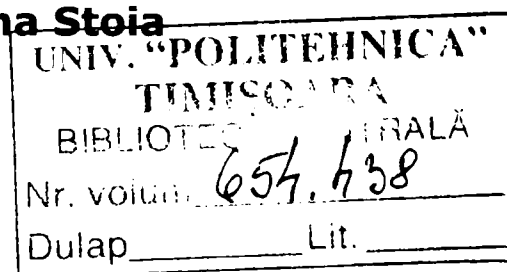


# CONTRIBUȚII LA OBȚINEREA DE NANOMATERIALE CU PROPRIETĂȚI MAGNETICE, NEDISPERSATE ȘI DISPERSATE ÎN MATRICI ANORGANICE

Teză destinată obținerii  
titlului științific de doctor inginer  
la  
Universitatea "Politehnica" din Timișoara  
în domeniul CHIMIE  
de către

**Ing. Marcela-Elena Stoia**



Conducător științific:  
Referenți științifici:

prof.univ.dr.ing.Ilie Julean  
CPI.dr. Maria Zaharescu, Membru  
corespondent al Academiei Române  
prof.univ.dr.ing. Nicolae Doca  
conf.univ.dr.chim. Mircea Ștefănescu

Ziua susținerii tezei: 01.06.2007

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, 2006

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.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,  
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221  
e-mail: editura@edipol.upt.ro

# Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele didactice și de cercetare în cadrul Departamentului de Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Anorganici și a Mediului din cadrul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului a Universității „Politehnica” din Timișoara.

Activitățile de cercetare științifică au fost realizate în cadrul colectivului de cercetare multidisciplinară condus de domnul conf.dr.chim. Mircea Ștefănescu, colectiv ce se ocupă în principal de obținerea de nanomateriale cu proprietăți magnetice, catalitice, optice controlate, nedispersate și dispersate în matrici amorfe. Acest domeniu de cercetare se înscrie în prioritățile actuale ale cercetării științifice pe plan mondial, constituind și un domeniu prioritar al programelor europene de cercetare (Nanostiințe și nanotehnologii).

Teza de doctorat se înscrie în acest domeniu al cercetării științifice, având ca tematică obținerea de nanomateriale cu proprietăți magnetice performante, respectiv a feritei de nichel-zinc sub formă de nanoparticule, nedispersate sau dispersate în matrice de silice.

Cercetarile efectuate în acest domeniu au fost motivate de interesul manifestat de colectivul de fizicieni de la Universitatea de Vest din Timișoara referitor la aceste nanomateriale magnetice, coordonat de prof.dr. I. Hrianca, colectiv care se ocupă cu studiul potențialelor aplicații ale acestor nanomateriale magnetice.

O parte din cercetările întreprinse au fost cuprinse în cadrul a două granturi CNCSIS A și a unui program CEEX, iar rezultatele obținute au fost valorificate prin publicarea a 9 lucrări științifice (6 în reviste cotate ISI: Acta Materialia, Journal of Sol Gel Science and Technology, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials) și comunicarea a 6 lucrări la simpozioane și conferințe internaționale.

Având în vedere problematica abordată, care nu poate fi considerată un capitol închis, lucrarea de față lasă loc unor studii ulterioare atât în cadrul grupului nostru de cercetare, cât și celor interesați în domeniu.

Timișoara, iunie 2007

Ing. Marcela Stoia

Mulțumiri deosebite se cuvin conducătorului de doctorat prof. univ. dr. ing. **ILIE JULEAN**, pentru înalta și atenta competența cu care am fost îndrumată pe întreaga durată a elaborării tezei, comisiei de doctorat având în componența sa pe: domnul prof. univ. dr. ing. **Lucian Mircea Rusnac**, decanul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din cadrul Universității "Politehnica" din Timișoara, doamna cercetător principal I. dr. **Maria Zaharescu** din cadrul Institutului de Chimie Fizică „I.G. Murgulescu” din București, membru corespondent al Academiei Române, domnului prof. univ. dr. ing. **Nicolae Doca** din cadrul Universității de Vest din Timișoara, și domnului prof. univ. dr. chim. **Mircea Ștefănescu**, din cadrul Universității „Politehnica” din Timișoara pentru bunăvoința și efortul de a analiza lucrarea și de a participa la susținerea publică a tezei.

De asemenea, doresc să mulțumesc colectivului de cercetare în cadrul căruia mi-am desfășurat activitatea de cercetare, în mod special domnului prof.univ.dr.chim. Mircea Ștefănescu, coordonatorul colectivului, pentru colaborarea deosebită și efortul pe care l-a depus alături de mine în toată perioada de desfășurare a cercetărilor din cadrul tezei. Mulțumesc domnului conf.dr.fiz. Costică Caizer și domnului lect.dr.fiz. Paul Barvinschi de la Facultatea de Fizică a Universității de Vest din Timișoara pentru colaborarea deschisă și competentă.

Mulțumesc colegilor din cadrul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului care m-au susținut și ajutat în diferitele etape de documentare, experimentare și valorificare a rezultatelor.

Multe mulțumiri **familiei** care a fost alături de mine în această perioadă și fără de care nu aș fi reușit să finalizez această teză.

Stoia, Marcela

**Contribuții la obținerea de nanomateriale cu proprietăți magnetice, nedispersate și dispersate în matrici anorganice**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 2, Nr.2, Editura Politehnica 2007, 186 pagini, 169 figuri, 39 tabele.

ISSN: 1842-8444

ISBN: 978-973-625-463-5

Cuvinte cheie:

nanomateriale, ferita de Ni-Zn, sol-gel, proprietăți magnetice

Rezumat,

Teza urmărește obținerea de nanomateriale cu proprietăți magnetice, respectiv a feritei de Ni,Zn sub formă de nanoparticule nedispersate și dispersate în matrice de silice. Metodele de obținere utilizate au la bază descompunerea termică a unor precursori de tip carboxilat de Fe(III), Ni(II), respectiv Zn(II), obținuți prin reacția redox dintre amestecul de azotați metalici și polioli (1,2-etandiol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol și glicerină). Sunt urmărite dimensiunea nano-particulelor de ferită de Ni,Zn și proprietățile magnetice ale acestora, funcție temperatura de calcinare și natura polioliilor utilizați în sinteză.

