizării. În acest caz substratul împiedică contracția plană a filmului, permițând doar contracția pe direcție perpendiculară pe substrat. Rezultatele experimentale au arătat că filmele ceramice se densifică mult mai repede decât corpurile mari obținute din același gel, chiar dacă filmele au suprafețe specifice mult mai reduse, care face ca forța motrică datorată reducerii energiei superficiale să fie mai redusă. Viteza mare a procesului de sinterizare este dată de împachetarea mult mai compactă a particulelor, datorată presiunilor capilare mari formate la evaporarea lichidului din pori.

Aerogelurile uscate în condiții supercritice, care au o densitate foarte mică se sinterizează rapid la temperaturi de 1100÷1200°C. Gelul uscat în condiții supercritice conține o concentrație de aproximativ 3000 ppm de grupări OH care face ca în timpul sinterizării la temperaturi de 1200°C, să apară fenomenul de spumare a gelului. Fenomenul de spumare poate fi evitat prin tratarea prealabilă a gelului cu clor pentru a reduce conținutul de grupări OH, însă aceasta face ca viscozitatea gelului să crească odată cu scăderea concentrației de grupări OH, ceea ce face ca sinterizarea să se realizeze la temperaturi mai mari, peste 1200°C [64].

Aerogelurile de silice preparate din TMOS și catalizate acid, se sinterizează la temperaturi mai mici, însă expandează în timpul sinterizării datorită grupărilor OH care tind să părăsească gelul [157]. Gelurile de silice catalizate bazic, conțin pori de dimensiuni mai mari (~30 nm) care permit difuzia grupărilor OH spre suprafață fără ca acestea să producă umflarea gelului. Cinetica sinterizării este dependentă de atmosfera din cuptor, în special de umiditatea aerului care provoacă modificări în viscozitatea gelului [64].

Xerogelurile au o structură influențată foarte puternic de condițiile de hidroliză. Gelurile de silice catalizate bazic au o textură granulară și conțin a cantitate mică de materiale organice. Cele catalizate acid au o structură mai densă, cu textură împâslită de tip polimeric. Chiar dacă cataliza acidă asigură hidroliza completă în soluție xerogelul uscat poate conține grupări alcoxi datorate proceselor de re-esterificare. În timpul sinterizării grupările alcoxi și hidroxi se condensează și produc pierderi mari în greutate și contracție prin formare de noi legături polimerice de tip M–O–M. Reacțiile de condensare și piroliză, care apar în timpul încălzirii gelurilor, pun în libertate o cantitate mare de gaze, care datorită permeabilității reduse a rețelei ce conține pori mici, generează presiuni mari. Xerogelurile prezintă tendință de fisurare la încălzire de la temperatura camerei până pe la 400°C, fenomen ce poate fi evitat prin încălzire foarte lentă sau încălzire în trepte. Densificarea completă a xerogelurilor (la obținerea sticlelor prin metoda sol-gel) poate fi realizată doar prin încălzirea materialului la temperaturi foarte apropiate de temperatura de topire, când are loc o restructurare a rețelei prin formare de noi legături datorate fenomenului de relaxare structurală [64].

Viscozitatea xerogelurilor poate crește cu până la trei ordine de mărime în timpul menținerii acestora la temperatură constantă în apropierea temperaturii de topire. Creșterea viscozității pentru gelurile catalizate acid este mult mai pronunțată decât la cele catalizate bazic.

Compozitele ceramice au o comportare aparte la sinterizare în funcție de cantitatea de particule sferice și aciculare care sunt dispersate în matricea ceramică. Odată cu creșterea cantității de particule aciculare sinterizarea este încetinită foarte mult în jurul acestor incluziuni și provoacă tensiuni care inhibă procesul de densificare.

Atunci când matricea ceramică a compozitului este preparată prin metoda sol-gel, fibrele sau particulele aciculare dispersate în masa de gel îmbunătățesc proprietățile mecanice a compozitului obținut, însă aceștia în timpul sinterizării prezintă o contracție mult mai mică decât gelul, ceea ce face aproape imposibilă obținerea de compozite fără microfisuri.

Evitarea formării microfisurilor în timpul sinterizării se poate face prin utilizarea unor materiale plastifiante (de ex. glicerina) la prepararea solului, presarea la cald și printr-un control riguros al umidității. Compactitatea materialului după presare va influența porozitatea finală a compozitului [64].

## **4.2. Lucrări experimentale**

### **4.2.1. Obținerea membranelor filtrante de alumina prin metoda sol-gel**

Membranele ceramice de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , obținute prin diferite metode și aplicate pe suporturi poroase sunt utilizate pe scară largă în procesele de separare a lichidelor organice datorită calităților bune și foarte bune cu privire la inerția chimică și microbiologică, rezistență mecanică, stabilitate termică, precum și posibilității de obținere a unei porozități controlate monodisperse [158-160]. Suporturile macroporoase obținute prin tehnologii ceramice tradiționale au o structură simetrică, iar configurația lor poate fi: plană, tubulară, tip fagure, etc. Pe aceste suporturi se depune un strat de film de alumina, pentru reducerea porozității pe suprafața acestora.

În cadrul cercetărilor s-au studiat și testat posibilitățile de obținere a unor membrane de alumina, prin metoda sol-gel bazată pe hidroliza și policondensarea triizopropoxidului de aluminiu. Membranele au fost depuse pe suporturi ceramice aluminoase tubulare care să asigure rezistențe mecanice pentru presiuni de filtrare de până la 10 bari. Suportul a fost obținut prin turnare dintr-o suspensie apoasă de alumina. În urma uscării timp de 48 ore la  $120^\circ\text{C}$ , și arderii la  $1220^\circ\text{C}$  timp de 45 minute, se obține un suport ceramic aluminos cu o porozitate de 58% și grad de absorbție 45%, cu următoarele caracteristici geometrice:  $L=220$  mm;  $\phi_{\text{ext}}=60$  mm;  $\phi_{\text{int}}=52$  mm;  $\delta_{\text{perete}}=4$  mm [161,162].

În vederea obținerii membranelor filtrante, s-a preparat un sol de alumina, care a fost depus pe suportul ceramic prin imersionare, urmat de gelifiere, uscare și arderea filmului împreună cu suport.

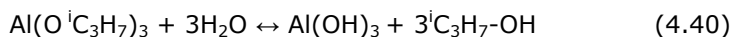
Gelul de alumina s-a preparat prin metoda sol-gel dintr-un amestec de triizopropoxid de aluminiu ( $\text{Al}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_3$ ) (Merck), alcool izopropilic (Reactivul București), apă distilată, acid azotic (Riedel-de Haën) și alcool polivinilic (Moviol 10-98, cu grad de hidroliză 98%). S-au testat diferite rețete, de preparare a solului, pe o instalație experimentală formată din balon de sticlă, prevăzut cu refrigerent răcit cu apă, agitator și termometru pentru verificarea temperaturii [162]. Temperatura de sinteză a fost ajustată și menținută la  $80^\circ\text{C}$  pe o baie de ulei cu termostat. Pentru a asigura un regim turbulent de lucru în vasul de reacție s-a folosit un agitator mecanic cu palete cu viteza de rotație reglată la 300 rot/min. Peptizarea solului s-a realizat cu diferite proporții de  $\text{HNO}_3$  (65%). La solul astfel preparat s-au adăugat diferite proporții de alcool polivinilic dizolvat în prealabil în apă. Un grad mai avansat de condensare se obține prin evaporarea lentă a alcoolului izopropilic și a unei cantități de apă la temperaturi în jur de  $90\div 100^\circ\text{C}$ , până se observă creșterea viscozității. Temperaturi mai mari de fierbere duc la descompunerea alcoolului polivinilic, ceea ce se observă prin închiderea culorii acestuia spre maroniu. Solul, când atinge o viscozitate dată (măsurată prin timpul de curgere a 5 ml sol la temperatura de  $80\div 85^\circ\text{C}$ , prin orificiul unei pipete, calibrat astfel: la  $20^\circ\text{C}$  viscozitatea apei  $\eta_{\text{apă}}=1$  cp;  $t=5,27\pm 0,2$  s) se depune pe suportul ceramic preîncălzit la  $60^\circ\text{C}$ , prin imersie în 3-4 straturi. Astfel la depunerea primului strat, suportul absoarbe repede apa din sol, formându-se foarte rapid o peliculă de gel care împiedică difuzia solului spre interiorul suportului la următoarele imersii. Procesul de gelificare are loc pe suport. În urma uscării, stratul de gel aplicat pe suport se închide la culoare până la brun închis, astfel se poate pune în evidență continuitatea și uniformitatea grosimii acestuia, prin uniformitatea culorii obținute. În urma unui tratament termic de ardere la temperaturi cuprinse între  $500\div 800^\circ\text{C}$ , cu palier de  $1\div 2$  ore, se obțin membrane asimetrice de alumina la grosimi variabile, cuprinse între  $20\div 40$   $\mu\text{m}$ . Stratul depus prin metoda sol-gel are o structură microporoasă cu o distribuție uniformă a porilor și dimensiuni ale porilor în domeniul submicronic, ceea ce conferă acestora utilizări în procesele de ultrafiltrare [162].

❖ *Stabilitatea solului*

În cazul solului preparat prin hidroliza izopropoxidului de aluminiu, stabilitatea acestuia depinde de o serie de factori cum ar fi: temperatura de hidroliză, cantitatea de alcool folosit la diluția alcoolului, cantitatea de apă folosită la hidroliză, pH și modul de adăugare a acidului, precum și de modul de agitare mecanică [163].

Dacă hidroliza se face la temperatura ambiantă, rezultă un precipitat amorf din care în urma maturării gelului, prin procese de dizolvare-recristalizare, se obține forma polimorfă de tip bayerit [64]. Când hidroliza se face la temperaturi de  $80\div 100^\circ\text{C}$ , rezultă un precipitat fibrilar de boehmit, care în urma peptizării cu un acid mineral, se poate transforma într-un sol stabil [64].

În absența alcoolului izopropilic, hidroliza are loc cu o viteză mult mai mare decât condensarea, ceea ce face ca particulele de hidroxid de aluminiu formate să se unească, formând un precipitat, care conferă solului opalescență. Alcoolul izopropilic nu asigură doar diluția solului, el are rol de reactant în reacțiile de esterificare care apar în sensul invers reacției de hidroliză (4.40), astfel:



O cantitate prea mare de alcool izopropilic, la rapoarte molare alcool:izopropanol  $> 1:20$ , duce la o diluție mare în sol și alcoolul reacționează cu



acidul azotic formând un ester [162]. Conform rețetelor elaborate (Tab.1), gelul cu caracteristicile cele mai adecvate obținerii filmului s-a obținut la rapoarte molare alcoxid:izopropanol = 1:10.

Tabelul 4.4. Rețete preparate.

Cod probă	Al(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> [mol]	H <sub>2</sub> O [mol]	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH [mol]	HNO <sub>3</sub> [mol]
M-1	1	100	10	1
M-2	1	100	20	1
M-3	1	200	-	1
M-4	1	200	10	1
M-5	1	200	20	0,5
M-6	1	200	10	0,7
M-7	1	200	10	0,5
M-8	1	200	10	0,07
M-9	1	200	10	2

Raportul de hidroliză al alcoxidului,  $r = \text{H}_2\text{O}:\text{Al}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_3$ , este de asemenea un factor important în procesul de stabilizare a solului. Stoechiometric hidroliza totală a alcoxidului are nevoie de 3 moli de apă ( $r=3$ ), însă pentru a obține o dispersie cât mai avansată a particulelor de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  și evitarea aglomerării acestora, este nevoie de o cantitate mult mai mare de apă [64]. Un sol stabil și cu o transparență foarte bună s-a obținut conform rețetelor din tabelul 4.4 la  $r=200$ .

Acidul azotic, are rol multiplu, peptizant, catalizator și regulator de pH. El dizolvă o parte din precipitatul de hidroxid format și asigură un pH acid, determinând astfel un mecanism de substituție nucleofilă reacției de hidroliză-condensare [163]. La adaosul unei cantități foarte mici de acid, (pH 6÷7), reacția de condensare se desfășoară foarte lent, iar la adaosul unei cantități mai mari de 3 moli acid la un mol de hidroxid hidroxidul de aluminiu este transformat în azotat de aluminiu. Conform rețetelor testate (Tab.1), cantitatea optimă de acid la care se obține un sol stabil cu o transparență bună este între 0,5-1 moli de acid la un mol de hidroxid, care asigură un pH între 3,5÷4,5 [159]. Adăugarea acidului în trepte duce la o peptizare mai bună a solului și la timpi de gelificare mai mici.

Agitarea mecanică energetică, în domeniul regimului turbulent, asigură stabilitatea solului prin, creșterea dispersiei particulelor de hidroxid și împiedică aglomerarea și sedimentarea acestora.

❖ *Efectul adaosului de alcool polivinilic*

Alcoolul polivinilic (APV) se adaugă în solul aflat sub agitare, atunci când se observă o creștere a viscozității acestuia datorită avansării procesului de condensare. Continuarea condensării până la punctul de gelificare, (când în vasul înclinat la 45° gelul nu prezintă proprietăți de curgere) se face prin fierbere la temperaturi de până la 90÷100°C. La depășirea acestei temperaturi APV se degradează și se închide la culoare până la maroniu.

S-a constatat faptul că APV are un efect multiplu în cadrul procesului de obținere a membranelor. În faza de depunere a stratului pe suport, acesta are rol de liant la rece, asigură o foarte bună aderență la suport și o aderență bună între straturile depuse succesiv [163]. În cadrul procesului de uscare a membranelor, reduce foarte mult tendința de fisurare a stratului de gel, conferind acestuia o structură poroasă și elastică.



La tratamentul termic de consolidare a structurii APV se descompune prin ardere, lăsând goluri în structura membranei, asigurând astfel o creștere a porozității acestuia. Cantitatea de APV adăugată influențează foarte mult porozitatea, în sensul creșterii acesteia odată cu creșterea cantității de APV. La adaosul unei cantități prea mari, când acesta depășește cantitatea de polimer format prin condensarea hidroxidului de aluminiu, APV cauzează discontinuități ale stratului după arderea acestuia. La adaosul unei cantități de APV cuprins între 33,5-60% (procente de masă față de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), se poate evita apariția fisurării membranelor în timpul arderii.

❖ *Condiții de depunere și uscare*

Având în vedere forma suporturilor folosiți, depunerea stratului s-a făcut, prin imersarea acestora în solul care a atins un anumit stadiu de condensare. La viscozități prea mici, solul difuzează în porii suportului și nu formează un strat la suprafața acestuia. La un stadiu prea avansat de condensare, datorită viscozității mari, stratul depus se obține cu o grosime prea mare și neuniformă, (peste 1 mm), grosime la care uscarea și arderea acestuia în condiții normale, fără apariția fisurilor este foarte dificilă. Uniformitatea grosimii și aderența cea mai bună a membranei la suport s-a obținut în cazul depunerii a 3÷4 straturi succesive, pe suporturi preîncălzite la 60°C [163]. Preîncălzirea asigură o creștere a gradului de absorbție a suportului ceramic.

Uscarea stratului depus s-a făcut la presiune atmosferică și temperatura camerei 24 ore, după care prin încălzire foarte lentă cu palier de 4 ore la 80°C, unde are loc evaporarea alcoolului și a unei cantități însemnate de apă din masa de gel. Procesul de uscare se finalizează printr-un palier la 100°C de 3 ore [163]. Aici are loc o degradare a alcoolului polivinilic, vizibil prin schimbarea culorii stratului depus în brun închis. Dacă stratul de gel depus este prea gros, culoarea se va închide spre negru și în timpul uscării respectiv a tratamentului termic vor apare fisuri și crăpături pe suprafața membranei. S-au obținut straturi continue de gel uscat la o grosime de 60÷100 μm.

❖ *Comportarea la ardere*

În urma unui tratament termic de ardere a membranei depuse pe suport (preparate conform rețetei M-4), la temperaturi de 800°C, s-au obținut filtre ceramice asimetrice (Fig.4.11) realizate prin depunerea unui strat continuu de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  la grosimi variabile, între 20÷40 μm.



Fig.4.11. Membrană de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depusă pe suport ceramic aluminos.

S-a studiat efectul adaosului de APV asupra proceselor ce au loc în timpul arderii prin analiza termogravimetrică a gelului preparat conform rețetei M-4 și uscat în aceleași condiții, cu adaos de 50% APV, procente de masă față de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fig.4.12) și fără adaos (Fig.4.13).

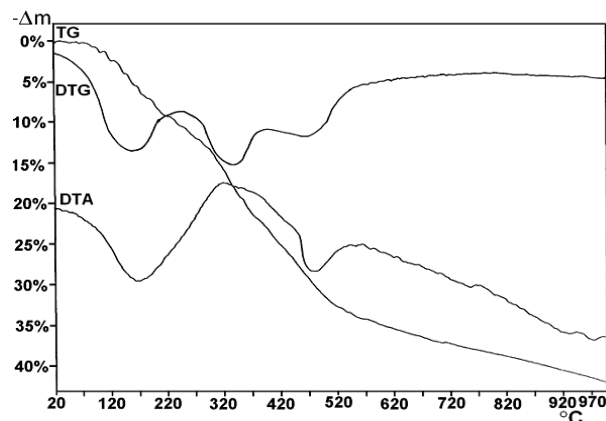


Fig.4.12. Analiza termogravimetrică a gelului preparat cu adaos de 50% APV.

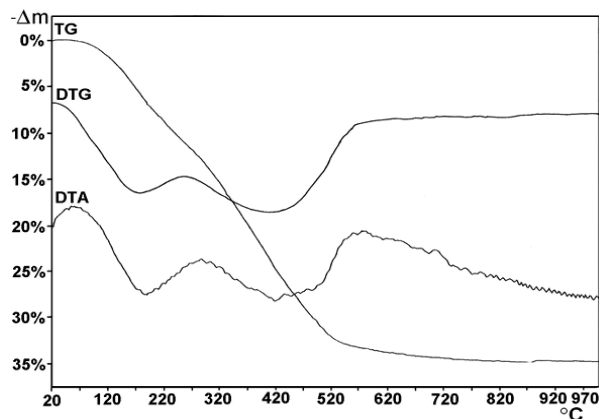


Fig.4.13. Analiza termogravimetrică a gelului preparat fără adaos de APV.

Analiza termogravimetrică arată că arderea alcoolului polivinilic are loc printr-un proces exoterm, în intervalul de temperaturi  $140\div 470^\circ\text{C}$ . De asemenea adaosul de alcool polivinilic duce la o pierdere de greutate mai lentă în intervalul  $320\div 600^\circ\text{C}$ , fapt ce reduce foarte mult probabilitatea de apariție a fisurilor. În timpul tratamentului termic are loc transformarea hidroxidului de aluminiu (boehmit) în  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , care apoi în intervalul  $600\div 800^\circ\text{C}$  trece în  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Compoziția fazală a gelului calcinat la  $800^\circ\text{C}$ , determinată prin difracție RX evidențiază prezența maximelor specifice pentru  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Fig.4.14) [162]. Identificarea s-a făcut pe baza fișei JCPDS 46-1131.

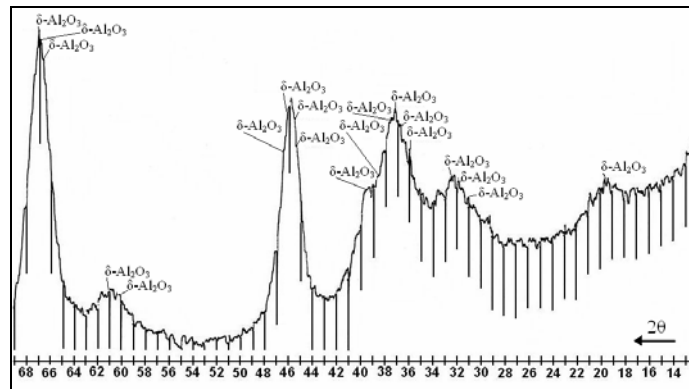


Fig.4.14. Spectru de difracție RX al gelului de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinat la  $800^\circ\text{C}$ .

❖ *Caracterizarea membranelor*

Structura continuă a membranelor depuse pe suport și lipsa microfisurilor s-a pus în evidență prin microscopie optică prin reflexie și microscopie electronică de baleaj. Figura 4.15.a prezintă imaginea de microscopie optică prin reflexie a zonei de trecere între suport neacoperit și suport cu membrană iar 4.15.b imaginea membranei depuse pe suport, obținute la  $800^\circ\text{C}$  utilizând rețeta M-4.

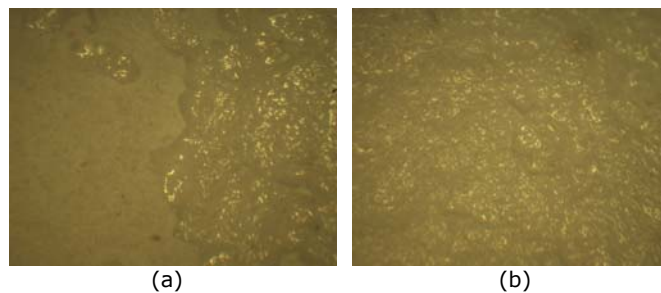


Fig.4.15. Imaginea de microscopie optică a membranei depuse pe suport (50 x).

Figura 4.16 prezintă imaginea de microscopie electronică de baleaj al membranei obținute la  $800^\circ\text{C}$  utilizând rețeta M-4.

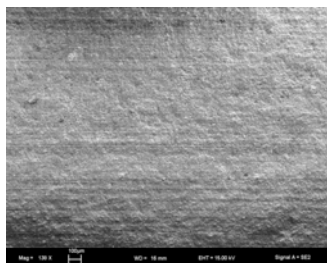


Fig.4.16. Imaginea SEM a membranei depuse pe suport.

Imaginile de microscopie optică și electronică arată structura continuă a straturilor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obținute prin metoda sol-gel conform rețetei M-4 și dovedesc lipsa macrofisurilor (Fig.4.15) respectiv a microfisurilor (Fig4.16).

Aderența membranei la suport și grosimea acesteia s-a determinat pentru proba M-4, prin microscopie electronică de baleaj (Fig.4.17) și microscopie optică prin transmisie pe secțiuni subțiri obținute prin secțiune transversală perpendiculară pe suprafața membranei (Fig.4.18).

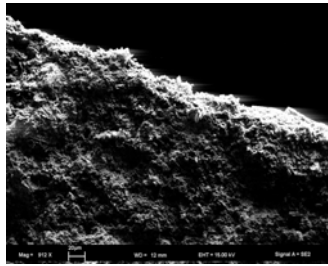


Fig.4.17. Imaginea SEM a filtrului în secțiune transversală.

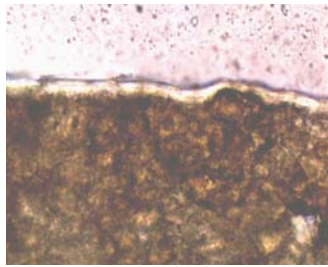


Fig.4.18. Imaginea de microscopie optică a unui filtru în secțiune transversală (400 x).

S-au obținut astfel membrane asimetrice formate dintr-un suport aluminos macroporos pe care s-a depus prin metoda sol-gel un strat continuu de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cu grosimi cuprinse între  $20\div 40\ \mu\text{m}$  și o aderență foarte bună la suport. Caracteristicile texturale și rezistențele chimice respectiv termice mari specifice aluminei, respectiv ceramicii aluminosă, conferă acestor membrane ceramice aplicabilitate în procesele de separare a gazelor și a lichidelor corozive la temperaturi mari.

#### **4.2.2. Obținerea filmelor de alumina prin metoda sol-gel**

Dintre cele mai importante și mai recente aplicații ale procesului sol-gel este realizarea de filme și acoperiri [140-144,148,155,164-166]. Comparativ cu metodele convenționale de obținere a filmelor, procesul sol-gel necesită echipamente mai puține și prin urmare este mai puțin costisitor, dar cel mai important avantaj al acestei metode neconvenționale constă în posibilitatea de

control precis al microstructurii filmului, al volumului și dimensiunii porilor precum și al suprafeței specifice [136-139,145,167-170]. Posibilitatea de control a acestor factori prin condițiile de sinteză a permis obținerea unei game largi de filme la care volumul porilor poate fi variat între 0 și 65%, se pot obține pori a căror dimensiuni pot fi de până la 0,4 nm iar suprafața specifică poate fi mai mare de 250 m<sup>2</sup>/g [1,64,105].

Cele mai utilizate metode în cazul depunerilor sol-gel sunt metoda imersării și a centrifugării, dar există și alte metode ce pot fi utilizate cum sunt electroforeza, termoforeza sau sprayerea [1].

Metoda de depunere a filmului (imersare sau centrifugare) influențează structura acestuia. Dacă soluții identice sunt depuse prin cele două tehnici, filmul rezultat prin imersare este adesea mai dens (cu indice de refracție mai mare) decât cel depus prin metoda centrifugări [64,77]. Această comportare poate fi explicată prin viteza de evaporare mai mare în cazul depunerii filmului prin centrifugare.

În cazul depunerilor prin centrifugare grosimea stratului depus pe substrat depinde de viteza de rotire a suportului de concentrația soluției, viscozitatea sa dar și de alți parametri cum sunt tensiunea superficială a soluției, presiunea de vapori și umiditatea relativă din jurul probei [64].

Acoperirile comerciale se realizează mono-strat sau multi-strat și au în general structură multi-fazală. S-a constatat o foarte bună aderență a filmelor ceramice pe substraturi de sticlă ce poate fi explicată prin legăturile chimice ce se realizează în urma reacției dintre grupările Si-OH de pe suprafața sticlei și grupările -OH sau -OR ale precursorului ce asigură acoperirea.

În cadrul cercetărilor s-au studiat și testat posibilitățile de obținere a unor filme poroase de alumina depuse pe suport de sticlă, prin metoda sol-gel pornind de la triizopropoxid de aluminiu. În vederea obținerii filmelor s-a preparat un sol de alumina, care a fost depus în cutii Petri de sticlă prin centrifugare. Gelifierea și uscarea are loc în cutia Petri iar arderea filmului s-a făcut după ce filmul a fost desprins de pe suport.

Gelul de alumina s-a preparat prin metoda sol-gel dintr-un amestec de triizopropoxid de aluminiu ( $Al(O^iC_3H_7)_3$ ) (Merck), alcool izopropilic (Reactivul București), apă distilată, acid azotic (Riedel-de Haën) și alcool polivinilic (Moviol 10-98, cu grad de hidroliză 98%).

Prepararea solului s-a făcut pe o instalație experimentală formată din balon de sticlă, prevăzut cu refrigerent răcit cu apă, agitator și termometru pentru verificarea temperaturii. Temperatura de sinteză a fost ajustată și menținută la 80°C pe o baie de ulei cu termostat. Pentru a asigura un regim turbulent de lucru în vasul de reacție s-a folosit un agitator mecanic cu palete cu viteza de rotație reglată la 300 rot/min. Peptizarea solului s-a realizat cu diferite proporții de HNO<sub>3</sub> (65%). După 8 ore de hidroliză și condensare la solul astfel preparat s-au adăugat 33,5-60% (procente de masă față de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de alcool polivinilic dizolvat în prealabil în apă. După adăugarea alcoolului polivinilic temperatura a fost crescută la 90°C iar sistemul deschis în vederea evaporării alcoolului izopropilic și a unei cantități de apă din sol. În timpul evaporării are loc o creștere a viscozității datorită intensificării procesului de condensare a produsului de hidroliză. Când s-a atins o viscozitate favorabilă depunerii prin centrifugare s-au depus 5 ml/cutie Petri prin centrifugare. Uscarea stratului depus s-a făcut la presiune atmosferică și temperatura camerei timp de 24 ore, când se obține un strat subțire de xerogel uscat, perfect transparent (Fig.4.19).



Fig.4.19. Imaginea fotografică a xerogelului uscat la temperatura camerei.

Uscarea se continuă în etuvă prin încălzire foarte lentă cu palier de 4 ore la 80°C, unde are loc evaporarea alcoolului și a unei cantități însemnate de apă din masa de gel. Procesul de uscare se finalizează printr-un palier la 100°C de 3 ore. Aici are loc o degradare a alcoolului polivinilic, vizibil prin schimbarea culorii stratului depus în maroniu. Uniformitatea culorii obținute pune în evidență uniformitatea grosimii membranei depuse (Fig4.20).



Fig.4.20. Imaginea fotografică a filmului uscat în etuvă.

Tratamentul termic de consolidare a structurii filmului s-a realizat după desprinderea prealabilă a filmului de pe suport. Se obțin astfel filme continue de alumina sub formă de foițe subțiri cu o transparență relativ bună (Fig.4.21).



Fig.4.21. Imaginea fotografică a filmului ars fără suport.

Lipsa microfisurilor s-a pus în evidență prin microscopie optică prin transmisie iar lipsa fisurilor submicronice prin microscopie electronică de baleaj.

Figura 4.22 prezintă imaginea de microscopie optică prin transmisie, iar figura 4.23 imaginea SEM a filmului preparat cu adaos de alcool polivinilic și obținut la 1000°C.

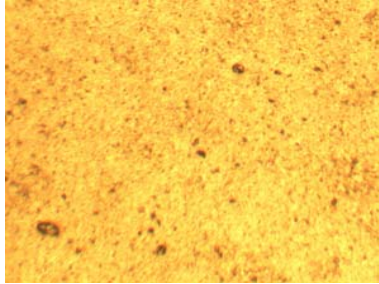


Fig.4.22. Imaginea de microscopie optică de transmisie a filmului (50x).