# CUPRINS

INTRODUCERE.....	8
CAPITOLUL I	
Studiu de literatură.....	10
I.1. Introducere.....	10
I.2. Metode de sinteză a sistemelor oxidice.....	11
I.2.1. Metoda descompunerii termice a precursorilor.....	14
I.2.2. Metoda sol-gel de sinteză a sistemelor oxidice.....	15
I.2.2.1. Procesul sol-gel.....	16
I.2.2.2. Sinteza gelurilor de silice preparate prin hidroliza și policondensarea alcoxizilor silicici.....	17
I.2.2.3. Aplicații ale metodei sol-gel.....	23
I.2.2.4. Matrici hibride organic-anorganice.....	24
I.2.2.5. Influența unor compuși organici cu moleculă mică asupra formării matricilor de silice.....	25
I.3. Structura oxizilor micști. Ferite spinelice.....	28
I.4. Proprietăți magnetice ale materialelor.....	31
I.5. Ferita de nichel-zinc.....	37
I.5.1. Structura feritei de Ni,Zn.....	38
I.5.2. Proprietățile feritei de Ni,Zn.....	38
I.5.3. Metode de obținere a feritei de Ni,Zn.....	41
I.6. Metode de investigație utilizate.....	44
I.6.1. Analiza termică.....	44
I.6.2. Spectrometrie în infraroșu.....	45
I.6.3. Difractometrie de raze X.....	45
I.6.4. Microscopia electronică de transmisie.....	46
I.6.5. Spectrometrie atomică de absorbție.....	46
I.6.6. Rezonanța magnetică nucleară $^{29}\text{Si}$ -RMN, pe solide.....	46
I.6.7. Măsurători de suprafețe specifice.....	47
I.6.8. Microscopie electronică de baleiaj (SEM) cuplată cu EDX....	47
I.6.9. Măsurători magnetice.....	48
I.6.10. Analiza de carbon.....	48
I.6.11. Metode electrometrice .....	49
PARTE EXPERIMENTALĂ	
CAPITOL II	
Obținerea nanoferitei $(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ prin descompunerea termică a unor precursori de tip carboxilat rezultați în reacția redox dintre azotații metalici și polioli.....	50
II.1. Introducere.....	50
II.2. Obținerea precursorilor feritei de Ni,Zn prin reacția redox dintre azotații metalici (de Fe(III), Ni(II) și Zn(II)) și polioli: etilenglicol, 1,2 propandiol, 1,3 propandiol și glicerină.....	52
II.2.1. Metoda de obținere.....	53
II.2.2. Stabilirea condițiilor de obținere a precursorilor.....	54
II.2.3. Caracterizarea precursorilor.....	56
II.2.3.1. Analiza termică.....	56
II.2.3.2. Studii spectrometrice.....	63

II.2.3.3. Analiza elementală a precursorilor sintetizați.....	67
II.2.3.4. Studiul proprietăților acido-bazice ale precursorilor sintetizați.....	71
II.2.3.5. Studiul proprietăților redox ale precursorilor sintetizați.....	77
II.2.3.6. Concluzii.....	78
II.3. Obținerea $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$ prin conversia termică a precursorilor de tip carboxilat.....	79
II.3.1. Studiul procesului de descompunere termică a precursorilor sintetizați.....	79
II.3.2. Studiu prin difracție de raze X a produșilor de calcinare a precursorilor de tip hidroxocarboxilat.....	82
II.3.3. Microscopie electronică de transmisie .....	85
II.4. Proprietățile magnetice ale feritei $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$ nanocristalină.....	85
II.5. Concluzii.....	89
 CAPITOLUL III.	
Obținerea nanocompozitelor $(Ni,Zn)Fe_2O_4/SiO_2$ , printr-o nouă variantă a metodei sol-gel de sinteză.....	90
III.1. Studiul interacției $Si(OC_2H_5)_4$ -poliol, în procesul de formare a matricii de silice.....	91
III.1.1. Studiul interacției EG cu TEOS-ul și grupările silanol ale matricii de silice.....	92
III.1.1.1. Prepararea probelor.....	92
III.1.1.2. Studiul formării gelurilor de silice.....	93
III.1.1.3. Studiul formării gelurilor de silice în prezența etandiolului ( $TEOS:EG:H_2O$ ) .....	96
III.1.1.3.1. Influența raportului molar (etandiol: tetraetilortosilicat) asupra formării gelurilor .....	96
III.1.1.3.2. Analiza termică a gelurilor de silice cu etandiol.....	96
III.1.1.3.3. Analiza EDX .....	101
III.1.1.3.4. Analiza FT-IR.....	104
III.1.1.3.5. Influența raportului $H_2O:TEOS$ asupra interacției etilenglicol-tetraetilortosilicat.....	106
III.1.2. Studiul formării matricii hibride poliol-silice .....	108
III.1.2.1. Prepararea probelor.....	108
III.1.2.2. Analiza termică a gelurilor (tetraetilortosilicat – poliol – apă).....	109
III.1.2.3. Analiza FT-IR .....	117
III.1.2.4. Studiu $^{29}Si$ -RMN pe solide.....	120
III.1.2.5. Măsurători de suprafață specifică.....	122
III.1.2.6. Concluzii.....	123
III.2. Obținerea nanocompozitelor $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4/SiO_2$ prin metoda sol-gel modificată.....	123
III.2.1. Obținerea nanocompozitelor $x(Ni_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4)/(100-x)SiO_2$ , utilizând ca poliol 1,2-etandiolul.....	124

III.2.1.1. Studiul preliminar asupra desfășurării reacției redox azotați metalici-etilenglicol, în matricea de silice.....	124
III.2.1.2. Prepararea gelurilor (tetraetilortosilicat- azotați metalici-poliol).....	130
III.2.1.3. Caracterizarea gelurilor obținute în sistemul (tetraetilortosilicat-azotați metalici- 1,2 etandiol).....	133
III.2.1.3.1. Analiza termică.....	133
III.2.1.3.2. Analiza FT-IR .....	137
III.2.1.4. Obținerea nanocompozitelor $x(\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4)/(100-x)\text{SiO}_2$ .....	139
III.2.1.4.1. Analiza prin difracție de raze X a nanocompozitelor obținute prin calcinarea gelurilor.....	139
III.2.1.4.2. Studiu de microscopie electronică de transmisie.....	145
III.2.1.5. Proprietăți magnetice ale nanocompozitelor $x(\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4)/(100-x)\text{SiO}_2$ .....	147
III.2.1.6. Concluzii .....	151
III.2.2. Extinderea gamei de polioli utilizați la obținerea nanocompozitelor $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ prin metoda sol-gel modificată.....	152
III.2.2.1. Prepararea gelurilor.....	152
III.2.2.2. Caracterizarea gelurilor (tetraetilortosilicat -azotați metalici - poliol).....	154
III.2.2.3. Caracterizarea precursorilor feritici.....	157
III.2.2.4. Obținerea nanocompozitelor $x(\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4)/(100-x)\text{SiO}_2$ ( $x = 35\%, 65\%$ ).....	162
III.2.2.5. Proprietăți magnetice ale nanocompozitelor $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ obținute cu diverși polioli.....	167
III.2.2.6. Concluzii.....	170
CAPITOL IV	
Concluzii generale.....	173
Bibliografie.....	177

## INTRODUCERE

Această teză are ca obiect prezentarea rezultatelor cercetării științifice realizată în domeniul obținerii de nanomateriale cu proprietăți magnetice, nedispersate și dispersate în matrici anorganice.

Având în vedere proprietățile cunoscute ale feritei masive de Ni-Zn, proprietăți care din punct de vedere magnetic se apropie de cele ale  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pentru o concentrație de 35% a ionilor de Zn<sup>2+</sup>, colectivul de cercetare din care fac parte și-a propus obținerea feritei de nichel zinc sub formă de nanoparticule cât mai fine, nedispersate și dispersate în matrice de silice, precum și studiul proprietăților magnetice ale acesteia. Înglobarea feritei în matrice solidă de silice permite, pe de o parte, izolarea nanoparticulelor între ele, iar pe de altă parte, imobilizarea lor în spațiu, cu implicații importante asupra proprietăților magnetice.

Teza de față prezintă în acest context studiile realizate cu privire la obținerea feritei de nichel-zinc Ni<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sub formă de nanoparticule, nedispersate și dispersate în matrice de SiO<sub>2</sub>, utilizând metode de sinteză bazate pe descompunerea termică a unor precursori de tip combinații complexe având ca liganzi anioni carboxilat, obținuți în reacția redox dintre azotații de Fe(III), Ni(II) și Zn(II) și diferiți polioli (1,2 etandiol (EG), 1,2 propandiol (1,2PG), 1,3 propandiol (1,3PG), glicerina (GL), utilizați pentru prima dată pentru sinteza feritei de Ni-Zn.

În cadrul tezei s-a urmărit realizarea următoarelor obiective:

❖ **obținerea feritei de Ni, Zn prin metoda descompunerii termice a precursorilor de tip carboxilat rezultați în reacția redox dintre azotați de Fe(III), Ni(II), Zn(II) și o serie de polioli: EG, 1,2PG, 1,3PG și GL**

- studiul desfășurării reacției redox dintre azotații metalici de Fe(III), Ni(II) și Zn(II) și polioli (EG, 1,2PG, 1,3PG, GL) ;
- obținerea combinațiilor complexe de tip carboxilat, ce constituie precursori ai feritei de Ni,Zn;
- caracterizarea precursorilor obținuți;
- studiul descompunerii termice a precursorilor obținuți în vederea stabilirii condițiilor optime de obținere a feritei de Ni-Zn;
- obținerea feritei de Ni-Zn prin tratamentul termic corespunzător al precursorilor sintetizați;
- caracterizarea nanoparticulelor de ferită de Ni-Zn obținute;
- studiul proprietăților magnetice ale feritei de Ni-Zn.

❖ **obținerea feritei de Ni,Zn înglobată în matrice de SiO<sub>2</sub> printr-o nouă variantă a metodei sol-gel:**

- studiul formării matricii de silice;
- studiul formării matricii de silice în prezența poliolilor;



- obținerea gelurilor (TEOS - azotați metalici - polioli) și studiul desfășurării reacției redox azotați metalici-poliol în porii matricii;
- obținerea combinațiilor complexe de tip carboxilat de Fe(III), Ni(II), Zn(II), înglobate în porii matricii și caracterizarea acestora;
- studiul descompunerii termice a precursorilor de tip carboxilat înglobați în matrice și stabilirea condițiilor optime de obținere a feritei de Ni,Zn în porii matricii, funcție de compoziția sistemului;
- obținerea nanocompozitelor (Ni,Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> prin tratamentul termic controlat al precursorilor înglobați în matrice de silice;
- caracterizarea nanoparticulelor de ferită înglobate în matrice;
- studiul proprietăților magnetice ale feritei (Ni,Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> înglobată în matrice.

Lucrarea este structurată în patru capitole:

- Capitolul I prezintă un studiu de literatură asupra metodelor generale de obținere a sistemelor oxidice, a structurii sistemelor spinelice, a proprietăților magnetice ale materialelor oxidice în general și ale feritei de Ni,Zn în particular;
- Capitolul II prezintă studiul realizat asupra obținerii feritei de nichel-zinc sub formă de nanoparticule nedispersate, prin metoda descompunerii precursorilor de tip carboxilat de Fe(III), Ni(II), Zn(II) sintetizați prin reacția redox dintre amestecul de azotați metalici și o serie de polioli;
- Capitolul III, cu privire la obținerea feritei de nichel-zinc sub formă de nanoparticule înglobate în matrice de SiO<sub>2</sub>, se structurează în două subcapitole:
  - subcapitolul III.1. care cuprinde un studiu asupra interacțiunii poliolilor cu tetraetil ortosilicatul (TEOS) și produșii de hidroliză ai acestuia în timpul formării gelurilor de silice, cu implicații asupra morfologiei matricii de SiO<sub>2</sub>;
  - subcapitolul III.2. cu privire la studiul obținerii feritei de Ni,Zn sub formă de nanoparticule înglobate în matrice de SiO<sub>2</sub>, prin descompunerea termică a precursorilor de tip carboxilat de Fe(III), Ni(II), respectiv Zn(II) formați în porii matricii în urma reacției redox dintre azotații metalici și polioli.
- Capitolul IV prezintă concluziile generale asupra rezultatelor cercetării privind obținerea feritei de Ni,Zn sub formă de nanoparticule nedispersate și dispersate în matrice de SiO<sub>2</sub> cu proprietăți magnetice caracteristice.

# CAPITOLUL I

## Studiu de literatură

### I.1. Introducere

Compușii anorganici oxidici, în special oxizii micști și soluțiile solide ale oxizilor prezintă un deosebit interes, datorită proprietăților pe care le prezintă și care îi recomandă pentru multiple aplicații practice (catalizatori, pigmenți, materiale magnetice, materiale optice, etc). În acest sens sunt studiate în mod deosebit combinațiile dintre oxizii metalelor tranzitionale, respectiv dintre aceștia și oxizii metalelor din grupele principale [1].

Datorită faptului că proprietățile sistemelor oxidice mixte depind în mare măsură de metoda de preparare utilizată, o atenție deosebită a fost acordată dezvoltării metodelor de obținere ale acestora.

Pe lângă metodele tradiționale (convenționale) de obținere: reacția oxizilor în fază solidă, descompunerea termică a coprecipitatelor de hidroxizi, oxalați, carbonați, etc. [2] necesitatea obținerii de materiale oxidice cu structură și proprietăți reproductibile, controlate, solicitate de tehnica modernă, a condus la apariția de metode noi, neconvenționale, de preparare.