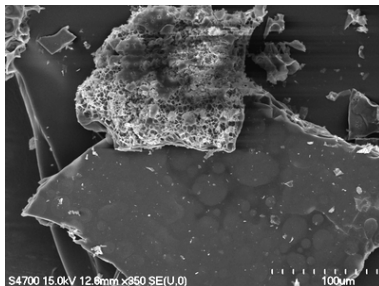


Fig.4.23. Imaginea SEM a filmului.

Caracterizarea texturală a filmelor obținute s-a realizat prin microscopie electronică (TEM și SEM), porozimetrie cu mercur și adsorbție-desorbție de azot. Microscopia electronică de baleaj a scos în evidență structura macroporoasă a filmelor obținute cu diametrul porilor de ordinul micronilor (Fig.4.24).

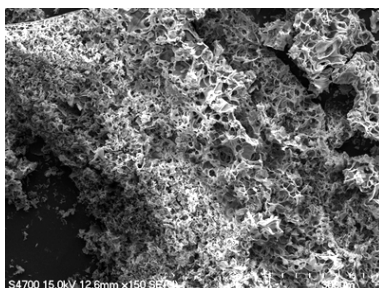


Fig.4.24. Imaginea SEM a filmului.

Structura macroporoasă a fost demonstrată și prin porozimetrie cu mercur, distribuția porilor pentru filmul preparat cu adaos 33,5% APV (procente de masă față de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) este prezentată în figura 4.25.

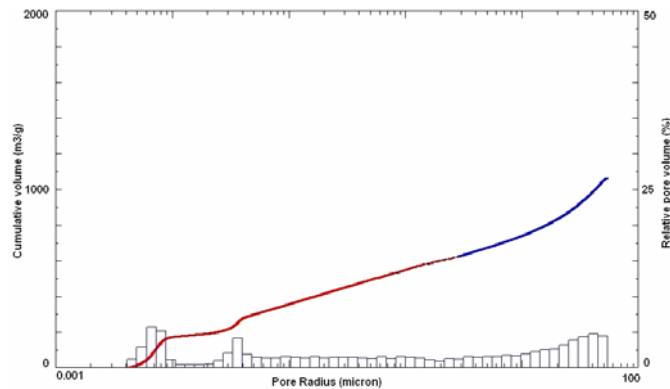


Fig.4.25. Distribuția macroporilor determinată prin porozimetrie cu mercur.

Structura mezoporoasă a fost studiată prin adsorbție-desorbție de azot. Filmele obținute cu adaos de APV prezintă izoterme de adsorbție-desorbție tip IV (Fig.4.26), care conform definiției IUPAC sunt caracteristice materialelor mezoporoase cu dimensiunile porilor între 2÷50 nm.

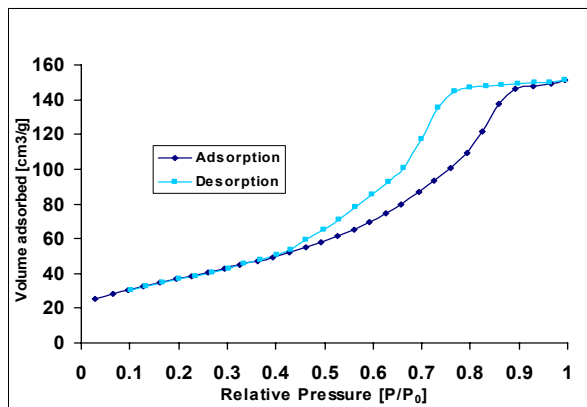


Fig.4.26. Izoterma de adsorbție-desorbție de azot.

Dimensiunea particulelor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  din structura filmului a fost determinată prin microscopie electronică de transmisie. Imaginea TEM (Fig.4.27) a pulberii obținute prin mojararea filmului arată prezența unor particule (individuale, respectiv sub formă de aglomerate) cu diametrul cuprins între 10÷20 nm.



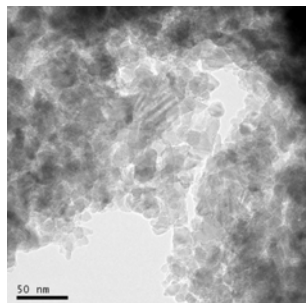


Fig.4.27. Imaginea TEM a particulelor de alumina din structura filmului.

S-a demonstrat astfel posibilitatea obținerii (prin metoda sol-gel) a unor filme continue de alumina fără fisuri și crăpături formate din particule nanometrice de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , filme cu o grosime cuprinsă între  $20 \div 40 \mu\text{m}$ , care prezintă pe lângă structura macroporoasă și o structură mezoporoasă.

### 4.2.3. Controlul porozității filmelor macro- și mezoporoase de alumina obținute prin metoda sol-gel

#### 4.2.3.1. Influența alcoolului polivinilic asupra porozității filmelor

Cea mai răspândită modalitate de a obține materiale ceramice cu porozitatea controlată este utilizarea unor materiale organice cu molecule mici sau al unor polimeri, care încorporate în rețeaua unui gel funcționează ca și agenți de control al structurii sau formează un șablon de tip organic. Prin înlăturarea pe cale chimică sau prin ardere a șablonului în masa materialului se creează goluri cu forma și dimensiunile date de aceasta. Structura porilor formați pe această cale depinde de o serie de factori cum ar fi: natura interacțiunilor între rețeaua gelului și șablonul organic, capacitatea rețelei de a încorpora șablonul, dimensiunile șablonului precum și de posibilitatea de restructurare a rețelei gazdă după înlăturarea șablonului [1,170].

În funcție de natura și dimensiunea materialelor organice folosite ca agenți poriferi, precum și de posibilitatea de a dispersa aceste materiale cât mai uniform în masa de gel se pot obține, (în urma înlăturării acestora prin ardere) produse cu o distribuție a porilor și o porozitate impusă.

Dimensiunea porilor unor filme de alumina poate fi controlată prin folosirea alcoolului polivinilic cu rol de agent porifer [1,159,171]. Alcoolul polivinilic contribuie la îmbunătățirea calitativă a filmelor având un efect multiplu asupra acestora, pe lângă rolul de agent porifer, acționează ca și liant la rece asupra particulelor de alumina, astfel rezultând filme care prezintă o tendință mai redusă de fisurare la uscare și ardere [1,65,159,162,171-173].

Alcoolul polivinilic (APV) este un polimer semicristalin care conține grupări hidroxil capabile să formeze legături de hidrogen intra și intermoleculare. Soluțiile apoase formează la temperaturi joase sub  $80^\circ\text{C}$  geluri termoreversibile [174].

Alcoolul polivinilic este un material flexibil cu proprietăți adezive excelente și formează foarte ușor emulsii și filme. Este rezistent la uleiuri grăsimi și solvenți organici. Are o temperatură de topire cuprinsă între 230÷180°C în funcție de gradul de hidroliză, însă se descompune rapid prin piroliză în jurul temperaturii de 200°C.

În cadrul acestei cercetări s-a studiat efectul adaosului de alcool polivinilic asupra suprafeței specifice, a volumului total de pori și a dimensiunii porilor filmelor de alumina obținute prin metoda sol-gel.

Gelul de alumina s-a preparat prin metoda sol-gel prin dizolvarea unui mol de triizopropoxid de aluminiu ( $\text{Al}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_3$ ) (Merck) cu 30 moli benzen (Reactivul București) la 50°C, apoi diluat cu 10 moli alcool izopropilic (Chimopar) și hidrolizat la 80°C cu 200 moli apă distilată sub agitare energetică la 300 rot/min. Peptizarea solului s-a realizat cu 1 mol de acid azotic 65% (Riedel-de Haën) adăugat în 7 trepte la intervale de 10 minute. După 8 ore de hidroliză și condensare în sistem cu reflux s-au adăugat diferite proporții de alcool polivinilic (Moviol 10-98, cu grad de hidroliză 98%) sub formă de soluție apoasă, temperatura sistemului a fost crescută la 90°C iar sistemul a fost deschis pentru evaporarea substanțelor volatile și a unei cantități de apă, astfel favorizându-se procesele de condensare. Când s-a atins o vâscozitate favorabilă s-au depus 5 ml/cutie Petri prin centrifugare. Gelifierea, maturarea și uscarea stratului depus s-a făcut la presiune atmosferică și temperatura camerei timp de 14 zile, când se obține un strat subțire de xerogel uscat, perfect transparent. Pentru a obține un aerogel probele au fost supuse unui regim de uscare în etuvă cu o diagramă de uscare cu palier de 3h la 70°C, 4h la 105°C și 2h la 250°C. În urma uscării probele se închid la culoare spre maro închis și se pot desprinde din cutiile Petri. Stratul desprins de pe cutiile Petri (Fig.4.28a) a fost supus unui tratament termic prin încălzire în cuptor electric cu 3°C/min la temperaturi cuprinse între 800°C÷1100°C cu palier de 2 ore. Se obțin astfel filme transparente de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fig.4.28b).

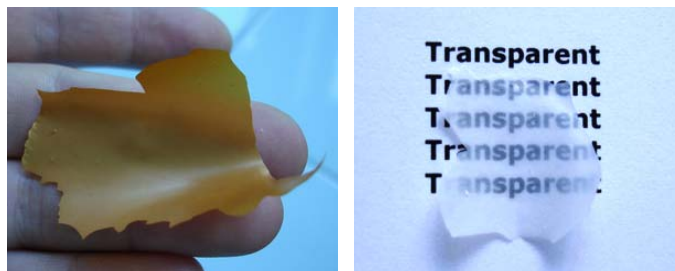


Fig.4.28. Imaginea fotografică a filmului după uscare (a), respectiv după ardere (b).

Probele obținute au fost studiate prin microscopie optică (L2020 A, prevăzută cu cameră digitală). Evoluția termică a probelor a fost studiată prin analiză termogravimetrică (Mettler STAR SW 9). Textura macroporoasă a probelor a fost studiată prin microscopie electronică de baleaj (Hitachi S4700) iar textura mezoporoasă a fost caracterizată prin: suprafață specifică, volum total de pori, dimensiunea și distribuția porilor bazată pe adsorbție-desorbție de azot (Micromeritics ASAP 2020).

Prin microscopie optică de transmisie s-a pus în evidență structura continuă a filmelor obținute respectiv lipsa microfisurilor. Figura 4.29 prezintă imaginea de microscopie optică de transmisie a filmului obținut la 800°C, folosind un raport de masă alcool polivinilic/ $\text{Al}_2\text{O}_3=2,5/2,5$ .

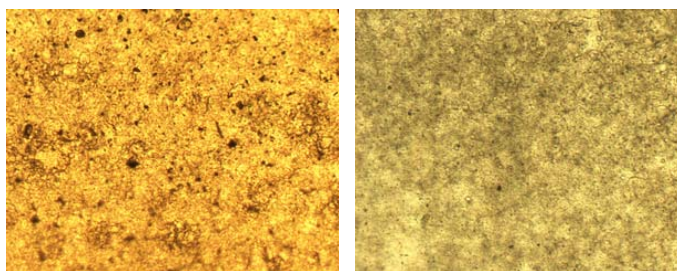


Fig.4.29. Imagine de microscopie optică în lumină transmisă (100x) a filmului după uscare (a), respectiv după ardere (b).

S-a studiat efectul adaosului de alcool polivinilic (APV) asupra proceselor ce au loc în timpul arderii, prin analiza termogravimetrică a gelului preparat fără adaos, respectiv cu adaos de diferite cantități de APV. Analiza termogravimetrică a fost realizată pe probe de aproximativ 30 mg de gel uscat 3h la 105°C. Analiza termică a fost realizată pe domeniul de temperatură 20÷1000°C în atmosferă de aer și o viteză de încălzire de 10°C/minut.

Analiza termică pentru proba preparată fără adaos este prezentată în figura 4.30a, pentru proba preparată cu un raport de masă  $\text{APV}/\text{Al}_2\text{O}_3=1,25/2,5$  în figura 4.30b, pentru proba preparată cu un raport de masă  $\text{APV}/\text{Al}_2\text{O}_3=2,5/2,5$  în figura 4.30c, iar pentru proba preparată cu un raport de masă  $\text{APV}/\text{Al}_2\text{O}_3=3,75/2,5$  în figura 4.30d.

Analiza termică a probelor a evidențiat deshidratarea gelului printr-un proces endoterm în domeniul de temperatură 20÷250°C și arderea componentelor organice a gelului printr-un proces exoterm în domeniul de temperatură 250÷550°C.

În timpul procesului de ardere în domeniul de temperatură 450÷550°C produsul de condensare de tip Al-O-Al respectiv hidroxidul necondensat  $\text{AlO}(\text{OH})$  se transformă în  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , care apoi în intervalul 550÷1000°C trece în  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  și/sau  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Pierderea totală de masă pentru proba preparată fără alcool polivinilic a fost de 49,73%, pierdere care crește odată cu creșterea cantității de APV adăugat. Pentru proba preparată cu un raport de masă  $\text{APV}/\text{Al}_2\text{O}_3=1,25/2,5$  pierderea totală de masă a fost de 50,89%, pentru proba cu un raport de masă  $\text{APV}/\text{Al}_2\text{O}_3=2,5/2,5$  a fost 55,12% iar pentru proba preparată cu un raport  $\text{APV}/\text{Al}_2\text{O}_3=3,75/2,5$  a fost 57,13%.

Rezultatele analizelor termice sugerează că pentru piroliza totală a alcoolului polivinilic înglobat în masa de gel sunt necesare temperaturi de ardere de peste 550°C, iar observațiile vizuale asupra gelurilor preparate cu adaos de alcool polivinilic și arse la 600°C prin culoarea cenușie sugerează faptul că pentru eliminarea totală a rezidurilor de carbon rămase în probe sunt necesare temperaturi de peste 700°C.

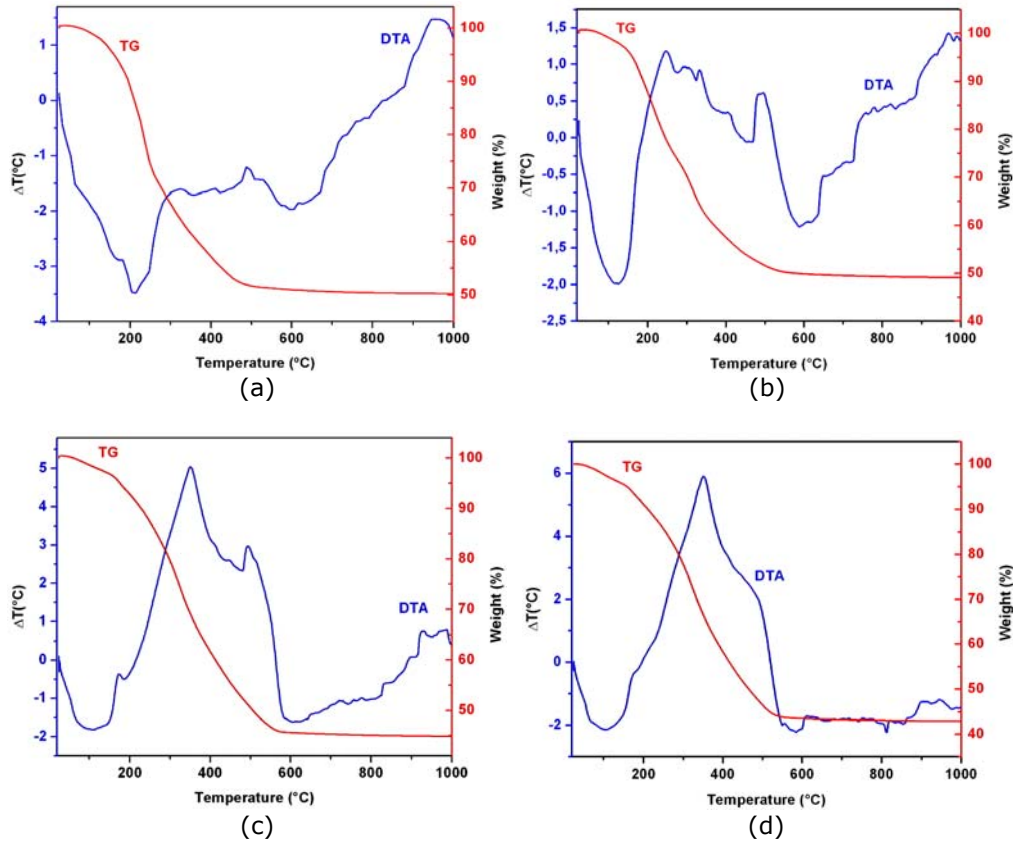


Fig.4.30. Analiza termogravimetrică a gelului uscat preparat fără adaos (a), respectiv cu adaos de alcool polivinilic în rapoarte de masă APV/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1,25/2,5 (b), APV/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=2,5/2,5 (c) și APV/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=3,75/2,5 (d).

Textura macroporoasă a filmelor preparate cu adaos de diferite cantități de alcool polivinilic a fost studiată prin microscopie electronică de baleaj (SEM) pe probe calcinate la 1000°C cu palier de 2 ore. Figura 4.31 prezintă imaginile SEM ale probelor preparate cu adaos de 1,25; 2,5 și 3,75 g alcool polivinilic la 2,5 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în care imaginile a,c și d sunt vederi de ansamblu al unei bucăți de film la puteri de mărire mai mici iar imaginile b,d și e imagini ale texturii poroase ale filmelor la puteri de mărire mai mari.

Pe baza acestor imagini SEM s-a determinat grosimea filmelor obținute care variază între 20÷30 μm. În conformitate cu imaginile obținute aceste filme au o structură macroporoasă cu pori transversali de diametre cuprinse între 5÷10 μm fără ca dimensiunea porilor să fie afectată de cantitatea de APV adăugat. Imaginile obținute arată că aceste filme prezintă două fețe cu caracteristici texturale diferite. O față a filmului, cea care a fost în contact cu sticla (cutia Petri) în timpul uscării are o structură mai compactă (fără macropori) în timp ce fața care a fost în contact cu aerul are o structură macroporoasă cu porozitate ridicată.

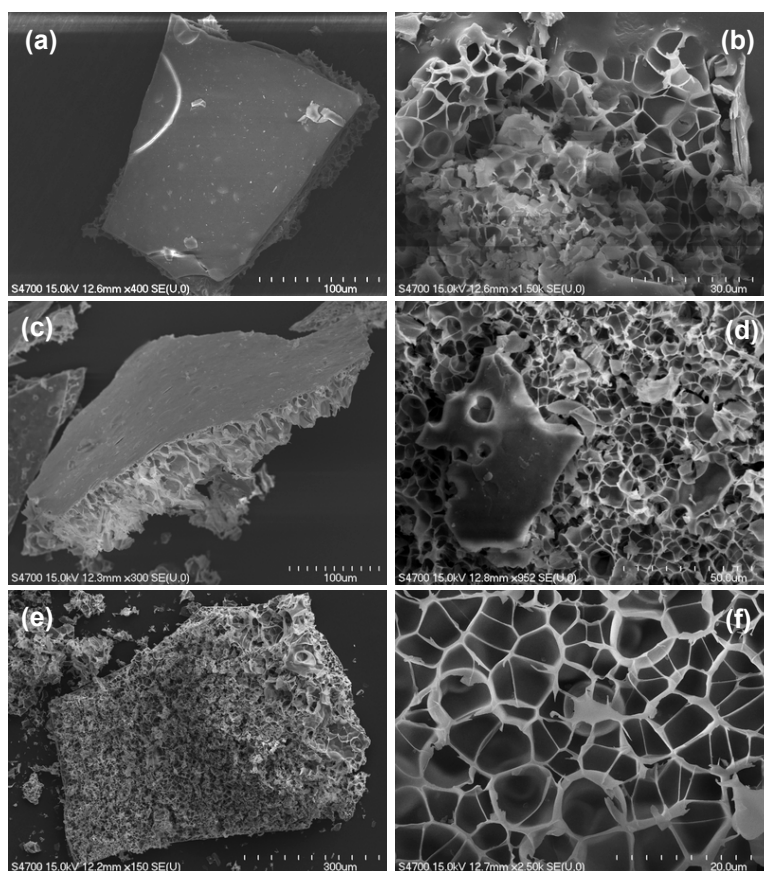


Fig.4.31. Imagini SEM ale filmelor obținute cu adaos de alcool polivinilic în rapoarte de masă  $APV/Al_2O_3 = 1,25/2,5$  (a și b),  $APV/Al_2O_3 = 2,5/2,5$  (c și d) și  $APV/Al_2O_3 = 3,75/2,5$  (e și f).

Aceste observații asupra texturii acestor filme sugerează modul de formare al acestor pori, și anume prin evaporarea substanțelor volatile pe parcursul uscării, respectiv prin plecarea sub formă de gaze a componentelor organice ale gelului (inclusiv a alcoolului polivinilic) în timpul arderii.

Textura mezoporoasă a probelor obținute cu adaos de cantități diferite de alcool polivinilic a fost studiată prin adsorbție-desorbție de azot. Probele au fost calcinate la diferite temperaturi de calcinare ( $T_c$ ) cu palier de două ore, apoi degazate până la  $10 \mu\text{m Hg}$  la  $400^\circ\text{C}$  timp de 180 minute, iar analiza s-a realizat în azot lichid la  $-196^\circ\text{C}$ , cu interval de echilibru de 5 secunde. Suprafața specifică ( $S_{\text{BET}}$ ) a fost calculată pe intervalul de presiuni relative 0,06-0,2 conform ecuației BET (Brunauer–Emmet–Teller), diametrul mediu al porilor ( $D_m$ ) a fost calculat din izoterma de desorbție prin metoda BJH (Barret–Joyner–Halenda), iar volumul total de pori ( $V_t$ ) a fost calculat din volumul total de gaz adsorbit la presiunea relativă maximă de 0,995. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 4.5.

Tabelul 4.5. Caracteristicile de adsorbție-desorbție ale probelor.

Cod Probă	APV/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [g/g]	T <sub>c</sub> [°C]	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	D <sub>m</sub> [nm]	V <sub>t</sub> [cm <sup>3</sup> /g]
F1	1,0/2,5	800	156,25	5,57	0,294
		900	103,71	7,85	0,274
		1000	63,20	11,56	0,239
		1100	18,39	27,97	0,156
F2	1,25/2,5	800	155,19	5,82	0,308
		900	109,62	7,91	0,289
		1000	65,57	11,72	0,250
		1100	21,82	26,30	0,169
F3	1,5/2,5	800	159,44	5,70	0,308
		900	109,62	8,09	0,294
		1000	69,27	11,61	0,260
		1100	22,17	25,16	0,160
F4	1,75/2,5	800	166,14	6,14	0,344
		900	113,03	8,44	0,321
		1000	75,85	11,79	0,291
		1100	35,79	18,53	0,205
F5	2,0/2,5	800	184,59	6,25	0,387
		900	129,95	8,62	0,372
		1000	87,87	11,80	0,334
		1100	51,78	16,53	0,265
F6	2,25/2,5	800	186,72	7,30	0,458
		900	133,45	9,71	0,424
		1000	88,58	13,58	0,385
		1100	58,01	17,35	0,317
F7	2,5/2,5	800	178,70	6,42	0,389
		900	139,49	7,95	0,368
		1000	96,06	10,80	0,339
		1100	49,49	17,26	0,258
F8	2,75/2,5	800	169,29	6,31	0,355
		900	121,16	7,96	0,319
		1000	91,16	10,49	0,313
		1100	41,12	18,22	0,258

Rezultatele analizei prin adsorbție-desorbție de azot arată că atât suprafața specifică cât și volumul total al porilor respectiv dimensiunile acestora sunt puternic influențate de cantitatea de alcool polivinilic adăugat respectiv de temperatura la care se realizează tratamentul termic al probelor. Prin adaos de alcool polivinilic în rapoarte de masă cuprinse între 1÷2,75 g APV raportat la 2,5 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suprafața specifică a filmelor poate fi crescută cu 19,5% dacă filmele sunt calcinate la 800°C, 34,5% pentru cele calcinate la 900°C, 52% la 1000°C, respectiv cu de până la 215,44% pentru filmele calcinate la 1100°C.

Volumul total al porilor poate fi crescut semnificativ prin creșterea cantității de adaos de alcool polivinilic respectiv prin scăderea temperaturii de calcinare în limite largi pe domeniul 0,156÷0,458 cm<sup>3</sup>/g.



Toate probele obținute la temperaturi între  $800 \div 1100^\circ\text{C}$  prezintă izoterme de adsorbție-desorbție tip IV, care conform definiției IUPAC sunt caracteristice materialelor mezoporoase cu dimensiunile porilor cuprinse între  $2 \div 50$  nm.

Figura 4.32 prezintă izotermele de adsorbție-desorbție de azot ale probelor F1, F3, F4, F5 și F7 calcinate la  $800^\circ\text{C}$ .

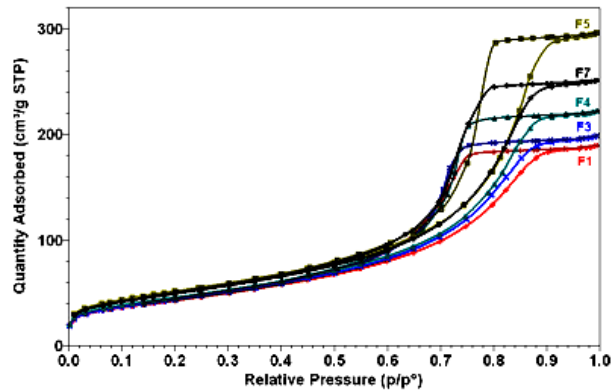


Fig.4.32. Izotermele de adsorbție-desorbție de azot ale probelor calcinate la  $800^\circ\text{C}$ .

Figura 4.33 prezintă izotermele de adsorbție-desorbție de azot ale probelor F1, F2, F3, F5 și F6 calcinate la  $900^\circ\text{C}$ .

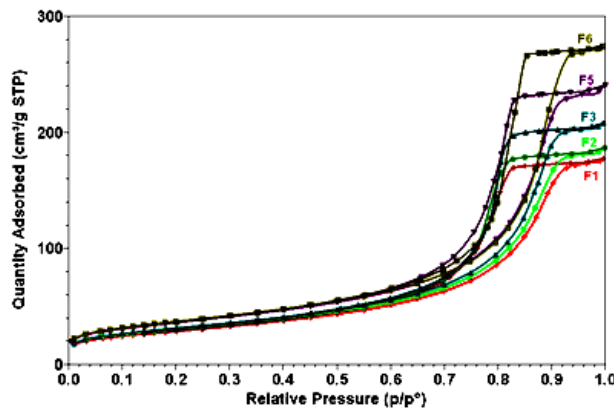


Fig.4.33. Izotermele de adsorbție-desorbție de azot ale probelor calcinate la  $900^\circ\text{C}$ .

Figura 4.34 prezintă izotermele de adsorbție-desorbție de azot ale probelor F1, F4, F4, F7 și F8 calcinate la  $1000^\circ\text{C}$ .

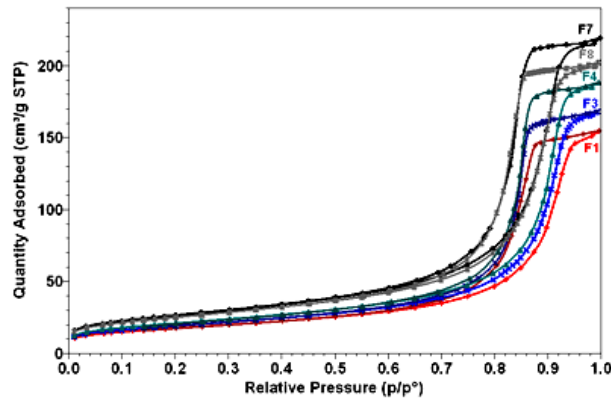


Fig.4.34. Izotermele de adsorbție-desorbție de azot ale probelor calcinate la 1000°C.

Figura 4.35 prezintă izotermele de adsorbție-desorbție de azot ale probelor F1, F4 și F7 calcinate la 1100°C.

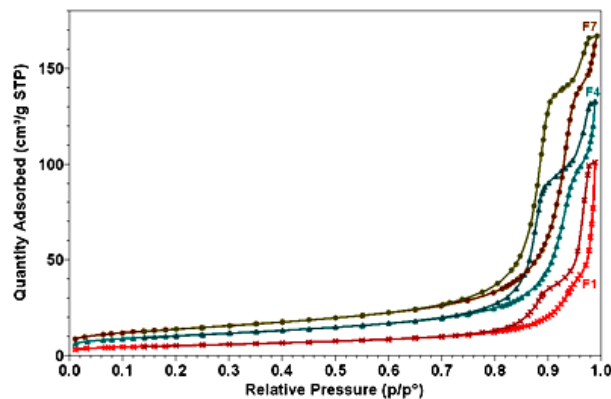


Fig.4.35. Izotermele de adsorbție-desorbție de azot ale probelor calcinate la 1100°C.

Cantitatea de azot adsorbit pe suprafața filmului și în mezoporii acestuia a crescut odată cu creșterea cantității de alcool polivinilic adăugat la prepararea gelului. Prezența histerezelor de tip H2 (conform IUPAC) arată că pe intervalul de presiuni relative  $p/p_0=0,65\div 0,995$  adsorbția se face mai greu decât desorbția, fenomen caracteristic porilor cilindrici interconectați.

Cantitatea de azot adsorbit variază în funcție de temperatura de calcinare a probelor și cantitatea de APV adăugat în limite largi de la 100 cm<sup>3</sup>/g STP (condiții normale 0°C și 1 atm) până la 270 cm<sup>3</sup>/g STP.