În ultimii 10 ani, cercetarea în domeniul materialelor s-a orientat asupra obținerii acestora sub formă de nanoparticule, datorită dependenței unice a proprietăților nanoparticulelor cu dimensiunea [3], determinată de existența unor efecte caracteristice:

a) proprietăți fizice, chimice sau biologice noi, datorate numărului mare de molecule, atomi sau ioni existenți la interfață, tensiunii superficiale mari, interacțiunilor electromagnetice cuantice. Aceste efecte devin semnificative pentru structuri organizaționale sub 50 nm, manifestându-se la temperatura camerei dacă dimensiunile sunt sub 10 nm;

b) fenomene noi sunt datorate reducerii dimensiunilor, în măsura în care distanța la care se manifestă interacțiunile fizice și/sau chimice devin comparabile cu mărimea particulei, cristalului (proprietățile magnetice sau optice neobișnuite ale nanomaterialelor) [4];

c) generarea unor structuri atomice, moleculare sau macromoleculare noi ale materialelor, (structuri macromoleculare tridimensionale, autoasamblarea chimică);

d) creșterea semnificativă a gradului de complexitate și vitezei proceselor în sisteme particulare.

Fenomenele și procesele la scară nanometrică sunt încă în studiu, fiind insuficient de bine cunoscute pentru ca structurile rezultate să poată fi controlate și manipulate. Datorită dimensiunilor structurale mici, apar proprietăți noi mecanice, optice, electrice, magnetice, termice, chimice și biologice, dar numai o mică parte din aceste proprietăți au fost identificate și cuantificate complet [5].

Popularitatea recentă de care se bucură domeniul nanoștiințelor a dus la dezvoltarea și perfecționarea metodelor chimice de sinteză deja existente, dar și la apariția unor metode noi (condensare în gaz inert, conversie prin spray-ere,

cristalizare controlată a fazelor amorse, coprecipitare, procesare sol-gel, procesare în plasmă, procesarea sonochimică, piroliza hidrotermală, procesarea mecanochemică – măcinare de energie ridicată) în vederea sintetizării de materiale nanostructurate cu proprietăți controlate [6, 7], însă multe dintre ele nu asigură un control riguros asupra distribuției și formei particulelor, ceea ce este esențial pentru aplicațiile acestora [8].

În ceea ce privește materialele magnetice, în ultimul timp cercetările s-au concentrat asupra obținerii acestora sub formă de nanoparticule, datorită potențialelor lor aplicații (în medicină, biologie sau sisteme de înregistrare și stocare a informației) [7]. De exemplu, necesitatea creșterii cantității de informație înmagazinată impune utilizarea de materiale magnetice cu morfologie bine controlată și dimensiuni ale particulelor de ordinul nanometrilor (stare de monodomeniu).

Dintre materialele magnetice convenționale, feritele reprezintă o clasă importantă din punct de vedere tehnologic, fiind obținute cu mult timp în urmă, însă, sinteza feritelor nanocristaline a fost studiată intensiv în ultimii ani, datorită potențialelor aplicații ale acestora în: radio-frecvență, filtre de înaltă calitate, dispozitive nerezonante, miezuri de transformator, capuri de citire-scriere digitale, etc, [9-12].

## I.2. Metode de sinteză a sistemelor oxidice

Sinteza sistemelor oxidice mixte se poate realiza prin:

1. metode convenționale (bazate pe reacții în stare solidă);
2. metode neconvenționale (metode chimice umede) de sinteză.

**1. Metodele convenționale de sinteză utilizate** pentru obținerea de sisteme oxidice multicomponente au la bază reacții în stare solidă între precursori oxizi și /sau carbonați [13-16]. Aceste metode presupun încălzirea amestecului de oxizi la temperaturi ridicate, intervale mari de timp, ceea ce poate duce la pierderea unor constituenți prin evaporare și prin urmare, la modificarea stoichiometriei dorite. Operațiile de amestecare și mărunțire implicate în proces, conduc la pierderi de material și impurificarea acestuia, astfel că, în general, probele au caracteristici nereproductibile [17, 18]. Totuși, avantajul acestei metode este că se obțin oxizi micști bine cristalizați.

În cazul încălzirii cu microunde se obțin rezultate mai bune deoarece căldura este generată în proba însăși prin interacția dintre microunde și material. Avantajul major al utilizării microundelor este eficacitatea înaltă, sensibilitatea reacției, rata de sinterizare bună. [19].

Ultrasonarea, asociată tratamentului termic al amestecului solid de reactanți, influențează semnificativ microstructura produșilor reacțiilor în faza solidă, permite scăderea temperaturii de reacție și creșterea vitezei acesteia, datorită fenomenului de cavitație acustică ce produce o creștere considerabilă a temperaturii și presiunii locale, intensificând procesele de transfer de masă [20].

Obținerea materialelor oxidice sub formă de nanoparticule prin această metodă este însă dificilă.

**2. Metodele neconvenționale de obținere** a sistemelor oxidice, asigură temperaturi mai scăzute de sinteză înlăturând astfel dezavantajele specifice metodei ceramice de sinteză. De asemenea aceste metode asigură [21-25]:

- distribuția omogenă la scară moleculară a oxizilor simpli, deci condiții de maximă reactivitate;
- granulație fină, suprafață specifică și porozitate mare a oxizilor micști obținuți, datorită temperaturii de formare relativ scăzute, proprietăți deosebit de importante pentru activitatea catalitică;
- un control mai riguros asupra dimensiunilor particulelor cristaline;
- faze oxidice slab cristalizate sau chiar amorfe obținute la temperaturi joase; pornind de la această stare, printr-un tratament termic adecvat, se poate obține starea de cristalinitate și suprafața specifică dorită, impuse de scopul urmărit;
- reactivitatea fazelor amorfe, care face posibilă participarea lor la diverse transformări chimice și fizice, ceea ce este mult mai dificil în cazul fazelor cristalizate.

Dintre metodele neconvenționale mai des utilizate enumerăm următoarele:

- coprecipitarea urmată de calcinare;
- metoda hidrotermală;
- metoda combustiei (cu diferite variante);
- metoda conversiei termice a precursorilor metal-organici (citrați, formați, combinații complexe);
- metoda sol –gel.

**Metoda coprecipitării** se bazează pe coprecipitarea ionilor metalici corespunzători sistemului oxidic urmărit sub formă de carbonați oxalați, hidroxizi, urmată de separarea precipitatului, spălarea acestuia și calcinarea la diferite temperaturi. Prezintă avantajul că prin descompunerea termică a coprecipitatelor se obține un amestec intim de oxizi simpli în starea amorfă, omogen și cu un grad mare de dispersie. Dezavantajul metodei constă în necesitatea unui control riguros al pH-ului, apărând fenomenul de impurificare prin adsorbția altor ioni existenți în soluție [26].

Precipitarea sub formă de hidroxizi se poate realiza utilizând ca agent de precipitare fie  $\text{NH}_3$  [27] sau  $\text{NaOH}$  [28] când se obțin coprecipitate de hidroxizi metalici. Aceste coprecipitate sunt formate din nanoparticule, însă aglomerate, ceea ce împiedică manifestarea proprietăților unice ale acestora.

În ultimii ani au apărut variante ale sintezei prin coprecipitare, care permit obținerea de nanoparticule oxidice fine. Astfel, coprecipitarea cu soluție de  $\text{NaOH}$  se poate face în prezența unor polimeri solubili în apă (alcool polivinilic, acid poliactic, poli(N-vinil)pirolidona), care împiedică coagularea particulelor [29]. O altă variantă o reprezintă utilizarea ca agent de coprecipitare a ureei, cu obținerea de nanoparticule neaglomerate, ușor dispersabile, la temperaturi joase,  $\sim 100^\circ\text{C}$  [30].

**Metoda hidrotermală**, constă în tratarea termică la temperaturi de până la  $200^\circ\text{C}$  și presiune ridicată a suspensiilor de hidroxizi metalici, obținute prin tratarea cu soluție de bază alcalină sau  $\text{NH}_3$  până la un anumit pH a soluțiilor sărurilor ce conțin ionii metalici corespunzători sistemului oxidic urmărit.

Mecanismul formării particulelor de oxizi la tratarea hidrotermală, este unul de dizolvare-precipitare. Pe măsură ce precursorii (hidroxizii metalici) sunt încălziți, solubilitatea acestora crește, iar la o anumită concentrație a componentilor în soluție începe formarea fazei mai stabile-oxidul metalic. Forța motrice a procesului este diferența de solubilitate dintre faza oxidică și precursorul acesteia. Natura produsului final este determinată de o serie de parametri ca: pH-ul soluției, temperatura și durata tratamentului hidrotermic. [31]

Ca și metoda coprecipitării, metoda hidrotermală necesită de asemenea un control riguros al pH-ului, și aparatură specială (autoclave), dar prin această metodă

se pot obține sisteme oxidice mixte la temperaturi mult mai scăzute (180-250°C) [32].

În ultimul timp această metodă a atras atenția prin aceea că permite obținerea de pulberi bine cristalizate, slab aglomerate, cu distribuție îngustă a dimensiunilor [33]. În literatură a fost raportată metoda hidrotermală cu microunde, care oferă o încălzire respectiv o cinetică mai rapidă, omogenitate ridicată, randament mai mare și reproductibilitate mai bună comparativ cu metoda hidrotermală clasică. Prin această metodă s-au obținut nanoparticule de ferită foarte fine, sub 5 nm [34].

**Metoda microemulsiilor** poate fi împărțită în: metoda micelilor normale (emulsii de ulei în apă) respectiv metoda micelilor inverse (emulsii de apă în ulei). În ambele cazuri, se adaugă surfactanți pentru a forma micelii sferice, cu dimensiuni cuprinse în domeniul 10-100 nm [3].

Pentru obținerea sistemelor oxidice sub formă de nanoparticule se folosește în general metoda micelilor inverse, când picăturile ultrafine de soluție apoasă (ce conțin sărurile metalelor respective) aflate în suspensie în componentul organic, acționează ca un microreactor. Emulsia este tratată cu soluție de NaOH, când are loc coprecipitarea hidroxizilor ionilor metalici în interiorul picăturilor. Avantajul acestei metode față de cea a coprecipitarii clasice este acela al morfologiei particulelor. În cazul metodei microemulsiilor, prin modificarea concentrației fazei disperse, a concentrației ionilor metalici în soluție, a concentrației surfactantului, devine posibilă "proiectarea" dimensiunilor, proprietăților și implicit a aplicațiilor sistemelor oxidice obținute [35].

În vederea obținerii de nanoparticule oxidice, s-a utilizat și metoda microemulsiilor combinată cu ultrasonarea [36]. Efectul chimic al ultrasonării se datorează fenomenului de cavitație acustică, determinând formarea unor picături foarte fine de soluție apoasă, de ordinul nanometrilor și implicit a unor nanoparticule oxidice foarte fine.

**Metoda combustiei** reprezintă o tehnică importantă pentru obținerea de sisteme oxidice cu proprietăți performante. Caracteristica acestei metode constă în utilizarea exotermicității unei reacții chimice (redox) pentru obținerea materialului dorit.

În funcție de natura reactanților (stare de agregare) și exotermicitatea reacției se disting mai multe variante ale acestei metode:

- varianta combustiei în soluție (SC) care constă în tratarea termică la temperatură moderată a unei soluții apoase ce conține azotații metalici și un compus organic corespunzător (glicina, uree, acid citric s.a.). În timpul deshidratării, are loc o reacție (redox) puternic exotermă, rapidă, autopropagată, ce determină aprinderea amestecului de reacție [37]. Se obține un produs solid foarte ușor (pufos), ce conține sistemul oxidic urmărit, care ulterior poate fi supus unor tratamente termice adecvate.

- varianta combustiei în stare solidă (SSC), în care atât reactanții cât și intermediarii și produșii de reacție sunt în stare solidă. În acest caz reactanții se presează în pastilă, după care sunt încălziți cu o sursă externă (fir de wolfram, laser sau microunde) fie local (SHS: sinteză la temperatură ridicată cu autopropagare care se bazează pe reacții puternic exoterme) fie uniform în întreg volumul (VCS: când se utilizează reacții mai slab exoterme ce necesită activare prin încălzire sau aplicarea unui câmp electric) [38];

Avantajele metodei prin combustie sunt: simplitatea procesului, rapiditatea (toate reacțiile decurg în doar câteva minute, spre deosebire de alte metode care necesită timpi îndelungați de procesare) echipament simplu (nu sunt necesare

echipamente sofisticate la această metodă, toate materialele utilizate în această metodă sunt relativ ieftine comparativ cu alte metode) [37].

Una din variante se bazează pe încălzirea cu microunde a amestecului de reacție, când căldura este generată intern în întreg volumul materialului, spre deosebire de tehnica combustiei rapide în care căldura provine din surse externe [39-41].

Au fost dezvoltate numeroase variante ale acestei metode, bazate pe utilizarea a diferiți agenți combustibili cu proprietăți avantajoase [41], precum și utilizarea precursorilor metalici ce conțin în molecula lor, cel mai frecvent ca ligand, un component organic [42].

Dintre metodele neconvenționale de obținere a sistemelor oxidice vor fi prezentate mai detaliat: **metoda descompunerii termice a precursorilor și metoda sol-gel**, întrucât acestea stau la baza obținerii feritei de Ni, Zn în teză.

### I.2.1. Metoda descompunerii termice a precursorilor

Această metodă implică două etape:

- obținerea precursorului care conține ionii metalici corespunzători, în raportul dorit,
- descompunerea termică a precursorului.

Principalele avantaje ale acestei metode sunt: descompunerea la temperaturi scăzute, ceea ce conduce la obținerea unui amestec perfect omogen de oxizi în stare amorfă, cu reactivitate ridicată și posibilitatea obținerii de particule cu dimensiuni foarte mici (nanoparticule) [43, 44].