Pentru probele preparate s-a determinat volumul total de mezopori respectiv distribuția dimensională a mezoporilor folosind metoda BJH. Probele prezintă distribuția dimensionale pe domenii înguste, distribuția dimensională respectiv diametrul mediu al porilor fiind dependentă în mare măsură de temperatura de calcinare a probelor. Creșterea cantității de APV adăugat duce la o creștere



semnificativă a volumului de pori, în special la probele calcinate la temperaturi de 1100°C, fără să modifice esențial distribuția dimensională a porilor.

Figura 4.36 prezintă volumul porilor în funcție de distribuția dimensională a porilor pentru probele F1, F3, F4, F7 calcinate la 800°C.

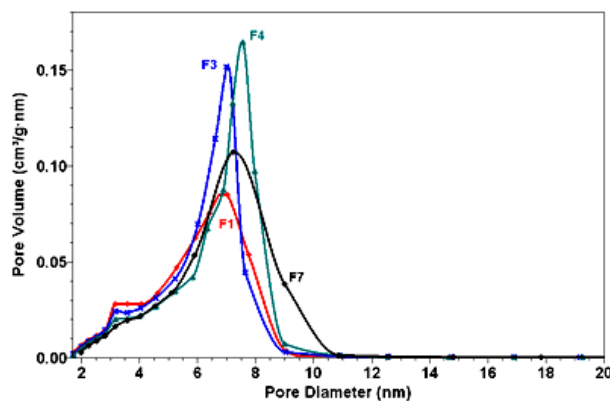


Fig.4.36. Evoluția distribuției porilor la creșterea conținutului de APV adăugat pentru probele calcinate la 800°C.

Din figură se observă că în cazul probelor calcinate la temperatura de 800°C s-au obținut mezopori cu diametrul cuprins între 2÷9 nm iar volumul total al porilor ( $V_t$ ) a crescut odată cu creșterea cantității de alcool polivinilic adăugat. Pentru probele preparate cu cantități de APV > 1,75 g (F5-F8) adaosul de APV duce la o ușoară lărgire a distribuției dimensionale a porilor, obținându-se pori cu diametrul cuprins între 2÷11 nm.

Figura 4.37 prezintă volumul porilor în funcție de distribuția dimensională a porilor pentru probele F1, F3, F4, F5 calcinate la 900°C.

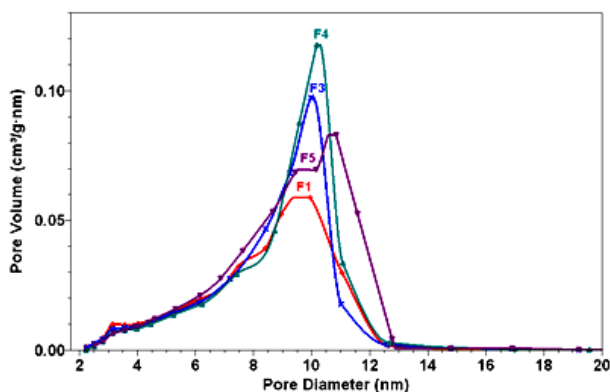


Fig.4.37. Evoluția distribuției porilor la creșterea conținutului de APV adăugat pentru probele calcinate la 900°C.

Din figură se observă că în cazul probelor calcinate la temperatura de 900°C s-au obținut mezopori cu diametrul cuprins între 2÷12 nm iar volumul total al porilor ( $V_t$ ) a crescut și în acest caz odată cu creșterea cantității de alcool polivinilic adăugat. Se observă același fenomen de ușoară lărgire a distribuției dimensionale pentru probele preparate cu cantități de APV > 1,75 g (F5-F8), obținându-se pori cu diametrul cuprins între 2÷13 nm. Se observă de asemenea o reducere semnificativă a volumului de pori cu dimensiuni mai mici de 6 nm.

Figura 4.38 prezintă volumul porilor în funcție de distribuția dimensională a porilor pentru probele F1, F2, F5, F7, F8 calcinate la 1000°C.

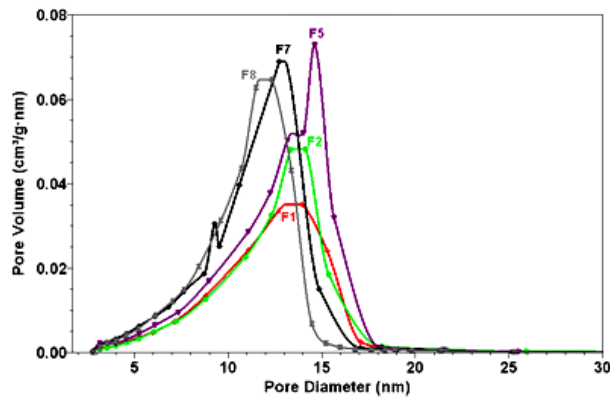


Fig.4.38. Evoluția distribuției porilor la creșterea conținutului de APV adăugat pentru probele calcinate la 1000°C.

În cazul probelor calcinate la temperatura de 1000°C s-au obținut mezopori cu diametrul cuprins între 2÷17 nm și se observă o ușoară deplasare a distribuției porilor pentru probele F5, F7 și F8.

Figura 4.39 prezintă volumul porilor în funcție de distribuția dimensională a porilor pentru probele F1, F3, F4, F5, calcinate la 1100°C.

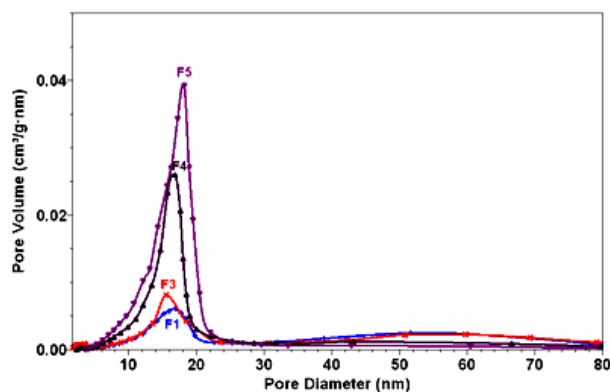


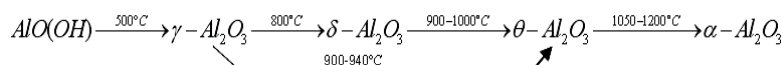
Fig.4.39. Evoluția distribuției porilor la creșterea conținutului de APV adăugat pentru probele calcinate la 1100°C.

În cazul probelor calcinate la temperatura de 1100°C se observă o lărgire a distribuției dimensionale ale porilor. S-au obținut mezopori cu diametrul cuprins între 5÷20 nm iar volumul total al porilor ( $V_t$ ) a crescut semnificativ odată cu creșterea cantității de alcool polivinilic adăugat.

Pe baza acestor rezultate se poate concluziona că alcoolul polivinilic este un foarte bun agent porifer care poate fi folosit cu succes la obținerea unor filme de alumină. Adăosul de alcool polivinilic duce la creșterea porozității probelor concomitent cu o creștere a dimensiunii porilor respectiv o ușoară lărgire a distribuției dimensionale a acestora. Prin creșterea cantității de APV adăugat se obține o creștere a volumului total de pori de până la 200%, iar suprafața specifică a filmelor poate fi crescută cu 3÷30 m<sup>2</sup>/g.

#### 4.2.3.2. Influența temperaturii de sinterizare asupra porozității filmelor

Temperatura de sinterizare are un rol hotărâtor în consolidarea structurii poroase. În timpul tratamentului termic gelurile uscate, suferă o contracție însoțită de o compactizare a materialului [175-184]. Odată cu creșterea temperaturii au loc transformările polimorfe caracteristice hidroxidului de aluminiu de tip Boehmit după cum urmează [185]:



Transformările polimorfe ale aluminei împreună cu contracția materialului din timpul tratamentului termic induc tensiuni în masa filmului și duc la variații ale dimensiunii porilor respectiv a suprafețelor specifice ale acestora. Variația suprafeței specifice cu creșterea temperaturii de sinterizare pentru probele F1, F3, F5, F7 este prezentată în figura 4.40.

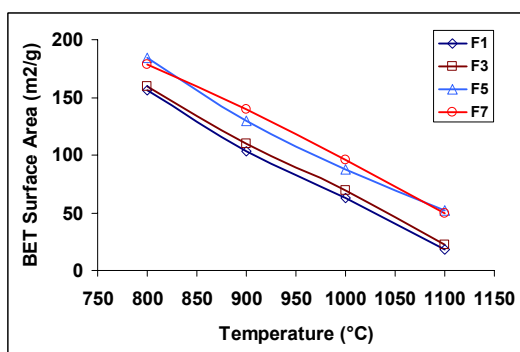


Fig.4.40. Evoluția suprafeței specifice BET la creșterea temperaturii de sinterizare.

Prin creșterea temperaturii de sinterizare suprafața specifică BET și volumul total al porilor scade datorită închiderii porilor mici din structura filmului. Variația volumului total de pori cu temperatura de sinterizare pentru probele F2, F4, F6 este prezentată în figura 4.41.

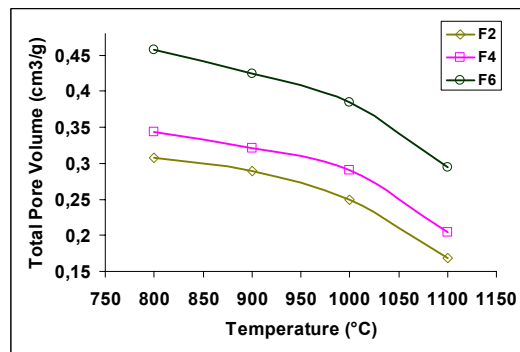


Fig.4.41. Evoluția volumului total de pori la creșterea temperaturii de sinterizare.

Figura 4.42 prezintă izotermele de adsorbție-desorbție de azot pe domeniul de presiuni relative 0,001÷0,995, pentru proba F5 – calcinată la temperaturi cuprinse între 800÷1100°C.

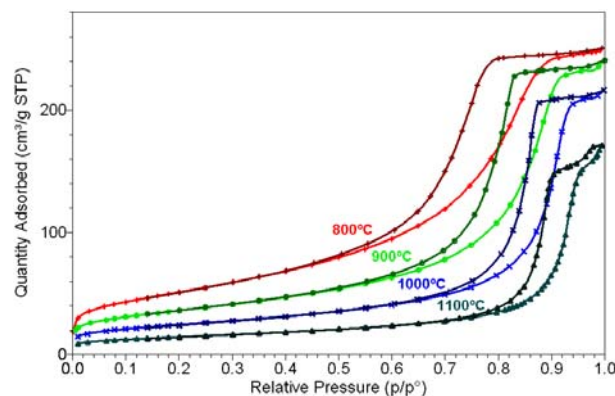


Fig.4.42. Izotermele de adsorbție-desorbție de azot ale probei F5, calcinată la diferite temperaturi.

Forma izotermelor denotă prezența mezoporilor pe domeniul de temperatură 800÷1100°C. Cantitatea de azot adsorbit pe suprafața și în porii filmelor scade odată cu creșterea temperaturii de obținere a acestora datorită reducerii volumului total al porilor. Cantitatea de azot adsorbit variază în funcție de temperatură în limite largi de la 100 cm<sup>3</sup>/g STP pentru proba F1 obținută la 1100°C până la 270 cm<sup>3</sup>/g STP pentru proba F5 obținută la 800°C.

Odată cu creșterea temperaturii la care se realizează tratamentul termic datorită procesului de contracție și sinterizare combinate cu transformările polimorfe

ale aluminei are loc prin închiderea porilor mici și o lărgire a distribuției dimensionale ale porilor. În cazul tuturor probelor studiate s-au înregistrat pori cu diametrul mediu al porilor mai mari și o distribuție dimensională mai largă la creșterea temperaturii de ardere. Figura 4.43 prezintă distribuția porilor în funcție de volumul porilor determinată prin metoda BJH din izotermele de desorbție pentru proba F1 calcinată la diferite temperaturi.

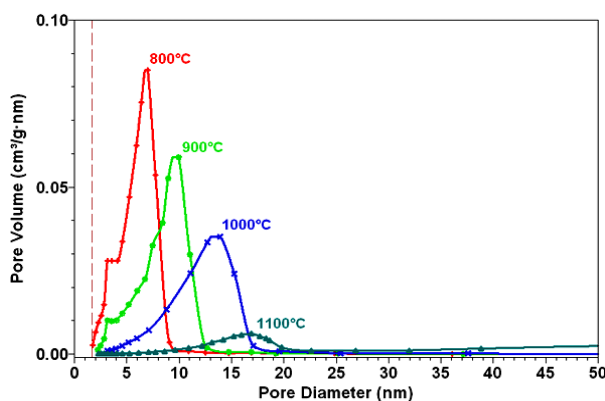


Fig.4.43. Evoluția distribuției porilor la creșterea temperaturii pentru proba F1.

La creșterea temperaturii de calcinare a probei F1 de la 800°C la 900°C apare o reducere a volumului total de pori cu 6,80%. Între 900°C și 1000°C volumul porilor scade cu 12,77%. Reducerea cea mai semnificativă a volumului total de pori apare între 1000°C și 1100°C când are loc reducerea volumului de pori cu 34,73%.

Diametrul mediu al porilor se deplasează spre valori mai mari de la 5,57 nm la 800°C spre 27,97 nm la 1100°C. De asemenea se observă o ușoară lărgire a distribuției porilor de la 2÷9 nm la 800°C spre 6÷20 nm la 1100°C.

Figura 4.44 prezintă distribuția porilor în funcție de volumul porilor determinată prin metoda BJH din izotermele de desorbție pentru proba F2 calcinată la diferite temperaturi cuprinse între 800÷1100°C.

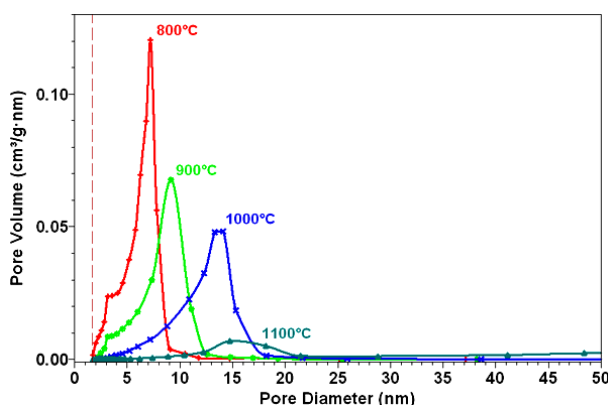


Fig.4.44. Evoluția distribuției porilor la creșterea temperaturii pentru proba F2.

În cazul probei F2, la creșterea temperaturii de calcinare de la 800°C la 900°C apare o reducere a volumului total de pori cu 6,17%, iar între 900°C și 1000°C volumul porilor scade cu 13,49%. Reducerea cea mai semnificativă a volumului total de pori apare între 1000°C și 1100°C când are loc reducerea volumului de pori cu 32,4%.

Diametrul mediu al porilor se deplasează spre valori mai mari de la 5,82 nm la 800°C spre 26,3 nm la 1100°C. De asemenea se observă o ușoară lărgire a distribuției porilor de la 2÷9 nm la 800°C spre 7÷21 nm la 1100°C.

Figura 4.45 prezintă distribuția porilor în funcție de volumul porilor determinată din izotermele de desorbție pentru proba F1 calcinată la diferite temperaturi.

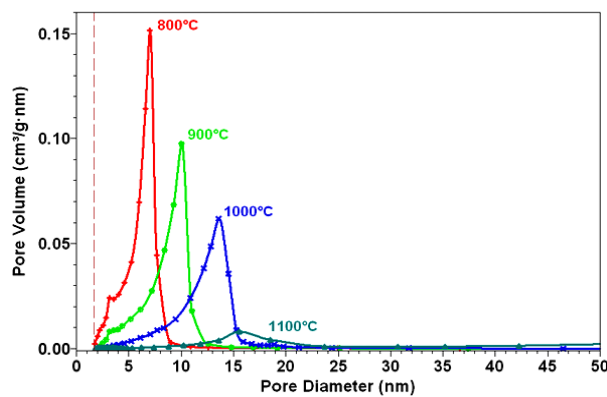


Fig.4.45. Evoluția distribuției porilor la creșterea temperaturii pentru proba F3.

Pentru proba F3, odată cu creșterea temperaturii de calcinare de la 800°C la 900°C apare o reducere a volumului total de pori cu 4,54%, între 900°C și 1000°C volumul porilor scade cu 11,56% iar între 1000°C și 1100°C are loc reducerea cea mai semnificativă a volumului total de pori cu 38,46%.

Diametrul mediu al porilor se deplasează spre valori mai mari de la 5,7 nm la 800°C spre 25,16 nm la 1100°C, concomitent cu o ușoară lărgire a distribuției porilor de la 2÷9 nm la 800°C spre 9÷22 nm la 1100°C.

Figura 4.46 prezintă distribuția porilor în funcție de volumul porilor determinată din izotermele de desorbție pentru proba F4 calcinată la diferite temperaturi.

La creșterea temperaturii de calcinare a probei F4 de la 800°C la 900°C apare o reducere a volumului total de pori cu 6,69%, între 900°C și 1000°C volumul porilor scade cu 9,35% iar între 1000°C și 1100°C are loc reducerea volumului de pori cu 29,55%. Diametrul mediu al porilor se deplasează spre valori mai mari de la 6,14 nm la 800°C spre 18,53 nm la 1100°C. De asemenea se observă o ușoară lărgire a distribuției porilor de la 2÷9 nm la 800°C spre 9÷20 nm la 1100°C.

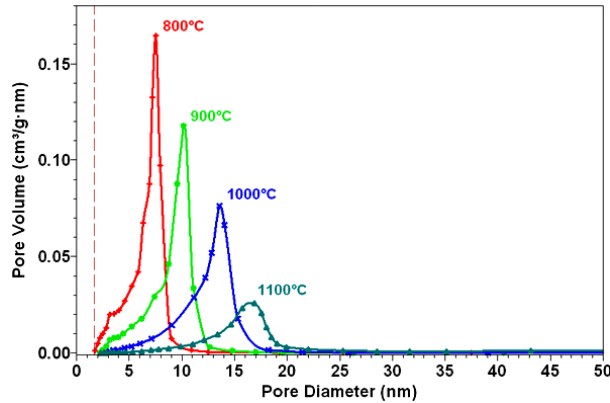


Fig.4.46. Evoluția distribuției porilor la creșterea temperaturii pentru proba F4.

Figura 4.47 prezintă distribuția porilor în funcție de volumul porilor determinată prin metoda BJH din izotermele de desorbție pentru proba F5 calcinată la diferite temperaturi cuprinse între 800÷1100°C .

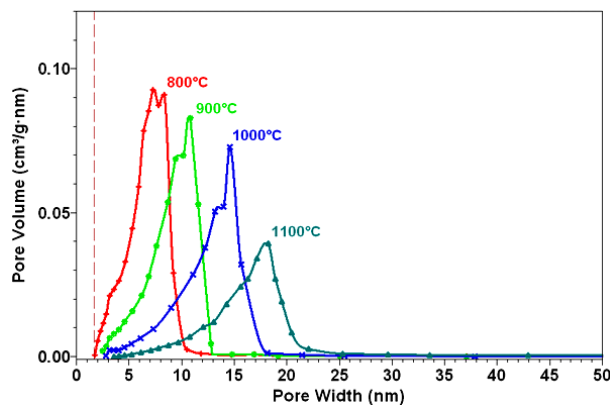


Fig.4.47. Evoluția distribuției porilor la creșterea temperaturii pentru proba F5.

Odată cu creșterea temperaturii de calcinare a probei F5 de la 800°C la 900°C apare o reducere a volumului total de pori cu 3,87% iar între 900°C și 1000°C volumul porilor scade cu 10,21%. Reducerea mai semnificativă a volumului total de pori apare între 1000°C și 1100°C când are loc reducerea volumului de pori cu 20,66%.

Diametrul mediu al porilor se deplasează spre valori mai mari de la 6,25 nm la 800°C spre 16,53 nm la 1100°C. De asemenea se observă o ușoară lărgire a distribuției porilor de la 2÷10 nm la 800°C spre 6÷22 nm la 1100°C.

Figura 4.48 prezintă distribuția porilor în funcție de volumul porilor determinată prin metoda BJH din izotermele de desorbție pentru proba F6 calcinată la diferite temperaturi cuprinse între 800÷1100°C .

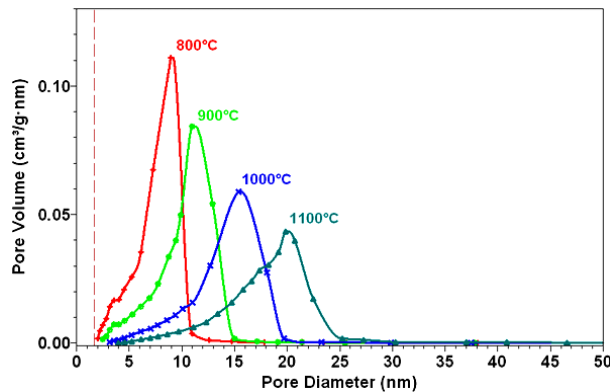


Fig.4.48. Evoluția distribuției porilor la creșterea temperaturii pentru proba F6.

Pentru proba F6, odată cu creșterea temperaturii de calcinare de la 800°C la 900°C apare o reducere a volumului total de pori cu 7,42%, între 900°C și 1000°C volumul porilor scade cu 9,20% iar între 1000°C și 1100°C are loc reducerea volumului total de pori cu 17,66%.

Diametrul mediu al porilor se deplasează spre valori mai mari de la 7,3 nm la 800°C spre 17,35 nm la 1100°C, concomitent cu o ușoară lărgire a distribuției porilor de la 2÷10 nm la 800°C spre 9÷28 nm la 1100°C.

Figura 4.49 prezintă distribuția porilor în funcție de volumul porilor determinată din izotermele de desorbție pentru proba F7 calcinată la diferite temperaturi.

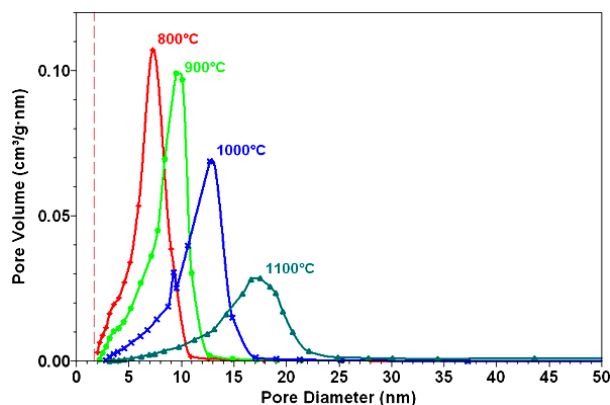


Fig.4.49. Evoluția distribuției porilor la creșterea temperaturii pentru proba F7.

La creșterea temperaturii de calcinare a probei F7 de la 800°C la 900°C apare o reducere a volumului total de pori cu 5,40%, între 900°C și 1000°C volumul porilor scade cu 7,88% iar între 1000°C și 1100°C are loc reducerea volumului de pori cu 23,89%.

Diametrul mediu al porilor se deplasează spre valori mai mari de la 6,42 nm la 800°C spre 17,26 nm la 1100°C. Se observă și în acest caz o ușoară lărgire a distribuției porilor de la 2÷10 nm la 800°C spre 8÷22 nm la 1100°C.



Figura 4.50 prezintă distribuția porilor în funcție de volumul porilor determinată din izotermele de desorbție pentru proba F8 calcinată la diferite temperaturi.

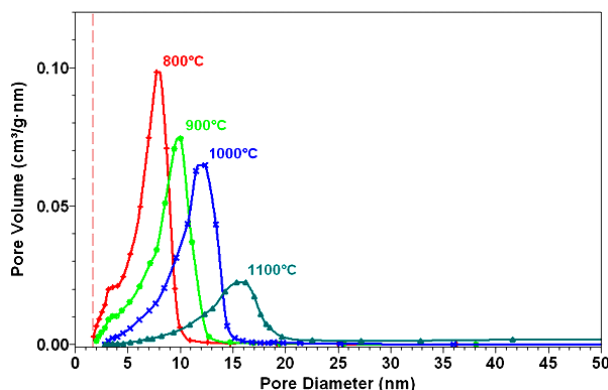


Fig.4.50. Evoluția distribuției porilor la creșterea temperaturii pentru proba F8.

Odată cu creșterea temperaturii de calcinare a probei F8 de la 800°C la 900°C apare o reducere a volumului total de pori cu 10,14% iar între 900°C și 1000°C volumul porilor scade cu 1,88. Reducerea mai semnificativă a volumului total de pori apare între 1000°C și 1100°C când are loc reducerea volumului de pori cu 20,66%.

Diametrul mediu al porilor se deplasează spre valori mai mari de la 6,31 nm la 800°C spre 18,22 nm la 1100°C. De asemenea se observă o ușoară lărgire a distribuției porilor de la 2÷10 nm la 800°C spre 6÷19 nm la 1100°C.

Pe baza acestor rezultate se poate concluziona că temperatura de calcinare a filmelor obținute prin metoda sol-gel are un rol hotărâtor în formarea texturii acestor filme. Prin calcinare la diferite temperaturi cuprinse între 800°C÷1100°C se obțin diferitele faze polimorfe ale aluminei care conferă acestora rezistențe chimice și termice diferite. Transformările polimorfe ale aluminei împreună cu contracția materialului din timpul tratamentului termic duc la variații ale dimensiunii porilor respectiv a suprafețelor specifice ale filmelor. La creșterea temperaturii de calcinare, suprafața specifică și volumul porilor se reduc semnificativ datorită închiderii porilor mici prin procesul de sinterizare combinată cu procesele de contracție și transformări polimorfe. Distribuția dimensională a porilor înregistrează o ușoară lărgire respectiv o deplasare spre diametre mai mari, datorită contracțiilor ce apar în pereții porilor. Astfel că la temperatura de 800°C se obține o distribuție a porilor cu dimensiuni cuprinse între 2÷10 nm, iar la 1100°C se obține o distribuție dimensională a porilor cuprinsă între 5÷22 nm.

#### **4.2.4. Controlul porozității gelurilor de alumina obținute prin metoda sol-gel**

Alumina poroasă cu porozitate controlată a atras interesul unui număr mare de cercetători datorită unei game largi de aplicații în domeniul catalizatorilor și a suporturilor pentru catalizatori [167,178,186-193] cu funcționare la temperaturi ridicate (hidrodesulfurizarea petrolului, dehidrogenarea butanului, dehidrogenarea alcoolilor, etc.), la obținerea sitelor moleculare [168,191-197], a materialelor cu adsorbție selectivă [167,168,178,191], acoperiri protectoare [164,165,167], abrazivi [167], la fabricarea filtrelor și membranelor [167,198-200]. Pentru a putea îndeplini funcția de utilizare este necesar ca aceste materiale să conțină un volum cât mai mare de macropori sub formă de canale interconectate care să faciliteze transportul reactanților spre mezopori unde desfășurarea reacțiilor sunt favorizate datorită contactului cu catalizatorul [168]. De asemenea este necesar ca aceste materiale poroase să dispună de suprafețe specifice cât mai mari și o distribuție dimensională a porilor cât mai îngustă specifică fiecărei aplicații [200].

Obținerea unor astfel de materialelor cu o textură ordonată la scală micro și nanometrică impune utilizarea unor metode neconvenționale. Dintre metodele neconvenționale, procesarea sol-gel s-a dovedit cea mai utilă în vederea obținerii unor alumine cu porozitate controlată, deoarece necesită temperaturi de sinterizare mult mai scăzute decât alte metode, dar în special datorită faptului că structura poroasă finală a materialului depinde într-o mare măsură de porozitatea xerogelului sau aerogelului din care se obține [201-215]. Prin stabilirea exactă a factorilor care vor determina porozitatea gelului și anume: natura precursorilor [169,180,182,206], natura solventului [201-203], raportul molar de hidroliză [200-204], catalizatorul, pH-ul [201,205,206], temperatura și modul de uscare a gelului precum și temperatura de sinterizare [167,171,175-177,201-203,210-212], se poate induce materialului final o porozitate controlată.

Cea mai răspândită modalitate de a îmbunătăți textura poroasă a aluminelor obținute prin sol-gel este utilizarea unor agenți poriferi sub forma unor materiale organice cu molecule mici sau polimeri, care încorporate în rețeaua unui gel funcționează ca și agenți de control al structurii sau formează un șablon de tip organic. Structura porilor formați pe această cale depinde de o serie de factori cum ar fi: natura interacțiunilor între rețeaua gelului și agentul porifer, capacitatea rețelei de a încorpora agentul porifer, dimensiunile moleculelor, precum și de posibilitatea de restructurare a rețelei gazdă după înlăturarea șablonului [1,165,172,194-200,208]. Dimensiunea porilor în astfel de cazuri poate fi controlată prin folosirea diferitelor tipuri de agenți poriferi de tipul surfactanților cationici [191,208], polizaharide [71,200], polioli [196], sau polimeri [164,172,173,194,197,199,215].

În cadrul cercetărilor s-au studiat și testat posibilitățile de îmbunătățire a suprafeței specifice, volumului de pori și a distribuției dimensionale a porilor în cazul oxidului de aluminiu obținut prin metoda sol-gel.