*Metoda Pechini* de sinteză a sistemelor oxidice [4, 45, 46, 47] denumită și metoda precursorilor polimerici, are la bază obținerea unui precursor polimeric (rășină polimerică), între un acid hidroxicarboxilic (acidul citric) care cu ionii metalici introduși în sistem (azotați metalici) formează chelați metalici (citrați) și un alcool polihidroxic (etilen glicol). Metoda poate fi utilizată pentru obținerea sistemelor spinelice, prezentând avantajul că nu necesită temperaturi ridicate de calcinare, permite un control bun al stoechiometriei și este reproductibilă.

Conversia termică a combinațiilor complexe cu liganzi organici este intens studiată și utilizată, datorită avantajelor pe care le prezintă cum ar fi: realizarea unei distribuții omogene, la scară moleculară, a oxizilor metalici și condiții de maximă reactivitate între aceștia; temperatura de obținere este net inferioară celei de sinterizare precum și celor întâlnite în alte metode; se obțin oxizi foarte fini, cu suprafața specifică și porozitate mare, proprietăți importante pentru proprietățile catalitice ale acestora [2, 48, 49].

Prepararea sistemelor oxidice prin descompunerea termică a complexilor metalici cu liganzi organici reprezintă un subiect de mare interes, întrucât permite obținerea de particule de ferită fine (nanoparticule), pure și stoechiometrice [50, 51].

Descompunerea termică a combinațiilor complexe cu liganzi - anioni carboxilat a devenit un subiect de interes recent în legătură cu diversele lor aplicații. Capacitatea de complexare a anionilor carboxilat și descompunerea acestora la temperaturi relativ joase permit obținerea ca produși finali de termoliză a unor oxizi metalici utilizați intens ca și catalizatori, coloranți ceramici, fotoconductori, senzori de gaz, materiale magnetice [52, 53].

Natura precursorului (a combinației complexe) joacă un rol foarte important în sinteza sistemelor oxidice sub formă de nanoparticule. La obținerea sistemelor



oxidice mixte se urmărește în special utilizarea ca precursori a unor combinații complexe heteropolinucleare, întrucât acestea generează prin descompunere termică oxizi micști de compoziție dată, sub formă de nanoparticule [54, 55].

Printre primele referiri la utilizarea unor combinații complexe în vederea obținerii unor oxizi micști, se numără cele ale lui Paris [56]. Acesta a obținut complecși metalici trioxalici de tipul  $H_4Mg[M(C_2O_4)_3]_2$  sau  $H_4Mg[M_yM_z(C_2O_4)_3]$  care prin descompunere termică la circa 500°C a obținut sistemele oxidice mixte urmărite.

Un rol important în obținerea de combinații complexe utilizate ca precursori la obținerea sistemelor oxidice mixte l-a avut școala românească, prin multitudinea de lucrări științifice publicate în domeniu de-a lungul timpului.

Macarovici și colaboratorii [1] au obținut oxizi micști prin descompunerea termică a unor combinații complexe mixte: cu cation complex – aminocomplecși ai Co(III) sau Cr(III) și anion complex – oxalatotitanați, tartratotitanați, etc).

Brezeanu și colaboratorii [2] au sintetizat combinații complexe *homo-* și respectiv *hetero-*polinucleare, în care toți ionii metalici se găsesc în aceeași sferă de coordinare (sfera interioară de coordinare). S-au folosit ca liganzi specii ce pot funcționa în punte, cu generare de complecși cu structură polimeră, în care este posibilă substituția izomorfă a ionilor metalici cu raze apropiate, în orice raport [2, 54, 55]. Obținerea sistemelor oxidice mixte prin conversia termică a combinațiilor complexe polinucleare prezintă ca avantaj suplimentar realizarea unei distribuții perfect omogene a oxizilor metalici; temperaturile de formare a oxizilor micști sunt mult inferioare comparativ cu alte metode; se obțin oxizi de granulație foarte fină, etc.

Studii privind obținerea de combinații complexe polinucleare ce pot funcționa ca precursori feritici au fost realizate de către un colectiv de cercetare din cadrul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, coordonat de *dr.chim.* Mihail Bîrzescu. Acesta a elaborat și brevetat o metodă originală de obținere a feritei de cobalt, prin descompunerea termică a combinațiilor complexe polinucleare de tip glioxilat, prin reacția redox dintre azotații metalici de Co(II), Fe(III) și etilenglicol [57, 58].

Combinațiile complexe *homo-* sau *heteropolinucleare* de tip glioxilat pot funcționa ca precursori pentru obținerea de sisteme oxidice simple sau mixte, fiind utilizați cu succes la obținerea de sisteme oxidice cu proprietăți catalitice [59], electrocatalitice [60], optice (pigmenți) [61] și magnetice (ferite) [62].

### I.2.2. Metoda sol-gel de sinteză a sistemelor oxidice

**Metoda sol-gel** a fost utilizată în special la obținerea compozitelor rezultate prin încorporarea de particule oxidice în matrici nemetalice [63-66].

În general obținerea nanocristalitelor prin metodele obișnuite este greu de realizat, datorită tendinței acestora de a se aglomera cu formare de agregate, ceea ce face dificilă exploatarea proprietăților unice ale acestora.

Pentru limitarea creșterii cristalelor și a agregării particulelor, se practică sinteza directă a nanocompozitelor, prin includerea nanoparticulelor într-o matrice corespunzătoare. De exemplu sisteme ca  $NiFe_2O_4$  [67],  $ZnFe_2O_4$  [68],  $Fe_2O_3$  [69,70]  $CoFe_2O_4$  [71],  $(NiZn)Fe_2O_4$  [72-74] înglobate în matrici cum ar fi  $SiO_2$ , au fost preparate prin metode sol-gel.

Matricea amorfă are un rol deosebit de important în reducerea mișcării particulelor, precum și a creșterii dimensiunilor acestora în timpul formării

nanocristalelor, prin limitarea aglomerării (funcție și de condițiile de obținere) și realizarea unei distribuții înguste a dimensiunilor. Proprietățile nanoparticulelor dispersate în matrici solide diferă semnificativ de cele ale materialului masiv.

Unul dintre avantajele majore ale metodei sol-gel este prepararea unor solide necristaline în sisteme care nu pot fi obținute în această formă prin metode bazate pe utilizarea unor temperaturi ridicate. De asemenea se pot obține materiale solide cu structuri predeterminate prin modificarea condițiilor experimentale. De exemplu: condensarea prin hidroliză în cazul unui conținut scăzut de apă duce la formarea unor polimeri liniari care permit obținerea de fibre, în timp ce, în cazul unui conținut ridicat de apă se obțin rețele polimerice, care pot fi ușor convertite în materiale sticloase [75].

În cadrul metodei sol-gel există numeroase variante de sinteză, publicate în literatura de specialitate, care urmăresc obținerea de nanoparticule cât mai fine, în condiții avantajoase [76-80].

### **I.2.2.1. Procesul sol-gel**

Tehnologia sol-gel este cunoscută de mult timp, prima referire la acest procedeu datând, după cum este precizat în literatură, din 1846 (Ebelman și Graham). Deși au apărut publicații în tot acest timp referitoare la obținerea unor acoperiri oxidice sau a unor pulberi monodisperse, cercetări intensive, reflectate de numărul mare de publicații în acest domeniu, s-au realizat mai ales în ultimii 20 de ani [81].

Această metodă este utilizată pe scară largă în practică datorită avantajelor pe care le prezintă, comparativ cu metodele tradiționale de sinteză a materialelor sub formă de pulberi. Aceste avantaje sunt:

- simplitatea purificării alcoxizilor metalici (în cazul sintezei xerogelurilor prin hidroliza și policondensarea alcoxizilor metalici);
- gradul ridicat de omogenitate (la scara moleculară) într-un sistem multicomponent;
- o scădere considerabilă a consumului de energie necesară sinterizării particulelor coloidale, datorită energiei superficiale mari care favorizează sinterizarea la temperaturi mai joase;
- posibilitatea producerii de sisteme nanocristaline a căror sinteză prin metode tradiționale duce la separarea fazelor sau cristalizare;
- posibilitatea fabricării materialelor de o formă dată (posibilitatea conservării formei și volumului de la scurgerea unui sol lichid până la obținerea unui produs finit) și a materialelor speciale (filme, fibre, pulberi ceramice reactive);
- posibilitatea obținerii de materiale hibride organo-anorganice.

Dezavantajele metodei sol-gel sunt: prețul ridicat al materiilor prime, timpul lung de elaborare, toxicitatea soluțiilor organice cu care se lucrează, precum și faptul că materialul final poate conține grupări  $-OH$  reziduale, carbon rezidual și pori reziduali [82].

În esență, procesul implică dizolvarea ionilor metalici urmăriți fie ca alcoxizi sau alte combinații metal-organice în solvenți alcoolici potriviți, fie ca săruri anorganice într-un solvent apos, când se obține <solul>. Urmează procesul de gelifiere, când solul lichid, se transformă într-un solid semirigid – <gelul>. Procesul de gelifiere poate avea loc prin mecanisme diferite, conducând la obținerea de geluri polimerice sau coloidale (particulate), în funcție de particularitatea sistemului. Prin



tratamente termice ulterioare adecvate are loc transformarea polimerilor anorganici, amorfii fie în sticle, fie în materiale oxidice cristalizate.

Pentru obținerea materialului solid se pleacă de la un generator al rețelei anorganice care poate fi anorganic (săruri metalice: cloruri, azotați) sau organic (acetați, carboxilați, acetil-acetonați sau alcoxizi metalici). Pe lângă agentul formator al rețelei, în proces se mai introduc alcoolii (solvenți), apă (agent de hidroliză) acizi sau baze (catalizatori), iar uneori și o serie de aditivi organici (etilenglicol, formamida, N-N dimetilformamida, etc).

Există două proceduri de preparare a gelurilor, în funcție de natura gelului care se obține:

- prin destabilizarea și agregarea solurilor, când se obțin geluri corpusculare (particulate);
- prin hidroliza alcoxizilor silicici urmată de policondensarea produșilor de hidroliză, pentru obținerea gelurilor polimerice.

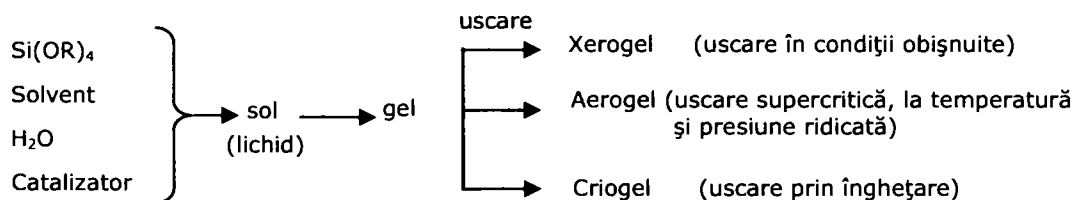
În cazul sistemelor coloidale (particulate) gelifierea este controlată de interacțiunile electrostatice sau sterice dintre constituenții coloidalii, în timp ce formarea gelurilor polimerice este determinată de vitezele relative ale reacțiilor chimice, incluzând hidroliza, condensarea și polimerizarea.

În cadrul lucrării de față se va face referire doar la gelurile polimerice obținute prin hidroliza și condensarea alcoxizilor silicici.

### I.2.2.2. Sinteza gelurilor de silice preparate prin hidroliza și policondensarea alcoxizilor silicici

Această metodă de obținere a gelurilor de silice constă în principiu în formarea unei rețele anorganice amorfe (în primele faze) pornind de la un precursor molecular ( $\text{Si}(\text{OR})_4$ ), prin reacții de hidroliză-policondensare, în soluție, la temperaturi joase, când are loc tranziția de la faza lichidă la faza de gel. Obținerea unui gel este o caracteristică a acestei metode, de unde îi vine și denumirea de metoda „sol-gel” [83].

Principalele etape ale procesului sol - gel sunt prezentate în schema de mai jos:

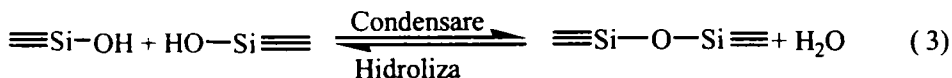
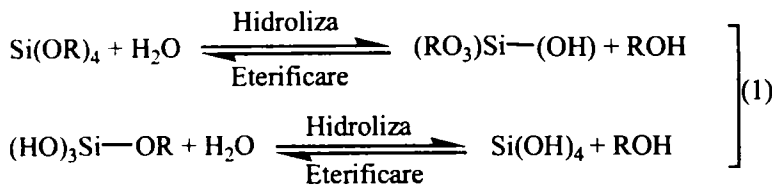


### Reacțiile procesului sol-gel

Reacțiile ce au ca rezultat formarea materialului solid pornind de la soluțiile de alcoxizi sunt complexe, putându-se forma în sistem diferite faze intermediare, în funcție de condițiile de lucru, astfel încât este dificil de a se prevedea evoluția termodinamică a procesului [84]. Din punct de vedere chimic, procesul sol-gel poate fi reprezentat printr-un set de șase tipuri de reacții: hidroliză - eterificare, condensare cu eliminare de apă - hidroliză, condensare cu eliminare de alcool - alcooliză, redate de ecuațiile generale (1-3) de mai jos:

65h. 438

UNICA  
CENTRALA



Prin reacția de hidroliză, grupările alcoxil (-OR) sunt înlocuite cu grupări hidroxil (-OH). Condensarea ulterioară a acestor grupări hidroxil cu altele de același tip (ec. 3) sau cu grupări alcoxil (ec. 2) duce la formarea legăturilor siloxanice (Si-O-Si) [85].

Avansarea procesului sol-gel favorizează reacțiile inverse, alcooliza respectiv hidroliza siloxanilor.

Se observă că alcoolul este produs al reacțiilor de hidroliză și condensare, astfel că, prin concentrația sa, influențează echilibrul de hidroliză.