##### **4.2.4.1. Influența solventului și a agenților de diluție**

Alegerea solventului în care are loc dizolvarea alcoxidului are un rol foarte important. Viteza procesului de condensare și structura produșilor de condensare

sunt influențate de solvent, el poate determina modificarea chimică a alcoxidului metalic [201-203]. Cei mai utilizați solvenți sunt alcoolii. Dacă alcoolul în care are loc solvatarea este același cu ligandul alcoxidului, are loc o creștere a numărului de coordinare a metalului [1]. Stabilitatea unui astfel de sol crește odată cu creșterea caracterului electropozitiv al metalului. Dacă alcoolul este diferit de cel al ligandului apar reacții de interschimb, în urma cărora se obține o gamă largă de noi alcoxizi metalici [1,64].

Pentru a stabili influența solventului și a agenților de diluție asupra texturii poroase a oxidului de aluminiu obținut prin metoda sol-gel, s-a studiat evoluția suprafeței specifice, a volumului de pori și distribuția dimensională a acestora prin adsorbție-desorbție de azot pe probe preparate cu adaos de diferite tipuri de agenți de diluție de tip alcoolii: metanol ( $\text{CH}_3\text{-OH}$ ); etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$ ); izopropanol ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{-OH}$ ) și izobutanol ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{-OH}$ ).

Gelul de alumina s-a preparat astfel: 1 mol de triizopropoxid de aluminiu ( $\text{Al}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_3$ ) (Merck) s-a dizolvat cu 30 moli benzen (Reactivul București) la  $50^\circ\text{C}$ , s-a amestecat cu 10 moli de alcool (Chimopar), apoi a fost hidrolizat la  $80^\circ\text{C}$  cu 200 moli apă distilată sub agitare energetică la 300 rot/min. S-a adăugat apoi 1 mol de acid azotic 65% (Riedel-de Haën) adăugat în 7 trepte la intervale de 10 minute. După 8 ore de hidroliză și condensare în sistem cu reflux temperatura sistemului a fost crescută la  $90^\circ\text{C}$  iar sistemul a fost deschis pentru evaporarea substanțelor volatile și a unei cantități de apă, astfel favorizându-se procesele de condensare. Solul astfel obținut s-a depus în capsule unde are loc gelifierea, maturarea și uscarea inițială a gelului, rezultând un xerogel. Uscarea xerogelului s-a făcut conform unei diagrame de uscare după cum urmează: 14 zile la temperatura ambiantă urmată de uscare în etuvă de 3h la  $70^\circ\text{C}$ , 4h la  $105^\circ\text{C}$  și 2h la  $250^\circ\text{C}$ . Aerogelurile astfel obținute au fost supuse unui tratament termic prin încălzire în cuptor electric cu  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ , la temperatura de  $600^\circ\text{C}$  cu palier de 2 ore.

Rețetele preparate pentru a studia efectul adaosului de diferiți agenți de diluție asupra texturii poroase a oxidului de alumina sunt prezentate în tabelul 4.6.

Tabelul 4.6. Rapoartele molare alcoxid:agent diluție pentru probele preparate.

Cod probă	$\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ [mol]	$\text{CH}_3\text{-OH}$ [mol]	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$ [mol]	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{-OH}$ [mol]	$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{-OH}$ [mol]
D-1	1	-	-	-	-
D-2	1	10	-	-	-
D-3	1	-	10	-	-
D-4	1	-	-	10	-
D-5	1	-	-	-	10

Textura mezoporoasă a probelor de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  obținute la temperatura de  $600^\circ\text{C}$  a fost studiată prin adsorbție-desorbție de azot. Suprafața specifică ( $S_{\text{BET}}$ ) a fost calculată pe intervalul de presiuni relative  $0,06 \div 0,2$  conform ecuației BET, diametrul mediu al mezoporilor ( $D_m$ ) și distribuția dimensională ai acestora prin metoda BJH aplicată izotermei de desorbție, iar volumul total de pori a fost calculat din volumul total de gaz adsorbit la presiunea relativă maximă de 0,995. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 4.7.

Tabelul 4.7. Caracteristicile de adsorbție-desorbție ale probelor preparate cu diferiți agenți de diluție.

Cod Probă	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$D_m$ [nm]	$V_t$ [cm <sup>3</sup> /g]
D-1	179,96	34,90	0,194
D-2	194,68	33,44	0,196
D-3	178,64	34,70	0,191
D-4	189,26	34,46	0,207
D-5	197,75	33,29	0,206

Rezultatele analizei prin adsorbție-desorbție de azot arată că atât suprafața specifică cât și volumul total al porilor respectiv dimensiunile acestora sunt influențate într-o mică măsură de tipul de agent de diluție folosit. Suprafața specifică cea mai mare ( $S_{\text{BET}}=197,75 \text{ m}^2/\text{g}$ ) s-a obținut în cazul probei preparate cu izobutanol iar volumul total al porilor cel mai mare ( $V_t=0,207 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) s-a înregistrat la proba preparată cu izopropanol.

Toate probele calcinate la temperatura de 600°C prezintă izoterme de adsorbție-desorbție tip IV, care sunt caracteristice materialelor mezoporoase cu dimensiunile porilor cuprinse între 2÷50 nm.

Figura 4.51 prezintă izotermele de adsorbție-desorbție de azot ale probelor calcinate la 600°C.

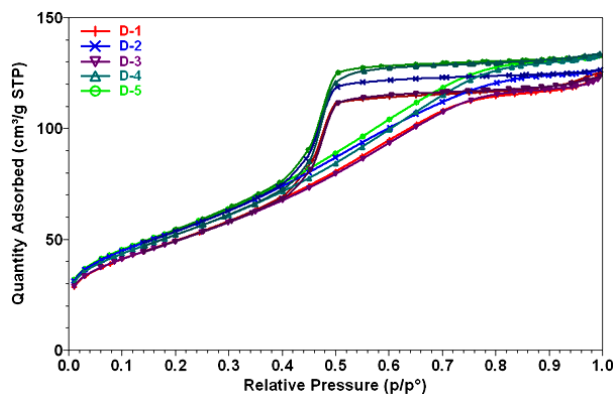


Fig.4.51. Izotermele de adsorbție-desorbție de azot ale probelor obținute pe probe preparate cu diferiți agenți de diluție și calcinate la 600°C.

Cantitatea de azot adsorbit pe suprafața și în porii probelor calcinate la 600°C, variază pe domeniul relativ restrâns 125÷135 cm<sup>3</sup>/g STP (condiții normale 0°C și 1 atm) în funcție de tipul de agent de diluție adăugat.

Probele prezintă distribuții dimensionale pe domenii relativ înguste, distribuția dimensională respectiv diametrul mediu al porilor fiind practic independent de tipul de agent de diluție utilizat. Figura 4.52 prezintă volumul porilor în funcție de distribuția dimensională a porilor pentru probele calcinate la 600°C.

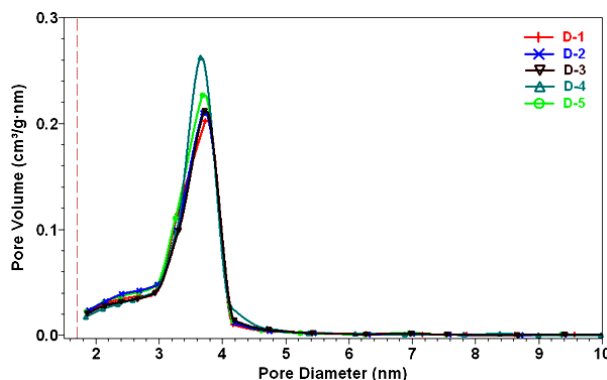


Fig.4.52. Distribuția dimensională a porilor pentru probele preparate cu diferiți agenți de diluție și calcinate la 600°C.

În cazul tuturor probelor preparate cu adaos de diferiți agenți de diluție s-a obținut o distribuție dimensională îngustă a mezoporilor cu diametrul porilor cuprins între 2÷4 nm pentru un volum total de pori cuprins între 0,191÷0,207 cm<sup>3</sup>/g.

Pe baza acestor rezultate se poate concluziona că adaosul de diferiți agenți de diluție de tip alcooli are un efect foarte redus asupra suprafeței specifice a volumului de pori și a distribuției dimensionale ale porilor.

#### 4.2.4.2. Influența catalizatorului

Catalizatorul influențează atât viteza procesului de hidroliză-condensare cât și structura și proprietățile finale ale gelului rezultat [65,201,205,206]. În funcție de pH-ul la care are loc hidroliza, mecanismul de reacție și cinetica acestuia se desfășoară diferit [1,64,65]. Cei mai utilizați catalizatori pentru reacțiile de hidroliză și condensare din cadrul procesului sol-gel sunt acizii minerali și bazele [64,65]. În cazul catalizei acide, acidul azotic utilizat, are rol multiplu, peptizant, catalizator și regulator de pH [65,162]. El dizolvă o parte din precipitatul de hidroxid format și asigură un pH acid, determinând astfel un mecanism de substituție nucleofilă reacției de hidroliză-condensare. La adaosul unei cantități mici de acid, pH 6÷7, reacția de condensare se desfășoară foarte lent, iar la adaosul unei cantități mai mari de 3 moli acid la un mol de hidroxid, o cantitate mare de hidroxid de aluminiu este transformat în azotat de aluminiu [65].

Pentru a stabili influența tipului de cataliză, acidă, bazică sau neutră asupra texturii poroase a oxidului de aluminiu obținut prin metoda sol-gel pornind de la triizopropoxid de aluminiu, s-a studiat evoluția termică a gelului prin analize termice, respectiv evoluția suprafeței specifice, a volumului de pori și distribuția dimensională a acestora prin adsorbție-desorbție de azot pe probe preparate cu adaos de cantități diferite de acid azotic, respectiv amoniac.

Solul de alumina s-a preparat prin metoda sol-gel dintr-un amestec de 1 mol triizopropoxid de aluminiu, 30 moli benzen 10 moli alcool izopropilic, 200 moli

apă și acid azotic sau amoniac în diferite cantități. S-au testat diferite rețete de preparare a solului pe o instalație experimentală la temperatură constantă de sinteză (70°C) și în regim turbulent de amestecare. După 8 ore de hidroliză și condensare în sistem cu reflux temperatura sistemului a fost crescută la 90°C iar sistemul deschis pentru evaporarea substanțelor volatile și a unei cantități de apă, astfel favorizându-se procesele de condensare. Solul astfel obținut s-a depus în capsule unde are gelifierea, maturarea și uscarea inițială a gelului. Uscarea probelor preparate cu adaos de alcool polivinilic s-a făcut astfel: 14 zile la temperatura ambiantă urmată de uscare în etuvă cu o diagramă de uscare cu palier de 3h la 70°C, 4h la 105°C și 2h la 250°C. Aerogelurile astfel obținute au fost supuse unui tratament termic prin încălzire în cuptor electric cu 3°C/min, la temperatura de 700°C cu palier de 2 ore.

Rețetele preparate pentru a studia influența catalizatorului asupra texturii poroase a oxidului de alumina sunt prezentate în tabelul 4.8.

Tabelul 4.8. Rapoartele molare aloxid:catalizator pentru probele preparate.

Cod probă	Al(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> [mol]	HNO <sub>3</sub> [mol]	NH <sub>3</sub> [mol]	Mod de adăugare catalizator
H-0	1	-	-	-
H-1	1	1	-	Acid în apa de hidroliză
H-2	1	1	-	Acid în sol (7 trepte)
H-3	1	0,75	-	Acid în sol (5 trepte)
H-4	1	0,5	-	Acid în sol (4 trepte)
H-5	1	0,25	-	Acid în sol (2 trepte)
H-6	1	-	1	Amoniac în sol (1 treaptă)

Atunci când hidroliza izopropoxidului de aluminiu (dizolvat în benzen și diluat cu alcool izopropilic) se realizează cu apă distilată fără catalizator (proba H-0), se obține o suspensie opalescentă de hidroxid de aluminiu cu un pH între 8÷8,5 care se decantează în timp. Prin evaporare și uscare se obține un "gel" de hidroxid de aluminiu cu un grad de condensare foarte redus, din care prin uscare se obține o pulbere de oxihidroxid de aluminiu de tip AlO(OH).

Prin adăugarea unui mol de acid/mol izopropoxid în 200 moli apă de hidroliză (proba H-1), practic hidroliza izopropoxidului de aluminiu are loc inițial la un pH 2,5÷3,0 după care, odată cu formarea hidroxidului de alumina pH-ul crește până la 4÷4,5. Prin evaporarea unei cantități de apă se obțin 95 ml sol stabil puțin opalescent care gelifică (prin policondensare) în aproximativ 120 ore, obținându-se un gel cu pH între 4÷4,5. Analiza termogravimetrică (Fig.4.53) prezintă un efect endoterm între 50÷150°C, atribuit proceselor de deshidratare. La creșterea temperaturii între 250÷500°C are loc degradarea gelului și formarea boemitului.

Proba H-1 prezintă o pierdere totală de masă de 62,54% până la 500°C; la temperaturi mai mari au loc transformările polimorfe ale boemitului: AlOOH → γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, practic fără pierderi de greutate.

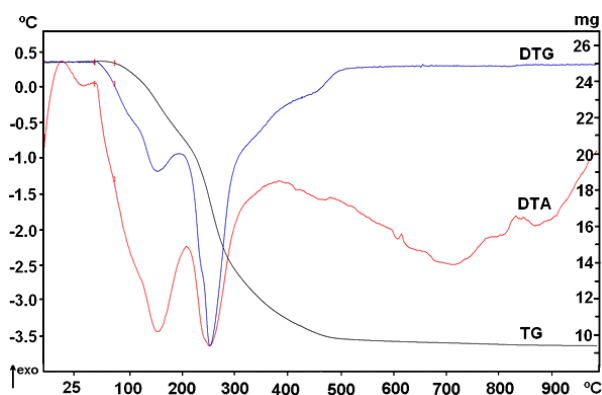


Fig.4.53. Analiza termogravimetrică a gelului preparat conform rețetei H-1.

Prin adăugarea unui mol de acid/mol izopropoxid în 7 trepte (proba H-2) la intervale de 10 minute în solul preparat prin dizolvarea izopropoxidului cu benzen și diluarea solului cu alcool izopropilic la care s-a adăugat 200 moli apă, hidroliza izopropoxidului are loc inițial la pH neutru, apoi datorită formării hidroxidului de aluminiu și adaosului de acid în cantități mici are loc practic o hidroliză la un pH aproape constant în jurul valorii de  $3 \div 3,5$  în prima etapă (primele 70 minute) a hidrolizei, după care pH-ul crește încet până la  $4 \div 4,5$ . Prin evaporarea unei cantități de apă se obțin 95 ml sol stabil, transparent, care gelifică în aproximativ  $60 \div 70$  minute, obținându-se un gel cu pH între  $4 \div 4,5$ . Analiza termogravimetrică (Fig.4.54) prezintă un efect endoterm între  $50 \div 150^\circ\text{C}$ , atribuit proceselor de deshidratare. La creșterea temperaturii între  $250 \div 500^\circ\text{C}$  are loc degradarea gelului și formarea boemitului.

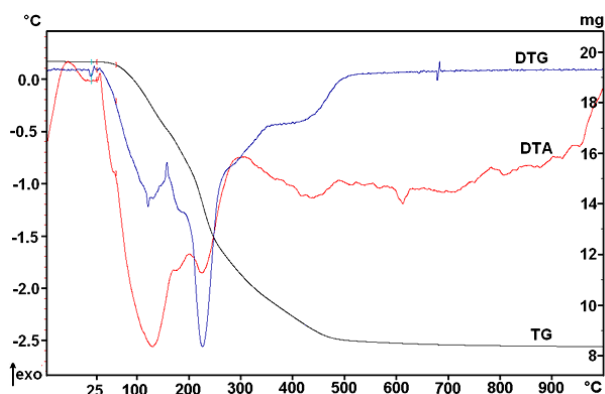


Fig.4.54. Analiza termogravimetrică a gelului preparat conform rețetei H-2.

Proba prezintă o pierdere totală de masă de 57,47% până la  $500^\circ\text{C}$ ; la temperaturi mai mari au loc transformările polimorfe ale boehmitului fără pierderi de greutate.

Textura mezoporoasă a probelor de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  obținute la temperatura de  $700^\circ\text{C}$  a fost studiată prin adsorbție-desorbție de azot. Suprafața specifică ( $S_{\text{BET}}$ ) a fost calculată pe intervalul de presiuni relative  $0,06\div 0,2$  conform ecuației BET, diametrul mediu al mezopozilor ( $D_m$ ) și distribuția dimensională a acestora prin metoda BJH aplicată izotermei de desorbție, iar volumul total de pori a fost calculat din volumul total de gaz adsorbit la presiunea relativă maximă de  $0,995$ . Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 4.9.

Tabelul 4.9. Caracteristicile de adsorbție-desorbție ale probelor preparate cu diferiți catalizatori.

Cod Probă	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$D_m$ [nm]	$V_t$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
H-0	200,78	86,30	0,603
H-1	164,31	33,86	0,193
H-2	167,37	33,86	0,193
H-3	172,65	33,97	0,191
H-4	175,41	33,54	0,185
H-5	176,66	34,15	0,201
H-6	201,85	89,10	0,629

Toate probele obținute la temperatura de  $700^\circ\text{C}$  prezintă izoterme de adsorbție-desorbție tip IV, care sunt caracteristice materialelor mezoporoase cu dimensiunile porilor cuprinse între  $2\div 50$  nm.

Figura 4.55 prezintă izotermele de adsorbție-desorbție de azot ale probelor H-0, H-3, H-5, H-6 calcinate la  $700^\circ\text{C}$ .

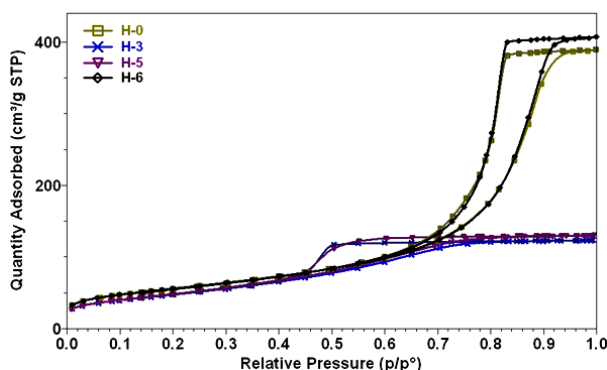


Fig.4.55. Izotermele de adsorbție-desorbție de azot ale probelor obținute pe probe preparate cu adaos de cantități diferite de acid azotic, respectiv amoniac și calcinate la  $700^\circ\text{C}$ .

Rezultatele analizei prin adsorbție-desorbție de azot arată că atât suprafața specifică cât și volumul total al porilor respectiv dimensiunile acestora sunt puternic influențate de de tipul de catalizator folosit. Atunci când se folosește acid azotic cu rol de catalizator se obțin suprafețe specifice cuprinse între  $164,31\div 176,66$   $\text{m}^2/\text{g}$ , suprafața specifică înregistrând o ușoară creștere odată cu creșterea cantității de acid



adăugat. Atunci când nu se folosește catalizator sau se folosește cataliză bazică prin adaos de  $\text{NH}_3$  se obțin suprafețe specifice de  $200,78 \div 201,85 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Volumul total al porilor și distribuția dimensională a acestora (Fig.4.56) nu a înregistrat variații semnificative pentru probele preparate cu diferite cantități de acid azotic (H-1, H-2, H-3, H-4, H-5).

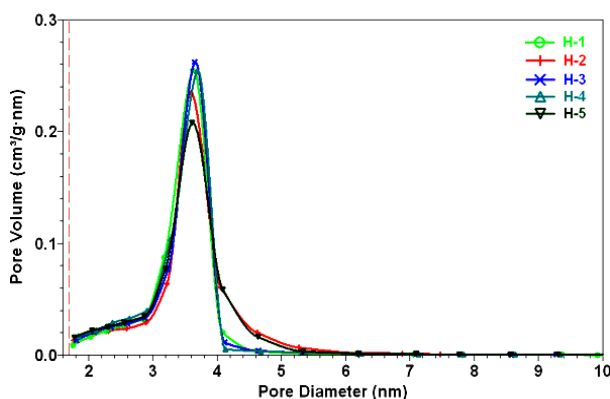


Fig.4.56. Distribuția dimensională a porilor pentru probele preparate cu diferite cantități de acid azotic și calcinate la  $700^\circ\text{C}$ .

Pentru probele preparate cu adaos de acid azotic s-a obținut o distribuție dimensională îngustă a mezoporilor cu diametrul porilor cuprins între  $2 \div 5 \text{ nm}$  pentru un volum total de pori cuprins între  $0,185 \div 0,193 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

În cazul în care gelul a fost preparat fără adaos de catalizator sau în cataliză bazică prin adaos de  $\text{NH}_3$  s-a obținut un volum de pori mult mai mare decât cel obținut în cataliză acidă și o distribuție dimensională a porilor mai largă. Distribuția dimensională a porilor pentru probele H-0 și H-6 sunt prezentate în figura 4.57.

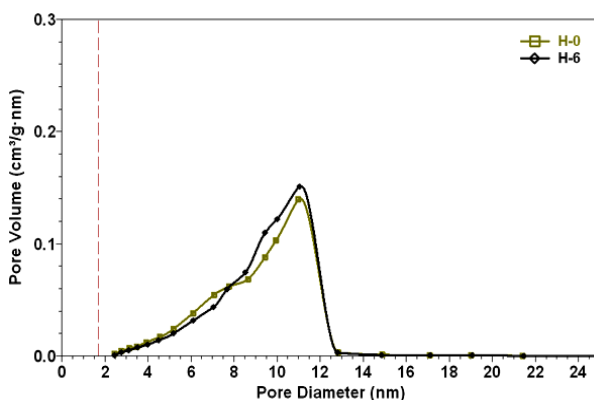


Fig.4.57. Distribuția dimensională a porilor pentru probele preparate cu  $\text{NH}_3$  respectiv fără adaos de catalizator și calcinate la  $700^\circ\text{C}$ .

Pentru probele preparate cu adaos de  $\text{NH}_3$ , respectiv cele preparate fără catalizator s-a obținut o distribuție dimensională a mezoporiilor cu diametrul porilor cuprins între  $2 \div 12,5$  nm și un volum total de pori cuprins între  $0,603 \div 0,629$   $\text{cm}^3/\text{g}$ .

Rezultatele experimentale asupra gelurilor preparate în cataliză bazică respectiv cataliză acidă arată că tipul de catalizator folosit influențează procesul de hidroliză și condensare a izopropoxidului de aluminiu, rezultând aerogeluri cu textură diferită. Prin calcinarea la  $700^\circ\text{C}$  aceste aerogeluri se transformă în  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mezoporos cu caracteristici porozimetrice dependente de tipul de catalizator folosit.

#### 4.2.4.3. Influența agenților poriferi

Pentru a stabili influența adaosului de agenți poriferi asupra texturii poroase a oxidului de aluminiu obținut prin metoda sol-gel pornind de la triizopropoxid de aluminiu în cataliză acidă, s-a studiat evoluția suprafeței specifice, a volumului de pori și distribuția dimensională a acestora prin adsorbție-desorbție de azot pe probe preparate cu adaos de cantități diferite de agent porifer respectiv diferiți agenți poriferi de tip dioli: etilen glicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ); 1,2-propandiol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ ); 1,4-butandiol ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ ); 1,6-hexandiol ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$ ) și de tip polimer: alcool polivinilic (Moviol 10-98).

Gelul de alumina s-a preparat astfel: 10 g de triizopropoxid de aluminiu ( $\text{Al}(\text{O}^-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ ) (Merck) s-a dizolvat cu 130 ml benzen (Reactivul București) la  $50^\circ\text{C}$ , apoi a fost diluat cu 75 ml alcool izopropilic (Chimopar) și hidrolizat la  $80^\circ\text{C}$  cu 176 ml apă distilată sub agitare energetică la 300 rot/min. S-a adăugat apoi 3,38 ml de acid azotic 65% (Riedel-de Haën) adăugat în 7 trepte la intervale de 10 minute. După 8 ore de hidroliză și condensare în sistem cu reflux s-a adăugat agentul porifer în diferite proporții sub formă de soluție apoasă, apoi temperatura sistemului a fost crescută la  $90^\circ\text{C}$  iar sistemul a fost deschis pentru evaporarea substanțelor volatile și a unei cantități de apă, astfel favorizându-se procesele de condensare. Solul astfel obținut s-a depus în capsule unde are loc gelifierea, maturarea și uscarea inițială a gelului. Uscarea probelor preparate cu adaos de alcool polivinilic s-a făcut astfel: 14 zile la temperatura ambiantă urmată de uscare în etuvă cu o diagramă de uscare cu palier de 3h la  $70^\circ\text{C}$ , 4h la  $105^\circ\text{C}$  și 2h la  $250^\circ\text{C}$ . Uscarea probelor preparate cu dioli s-a realizat prin menținere la temperatura ambiantă timp de 2 zile urmată de uscare în etuvă cu o diagramă de uscare cu palier de 72 h la  $70^\circ\text{C}$ , apoi 24 h la  $90^\circ\text{C}$ . Aerogelurile astfel obținute au fost supuse unui tratament termic prin încălzire în cuptor electric cu  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ , la temperaturi cuprinse între  $500^\circ\text{C} \div 1100^\circ\text{C}$  cu palier de 2 ore.

Rețetele preparate pentru a studia efectul adaosului de diferite tipuri de dioli asupra texturii poroase a oxidului de aluminiu sunt prezentate în tabelul 4.10.

Textura mezoporoasă a probelor de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  obținute la temperatura de  $500^\circ\text{C}$ , respectiv  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  la  $1100^\circ\text{C}$  a fost studiată prin adsorbție-desorbție de azot. Suprafața specifică ( $S_{\text{BET}}$ ) a fost calculată pe intervalul de presiuni relative  $0,06 \div 0,2$  conform ecuației BET, diametrul mediu al mezoporiilor ( $D_m$ ) și distribuția dimensională ai acestora prin metoda BJH aplicată izotermei de desorbție, iar volumul total de pori a fost calculat din volumul total de gaz adsorbit la presiunea relativă maximă de 0,995. Diametrul mediu ( $d_m$ ) și distribuția microporiilor a fost determinată prin metoda H-K (Horvath-Kawazoe) pentru pori cilindrici iar volumul maxim de micropori ( $v_t$ ) a fost calculat din cantitatea de gaz adsorbit la presiunea relativă de 0,022. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 4.11.

Tabelul 4.10. Rapoartele molare alcoxid:diol pentru probele preparate.

Cod probă	Al(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> [mol]	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> [mol]	(C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ) [mol]	(C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> ) [mol]	(C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> ) [mol]
P-0	1	-	-	-	-
P-1	1	1	-	-	-
P-2	1	3	-	-	-
P-3	1	-	1	-	-
P-4	1	-	3	-	-
P-5	1	-	-	1	-
P-6	1	-	-	3	-
P-7	1	-	-	-	1

Tabelul 4.11. Caracteristicile de adsorbție-desorbție ale probelor preparate cu adaos de diferiți dioli.

Cod Probă	T <sub>c</sub> [°C]	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	Mezopori (BJH)		Micropori (HK)	
			D <sub>m</sub> [nm]	V <sub>t</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	d <sub>m</sub> [nm]	v <sub>t</sub> [cm <sup>3</sup> /g]
P-0	500	225,97	38,94	0,236	1,0969	0,060
	1100	7,09	34,04	0,071	-	-
P-1	500	321,29	31,78	0,317	1,1230	0,083
	1100	9,26	35,11	0,084	-	-
P-2	500	240,72	30,81	0,237	1,3013	0,058
	1100	8,77	34,34	0,083	-	-
P-3	500	327,90	32,65	0,348	1,1091	0,086
	1100	10,70	19,96	0,056	-	-
P-4	500	305,05	34,30	0,338	1,1254	0,081
	1100	10,59	16,94	0,046	-	-
P-5	500	312,11	45,82	0,387	1,1295	0,083
	1100	13,46	21,97	0,086	-	-
P-6	500	329,20	45,82	0,522	1,1253	0,089
	1100	10,00	19,00	0,050	-	-
P-7	500	294,54	61,51	0,658	1,3353	0,076
	1100	67,05	18,36	0,388	-	-

Rezultatele analizei prin adsorbție-desorbție de azot arată că atât suprafața specifică cât și volumul total al porilor respectiv dimensiunile acestora sunt puternic influențate de tipul de diol folosit ca și agent porifer, de cantitatea de adaos folosit, respectiv de temperatura la care se realizează tratamentul termic al probelor.

Toate probele obținute la temperatura de 500°C prezintă izoterme de adsorbție-desorbție tip I pe regiunea de presiuni relative mici ( $p/p_0 < 0,022$ ), respectiv de tip IV (Fig.4.58) pe regiunea de presiuni relative  $p/p_0 = 0,022 \div 0,995$ . Aceste izoterme sunt caracteristice materialelor micro- și mezoporoase cu dimensiunile porilor  $< 50$  nm.

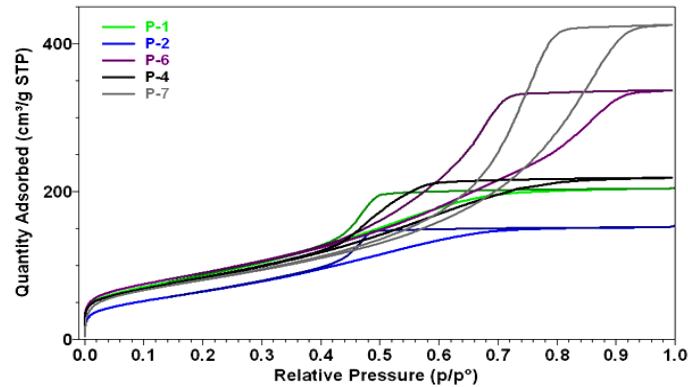


Fig.4.58. Izotermele de adsorbție-desorbție de azot ale probelor obținute cu adaos de diferite tipuri de dioli și calcinate la 500°C.

Cantitatea de azot adsorbit pe suprafața și în porii probelor calcinate la 500°C, variază pe domeniul 153÷425 cm<sup>3</sup>/g STP (condiții normale 0°C și 1 atm) în funcție de tipul de diol adăugat respectiv în funcție de cantitatea de diol adăugat. Suprafața specifică și volumul total al porilor respectiv dimensiunile acestora sunt puternic influențate de tipul de diol adăugat. Suprafața specifică cea mai mare de 329,20 m<sup>2</sup>/g s-a obținut prin adaos de 1,4-butandiol în raport molar  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3:\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2=1:3$ , când suprafața specifică a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a fost mărită cu 103 m<sup>2</sup>/g față de cel preparat fără adaos.

În cazul probelor calcinate la 500°C, volumul total al mezoporilor cel mai mare s-a obținut pentru proba preparată cu adaos de 1,6-hexandiol în raport molar  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3:\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2=1:1$ , când volumul mezoporilor a crescut de la 0,236 cm<sup>3</sup>/g (proba fără adaos) la 0,658 cm<sup>3</sup>/g. Pentru probele P-0 P-1 și P-2, distribuția dimensională a microporilor determinată prin metoda HK din izotermele de adsorbție pe domeniul de presiuni relative mici ( $p/p_0 < 0,022$ ) este prezentată în figura 4.59a, iar distribuția dimensională a mezoporilor determinată din izotermele de desorbție pe domeniul de presiuni relative cuprinse între  $p/p_0=0,022\div 0,995$  prin metoda BJH este prezentată în figura 4.59b.

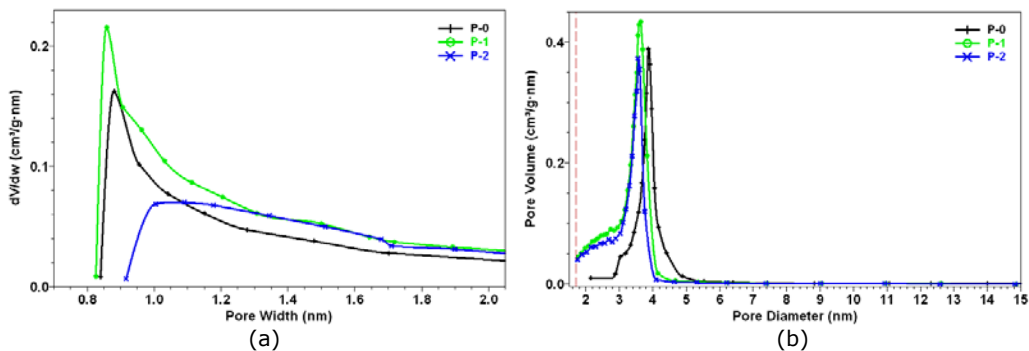


Fig.4.59. Distribuția dimensională a microporilor (a), respectiv a mezoporilor (b) pentru probele preparate cu adaos de etilenglicol.

În cazul probelor calcinate la 500°C, prin adaos de 1 mol etilenglicol la 1 mol de tri-izopropoxid de aluminiu se poate crește volumul microporilor cu 38,33% iar cel al mezoporilor cu 34,32%, rezultând  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu suprafața specifică cu 42,18% mai mare decât în cazul  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparat fără adaos de agent porifer (P-0).

Distribuția dimensională a microporilor se modifică în limite foarte reduse în timp ce distribuția dimensională a mezoporilor suferă o ușoară deplasare de la 3÷5 nm la valori ceva mai mici 2÷4 nm. Prin adaos de 3 moli etilenglicol la 1 mol de tri-izopropoxid de aluminiu volumul microporilor și cel al mezoporilor nu se modifică semnificativ, rezultând  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu suprafața specifică cu doar 6,53% mai mare decât în cazul gama-aluminei preparate fără adaos de agent porifer (P-0), datorită deplasării distribuției dimensionale a mezoporilor spre valori ceva mai mici 2÷4 nm și a distribuției dimensionale a microporilor spre valori mai mari.

Pentru probele P-0 P-3 și P-4, distribuția dimensională a microporilor determinată prin metoda HK este prezentată în figura 4.60a, iar distribuția dimensională a mezoporilor determinată prin metoda BJH este prezentată în figura 4.60b.

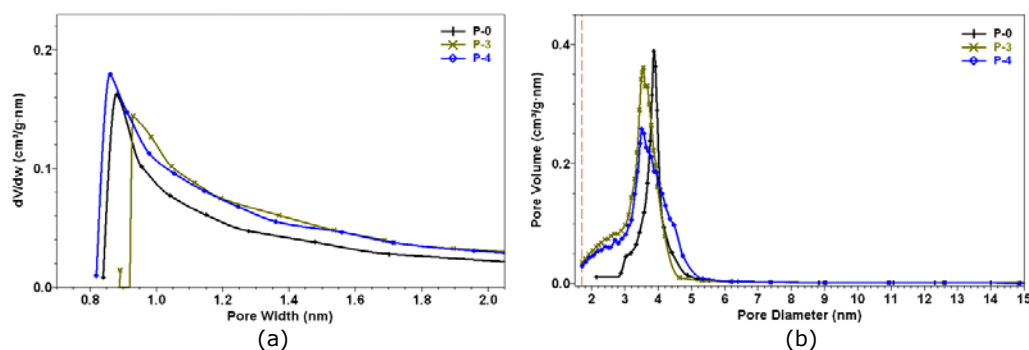


Fig.4.60. Distribuția dimensională a microporilor (a), respectiv a mezoporilor (b) pentru probele preparate cu adaos de 1,2-propandiol.

În cazul probelor calcinate la 500°C, prin adaos de 1 mol 1,4-butandiol la 1 mol de tri-izopropoxid de aluminiu se poate crește volumul microporilor cu 43,33% iar cel al mezoporilor cu 47,46%, rezultând  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu suprafața specifică cu 45,11% mai mare decât în cazul  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparat fără adaos de agent porifer (P-0).

Distribuția dimensională a microporilor se modifică în limite foarte reduse în timp ce distribuția dimensională a mezoporilor suferă o ușoară lărgire de la 3÷5 nm la 2÷5,2 nm. Prin adaos de 3 moli 1,2-propandiol la 1 mol de tri-izopropoxid de aluminiu volumul microporilor crește cu 35% iar cel al mezoporilor cu 43,22%, rezultând  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu o suprafață specifică mai mare cu 34,4% decât la probele preparate fără agent porifer.

Pentru probele P-0 P-5 și P-6, distribuția dimensională a microporilor determinată prin metoda HK este prezentată în figura 4.61a, iar distribuția dimensională a mezoporilor determinată prin metoda BJH este prezentată în figura 4.61b.

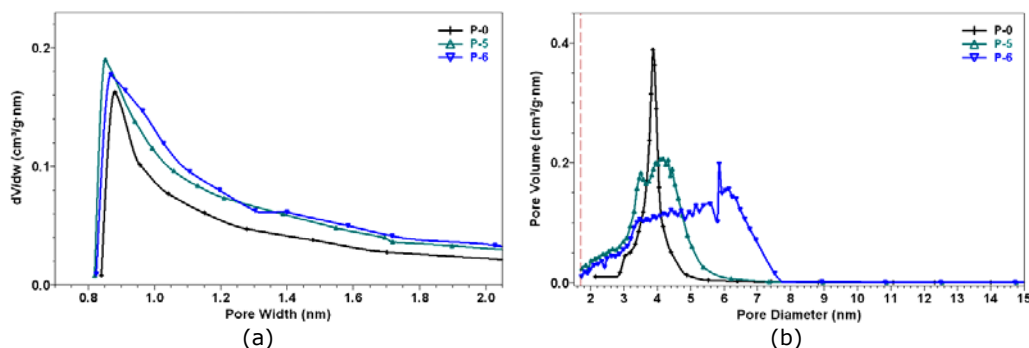


Fig.4.61. Distribuția dimensională a microporilor (a), respectiv a mezoporilor (b) pentru probele preparate cu adaos de 1,4-butandiol.

În cazul probelor calcinate la 500°C, prin adaos de 1 mol 1,4-butandiol la 1 mol de tri-izopropoxid de aluminiu volumul microporilor crește cu 38,33% iar cel al mezoporilor cu 63,98%, rezultând  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu suprafața specifică cu 34,4% mai mare decât în cazul  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparat fără adaos de agent porifer (P-0). Distribuția dimensională a microporilor se modifică în limite foarte reduse în timp ce distribuția dimensională a mezoporilor suferă o lărgire de la 3÷5 nm la 2÷5,5 nm. Prin adaos de 3 moli 1,4-butandiol la 1 mol de tri-izopropoxid de aluminiu volumul microporilor crește cu 48,33% iar cel al mezoporilor cu 121,19%, rezultând  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu suprafața specifică cu 45,68% mai mare decât în cazul în care nu se folosește agent porifer. Distribuția dimensională a microporilor nu se modifică semnificativ în timp ce distribuția dimensională a mezoporilor suferă o lărgire de la 3÷5 nm la 2÷7,6 nm.

Pentru probele P-0 și P-7, distribuția dimensională a microporilor determinată prin metoda HK este prezentată în figura 4.62a, iar distribuția dimensională a mezoporilor determinată prin metoda BJH este prezentată în figura 4.62b.

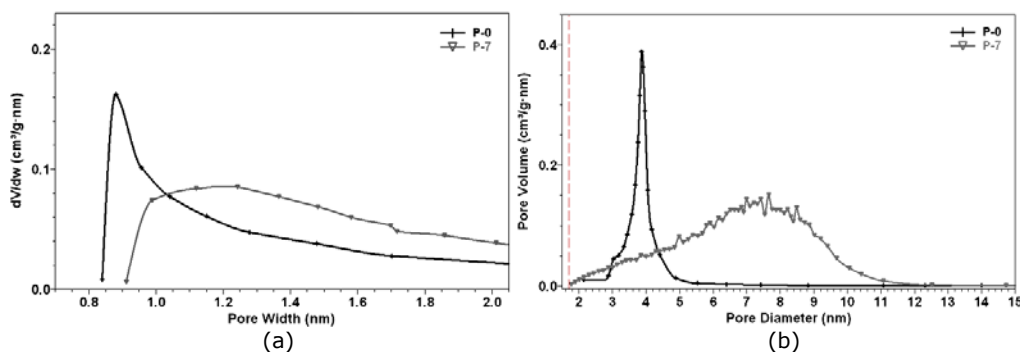


Fig.4.62. Distribuția dimensională a microporilor (a), respectiv a mezoporilor (b) pentru probele preparate cu adaos de 1,6-hexandiol.

În cazul probelor calcinate la 500°C, prin adaos de 1 mol 1,6-hexandiol la 1 mol de tri-izopropoxid de aluminiu volumul microporilor crește cu 26,67% iar cel al

mezoporilor cu 178,81%, rezultând  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  cu suprafața specifică cu 30,34% mai mare decât în cazul  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  preparat fără adaos de agent porifer (P-0). Distribuția dimensională a microporilor se deplasează spre valori mai mari în timp ce distribuția dimensională a mezoporilor suferă o lărgire de la 3÷5 nm la 2÷11,2 nm.

În cazul probelor P-0÷P-6 calcinate la 1100°C, în cazul probelor P-0÷P-6 s-a obținut  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ca fază unică cu suprafețe specifice cuprinse între 7,09÷13,46 m<sup>2</sup>/g și volumul total al mezoporilor între 0,071-0,086 cm<sup>3</sup>/g. Figura 4.63 prezintă spectrul de difracție RX al probei P-6. În cazul probei preparate cu adaos de 1,6-hexandiol (P-7) la 1100°C s-a obținut un amestec de  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  și  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Fig.4.64) cu suprafața specifică de 67,05 m<sup>2</sup>/g și cu un volumul total al mezoporilor de 0,388 cm<sup>3</sup>/g (proba P-7), ceea ce indică faptul că adaosul de 1,6-hexandiol are un efect de întârziator al transformării polimorfe  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

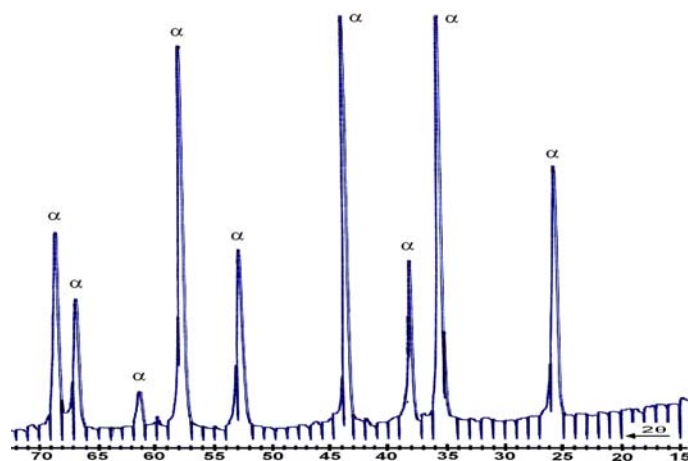


Fig.4.63. Spectrul de difracție RX al probei P-6, calcinate la 1100°C.

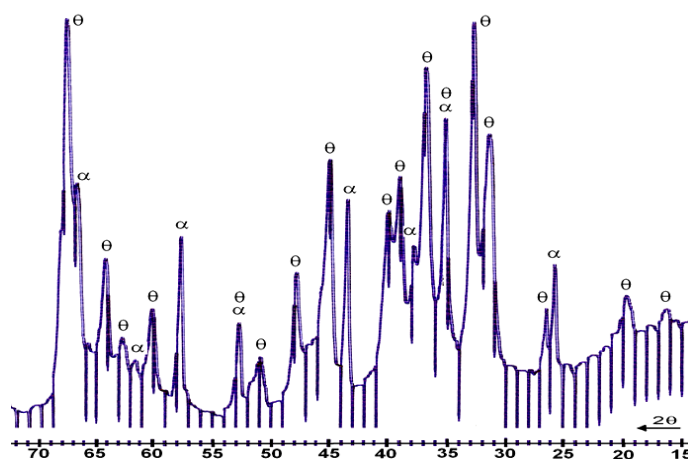


Fig.4.64. Spectrul de difracție RX al probei P-7, calcinate la 1100°C.

Probele obținute la temperatura de 1100°C prezintă izoterme de adsorbție-desorbție de tip IV pe regiunea de presiuni relative  $p/p_0=0\div 0,995$ . Aceste izoterme sunt caracteristice materialelor mezoporoase cu dimensiunile porilor <50 nm.

Pentru probele P-0, P-1 și P-2 calcinate la 1100°C, izotermele de adsorbție-desorbție sunt prezentate în figura 4.65a, iar distribuția dimensională a mezoporilor determinată din izotermele de desorbție prin metoda BJH este prezentată în figura 4.65b.

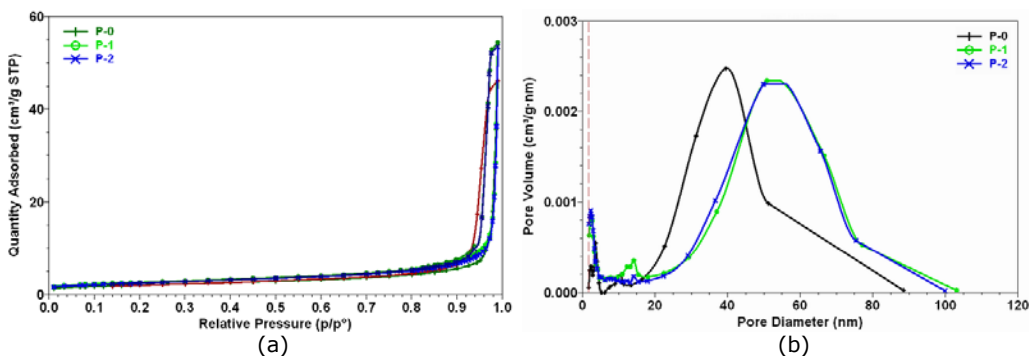


Fig.4.65. Izotermele de adsorbție-desorbție de azot (a) și distribuția dimensională a porilor (b) pentru probelor obținute cu adaos de etilenglicol și calcinate la 1100°C.

În cazul probelor calcinate la 1100°C, prin adaos de 1 mol etilenglicol la 1 mol de tri-izopropoxid de aluminiu (P-1) se poate crește volumul mezoporilor cu 18,31% iar suprafața specifică cu 30,61% mai mare decât în cazul  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  preparat fără adaos de agent porifer (P-0).

Distribuția dimensională a mezoporilor suferă o ușoară deplasare de la 18÷85 nm la valori ceva mai mari 22÷100 nm. Prin adaos de 3 moli etilenglicol la 1 mol de tri-izopropoxid de aluminiu (P-2) volumul mezoporilor crește cu 16,90%, rezultând  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  cu suprafața specifică cu 23,69% mai mare decât în cazul gama-aluminei preparate fără adaos de agent porifer (P-0), iar distribuția dimensională a porilor este aproape identică cu cea a probei preparate cu 1 mol etilenglicol (P-1).

Pentru probele P-0 P-3 și P-4 calcinate la 1100°C, izotermele de adsorbție-desorbție sunt prezentate în figura 4.66a, iar distribuția dimensională a mezoporilor determinată din izotermele de desorbție prin metoda BJH este prezentată în figura 4.66b.

În cazul probelor calcinate la 1100°C, prin adaos de 1 mol 1,2-propandiol la 1 mol de tri-izopropoxid de aluminiu (P-3) volumul mezoporilor scade cu 21,13%, în timp ce suprafața specifică înregistrează o creștere de 50,92% mai mare decât în cazul  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  preparat fără adaos de agent porifer (P-0). Distribuția dimensională a mezoporilor se modifică semnificativ la adaosul de agent porifer în sensul că se formează un volum de pori cu diametrele cuprinse între 10÷20 nm respectiv 30÷100 nm. Prin adaos de 3 moli 1,2-propandiol la 1 mol de tri-izopropoxid de aluminiu (P-4), volumul mezoporilor scade cu 21,13% iar suprafața specifică crește cu 49,36% în timp ce distribuția dimensională a porilor este aproape identică cu cea a probei preparate cu 1 mol 1,2-propandiol (P-3).



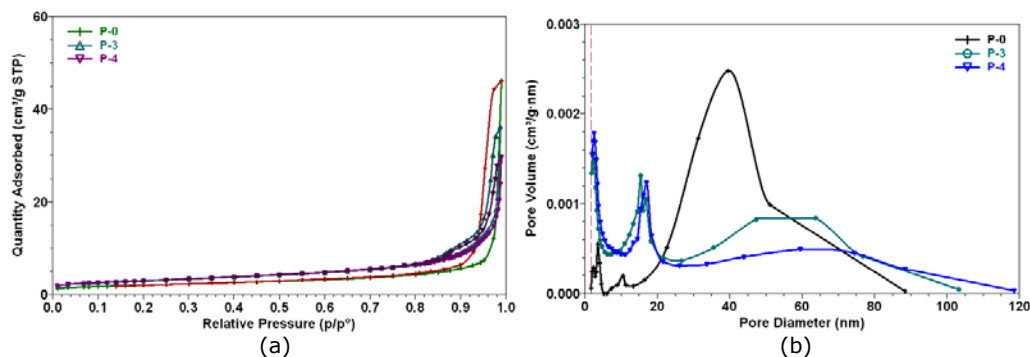


Fig.4.66. Izotermele de adsorbție-desorbție de azot (a) și distribuția dimensională a porilor (b) pentru probele obținute cu adaos de 1,2-propaniol și caldate la 1100°C.

Pentru probele P-0 P-5 și P-6 caldate la 1100°C, izotermele de adsorbție-desorbție sunt prezentate în figura 4.67a, iar distribuția dimensională a mezopozilor determinată din izotermele de desorbție prin metoda BJH este prezentată în figura 4.67b.

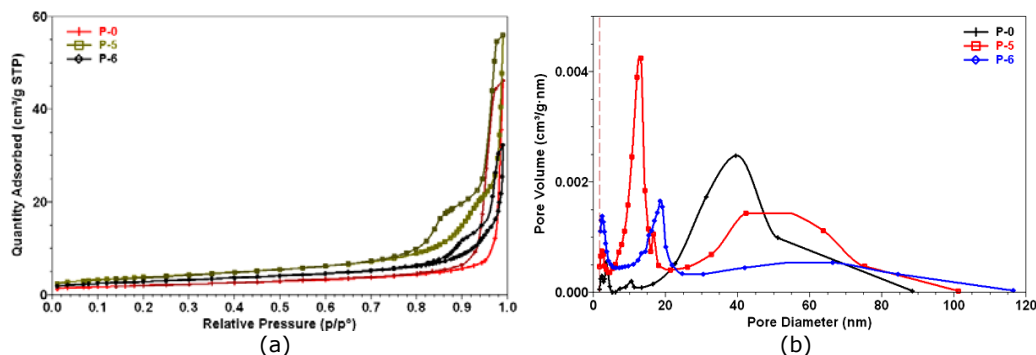


Fig.4.67. Izotermele de adsorbție-desorbție de azot (a) și distribuția dimensională a porilor (b) pentru probele obținute cu adaos de 1,4-butandiol și caldate la 1100°C.

În cazul probelor caldate la 1100°C, prin adaos de 1 mol 1,4-butandiol la 1 mol de tri-izopropoxid de aluminiu (P-5), volumul mezopozilor crește cu 21,13% iar, rezultând  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu suprafața specifică cu 89,84% mai mare decât în cazul  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparat fără adaos de agent porifer (P-0). Distribuția dimensională a mezopozilor se modifică semnificativ la adaosul de agent porifer în sensul că se formează un volum mare de pori cu diametrele cuprinse între 5÷20 nm respectiv un volum mai redus de pori cu diametrul cuprins între 30÷100 nm. Prin adaos de 3 moli 1,4-butandiol la 1 mol de tri-izopropoxid de aluminiu (P-6) volumul mezopozilor crește cu 25,58% iar, rezultând  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu suprafața specifică cu 41,04% mai mare decât în cazul în care nu se folosește agent porifer. Distribuția dimensională a mezopozilor se modifică semnificativ la adaosul de agent porifer în sensul că se formează un

volum de pori cu diametrele cuprinse între 10÷20 nm respectiv o cantitate mai redusă de pori cu diametrul cuprins între 20÷120 nm.

Pentru probele P-0 și P-7 calcinate la 1100°C, izotermele de adsorbție-desorbție sunt prezentate în figura 4.68a, iar distribuția dimensională a mezoporilor determinată din izotermele de desorbție prin metoda BJH este prezentată în figura 4.68b

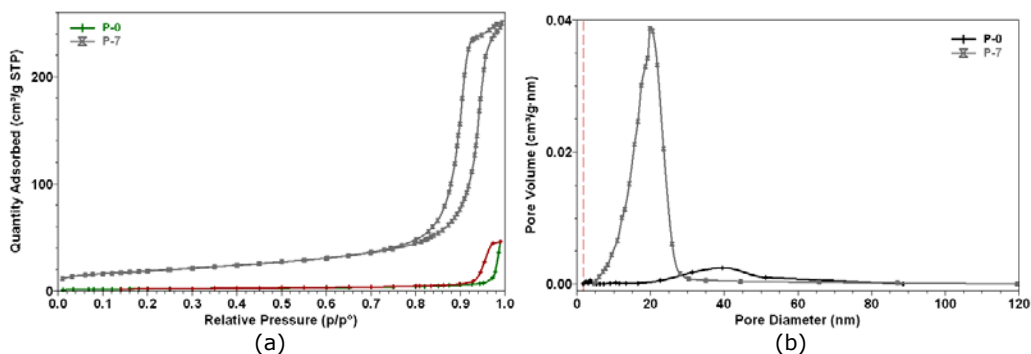


Fig.4.68. Izotermele de adsorbție-desorbție de azot (a) și distribuția dimensională a porilor (b) pentru probele obținute cu adaos de 1,6-hexandiol și calcinate la 1100°C.

În cazul probelor calcinate la 1100°C, prin adaos de 1 mol 1,6-hexandiol la 1 mol de tri-izopropoxid de aluminiu (P-7) volumul mezoporilor crește de la 0,071 cm<sup>3</sup>/g (P-0) la 0,388 cm<sup>3</sup>/g, rezultând un amestec de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu suprafața specifică de 67,05 m<sup>2</sup>/g, mult mai mare decât 7,09 m<sup>2</sup>/g obținut în cazul  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparat fără adaos de agent porifer (P-0). Distribuția dimensională a mezoporilor se modifică semnificativ la adaosul de 1,6-hexandiol în sensul că se formează un volum mare de pori (0,388 cm<sup>3</sup>/g) cu diametrele cuprinse între 5÷25 nm.

Într-o nouă serie de probe (B0÷B5) s-au preparat probe cu adaos de diferite cantități de alcool polivinilic urmărind în această etapă rolul acestuia de agent porifer. Pentru a studia textura mezoporoasă a probelor obținute cu adaos de cantități diferite de alcool polivinilic, probele au fost calcinate la diferite temperaturi de calcinare cuprinse între 800°C÷1100°C cu palier de două ore după care au fost analizate prin adsorbție-desorbție de azot. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 4.12.

Rezultatele analizei prin adsorbție-desorbție de azot arată că atât suprafața specifică cât și volumul total al porilor respectiv dimensiunile acestora sunt puternic influențate de cantitatea de alcool polivinilic adăugat respectiv de temperatura la care se realizează tratamentul termic al probelor. Prin adaos de alcool polivinilic în rapoarte de masă cuprinse între 1÷2,25 g APV adăugat la 2,5 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suprafața specifică a probelor poate fi crescută cu 39,74% dacă acestea sunt calcinate la 800°C, 38,86% pentru cele calcinate la 900°C, 68,80% la 1000°C, respectiv cu de până la 484,99 % pentru probele calcinate la 1100°C.

Tabelul 4.12. Caracteristicile de adsorbție-desorbție ale probelor.

Cod Probă	APV/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [g/g]	T <sub>c</sub> [°C]	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	D <sub>m</sub> [nm]	V <sub>t</sub> [cm <sup>3</sup> /g]
<b>B0</b>	0,2/2,5	800	129,02	4,63	0,212
		900	91,61	5,70	0,193
		1000	51,42	6,84	0,134
		1100	9,46	23,44	0,070
<b>B1</b>	1,0/2,5	800	147,37	6,25	0,314
		900	104,68	7,89	0,283
		1000	68,26	11,36	0,265
		1100	18,07	23,10	0,118
<b>B2</b>	1,25/2,5	800	168,17	6,92	0,398
		900	123,73	8,54	0,359
		1000	81,46	11,75	0,325
		1100	28,72	21,83	0,188
<b>B3</b>	1,5/2,5	800	179,39	7,13	0,434
		900	131,68	9,08	0,408
		1000	86,74	11,89	0,350
		1100	36,42	19,05	0,210
<b>B4</b>	2,0/2,5	800	164,25	7,64	0,418
		900	119,67	9,90	0,391
		1000	75,84	12,80	0,337
		1100	42,23	17,84	0,245
<b>B5</b>	2,25/2,5	800	180,29	7,92	0,485
		900	127,21	10,60	0,450
		1000	86,80	13,88	0,398
		1100	55,34	17,48	0,307

Volumul total al porilor poate fi crescut semnificativ până la 338,57% față de probele preparate fără adaos, prin creșterea cantității de adaos de alcool polivinilic. Creșterea cea mai creșterea a volumului total de pori s-a înregistrat la probele obținute la temperaturi de 1100°C unde la proba B0 fără APV s-a obținut un volum total de pori de 0,07 cm<sup>3</sup>/g în timp ce prin adaos de 2,25 g APV la 2,5 g alumină (proba B5) volumul total de pori a crescut la 0,307 cm<sup>3</sup>/g.

Toate probele obținute la temperaturi între 800÷1100°C prezintă izoterme de adsorbție-desorbție tip IV, care sunt caracteristice materialelor mezoporoase cu dimensiunile porilor cuprinse între 2÷50 nm.

Figura 4.69 prezintă izotermele de adsorbție-desorbție de azot ale probelor calcinate la 800°C.

Cantitatea de azot adsorbit pe suprafața și în mezoporii probelor a crescut odată cu creșterea cantității de alcool polivinilic adăugat la prepararea gelului. Prezența histerezelor de tip H2 (conform IUPAC) arată că pe intervalul de presiuni relative  $p/p_0=0,60\div0,89$  adsorbția se face mai greu decât desorbția, fenomen caracteristic porilor cilindrici interconectați. Cantitatea de azot adsorbit variază în funcție de temperatură și cantitatea de APV adăugat în limite largi de la 140 cm<sup>3</sup>/g STP (condiții normale 0°C și 1 atm) până la 315 cm<sup>3</sup>/g STP.

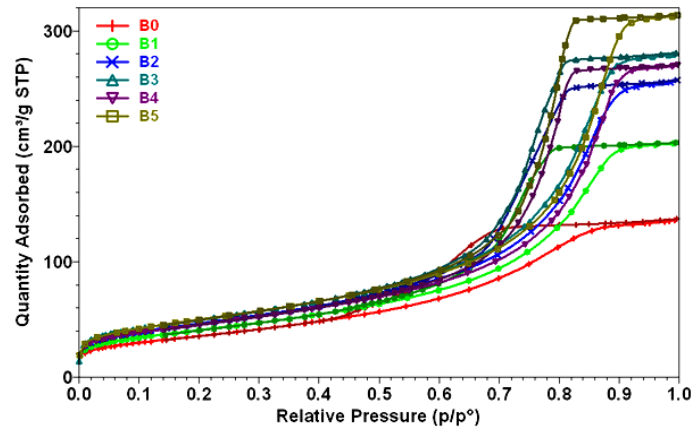


Fig.4.69. Izotermele de adsorbție-desorbție de azot ale probelor obținute cu adaos de diferite cantități de APV și calcinate la 800°C.

Pentru probele preparate s-a determinat volumul total de mezopori respectiv distribuția dimensională a mezoporilor folosind metoda BJH. Probele prezintă distribuții dimensionale pe domenii relativ înguste, distribuția dimensională respectiv diametrul mediu al porilor fiind dependent în mare măsură de temperatura de calcinare a probelor. Figura 4.70 prezintă volumul porilor în funcție de distribuția dimensională a porilor pentru probele calcinate la 800°C.

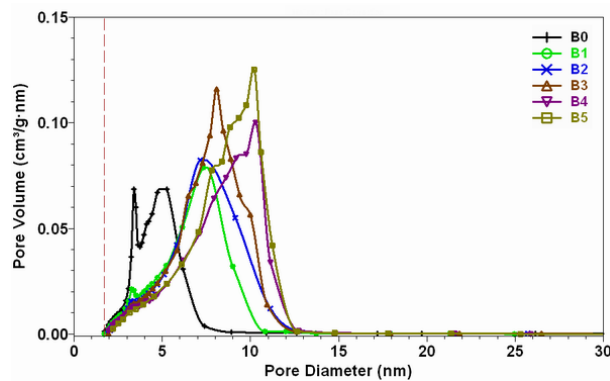


Fig.4.70. Evoluția distribuției porilor la creșterea conținutului de APV adăugat pentru probele calcinate la 800°C.

Din figură se observă că în cazul probelor calcinate la temperatura de 800°C s-au obținut mezopori cu diametrul cuprins între 2÷7 nm pentru proba preparată fără adaos, respectiv 2÷11 nm pentru probele preparate cu adaos de APV. Volumul total al porilor ( $V_t$ ) a crescut odată cu creșterea cantității de alcool polivinilic adăugat. Adaosul de APV duce de asemenea la o ușoară lărgire a distribuției dimensionale a porilor.

Figura 4.71 prezintă volumul porilor în funcție de distribuția dimensională a porilor pentru probele calcinate la 900°C.

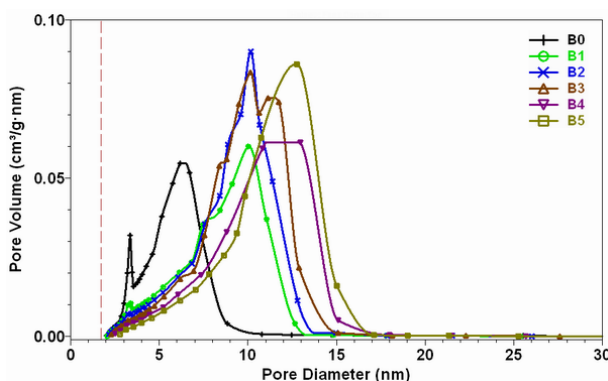


Fig.4.71. Evoluția distribuției porilor la creșterea conținutului de APV adăugat pentru probele calcinate la 900°C.

În cazul probelor calcinate la temperatura de 900°C s-au obținut mezopori cu diametrul cuprins între 2÷8 nm pentru proba fără adaos, respectiv 2÷15 nm pentru probele preparate cu adaos de APV. Se observă același fenomen de ușoară lărgire a distribuției dimensionale pentru probele preparate cu APV iar volumul total al porilor a crescut și în acest caz odată cu creșterea cantității de alcool polivinilic adăugat.

Figura 4.72 prezintă volumul porilor în funcție de distribuția dimensională a porilor pentru probele calcinate la 1000°C.

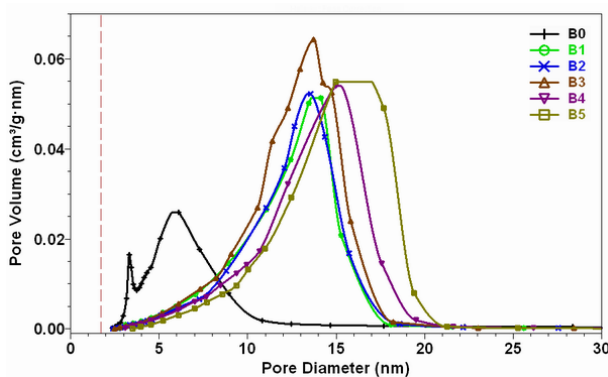


Fig.4.72. Evoluția distribuției porilor la creșterea conținutului de APV adăugat pentru probele calcinate la 1000°C.

În cazul probelor calcinate la temperatura de 1000°C s-au obținut mezopori cu diametrul cuprins între 2÷9 nm pentru probele preparate fără APV, respectiv 2÷20 nm pentru probele preparate cu adaos de diferite cantități de APV. Se observă o ușoară lărgire a distribuției porilor la creșterea cantității de APV adăugat.

Figura 4.73 prezintă volumul porilor în funcție de distribuția dimensională a porilor pentru probele, calcinate la 1100°C.

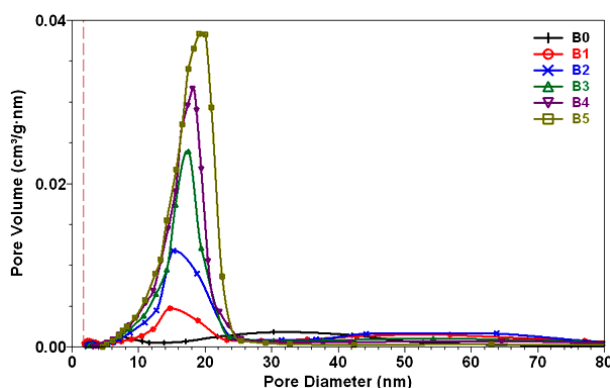


Fig.4.73. Evoluția distribuției porilor la creșterea conținutului de APV adăugat pentru probele calcinate la 1100°C.

În cazul probelor calcinate la temperatura de 1100°C se observă o ușoară lărgire a distribuției dimensionale ale porilor odată cu creșterea cantității de APV adăugat și se obțin mezopori cu diametrul cuprins între 8÷24 nm, iar volumul total al porilor înregistrează o creștere semnificativă odată cu creșterea cantității de alcool polivinilic adăugat, cu până la 338,57%.

Pe baza acestor rezultate se poate concluziona că alcoolul polivinilic este un foarte bun agent porifer care poate fi folosit cu succes la creșterea suprafețelor specifice a aluminelor preparate prin metoda sol-gel. Adăugul de alcool polivinilic concomitent cu creșterea porozității probelor duce la o creștere a dimensiunii porilor respectiv o ușoară lărgire a distribuției dimensionale a acestora.

#### 4.2.4.4. Influența temperaturii de sinterizare

Pentru a stabili influența temperaturii de sinterizare asupra texturii poroase a oxidului de aluminiu obținut prin metoda sol-gel pornind de la triizopropoxid de aluminiu în cataliză acidă, s-a studiat evoluția termică a gelului prin analize termice, temperatura de formare a diferitelor forme polimorfe prin difracție de raze x, respectiv suprafața specifică, volumul porilor și distribuția acestora prin adsorbție-desorbție de azot.

Gelul de alumină s-a preparat astfel: 10 g de triizopropoxid de aluminiu s-a dizolvat cu 130 ml benzen la 50°C, apoi a fost diluat cu 75 ml alcool izopropilic și hidrolizat la 80°C cu 176 ml apă distilată sub agitare energetică la 300 rot/min. S-a adăugat apoi 3,38 ml de acid azotic 65% adăugat în 7 trepte la intervale de 10 minute. După 8 ore de hidroliză și condensare în sistem cu reflux sistemul a fost deschis pentru evaporarea substanțelor volatile și a unei cantități de apă, până se obține un volum de 95 ml sol. Solul astfel obținut s-a depus în capsule unde are loc gelifierea, maturarea și uscarea gelului la temperatura camerei timp de 14 zile. Se obține astfel un xerogel care prin uscare în etuvă cu o diagramă de uscare cu palier

de 3h la 70°C se transformă în aerogel. Aerogelul astfel obținut a fost supus unui tratament termic prin încălzire în cuptor electric cu 3°C/min la temperaturi cuprinse între 300°C÷1100°C cu palier de 2 ore.

Analiza termogravimetrică a fost realizată pe o probă de gel uscat de 28 mg, pe domeniul de temperatură 20÷1000°C în atmosferă de aer și o viteză de încălzire de 10°C/minut. Rezultatele analizei termogravimetrice sunt prezentate în figura 4.74.

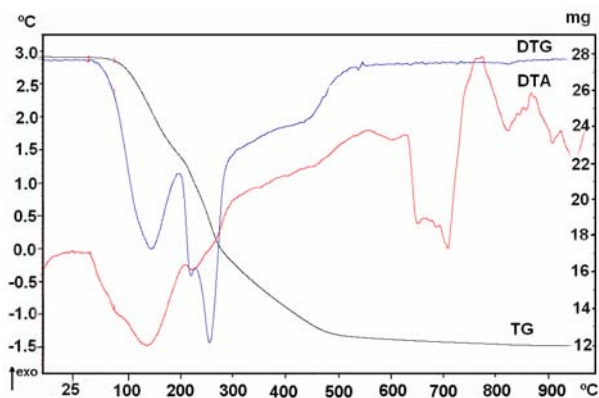


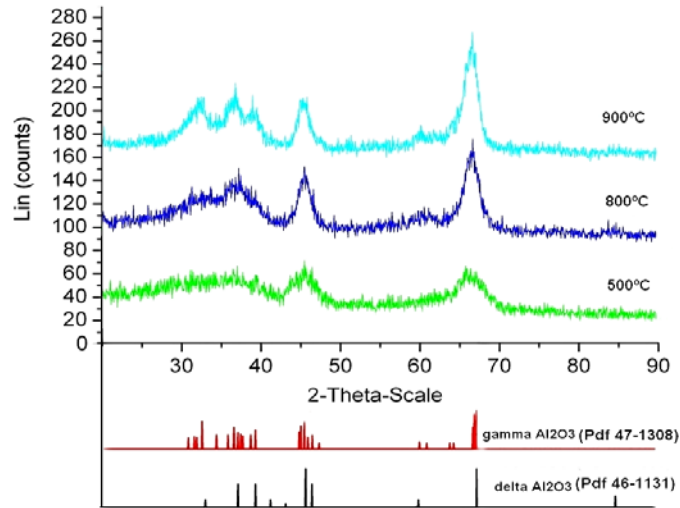
Fig.4.74. Analiza termogravimetrică a gelului uscat.

Analiza termică a probelor a evidențiat deshidratarea gelului printr-un proces endoterm în domeniul de temperatură 20÷250°C și arderea componentelor organice a gelului printr-un proces exoterm în domeniul de temperatură 250÷650°C.

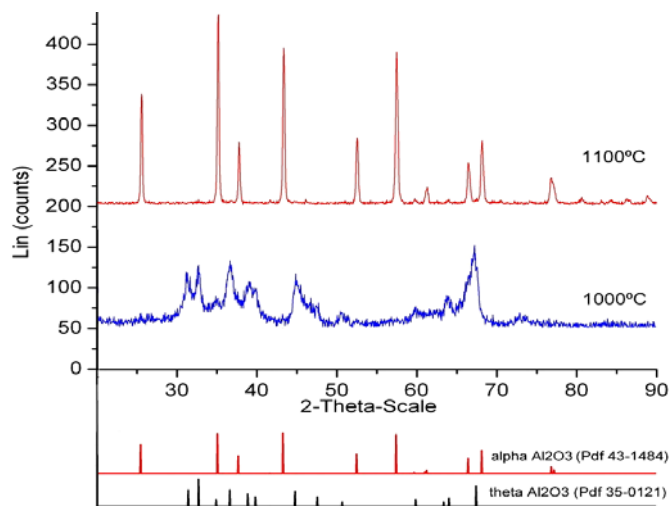
În timpul procesului de ardere în domeniul de temperatură 250÷550°C produsul de condensare de tip Al-O-Al respectiv hidroxidul necondensat  $\text{AlO}(\text{OH})$  se transformă în  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , care apoi în intervalul 550÷900°C trece în  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . În domeniul de temperatură 900÷1000°C are loc transformarea în  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Pierderea totală de masă a fost de 57,20% pe domeniul de temperatură 20÷1000°C.

Prin difracție de raze X pe probele obținute prin calcinare la diferite temperaturi, s-a pus în evidență prezența diferitelor forme polimorfe ale aluminei astfel: probele calcinate la 500°C conțin  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  slab cristalizat în sistemul de cristalizare cubic, iar la 800°C conțin un amestec de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (cubic) și  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (tetragonal) pentru ca la 900°C faza majoritară să fie  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Fig.4.75a). La 1000°C s-a pus în evidență prezența formei polimorfe  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (monoclinic), care prin calcinare la 1100°C se transformă în totalitate în  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  bine cristalizat (Fig.4.75b).

Aceste transformări polimorfe ale aluminei împreună cu contracția materialului din timpul tratamentului termic duc la variații ale dimensiunii porilor respectiv a suprafețelor specifice ale probelor. Textura mezoporoasă a probelor obținute la diferite temperaturi cuprinse între 300÷1000°C a fost studiată prin adsorbție-desorbție de azot. Suprafața specifică ( $S_{\text{BET}}$ ) a fost calculată pe intervalul de presiuni relative 0,06-0,2 conform ecuației BET, diametrul mediu al mezopozilor ( $D_m$ ) și distribuția dimensională ai acestora prin metoda BJH aplicată izotermei de desorbție, iar volumul total de pori a fost calculat din volumul total de gaz adsorbit la presiunea relativă maximă de 0,995.



(a)



(b)

Fig.4.75. Spectrele de difracție RX al gelului de alumină calcinat la diferite temperaturi.

Diametrul mediu ( $d_m$ ) și distribuția microporilor a fost determinată prin metoda H-K (Horvath-Kawazoe) pentru pori cilindrici iar volumul maxim de micropori ( $v_t$ ) a fost calculat din cantitatea de gaz adsorbit la presiunea relativă de 0,022. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 4.13.



Tabelul 4.13. Caracteristicile de adsorbție-desorbție ale probelor obținute la diferite temperaturi.

Cod Probă	T <sub>c</sub> [°C]	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	Mezopori (BJH)		Micropori (HK)	
			D <sub>m</sub> [nm]	V <sub>t</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	d <sub>m</sub> [nm]	v <sub>t</sub> [cm <sup>3</sup> /g]
T1	300	240,74	3,37	0,191	1,1224	0,0684
T2	400	258,76	3,45	0,240	1,1278	0,0694
T3	500	225,97	3,89	0,236	1,0969	0,0600
T4	800	147,16	3,90	0,207	-	-
T5	900	102,32	4,96	0,186	-	-
T6	1000	66,34	6,36	0,155	-	-
T7	1100	7,09	34,04	0,071	-	-

Rezultatele analizei prin adsorbție-desorbție de azot arată că atât suprafața specifică cât și volumul total al porilor respectiv dimensiunile acestora sunt puternic influențate de temperatura la care se realizează tratamentul termic al probelor.

Toate probele obținute la temperaturi între 300÷1100°C prezintă izoterme de adsorbție-desorbție tip IV (Fig.4.76), care conform definiției IUPAC sunt caracteristice materialelor mezoporoase cu dimensiunile porilor între 2÷50 nm.

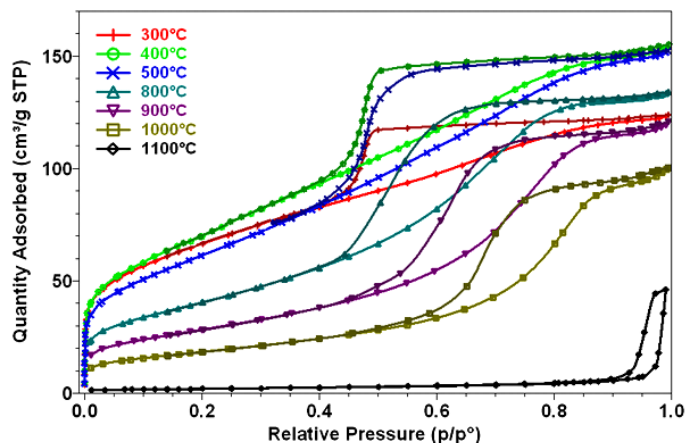


Fig.4.76. Izotermele de adsorbție-desorbție de azot ale probelor, obținute prin calcinare la diferite temperaturi.

Cantitatea de azot adsorbit pe suprafața și în porii probelor descrește odată cu creșterea temperaturii de calcinare pe domeniul 400÷1100°C.

Probele obținute la temperaturi cuprinse între 300÷500°C pe domeniul de presiuni relative mici ( $p/p_0 < 0,02$ ) prezintă izoterme de adsorbție tip I (Fig.4.77) caracteristic materialelor microporoase cu dimensiunile porilor sub 2 nm.

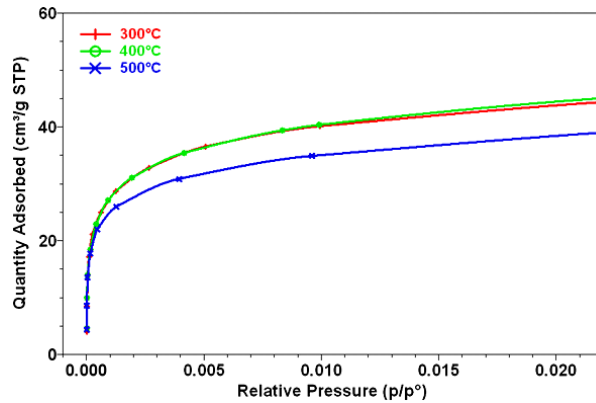


Fig.4.77. Izotermele de adsorbție de azot la presiuni relative mici, ale probelor, obținute prin calcinare la temperaturi cuprinse între 300÷500°C.

Se observă că între izotermele de adsorbție de azot pentru probele obținute la 300°C respectiv 400°C sunt aproape identice ceea ce sugerează că volumul de micropori respectiv dimensiunile acestora nu se modifică semnificativ pe acest domeniu de temperatură cu toate că s-a înregistrat o creștere a suprafeței specifice cu 18,02 m<sup>2</sup>/g. La creșterea temperaturii de obținere a probelor la 500°C s-a înregistrat o scădere a volumului total de azot adsorbit pe domeniul de presiuni relative  $p/p^0 < 0,02$  ceea ce indică faptul că o parte din microporii existenți la 400°C s-au închis datorită procesului de cristalizare a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Distribuția dimensională a microporilor determinată prin metoda HK din izotermele de adsorbție pe domeniul de presiuni relative mici este prezentată în figura 4.78.

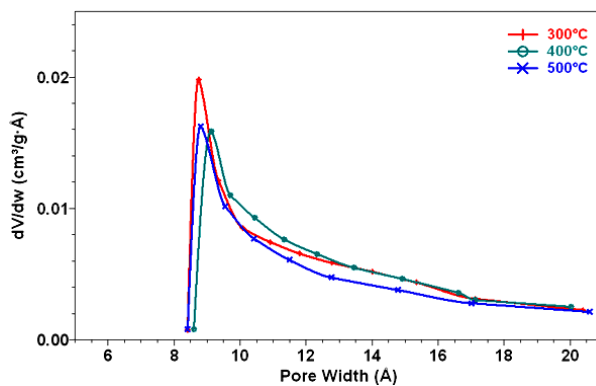


Fig.4.78. Distribuția microporilor pentru probele calcinate la temperaturi cuprinse între 300÷500°C.

Se observă că distribuția dimensională a microporilor cu dimensiuni cuprinse între 9÷20 Å nu se modifică semnificativ atunci când temperatura de obținere a

probelor este crescută de la 300÷500°C în schimb se înregistrează o creștere a suprafeței specifice cu 18,02 m<sup>2</sup>/g între 300÷400°C respectiv o scădere a suprafeței specifice între 400÷500°C cu 32,79 m<sup>2</sup>/g. Variația suprafeței specifice cu creșterea temperaturii pe domeniul 300÷1100°C este prezentată în figura 4.79.

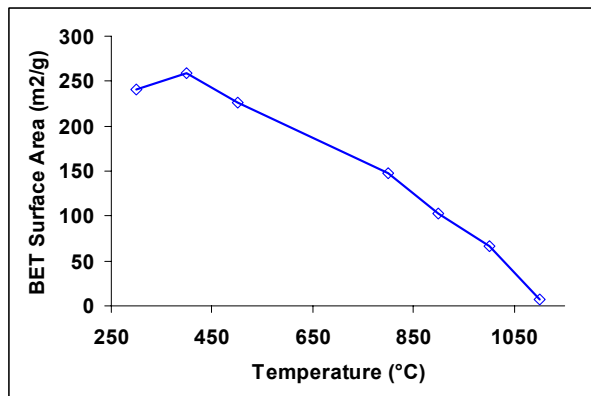


Fig.4.79. Evoluția suprafeței specifice BET la creșterea temperaturii de calcinare.

Pe domeniul de temperatură 300÷400°C, ținând cont că volumul și dimensiunile microporilor nu se modifică, creșterea suprafeței specifice BET se datorează formării unui volum de 0,049 cm<sup>3</sup>/g mezopori (Fig.4.80) prin eliminarea apei și a alcoolului izopropilic (formate prin procesul de condensare) din mezopori gelului. Pe domeniul de temperatură 400÷1100°C are loc o continuă descreștere a suprafeței specifice de la 258,76 m<sup>2</sup>/g la 7,09 m<sup>2</sup>/g datorită procesului de contracție a gelului combinată cu transformările polimorfe specifice pentru Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectiv datorită închiderii porilor mici prin procesul de sinterizare. Pe domeniul de temperatură 400÷1100°C are loc o reducere a suprafeței specifice cu 97,26%.

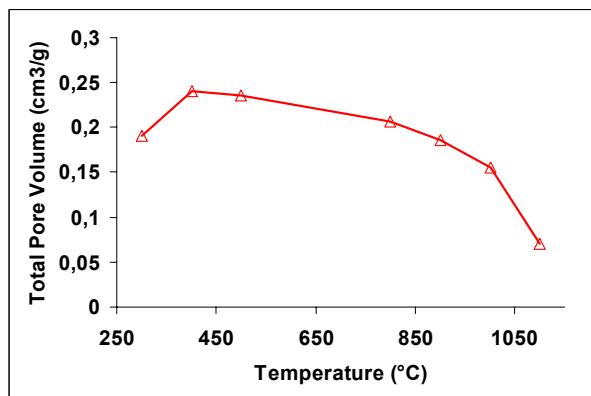


Fig.4.80. Evoluția volumului total de pori la creșterea temperaturii de calcinare.

Volumul total de mezopori pe domeniul de temperatură 300÷400°C crește cu 25,65% datorită formării unor mezopori, iar pe domeniul de temperatură 400÷1100°C scade cu 70,42%.

Figura 4.81 prezintă distribuția mezoporilor în funcție de volumul porilor determinată prin metoda BJH din izotermele de desorbție pentru gelurile calcinate la diferite temperaturi.

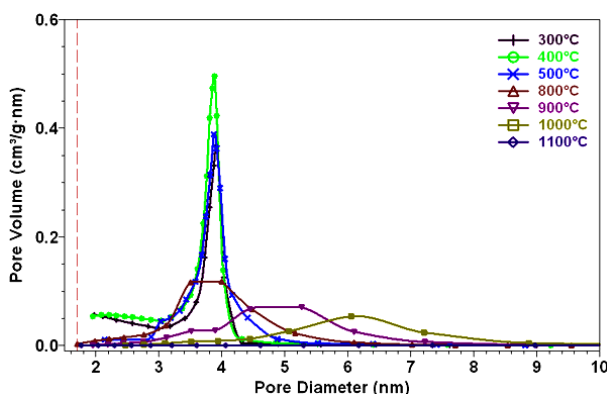


Fig.4.81. Evoluția distribuției mezoporilor la creșterea temperaturii de calcinare a gelurilor.

Se constată că pe domeniul de temperatură 300÷400°C are loc formarea unor mezopori cu dimensiunile cuprinse între 3,2÷4,2 nm. Pe domeniul 400÷800°C are loc reducerea volumului total de mezopori 13,7% concomitent cu o lărgire a domeniului de distribuție a porilor până la 3÷5,2 nm. Pe domeniul 500÷800°C are loc închiderea totală a microporilor ca un efect combinat al proceselor de contracție, sinterizare și transformarea polimorfă  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La creșterea temperaturii, pe domeniul 800÷900°C are loc o lărgire și o deplasare a distribuției dimensionale a porilor spre domeniul 3,2÷6,2 nm pentru, deplasare care continuă și la creșterea temperaturii astfel la 1000°C se obțin pori cu o distribuție dimensională cuprinsă între 4,6÷8,4 nm. Între temperaturile 1000÷1100°C are loc reducerea cu 0,084 cm<sup>3</sup>/g a volumului total de pori și o deplasare a distribuției dimensionale a porilor spre domeniul de pori cuprins între 20÷50 nm.

#### 4.2.5. Concluzii

Rezultatele cercetărilor asupra posibilităților de îmbunătățire a suprafeței specifice, a volumului de pori și a distribuției dimensionale a porilor în cazul oxidului de aluminiu obținut prin metoda sol-gel au arătat că natura solventului, catalizatorul, pH-ul, temperatura și modul de uscare a gelului, temperatura de calcinare, precum și prin folosirea de diferiți agenți poriferi se poate induce materialului final o porozitate controlată.

Rezultatele cercetărilor asupra adaosului de agenți de diluție de tip alcoolici au arătat că atât suprafața specifică cât și volumul total al porilor respectiv

dimensiunile acestora sunt influențate într-o foarte mică măsură de tipul de agent de diluție folosit.

Rezultatele experimentale asupra gelurilor preparate în cataliză bazică respectiv cataliză acidă arată că tipul de catalizator folosit influențează procesul de hidroliză și condensare a izopropoxidului de alumina, rezultând aerogeluri cu textură diferită. Prin calcinarea la 700°C aceste aerogeluri se transformă în  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mezoporos cu caracteristici porozimetrice dependente de tipul de catalizator folosit.

Rezultatele experimentale obținute în cadrul testării unor agenți poriferi demonstrează că atât suprafața specifică cât și volumul total al porilor respectiv dimensiunile acestora sunt puternic influențate de tipul de diol folosit ca și agent porifer, de cantitatea de adaos folosit, respectiv de temperatura la care se realizează tratamentul termic al probelor.

Rezultatele cercetărilor întreprinse în vederea stabilirii influenței temperaturii de sinterizare asupra texturii poroase a oxidului de aluminiu obținut prin metoda sol-gel arată că temperatura de calcinare influențează într-un mod hotărâtor atât variația polimorfă care se obține cât și porozitatea probelor. La creșterea temperaturii de calcinare apare o scădere a volumului total de pori și a suprafeței specifice a probelor. Probele obținute la temperaturi cuprinse între 300÷1100°C prezintă o structură mezoporoasă cu dimensiuni ale porilor cuprinse între 3÷50 nm, iar cele obținute la temperaturi de până la 500°C pe lângă structura mezoporoasă prezintă și o structură microporoasă cu dimensiunile porilor cuprinse între 0,9÷2 nm.

## 5. Concluzii generale

Metodele neconvenționale de sinteză a materialelor oxidice abordate în cadrul tezei de doctorat sunt: metoda calcinării unor combinații complexe, metoda combustiei și metoda sol-gel. Studiile întreprinse sunt orientate spre utilizarea acestor metode neconvenționale în sinteza unor materiale oxidice cu proprietăți dirijate.

Au fost parcurse succesiv următoarele faze:

- ✓ Studiul documentar sistematic și sintetic al aspectelor particulare privind utilizarea metodelor neconvenționale în sinteza unor materiale oxidice cu proprietăți dirijate.
- ✓ Sinteza unor compuși oxidici de tipul aluminatului tricalcic, a spinelului de magneziu precum și a pulberii de alumină prin metoda calcinării unor combinații complexe.
- ✓ Sinteza unor compuși intermetalici prin metoda combustiei, cu accent asupra obținerii de compuși intermetalici de tip: TiAl, NiAl și TiNi prin sinteză la temperaturi înalte prin reacții autopropagate (SHS), respectiv asupra obținerii de compuși oxidici de tipul aluminatului tricalcic, a spinelului de magneziu, precum și a pulberii de alfa-alumină prin combustie cu combustibil organic.
- ✓ Sinteza unor membrane, filme și geluri poroase de alumină utilizând metoda sol-gel, bazată pe hidroliza și policondensarea tri-izopropoxidului de aluminiu.

În urma studiilor întreprinse se desprind următoarele concluzii principale:

**1.** Prin metode neconvenționale se poate reduce temperatura de sinteză a compușilor oxidici și se pot obține produși cu proprietăți prestabilite: materiale nanostructurate cu porozitate controlată, materiale ceramice cu textură controlată, nanopulberi, materiale nanoporoase, filme, membrane, etc. Există diferențe esențiale între metodele neconvenționale studiate privind natura compușilor oxidici ce pot fi obținuți și caracteristicile acestora, ceea ce sugerează importanța alegerii metodei potrivite în funcție de scopul urmărit.

**2.** Sinteza unor compuși oxidici prin metoda calcinării unor combinații complexe prezintă un avantaj major, prin faptul că anionul azotat se poate introduce prin 2, 3 sau mai mulți azotați metalici, obținându-se combinații complexe în care natura și proporția cationilor se poate varia în limite foarte largi. Stoechiometria ionilor metalici în combinația complexă poate fi reglată în limite largi prin introducerea lor sub formă de azotați în același raport molar ca și în compusul oxidic proiectat. Prin conversia termică a combinației complexe are loc arderea ligandului și formarea unei atmosfere reducătoare, care în cazul cationilor tranziționali deplasează echilibrele redox în sensul favorizării formării compușilor oxidici, la cifre de oxidare inferioare.

- ❖ Rezultatele obținute în sinteza aluminatului tricalcic au dus la obținerea unor informații privind posibilitatea formării directe a  $C_3A$  atunci când se pornește de la combinațiile complexe de Ca și Al. Explicația comportării distincte a combinațiilor complexe conținând ambele specii cationice ( $Ca^{2+}$  și  $Al^{3+}$ ) în raportul corespunzător  $C_3A$ , – în sensul facilitării la maxim a formării aluminatului tricalcic, fără ca acesta să fie precedat de formarea  $C_{12}A_7$  – constă în structura combinației complexe, aceasta prezintă cele două specii cationice cu o distribuție statistică ce respectă raportul cationilor, iar în momentul descompunerii acestuia și a arderii restului organic, rezultă cei doi oxizi într-o stare amorfă și omogenitate maximă, astfel încât formarea aluminatului de calciu proiectat ar consta în principal dintr-un proces de ordonare a rețelei cristaline.
  - ❖ Rezultatele obținute în sinteza spinelului de magneziu arată că formarea spinelului  $MgAl_2O_4$  începe chiar sub  $500^\circ C$ , iar la  $700^\circ C$  se găsește sub formă bine cristalizată. Aluminatul de magneziu obținut din glioxilat la diferite temperaturi prezintă particule cu un spectru granulometric uniform cu dimensiunea particulelor cuprinsă între  $2\div 4 \mu m$ , aspect colțuros și structură nanocristalină. Dimensiunea cristalitelor este  $8.34 \text{ nm}$  la  $700^\circ C$  și crește odată cu creșterea temperaturii de calcinare la  $9,89 \text{ nm}$  la  $900^\circ C$ . Pulberile astfel obținute au o reactivitate mai ridicată și prezintă o sinterabilitate foarte bună.
  - ❖ Rezultatele obținute în sinteza unor pulberi nanocristaline de alumina la temperaturi joase, pornind de la glioxilatul de aluminiu cu și fără adaos de azotat de amoniu arată că prin calcinarea probelor timp de o oră la  $1000^\circ C$  se obține  $\alpha\text{-}Al_2O_3$  bine cristalizat cu o dimensiune medie a cristalitelor în jur de  $31 \text{ nm}$ , structură mezoporoasă și suprafețe specifice cuprinse între  $16\div 26 \text{ m}^2/\text{g}$ . Ținând cont că în cazul probei preparate numai din azotat de aluminiu formarea fazei  $\alpha$  are loc la  $900^\circ C$ , iar în cazul probelor preparate prin metoda glixilatului la aceeași temperatură  $Al_2O_3$  se află sub formă de faze mai reactive ( $\delta$  și  $\theta$ ) sugerează o reactivitate mai ridicată ale acestor pulberi față de pulberile obținute folosind azotat de aluminiu.
- 3. Sinteza unor compuși oxidici prin metoda combustiei prezintă un avantaj major prin faptul că la baza acestei metode stau procese redox a căror exotermicitate asigură energia (totală sau parțială) necesară desfășurării reacțiilor chimice care conduc la obținerea compușilor proiectați.**
- ❖ Rezultatele obținute în cazul sintezei unor compuși intermetalici ai nichelului și aluminiului prin metoda SHS, arată că se poate obține  $NiAl$ , ca fază unică, atât în atmosferă oxidantă cât și în pat de grafit însă pentru ca epruvetele să își păstreze forma inițială dată prin presare și să rezulte un produs sinterizat este nevoie ca presarea să se facă la presiuni suficient de ridicate ( $273 \text{ MPa}$ ) iar combustia să se realizeze în pat de grafit. În cazul sintezei unor compuși intermetalici ai titanului și ai aluminiului, faza proiectată  $TiAl$  se obține în amestec cu  $Ti_3Al$  sub forma unei pastile cilindrice sinterizate atât în cazul combustiei în aer cât și în cazul combustiei în pat de grafit. Produsul își păstrează forma inițială dată prin presare atunci când presarea se realizează la presiuni de peste  $164 \text{ MPa}$ . La sinteza unor compuși intermetalici ai titanului și ai nichelului, prin combustie în aer se obține un amestec de  $TiNi$ ,  $TiNi_3$ ,  $Ti_3Ni_4$  și

- TiO<sub>2</sub> (rutil), însă în timpul combustiei apare o deformare puternică a epruvetei atunci când se folosesc presiuni de presare de până la 383 MPa.
- ❖ Cercetările efectuate în cazul combustiei cu combustibil organic, arată că această metodă oferă o serie de avantaje la obținerea pulberilor de oxizi, respectiv compuși oxidici. Această metodă permite pe de o parte obținerea directă din procesul de combustie a unor oxizi cum este  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în stare cristalină, iar pe de altă parte permite obținerea de pulberi oxidice în stare amorfă cu dimensiuni ale particulelor variabile în funcție de combustibilul utilizat.
    - În sistemul CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, prin metoda combustiei, în condițiile de lucru descrise formarea aluminaților de calciu are loc la temperaturi relativ ridicate, începând în jur de 800°C, fiind precedată de cristalizarea CaO. Primul produs de reacție format este C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, evoluția compoziției fazale fiind similară cu cea din metoda clasică.
    - În sistemul MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, formarea produsului de reacție (spinelul) prin metoda combustiei, are loc la temperaturi relativ joase, în jur de 500°C, fără să fie precedată de cristalizarea MgO sau Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Caracteristicile morfologice ale pulberii spinelice obținute, variază în funcție de combustibilul utilizat, s-au obținut aglomerări de particule cu forme rotunjite și cristalite a căror dimensiune variază mult în funcție de natura combustibilului de la aproximativ 3 nm pentru uree, la aproximativ 10 nm pentru  $\beta$ -alanină. Prin cercetările efectuate s-a scos în evidență faptul că în procesul de combustie tipul de agent reducător (tipul de combustibil) are un rol deosebit de important, el determinând temperatura maximă atinsă în cadrul procesului de combustie, controlând totodată gradul de conversie, formarea fazelor, morfologia particulelor și natura aglomeratelor.
- 4.** Sinteza unor compuși oxidici prin metoda sol-gel prezintă un avantaj major prin faptul că permite obținerea de materiale cu porozitate controlată.
- 4.1.** Prin prepararea unor materiale cu porozitate mare, macroporoase, se poate reduce contracția la uscare în așa măsură încât acestea se pot usca fără apariția fisurilor și crăpăturilor. Prin obținerea de soluri cu particule solide de dimensiuni controlate, precum și grad de cristalinitate controlat, se pot stabili condițiile prin care acest sol se poate transforma într-un material ceramic cu porozitate controlată.
- 4.2.1.** În cadrul cercetărilor s-au studiat și testat posibilitățile de obținere a unor membrane de alumină, prin metoda sol-gel bazată pe hidroliza și policondensarea tri-izopropoxidului de aluminiu.
- ❖ S-au obținut membrane asimetrice formate dint-un suport aluminos macroporos pe care s-a depus prin metoda sol-gel un strat continuu de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu grosimi cuprinse între 20÷40  $\mu$ m și o aderență foarte bună la suport. Caracteristicile texturale și rezistențele chimice respectiv termice mari specifice aluminei, respectiv ceramicii aluminoase, conferă acestor membrane ceramice aplicabilitate în procesele de separare a gazelor și a lichidelor corozive la temperaturi mari.



**4.2.2.** În cadrul cercetărilor s-a elaborat și testat un proces de obținere a unor filme poroase de alumina depuse pe suport de sticlă, prin metoda sol-gel pornind de la tri-izopropoxid de aluminiu.

- ❖ Prin stabilirea condițiilor de sinteză s-a obținut o gamă largă de filme continue de alumina fără fisuri și crăpături formate din particule nanometrice de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , filme cu o grosime cuprinsă între  $20\div 40\ \mu\text{m}$ , care prezintă pe lângă structura macroporoasă și o structură mezoporoasă.

**4.2.3.** Rezultatele obținute în cercetărilor întreprinse în vederea testării posibilităților de control al porozității filmelor de alumina, arată că dimensiunile porilor pot fi controlate prin folosirea alcoolului polivinilic cu rol de agent porifer.

- ❖ Alcoolul polivinilic contribuie la îmbunătățirea calitativă a filmelor având un efect multiplu asupra acestora, pe lângă rolul de agent porifer, acționează ca și liant la rece asupra particulelor de alumina, astfel rezultând filme care prezintă o tendință mai redusă de fisurare la uscare și ardere.
- ❖ Prin adaos de alcool polivinilic suprafața specifică a filmelor poate fi crescută cu  $19,5\div 215,44\%$  pentru filmele calcinate la diferite temperaturi.
- ❖ Volumul total al porilor poate fi crescut semnificativ prin creșterea cantității de adaos de alcool polivinilic respectiv prin scăderea temperaturii de calcinare în limite largi pe domeniul  $0,156\div 0,458\ \text{cm}^3/\text{g}$ .
- ❖ Temperatura de calcinare a filmelor obținute prin metoda sol-gel are un rol hotărâtor în formarea texturii și compoziției fazale a acestor filme. Prin calcinare la diferite temperaturi cuprinse între  $800^\circ\text{C}\div 1100^\circ\text{C}$  se obțin diferitele faze polimorfe ale aluminei care conferă acestora rezistențe chimice și termice diferite.

**4.2.4.** În cadrul cercetărilor realizate pentru îmbunătățirea suprafeței specifice, a volumului de pori și a distribuției dimensionale a porilor în cazul oxidului de aluminiu obținut prin metoda sol-gel s-au urmărit parametrii procesului care determină porozitatea gelului și anume: natura solventului, catalizatorul, pH-ul, temperatura și modul de uscare a gelului, temperatura de calcinare, precum și folosirea de diferiți agenți poriferi se poate induce materialului final o porozitate controlată.

- ❖ Rezultatele cercetărilor asupra adaosului de agenți de diluție de tip alcooli au demonstrat că atât suprafața specifică cât și volumul total al porilor respectiv dimensiunile acestora sunt influențate într-o foarte mică măsură de tipul de agent de diluție folosit.
- ❖ Rezultatele experimentale asupra gelurilor preparate în cataliză bazică respectiv cataliză acidă arată că tipul de catalizator folosit influențează procesul de hidroliză și condensare a izopropoxidului de alumina, rezultând aerogeluri cu textură diferită. Prin calcinarea la  $700^\circ\text{C}$  aceste aerogeluri se transformă în  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mezoporos cu caracteristici porozimetrice dependente de tipul de catalizator folosit. Atunci când se folosește acid azotic cu rol de catalizator se obțin suprafețe specifice cuprinse între  $164,31\div 176,66\ \text{m}^2/\text{g}$ , suprafața specifică înregistrând o ușoară creștere odată cu creșterea cantității de acid adăugat. Atunci când nu se folosește catalizator sau se folosește cataliză bazică prin adaos de  $\text{NH}_3$  se obțin suprafețe specifice de  $200,78\div 201,85\ \text{m}^2/\text{g}$ .

- ❖ Rezultatele experimentale obținute în cadrul testării unor agenți poriferi demonstrează că atât suprafața specifică cât și volumul total al porilor respectiv dimensiunile acestora sunt puternic influențate de tipul de diol folosit ca și agent porifer, de cantitatea de adaos folosit, respectiv de temperatura la care se realizează tratamentul termic al probelor.
  - Suprafața specifică cea mai mare de 329,20 m<sup>2</sup>/g s-a obținut prin adaos de 1,4-butandiol, când suprafața specifică a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a fost mărită cu 103 m<sup>2</sup>/g față de cel preparat fără adaos. Cel mai mare volum total al mezoporiilor s-a obținut pentru proba preparată cu adaos de 1,6-hexandiol, când volumul mezoporiilor a crescut de la 0,236 cm<sup>3</sup>/g (proba fără adaos) la 0,658 cm<sup>3</sup>/g.
  - În cazul probelor preparate cu adaos de diferite cantități de alcool polivinilic, s-a arătat că suprafața specifică poate fi crescută cu 39,74÷484,99%, respectiv volumul total al porilor poate fi crescut semnificativ cu până la 338,57% față de probele preparate fără adaos, prin creșterea cantității de alcool polivinilic adăugat.
- ❖ Rezultatele cercetărilor întreprinse în vederea stabilirii influenței temperaturii de sinterizare asupra texturii poroase a oxidului de aluminiu obținut prin metoda sol-gel în cataliză acidă arată că probele obținute la temperaturi cuprinse între 300÷1100°C prezintă o structură mezoporoasă cu dimensiuni ale porilor cuprinse între 3÷50 nm, iar cele obținute la temperaturi de până la 500°C pe lângă structura mezoporoasă prezintă și o structură microporoasă cu dimensiunile porilor cuprinse între 0,9÷2 nm.
  - S-a stabilit că distribuția dimensională a microporiilor nu se modifică semnificativ pe domeniul de temperatură 300÷500°C în schimb s-a înregistrat o variație a suprafeței specifice. Pe domeniul 500÷800°C are loc închiderea totală a microporiilor ca un efect combinat al proceselor de contracție, sinterizare și transformarea polimorfă  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
  - Pe domeniul de temperatură 400÷1100°C are loc o continuă descreștere a suprafeței specifice de la 258,76 m<sup>2</sup>/g la 7,09 m<sup>2</sup>/g datorită procesului de contracție a gelului combinată cu transformările polimorfe specifice pentru Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectiv datorită închiderii porilor mici prin procesul de sinterizare.
  - Volumul total de mezopori pe domeniul de temperatură 300÷400°C crește cu 25,65% datorită formării unor mezopori, iar pe domeniul de temperatură 400÷1100°C scade cu 70,42%.

Rezultatele cercetărilor efectuate în cadrul tezei de doctorat fac obiectul unei cărți apărute la editura „Politehnica”, a unui proiect de cercetare de tip PN2-TD și a unui număr de 17 lucrări publicate sau comunicate în țară sau în străinătate, dintre care 3 articole în reviste cotate ISI.

## Bibliografie

1. Lazău I., Păcurariu C., **Ecsedi Z.**, Ianoș R. – Metode neconvenționale utilizate în sinteza compușilor oxidici, Ed. Politehnica, Timișoara, 2006.
2. Binner J.G.P. – Advanced ceramic processing and technology, vol. 1, Noyes Publications, New Jersey, 1990.
3. Valenzuela R. – Magnetic Ceramics, Cambridge University Press, 1994.
4. Segal D. - Chemical synthesis of advanced ceramic materials, Cambridge University Press, New York-Port Chester-Melbourne-Sydney, 1989.
5. Mușat V. - Ceramică avansată, Ed. Tehnică, București, 2001.
6. Sōmiya S., Aldinger F., Claussen N., Spriggs R.M., Uchino K., Koumoto K., Kaneno M. – Handbook of Advanced Ceramics, Academic Press, London-New York-San Diego, 2003.
7. Cahn R.W. – The Coming of Materials Science, Elsevier, Amsterdam, 2001.
8. Wachtman J.B., Haber R.A. – Ceramic films and coatings, Noyes Publications, New Jersey, 1993.
9. \*\*\*European White Book on Fundamental Research in Materials Science, Max Planck multimedia, Stuttgart, 2001.
10. Andronescu E., Toma N., Toma G. – Compozite ceramică-ceramică, Ed. Cerconsin, București, 2001.
11. Richerson D.W. – Modern Ceramic Engineering, Marcel Dekker, New York, 1992.
12. Brook R.J. – Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials, Pergamon Press, Oxford, 1991.
13. Tjong S.C. – Nanocrystalline Materials: Their Synthesis-Structure-Property Relationships and Applications, Elsevier, Oxford, 2006.
14. Singh N.H. – Nanostructured Materials and Nanotechnology, Academic Press, 2002.
15. Macarovici C.Gh., Macarovici D. – Chimia oxizilor dubli și utilizările lor, Ed. Academiei, București, 1975.
16. Mitsuharu M., Sato S., Pat. Jpn., No.07 268 239, Oct. 17, 1995.
17. Corral-Flores V., Kūpferling M., Bueno-Basques D., Matutes-aquino J.A., Grössinger R. – Preparation of  $\text{LaFe}_{12}\text{O}_{19}$  by coprecipitation method to reduce the sintering time, *Int. J. of Mater. Prod. Tech.*, 27 (1-2), 2006, pp.124-129.
18. Gaikwad S.P., Dhesphande S.B., Kholam Y.B., Samuel V., Ravi, V. – Coprecipitation method for the preparation of nanocrystalline ferroelectric  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , *Mater. Lett.*, 58 (27-28), 2004, pp.3474-3476.
19. Nakatani T., Okamoto H., Ota R. – Preparation of  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  mixed oxide powders by the coprecipitation method for the purification catalysts of automotive emission, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 26 (1-3), 2003, pp.859-863.
20. Zorel Jr. H.E., Guinesi L.S., Ribeiro C.A., Crespi M.S. –  $\text{SrTiO}_3$  preparation through coprecipitation methods, *Mater. Lett.*, 42 (1), 2000, pp.16-20.
21. Peng Z., Wang G., Zhang W, Zhang L. – Nano-sized  $\text{CaTiO}_3$  prepared by chemical coprecipitation method, *Gongneng Cailiao/Journal of Functional Materials* 27 (5), 1996, pp.429-430.
22. Chen J.P., Sorensen C.M., Klabunde K.J., Hadjipanayis G.C., Devlin E., Kostikas A. – Size-dependent magnetic properties of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  fine particles

- synthesized by coprecipitation, *Phys. Rev. B - Condens. Matter.*, 54 (13), 1996, pp.9288-9296.
23. Kim M.-H., Golovchanski A., Lee S.I., Park T.-G., Song T.K. – Synthesis of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> nanopowders by milling coprecipitation method, *Journal of Electroceramics*, 13 (1-3), 2004, pp.367-371.
  24. Murugan A.V., Samuel V., Navale S.C., Ravi V. – Phase evolution of NiTiO<sub>3</sub> prepared by coprecipitation method, *Mater. Lett.*, 60 (15), 2006, pp.1791-1792.
  25. Becherescu D., Lazău I., Menessy I., Vlaicu S., Winter F. – Brevet România, nr. 93046/1987, nr. 94694/1987, nr. 94695/1987, nr.94696/1987.
  26. Lazău I., Jurca M., Martin O. – Utilizarea hidrosilicatului de calciu de precipitare la obținerea unor pigmenți ceramici, *Materiale de Construcții*, 20 (41), 1990, pp.223-225.
  27. Jurca R.M. – Pigmenți ceramici din precursori hidrosilicatici, Teză de doctorat, Universitatea „Politehnica” din Timișoara, 2004.
  28. Sim S.A. – Teză de doctorat, Sinteza unor compuși oxidici prin metode neconvenționale, Universitatea „Politehnica” din Timișoara, 2003.
  29. Ciontea-Mirea L., Winter F. – Pigmenți luminescenți pe bază de silicat de zinc, *Materiale de Construcții*, 16 (3), 1986, pp.176-178.
  30. Lazău I., Păcurariu C., **Ecsedi Z.**, Ianoș R. - Metode neconvenționale utilizate în sinteza compușilor oxidici, *Zilele Academice Timișene 10, 24-25 mai, Timișoara*, 2007.
  31. Okada Y., Ishida H., Sasaki K., J.F. Young, Mitsuda T. – Low-Temperature Synthesis of β-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> from Hillebrandite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (5), 1994, pp.1313-1318.
  32. Xie L., Ma J., Wu P., Tian H., Zhao Z., Zhou J., Hu Y., Wang Y., Tao J., Zhu, X. – Hydrothermal synthesis and characterization of bismuth titanate regular tetrahedron crystallites, *Mater. Res. Bulletin* 42 (2), 2007, pp.389-393.
  33. Kim J.-R., Myeong W.-J., Ihm S.-K. – Characteristics in oxygen storage capacity of ceria-zirconia mixed oxides prepared by continuous hydrothermal synthesis in supercritical water, *Appl. Catalysis B: Environmental*, 71 (1-2), 2007, pp.57-63.
  34. Pan Q., Jia J., Huang K., He D. – Intense blue-light emission from hydrothermally synthesized lead zirconate titanate platelets, *Mater. Lett.*, 61 (4-5), 2007, pp.1210-1213.
  35. Niu J. – Hydrothermal synthesis of nano-crystalline hydroxyapatite, *Key Engineering Materials*, 330-332 I, 2007, pp.247-250.
  36. Qin A.-M., Fang Y.-P., Su C.-Y. – Hydrothermal synthesis of HgTe rod-shaped nanocrystals, *Mater. Lett.*, 61 (1), 2007, pp.126-129.
  37. Tang Z., Hu L., Zhang Z., Li J., Luo S. – Hydrothermal synthesis of high surface area mesoporous lithium aluminate, *Mater. Lett.* 61 (2), 2007, pp.570-573.
  38. Zhang G., He F., Zou X., Gong J., Tu H., Zhang H., Zhang Q., Liu Y. – Hydrothermal synthesis and photocatalytic property of KNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> with nanometer leaf-like network, *J. Alloy. Comp.*, 427 (1-2), 2007, pp.82-86.
  39. Yu J., Xiong J., Cheng B., Yu Y., Wang J. – Hydrothermal preparation and visible-light photocatalytic activity of BiWO<sub>3</sub> powders, *J. Solid State Chem.*, 178 (6), 2005, pp.1968-1972.
  40. Lessing P.A. – Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 68 (5), 1989, pp.1002-1007.

41. Yang J., Lian J., Dong Q., Guan Q., Chen J., Guo Z. – Synthesis of YSZ nanocrystalline particles via the citrate-nitrate combustion route using diester phosphate (PE) as dispersant, *Mater. Lett.*, 57 (19), 2003, pp.2792-2797.
42. Lee D.W., Won J.H., Shim K.B. – Low temperature synthesis of BaCeO<sub>3</sub> nano powders by citrate process, *Mater. Lett.*, 57 (22-23), 2003, pp.3346-3351.
43. Barros B.S., Barbosa R., Dos Santos N.R., Barros T.S., Souza M.A. – Synthesis and x-ray diffraction characterization of nanocrystalline ZnO obtained by Pechini method, *Inorg. Mater.*, 42 (12), 2006, pp.1348-1351.
44. Murugan A.V., Navale S.C., Ravi V. – Preparation of nanocrystalline ferroelectric BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> by Pechini method, *Mater. Lett.*, 60 (8), 2006, pp.1023-1025.
45. Lin Y.-J., Chang Y.-H., Yang W.-D., Tsai B.-S. – Characteristics of the precursors and their thermal decomposition during the preparation of LiNbO<sub>3</sub> thin films by the Pechini method, *Thin Solid Films*, 515 (4), 2006, pp.1455-1460.
46. Bernardi M.I.B., Soledade L.E., Santos I.A., Leite E.R., Longo E., Varela J.A. – Influence of the concentration of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the viscosity of the precursor solution on the electrical and optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films produced by the Pechini method, *Thin Solid Films*, 405 (22), 2002, pp.228-233.
47. Lin Y.-J., Chang Y.-H., Yang W.-D., Tsai B.-S. – Synthesis and characterization of ilmenite NiTiO<sub>3</sub> and CoTiO<sub>3</sub> prepared by a modified Pechini method, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (8), 2006, pp.789-794.
48. Arul Antony S., Nagaraja K.S., Reedy G.L.N., Sreedharan O.M. – A polymeric gel auto combustion method for the lower temperature synthesis of SrR<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (R= Y, La, Sm, Eu, Gd, Er, Yb), *Mater. Lett.*, 51 (5), 2001, pp.414-419.
49. Brezeanu M., Patron L., Andruh M. – Combinații complexe polinucleare și aplicațiile lor, Ed. Academiei, București, 1986.
50. Ilie I., Patron L., Brezeanu M., Segal E., Filoti, G. – Synthesis of nickel ferrite from polynuclear coordination compounds, *J. Mater. Sci. Lett.*, 6 (8), 1987, pp.932-934.
51. Carp O., Segal E., Brezeanu M., Barjega R., Stănică N. – Nonconventional methods for obtaining hexaferrites: I. Lead hexaferrite, *J. Therm. Anal.*, 50 (1-2), 1997, pp.125-135.
52. Carp O., Barjega R., Segal E., Brezeanu M. – Nonconventional methods for obtaining hexaferrites: II. Barium hexaferrite, *Thermochim. Acta.*, 318 (1-2), 1998, pp.57-62.
53. Brezeanu M., Badea M., Ciomaga C., Marinescu D., Stănică, N., Ștefănescu D. – Polynuclear complex compounds containing chromium(III) and zinc(II), *Rev. Roum. Chem.*, 42 (10), 1997, pp.955-960.
54. Lazău I., Sim A., Păcurariu C., Becherescu D. – The use of some unconventional methods in the calcium aluminates synthesis, *Materiale de Construcții*, 31 (3), 2001, pp.203-209.
55. Păcurariu C., Ștefănescu M., Lazău I., Bîrzescu M. – Spinel pigments in the ZnO-CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system prepared from organometallic precursors, *Key Engineering Materials*, 132-136, 1997, pp.113-116.
56. Păcurariu C., Lazău I., Becherescu D., Boboș I. – Characterization of spinel pigments in the ZnO-CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system prepared using organometallic precursors, *Rev. Roum. Chem.*, 1997, 42 (6), pp. 447-454.

57. Patil K.C., Aruna S.T., Ekambaram S. – Combustion synthesis, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2 (2), 1997, pp.158-165.
58. Patil K.C., Aruna S.T., Mimani T. - Combustion synthesis: An update, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 6 (6), 2002, pp.507-512.
59. Aruna S.T., Patil K.C. – Synthesis and properties of nanosize titania, *J. Mater. Synth. Process.*, 4 (3), 1996, pp.175-179.
60. Anuradha T.V., Ranganathan S., Mimani T., Patil K.C. – Combustion synthesis of nanostructured barium titanate, *Scripta Mater.*, 44 (8-9), 2001, pp.2237-2241.
61. Ianoş R., Lazău I., Păcurariu C. – The synthesis of some oxides using the combustion method. Study of the reactivity of different metal nitrates-fuels mixtures, *Roumanian Journal of Materials*, 36 (2), 2006, pp.102-119.
62. Păcurariu C. – Teză de doctorat, Universitatea „Politehnica” din Timișoara, 1997.
63. Mimani T., Ghosh S. – Combustion synthesis of cobalt pigments: Blue and pink, *Curr. Sci.*, 78 (7), 2000, pp.892-896.
64. Brinker C.J., Scherer G.W. – Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, Boston-San Diego-New York-London-Sydney-Tokyo-Toronto, 1990.
65. **Ecsedi Z.**, Synthesis of Tailored Porosity Materials Using the Sol-Gel Method, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timișoara*, 52 (1-2), 2007, pp.1-4.
66. Barău A., Crișan M., Gartner M., Jitianu A., Zaharescu M., Ghița A., Danciu V., Coșoveanu V., Marian I.O. – Photothermal and photocatalytic processes on TiO<sub>2</sub> based materials prepared by sol-gel method, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 37 (3), 2006, pp.175-178.
67. Phani A.R., Santucci S. – Microwave irradiation as an alternative source for conventional annealing: A study of pure TiO<sub>2</sub>, NiTiO<sub>3</sub>, CdTiO<sub>3</sub> thin films by a sol-gel process for electronic applications, *J. Phys. Condens. Matter.*, 18 (30), 2006, pp.6965-6978.
68. Stoica T.F., Gartner M., Stoica T., Losurdo M., Teodorescu V.S., Blanchin M.G., Zaharescu M. – Properties of high-porosity sol-gel derived indium-tin oxide films, *J. Optoelectronics Adv. Mater.*, 7 (5), 2005, pp.2353-2358.
69. Youssef S., Al Asmar R., Podlecki J., Pascal Delannoy F., Zaatar Y., Foucaran A. – Characterization of LiTaO<sub>3</sub> thin films fabricated by sol-gel technique, *Microelectron. J.*, 38 (1), 2007, pp.63-66.
70. Cernea M. – Sol-gel synthesis and characterization of BaTiO<sub>3</sub> powder, *J. Optoelectronics Adv. Mater.*, 7 (6), 2005, pp.3015-3022.
71. Yuan Y., Zhang S., You W. – Synthesis of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel nanometer powder via biology polysaccharide assisted sol-gel process, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 30 (3), 2004, pp.223-227.
72. Barău A., Crișan M., Zaharescu M., Jitianu A., Crișan D. – WC powders obtained by sol-gel and coprecipitation methods, *Rev. Roum. Chem.*, 49 (3-4), 2004, pp.205-212.
73. Jitianu A., Raileanu M., Crișan M., Predoi D., Jitianu M., Stanciu L., Zaharescu M. – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> nanocomposites obtained via alkoxide and colloidal route, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 40 (2-3), 2006, pp.317-323.
74. Maki T., Sakka S. – Preparation of alumina fibers by sol-gel method, *J. Non-Cryst. Solids*, 100 (1-3), 1987, pp.303-308.
75. Song K.C. – Preparation of Mullite Fibers by the Sol-Gel Method, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 13 (1-3), 1999, pp.1017-1021.

76. Hu Y.I. – Preparation of lead zirconate titanate ceramic fibers by sol-gel method, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 18 (3), 2000, pp.235-247.
77. Klein L.C. – Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and specialty shapes, Noyes Publications, New Jersey, 1988.
78. Lu G.Q., Zhao X.S. – Nanoporous materials: Science and engineering, Imperial College Press, London, 2004.
79. Casey P.S., Rossouw C.J., Boskovic S., Lawrence K.A., Turney T.W. – Incorporation of dopants into the lattice of ZnO nanoparticles to control photoactivity, *Superlattice. Microst.* 39 (1-4), 2006, pp.97-106.
80. Lee S.-H., Deshpande R., Parilla P.A., Jones K.M., To B., Mahan A.H., Dillon A.C. – Crystalline WO<sub>3</sub> nanoparticles for highly improved electrochromic applications, *Adv. Mater.*, 18 (6), 2006, pp.763-766.
81. Yamamoto G., Sato Y., Takahashi T., Omori M., Okubo A., Tohji K., Hashida T. – Mechanical properties of binder-free single-walled carbon nanotube solids, *Scripta Mater.*, 54 (2), 2006, pp.299-303.
82. Mencarelli D., Rozzi T., Maccari L., Di Donato A., Farina M. – Electronic properties of carbon nanotubes investigated by means of standard electromagnetic simulators, *Phys. Rev. B Condens. Matter.*, 75 (8), 2007, art. no. 085402.
83. Gole J.L., Wang Z.L., Dai Z.R., Stout J., White M. – Silica-based nanospheres, nanowires, nanosubstrates, nanotubes, and nanofiber arrays, *Colloid Polymer Sci.*, 281 (7), 2003, pp.673-685.
84. Bunshah R.F. – Handbook of hard coatings, Noyes Publications, New Jersey, 2001.
85. Cheetham A.K., Day P. – Solid State Chemistry Techniques, Clarendon Press, Oxford, 1988.
86. Brundle C.R., Evans C.A., Wilson S. – Encyclopedia of Materials Characterization, Manning Publications Co., Greenwich, 1992.
87. Becherescu D., Cristea V., Marx Fr., Menessy I., Winter Fr. – Metode fizice în chimia silicaților, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1977.
88. \*\*\*The Powder Diffraction File, JCPDS-Joint Committee on Powder Diffraction Standards International Centre for Diffraction Data, 1997.
89. Atkins P.W. – Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford, 1998.
90. Webb P.A., Orr C. – Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, 1997.
91. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. – Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, Academic Press, London, 1999.
92. Ploaie P.G., Petre Z. – Introducere în microscopia electronică cu aplicații la biologia celulară și moleculară, Ed. Academică, București, 1979.
93. Brezeanu M., Safarica E., Segal E., Patron L., Robu T. – An analysis of thermal decomposition of coordination polinuclear compounds in Fe(III), Mn(II), Ni(II) systems, *Rev. Roum. Chem.*, 27 (1), 1982, pp.137-146.
94. Bîrzescu M., Cristea M., Ștefănescu M., Constantin Gh. – Brevet. Rom., nr. 102501, sept.27, 1990.
95. Lazău I., Păcurariu C., **Ecsedi Z.** – Tricalcic Aluminate Synthesis by Unconventional Methods, *Proc. Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering XIV*, Vol. 1, Ed. Printech, București, 2005, pp.110-117.



96. Domanski D., Urretavizcaya G., Castro F.J., Gennan F.C. – Mechanochemical synthesis of magnesium aluminate spinel powder at room temperature, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 (11), 2004, pp.2020-2024.
97. Angappan S., Berchmans L.J., Augustin C.O. – Sintering behaviour of  $MgAl_2O_4$  - A prospective anode material., *Mater. Lett.*, 58 (17-18), 2004, pp.2283-2289.
98. Chen S.-K., Cheng M.-Y., Lin S.-J. – Reducing the sintering temperature for  $MgO-Al_2O_3$  mixtures by addition of cryolite ( $Na_3AlF_6$ ), *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 (3), 2002, pp.540-544.
99. Ghosh A., Das S.K., Biswas J.R., Tripathi H.S., Banerjee G. – The effect of ZnO addition on the densification and properties of magnesium aluminate spinel, *Ceram. Int.*, 26 (6), 2000, pp.605-608.
100. Ganes I., Bhattacharjee S., Saha B.P., Johnson R., Mahajan Y.R. – A new sintering aid for magnesium aluminate spinel, *Ceram. Int.*, 27 (7), 2001, pp. 773-779.
101. Păcurariu C., Lazău I., **Ecsedi Z.**, Lazău R., Barvinschi P., Mărginean G. – New Synthesis Methods of  $MgAl_2O_4$  Spinel, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27 (2-3), 2007, pp.707-710.
102. Petzold A., Ulbrich J. – Aluminiumoxid: rohstoff, Werkstoff, Werkstoffkomponente, Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1991.
103. Kingsley J.J., Patil K.C. – Novel combustion process for the synthesis of fine particle alpha-alumina and related oxide materials, *Materials Letters*, 6 (11-12), 1988, pp.427-432.
104. **Ecsedi Z.**, Lazău I., Ianoş R., Păcurariu C., Barvinschi P. – Low temperature synthesis of nanocrystalline  $\alpha$ -alumina by unconventional methods, *E-MRS Fall Meeting, 17-21 Sept., Warsaw*, 2007.
105. Lazău I., Păcurariu C., Ianoş R., **Ecsedi Z.**, Ianoşev S. – Particular Aspects of Oxide Powders Synthesis Using Unconventional Methods, *Romanian Journal of Materials*, 37 (3), 2007, pp.185-197.
106. Merzhanov A.G., Shkiro V.M., Borovinskaya I.P. – Certif.N. 255221,1967, App1.N 1170735; France Pat.N 2088668, 1972; US Pat.N 3726643,1973, UK Pat.N 1321084, 1973.
107. Merzhanov A.G. – The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis, *J. Mater. Chem.*, 14 (12), 2004, pp.1779-1786.
108. Orrù R., Cincotti A., Locci A., Licheri R., Medda E., Delogu F., Pilloni G., Usai G., Cao G. – Novel Combustion Synthesis Technologies, *Workshop "Materials Science in Italy in the European Frame"*, Florence, April 12 – 13, 2002.
109. Anselmi-Tamburini U., Maglia F., Spinolo G., Munir Z.A. – Combustion Synthesis: an Effective Tool for the Synthesis of Advanced Materials, *Science and Technology, Chimica & Industria*, Dicembre 2000.
110. Yukhvid V.I. – Modifications of SHS processes, *Pure & Appl. Chem.*, 64 (7), 1992, pp.977-988.
111. Barzykin V.V. – Initiation of SHS processes, *Pure & Appl. Chem.*, 64 (7), 1992, pp.909-918.
112. Zanotti C., Giuliani P., Monagheddu M., Bertolino N. – Modeling of Ignition Phenomena in Combustion Synthesis, *Ninth International Conference On Numerical Combustion*, Sorrento, Italy, 2002.
113. Lovas T., Mauss F., Mastorakos E. – Comparison and Validation of Reduction Methods Applying CSP and Lifetime Analysis for Ignition Phenomena, *Ninth International Conference On Numerical Combustion*, Sorrento, Italy, 2002.



114. Merzhanov A.G., Rogachev A.S. – Structural macrokinetics of SHS processes, *Pure & Appl. Chem.*, 64 (7), 1992, pp.941-953.
115. Shteinberg A.S., Knyazik V.A. – Macrokinetics of high-temperature heterogeneous reactions: SHS aspects, *Pure & Appl. Chem.*, 64 (7), 1992, pp.965-976.
116. Walley S.M., Balzer J.E., Proud W.G., Field J.E. – Response of thermites to dynamic high pressure and shear, *Proc. R. Soc. London, A* 456, 2000, pp.1483-1503.
117. Merzhanov A.G. – Self-Propagating High-Temperature Synthesis: Twenty Years of Search and Findings, *USSR Academy of Science*, Chernogolovka, 1989.
118. Segadaes M.A., Morelli M.R., Kiminami R.G.A. – Combustion Synthesis of Aluminium Titanate, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 (7), 1998, pp.771-781.
119. Borovinskaya I. P. – Chemical classes of the SHS processes and materials, *Pure & Appl. Chem.*, 64 (7), 1992, pp.919-940.
120. Kopit Y. – The ability of systems based on Ni, Al and Ti to be synthesized by self-propagating high-temperature synthesis (SHS), *Intermetallics*, 9 (5), 2001, pp.387-393.
121. Merzhanov A.G., Rogachev A. S., Sychev A. E. – Self-Propagating High-Temperature Synthesis: First Space Experiments, *Dokl. Phys. Chem.*, 362 (1-3), 1998, pp.299-303.
122. Curfs C., Turrillas X., Vaughan G.B.M, Terry A.E., Kvick A., Rodriguez M.A. – Al-Ni intermetallics obtained by SHS; A time-resolved X-ray diffraction study, *Intermetallics*, 15 (9), 2007, pp.1163-1171.
123. Mu B., Shi Y., Xi L., Yu J., Tang L., Li Q., Zhang H. – Thermal explosion of NiAl intermetallic compounds, *Tezhong Zhuzao Ji Youse Hejin/Special Casting and Nonferrous Alloys* 27 (12), 2007, pp.903-905.
124. Den D., Patra A.K., Mazumder S., Roy S.K. – SANS investigation on pore growth in self propagating high-temperature-synthesized nickel aluminide: the effect of heat removal, *Physica B: Condensed Matter*, 385-386 I, 2006, pp.607-610.
125. Morsi K., Shinde S., Olevsky E.A. – Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of rotator mixed and mechanically alloyed Ni/Al powder compacts, *J. Mater. Sci.*, 41 (17), 2006, pp.5699-5703.
126. Esteban P.G., Gordo E., Ruiz-Navas E.M. – Influence of high-energy milling and sintering cycle on obtaining TiAl from elemental Ti and Al powders, *Mater. Sci. Forum*, 534-536 (Part 1), 2007, pp.813-816.
127. Goh C.W., Gu Y.W., Lim C.S., Tay B.Y. – Influence of nanocrystalline Ni-Ti reaction agent on self-propagating high-temperature synthesized porous NiTi, *Intermetallics*, 15 (4), 2007, pp.461-467.
128. Whitney M., Corbin S.F., Gorbet R.B. – Investigation of the mechanisms of reactive sintering and combustion synthesis of NiTi using differential scanning calorimetry and microstructural analysis, *Acta Mater.*, 56 (3), 2008, pp.559-570.
129. Ayers R., Ferguson V., Beik D., Moore J. – Self-propagating high-temperature synthesis of porous nickel-titanium, *Mater. Sci. Forum*, 561-565 (Part 3), 2007, pp.1643-1648.
130. Kitamura K., Kuchida T., Inaba T., Tokuda M., Yoshimi Y. - Shape memory characteristics of TiNi casting alloys made by using self-propagating high-temperature synthesis, *Mater. Sci. Eng. A*, 438-440 (Spec. Iss.), 2006, pp.675-678.

131. **Ecsedi Z.**, Lazău I., Păcurariu C., Barvinschi P. – Intermetallics Obtained by Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS), *CONSILOX 10*, 10-12 Sept., Timișoara, 2008.
132. Lazău I., Păcurariu C., **Ecsedi Z.**, Ianoș R. – Peculiarities of Ceramic Powders Synthesis using the Combustion Method, *Rev. Roum. Chem.*, 50 (11-12), 2005, pp.919-927.
133. Lazău I., Păcurariu C., **Ecsedi Z.** – Compound Formation in the MeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Me<sup>2+</sup>= Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) Systems, by Unconventional Methods, *Rev. Roum. Chem.*, 50 (11-12), 2005, pp.911-918.
134. Brinker C.J., Frye G.C., Hurd A.J., Ashley C.S. – Fundamentals of sol-gel dip coating, *Thin Solid Films*, 201 (1), 1991, pp.97-108.
135. Lu Y., Ganguli R., Drewien C.A., Anderson M.T., Brinker C.J., Gong W., Guo Y., Soyez H., Dunn B., Huang M.H., Zink J.I. – Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating, *Nature*, 389 (6649), 1997, pp.364-368.
136. Brinker C.J., Frye G.C., Ashley C.S., Assink R.A., Smith D.M., Davis P.M., Deshpande R., Hietala S. – Sol-gel processing of controlled pore oxides, *Preprint Paper-Am. Chem. Soc. Div. Petrol Chem.*, 36 (3), 1991, pp.453-459.
137. Brinker C.J., Sehgal R., Hietala S.L., Deshpande R., Smith D.M., Loy D., Ashley C.S. – Sol-gel strategies for controlled porosity inorganic materials, *J. Membr. Sci.*, 94 (1), 1994, pp.85-102.
138. Brinker C.J., Sehgal R., Raman N.K., Prakash S.S., Delattre L. – Sol-gel strategies for controlled porosity ceramic materials: thin film and bulk, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 368, 1995, pp.329-343.
139. Brinker C.J. – Porous inorganic materials, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 1 (6), 1996, pp.798-805.
140. Brinker C.J. – Oriented inorganic films, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 3 (2), 1998, pp.166-173.
141. Brinker C.J., Dunphy D.R. – Morphological control of surfactant-templated metal oxide films, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 11 (2-3), 2006, pp.126-132.
142. Brinker C.J., Hurd A.J., Frye G.C., Ward K.J., Ashley C.S. – Sol-gel thin film formation, *J. Non-Cryst. Solids*, 121 (1-3), 1990, pp.294-302.
143. Brinker C.J., Scherer G.W., Roth E.P. – SOL yields GEL yields GLASS: II. Physical and structural evolution during constant heating rate experiments, *J. Non-Cryst. Solids*, 72 (2-3), 1985, pp.345-368.
144. Brinker C.J., Hurd A.J., Frye G.C., Schunk P.R., Ashley C.S. – Sol-gel thin film formation, *J. Ceram. Soc. Japan*, 99 (10), 1991, pp.843-857.
145. Jarzebski A. B., Mrowiec-Bialon J., Pajak L. – Engineering of nanoporous materials using the sol-gel method, *International Conference on Engineering Education*, Oslo, 2001.
146. Abramovici R. – Materii prime ceramice, Institutul Politehnic „Traian Vuia” Timișoara, 1974.
147. Brinker C.J., Scherer G.W. – SOL yields GEL yields GLASS: I. Gelation and gel structure, *J. Non-Cryst. Solids*, 70 (3), 1985, pp.301-322.
148. Brinker C.J., Raman N.K., Logan M.N., Sehgal R., Assink R.-A., Hua D.-W., Ward T.L. – Structure-property relationships in thin films and membranes, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 4 (2), 1995, pp.117-133.

149. Lu M., Tam S.-Y., Schunk P.R., Brinker C.J. – In-situ characterization of stress development in gelatin film during controlled drying, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 594, 2000, pp.263-268.
150. Voncken J.H.L., Lijzenga C., Kumar K.P., Keizer K., Burggraaf A.J., Bonekamp B.C. – New method for the measurement of stress in thin drying gel layers, produced during the formation of ceramic membranes, *J. Mater. Sci.*, 27 (2), 1992, pp.472-478.
151. Popovici M. – Materiale oxidice cu proprietăți dirijate, Teză de doctorat, Universitatea „Politehnica” Timișoara, 2004.
152. Ponomareva T.P., Kontorovich S.I., Chekanov M.I., Shcukin E.D. – Kinetics of shrinkage during formation of polysilicic and hydrogel structures., *Colloid journal of the USSR*, 46 (1), 1984, pp.118-120.
153. Kohn D., Gropișan Z., Medeleanu M. – Termodinamica tehnică și mecanica fluidelor, Institutul Politehnic „Traian Vuia” Timișoara, 1978.
154. Ciontea L., Petrișor T. – Chimia și fizica ceramicii, Ed.U.T.Press, Cluj-Napoca, 2004.
155. Brinker C.J., Hurd A.J., Schunk P.R., Frye G.C., Ashley C.S. – Review of sol-gel thin film formation, *J. Non-Cryst. Solids*, 147 (48), 1992, pp.424-436.
156. Brinker C.J., Hurd A.J. – Fundamentals of sol-gel dip-coating, *J. phys. III.*, 4 (7), 1994, pp.1231-1242.
157. Fan H., Bentley H.R., Kathan K.R., Clem P., Lu Y., Brinker C.J. – Self-assembled aerogel-like low dielectric constant films, *J. Non-Cryst. Solids*, 285 (1-3), 2001, pp.79-83.
158. Driolia E., Criscuolia A., Curciob E. – Membrane Contactors: Fundamentals, Applications and Potentialities, Elsevier, Amsterdam, 2006.
159. Shi L., Wong N.-B. – Preparation and characterization of alumina membranes and alumina  $\frac{3}{4}$  titania composite membranes, *J. Mater. Res.*, 14 (9), 1999, pp.3599-3603.
160. Tsuru T. – Nano/subnano-tuning of porous ceramic membranes for molecular separation, *Sol-Gel Sci. Tech.*, 2008, pp.1-13.
161. Toth A., Literat L., Mișca R., Dumbrăveanu V., Neagu C. – Membrane ceramice asimetrice. Aplicații la limpezirea și stabilizarea vinurilor, *Rev. Rom. Mat.*, 34 (3), 2004, pp.196-204.
162. **Ecsedi Z.**, Toth A., Gagea L. – Alumina Films Prepared by Sol-Gel Method with Applications in Separation Processes, *Proc. Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering XIV*, Vol. 1, Ed. Printech, București, 2005, pp.248-255.
163. Lambert R., Vasconcelos W. L. – Sol-Gel Transition and Structural Evolution on Multicomponent Gels Derived from the Alumina-Silica System, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 9 (3), 1997, pp.239-249.
164. Cheng L.-T., Tsai M.-Y., Tseng W.J., Hsiang H.-I., Yen F.-S. – Boehmite coating on  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles via a sol-gel route, *Ceram. Int.*, 34 (2), 2008, pp.337-343.
165. Jing C., Xu X., Hou J. – Preparation of compact  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film on metal for oxidation resistance by polyvinylpyrrolidone, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 43 (3), 2007, pp.321-327.
166. Jing C., Zhao X., Zhang Y. – Sol-gel fabrication of compact, crack-free alumina film, *Mater. Res. Bull.*, 42 (4), 2007, pp.600-608.
167. Kim S.-M., Lee Y.-J., Jun K.-W., Park J.-Y., Potdar H.S. – Synthesis of thermo-stable high surface area alumina powder from sol-gel derived boehmite, *Mater. Chem. Phys.*, 104 (1), 2007, pp.56-61.

168. Tokudome Y., Fujita K., Nakanishi K., Miura K., Hirao K. – Synthesis of monolithic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with well-defined macropores and mesostructured skeletons via the sol-gel process accompanied by phase separation, *Chem. Mater.*, 19 (14), 2007, pp.3393-3398.
169. May M., Navarrete J.B, Asomoza M., Gomez R. – Tailored mesoporous alumina prepared from different aluminum alkoxide precursors, *J. Porous Mater.*, 14 (2), 2007, pp.159-164.
170. Adeogun M.J., Hay J.N. – Structure Control in Sol-Gel Silica Synthesis Using Ionene Polymers, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 20 (2), 2001, pp.119-128.
171. Lin Y-S, Burggraaf A.J. – Preparation and Characterization of High-Temperature Thermally Stable Alumina Composite Membrane, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1), 1991, pp.219-224.
172. **Ecsedi Z.**, Lazău I., Păcurariu C. – Synthesis of Mesoporous Alumina Using Polyvinyl Alcohol Template as Porosity Control Additive, *Processing and Application of Ceramics*, 1-2 (1), 2007, pp.5-9.
173. **Ecsedi Z.**, Lazău I., Păcurariu C. – Alumina Films with Induced Porosity Prepared by Sol-Gel Method, *Proceedings of The Sixth Students' Meeting - School of Ceramics*, Eds. V.V. Srdic, J. Ranogajec, Novi Sad, 2005, pp.49-52.
174. Choi J.H., Lyoo W.S., Ghim H.D., Ko S.-W. – High molecular weight syndiotacticity-rich poly(vinyl alcohol) gel in aging process, *Colloid. Polym. Sci.*, 278 (12), 2000, pp.1198-1204.
175. Li J., Pan Y., Xiang C., Ge Q., Guo J. – Low temperature synthesis of ultrafine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder by a simple aqueous sol-gel process, *Ceram. Int.* 32 (5), 2006, pp.587-591.
176. Li J.G., Sun X. – Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline  $\alpha$ -alumina powder, *Acta Mater.*, 48 (12), 2000, pp.3103-3112.
177. Wang J., Binner J., Pang Y., Vaidhyanathan, B. Microwave-enhanced densification of sol-gel alumina films, *Thin Solid Films*, 516 (18), 2008, pp.5996-6001.
178. Yuan Q., Yin A.-X., Luo C., Sun L.-D., Zhang Y.-W., Duan W.-T., Liu H.-C., Yan C.-H. – Facile synthesis for ordered mesoporous  $\gamma$ -aluminas with high thermal stability, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (11), 2008, pp.3465-3472.
179. Gutmann E., Meyer D.C., Levin A.A., Paufler P. – Density-modulated alumina-based nanometre films prepared by sol-gel technique, *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.*, 81, (2), 2005, pp.249-259.
180. Bahlawane N. Watanabe, T. – New sol-gel route for the preparation of pure  $\alpha$ -alumina at 950°C, *J. Am. Cer. Soc.*, 83 (9), 2000, pp.2324-2326.
181. Fu Q., Cao C.-B., Zhu H.-S. – Preparation of alumina films from a new sol-gel route, *Thin Solid Films*, 348 (1), 1999, pp.99-102.
182. Kurokawa Y., Suga T., Nakata S., Ikoma T., Tero-Kubota S. – Transparent alumina films derived from two sources of AlCl<sub>3</sub>-6HO and aluminium isopropoxide by sol-gel method, *J. Mater. Sci. Lett.*, 17 (4), 1998, pp.275-278.
183. Guglielmi Massimo, Zenezini Stefano – Thickness of sol-gel silica coatings obtained by dipping, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 121 (1-3), 1990, pp.303-309.
184. **Ecsedi Z.**, Lazău I., Păcurariu C. – Evolution of the Porosity in Sol-Gel Derived Alumina Films with Heat Treatment, *The International Conference of Physical Chemistry ROMPHYSICHEM-12, Sept. 6-8, Bucharest*, 2006.
185. Lazău I., Păcurariu C. – *Chimia fizică a stării solide*, Ed. Politehnica, Timișoara, 2003.

186. Vaudry F., Khodabandeh S., Davis M.E. – Synthesis of Pure Alumina Mesoporous Materials, *Chem. Mater.*, 8 (7), 1996, pp.1451-1464.
187. Čejka J. – Organized mesoporous alumina: Synthesis, structure and potential in catalysis, *Appl. Catal. Gen.*, 254 (2), 2003, pp.327-338.
188. Yao N., Xiong G., Zhang Y., He M., Yang W. – Preparation of novel uniform mesoporous alumina catalysts by the sol-gel method, *Catal. Today*, 68 (1-3), 2001, pp.97-109.
189. Sanchez-Valente J., Bokhimi X., Toledo J.A. – Synthesis and catalytic properties of nanostructured aluminas obtained by sol-gel method, *Appl. Catal. Gen.*, 264 (2), 2004, pp.175-181.
190. Niesz K., Yang P., Somorjai G.A. – Sol-gel synthesis of ordered mesoporous alumina, *Chem. Comm.*, 15, 2005, pp.1986-1987.
191. Cabrera S., Haskoiiri J.E., Alamo J., Beltrán A., Beltrán D., Mendioroz S., Dolores Marcos M., Amorôsa P. – Surfactant-assisted synthesis of mesoporous alumina showing continuously adjustable pore sizes, *Adv. Mater.*, 11 (5), 1999, pp.379-381.
192. Corma A. – From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis, *Chem. Rev.*, 97 (6), 1997, pp.2373-2419.
193. Nair J., Nair P., Van Ommen J.G., Ross J.R.H., Burggraaf A.J., Mizukami F. – Influence of peptization and ethanol washing on the pore-structure evolution of sol-gel-derived alumina catalyst supports, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (10), 1998, pp.2709-2712.
194. Deng W., Bodart P., Pruski M., Shanks B.H. – Characterization of mesoporous alumina molecular sieves synthesized by nonionic templating, *Microporous and Mesoporous Materials*, 52 (3), 2002, pp.169-177.
195. González-Peña V., Márquez-Alvarez C., Sastre E., Pérez-Pariente J. – Synthesis of ordered mesoporous and microporous aluminas: Strategies for tailoring texture and aluminum coordination, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 142 B, 2002, pp.1283-1290.
196. Bagshaw S.A., Prouzet E., Pinnavaia T.J. – Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants, *Science*, 269 (5228), 1995, pp.1242-1244.
197. González-Peña V., Díaz I., Márquez-Alvarez C., Sastre E., Pérez-Pariente J. – Thermally stable mesoporous alumina synthesized with non-ionic surfactants in the presence of amines, *Microporous and Mesoporous Materials*, 44-45, 2001, pp.203-210.
198. **Ecsedi Z.**, Lazău I., Păcurariu C. – Nitrogen Adsorption/Desorption Study of Nanocrystalline Alumina Prepared by Sol-Gel Method, *Global Roadmap for Ceramics-2<sup>nd</sup> International Congress on Ceramics Proceedings, June 29-July 4, Verona*, 2008.
199. **Ecsedi Z.**, Lazău I., Păcurariu C. – Microstructural Analysis of the Effects of Polyvinyl Alcohol Content on the Porosity of Sol-Gel Derived Alumina Ceramics, *10th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, 17-21 June, Berlin*, 2007.
200. Xu B., Xiao T., Yan Z., Sun X., Sloan J., González-Cortés S.L., Alshahrani F., Green M.L.H. – Synthesis of mesoporous alumina with highly thermal stability using glucose template in aqueous system, *Microporous and Mesoporous Materials*, 91 (1-3), 2006, pp.293-295.
201. Bosco R., Kamath B.V., Rao K.V., Rao G.S., Krishnamurthy K.R. – Alumina through sol-gel route: Influence of preparation parameters, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 113, 1998, pp.591-598.

202. Elaloui E., Pierre A.C., Pajonk G.M. – Influence of the sol-gel processing method on the structure and the porous texture of nondoped aluminas, *J. Catal.*, 166 (2), 1997, pp.340-346.
203. Walendziewski J., Stolarski M., Steininger M., Pniak B. – Synthesis and properties of alumina aerogels, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 66 (1), 1999, pp.71-77.
204. Dumeignil F., Sato K., Imamura M., Matsubayashi N., Payen E., Shimada H. – Modification of structural and acidic properties of sol-gel-prepared alumina powders by changing the hydrolysis ratio, *Appl. Catal. Gen.*, 241 (1-2), 2003, pp.319-329.
205. Alves A.K., Berutti F.A., Bergmann C.P. – The effects of pH on the preparation of alumina by sol-gel process, *Particulate Science and Technology*, 23 (4), 2005, pp.351-360.
206. Liu X., Wei Y., Jin D., Shih W.-H. – Synthesis of mesoporous aluminum oxide with aluminum alkoxide and tartaric acid, *Mater. Lett.*, 42 (3), 2000, pp.143-149.
207. Du T.-B., Jang S.-M., Chen B.-W. – Manufacture of mesoporous alumina of boehmite type via subcritical drying and application to purify liquid crystal, *Chem. Eng. Sci.*, 62 (18-20), 2007, pp.4864-4868.
208. Aguado J., Escola J.M., Castro M.C., Paredes B. – Sol-gel synthesis of mesostructured  $\gamma$ -alumina templated by cationic surfactants, *Microporous and Mesoporous Materials*, 83 (1-3), 2005, pp.181-192.
209. **Ecsedi Z.**, Lazău I., Păcurariu C. – Microstructural characterization of mesoporous alumina membranes prepared by sol-gel process, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2008 – trimis spre publicare.
210. Čejka J., Kooyman P.J., Veselá L., Rathouský J., Zukal A. – High-temperature transformations of organised mesoporous alumina, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 (19), 2002, pp.4823-4829.
211. Li J.G., Sun X. – Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline  $\alpha$ -alumina powder, *Acta. Mater.*, 48 (12), 2000, pp.3103-3112.
212. Boissière C., Nicole L., Gervais C., Babonneau F., Antonietti M., Amenitsch H., Sanchez C., Grosso D. – Nanocrystalline mesoporous  $\gamma$ -alumina powders "UPMC1 material" gathers thermal and chemical stability with high surface area, *Chem. Mater.*, 18 (22), 2006, pp.5238-5243.
213. Čejka J., Žilková N., Rathouský J., Zukal A. – Nitrogen adsorption study of organised mesoporous alumina, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (22), 2001, pp.5076-5081.
214. Čejka J., Veselá L., Rathouský J., Zukal A. – Adsorption of nitrogen on organized mesoporous alumina, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 141, 2002, pp.429-436.
215. **Ecsedi Z.**, Lazău I., Păcurariu C. – Nitrogen Adsorption/Desorption Analysis of the Sol-Gel Derived Oxide Compounds, *CONSILOX 10*, 10-12 Sept., Timișoara, 2008.