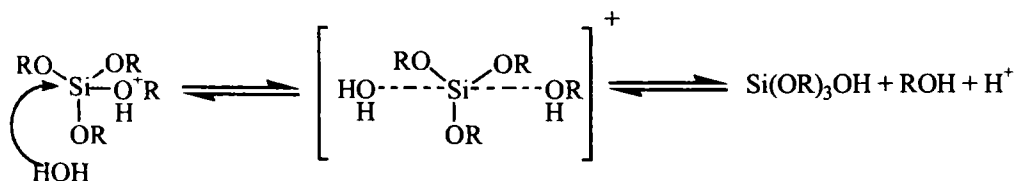
De cele mai multe ori reacția de condensare începe înainte ca reacția de hidroliză să fie completă, ducând la formarea oligomerilor; la atingerea unui anumit grad de polimerizare și respectiv la apariția fenomenului de gelificare [86].

Conform literaturii, cinetica reacțiilor de hidroliză, respectiv condensare este influențată de o multitudine de factori, astfel că sistemele sunt considerabil mai complexe decât cele reprezentate de ecuațiile (1-3) [87, 88].

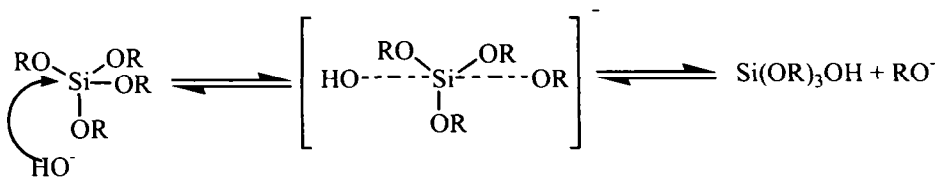
### Hidroliza alcoxisilanilor

Hidroliza alcoxisilanilor decurge, conform datelor existente în literatură [87] prin ruperea legăturii Si - OR, probabil printr-un mecanism de substituție nucleofilă bimoleculară (SN2), cu apariția unui intermediar pentacoordinat la Si.

Viteza reacției de hidroliză este minimă la pH = 7, crescând odată cu creșterea concentrației ionilor [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] respectiv [HO<sup>-</sup>]. În cazul sintezei în mediu acid, are loc protonarea unei grupări alcoxil, urmată de atacul nucleofil al unei molecule de apă la atomul de Si [85]:



În cataliza bazică are loc atacul nucleofil al ionului hidroxil, urmat de eliminarea unui anion RO<sup>-</sup>:



Factorul major care influențează viteza reacției de hidroliză este pH-ul. Un factor important îl constituie însă și raportul molar  $r = \text{H}_2\text{O} : \text{TEOS}$  [85].

### Condensarea

În mediu acid, procesul de condensare începe cu protonarea grupării silanol, ducând la creșterea caracterului electrophil al acesteia, devenind în acest fel mai expusă unui atac nucleofil al unei alte grupări silanol. Cu cât bazicitatea grupării silanolice este mai mare, cu atât protonarea acesteia decurge mai ușor. Întrucât bazicitatea grupărilor silanol descrește în funcție de gradul de hidroliză în ordinea  $\text{Si}(\text{OH})_4 > \text{RSi}(\text{OH})_3 > \text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2 > \text{R}_3\text{Si}(\text{OH})$ , reacția de condensare decurge predominant între molecule complet hidrolizate și grupările silanol ale monomerilor sau grupărilor  $\text{HO}^-$  localizate la capătul lanțului siloxanic. În acest fel, spre deosebire de procesul de hidroliză, creșterea concentrației ionilor  $\text{H}_3\text{O}^+$  nu duce la creșterea vitezei reacției de condensare [87].

În mediu bazic, procesul de condensare începe cu deprotonarea grupărilor silanol, cu formarea grupărilor  $\equiv \text{Si} - \text{O}^-$ , care exercită un atac nucleofil la atomul de siliciu al moleculei alcoxisilanului, cu formarea unui intermediar pentacoordinat, care se stabilizează prin eliminarea unei grupări  $\text{RO}^-$  sau  $\text{HO}^-$  cu formarea legăturii siloxanice  $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ .

În acest caz, înlocuirea grupării bazice  $\text{HO}^-$  (sau  $\text{RO}^-$ ) cu gruparea  $-\text{OSi}$  duce la scăderea densității electronice la atomul de siliciu, respectiv la creșterea acidității protonului din grupările silanol rămase. Din acest motiv reacția de condensare în mediu bazic are loc predominant între molecule cu grad ridicat de condensare de mărime mare și molecule mici, puțin ramificate. Viteza maximă a reacției de condensare se atinge la valori ale pH-ului foarte apropiate de neutru, la care concentrația grupărilor silanolice protonate și deprotonate este mare [87].

Gradul de condensare este dependent în parte de catalizatorul utilizat; astfel utilizarea catalizatorilor acizi conduc la un grad de condensare mai scăzut (~70%) comparativ cu utilizarea catalizatorilor bazici (~90%) [89].

Hidroliza alcoxisilanilor și policondensarea compușilor de hidroliză au fost studiate și redate într-un număr foarte mare de lucrări. Au fost făcute considerații asupra influenței diferiților factori cum ar fi natura precursorului (tipul alcoxidului) [90], natura catalizatorului [91] a conținutului de apă [92], natura solventului [93], concentrația soluției, adăusul de aditivi [85], ordinea de introducere a reactanților.

### Gelifierea

Reacțiile de hidroliză-condensare, sunt urmate de procesul de gelifiere, când se obține un agregat unitar numit gel, constituit dintr-o rețea tridimensională solidă ce înglobează în pori mediul lichid. Gelul reprezintă o stare de agregare a materiei, intermediară între starea lichidă și cea solidă, cu proprietăți intermediare între cele două stări de agregare [94].

Siloxanii rezultați în urma hidrolizei și policondensării alcoxisilanilor, pot forma lanțuri (cicluri) de diferite lungimi și grade de ramificare, numite *cluster*.

Creșterea speciilor polimerice în sistemele silicatică se poate realiza fie prin condensarea monomerilor (speciile  $(\text{HO})_x\text{Si}(\text{OR})_{4-x}$ ) cu clusterelor deja formate (creștere monomer-cluster), fie prin condensarea clusterilor deja formați cu alți clusteri (creștere cluster-cluster).

Punctul de gelifiere este considerat ca fiind momentul în care solul își pierde brusc fluiditatea și ia aspectul unui solid cu proprietăți elastice [85].

În funcție de pH-ul mediului și conținutul de apă, gelurile formate pot avea structuri diferite. La pH scăzut ( $<3$ ) hidroliza completă duce la formarea unei structuri polimerice intens ramificate. În astfel de structuri porii au dimensiuni foarte mici ( $<10\text{nm}$ ), iar suprafața specifică (pentru compusul nesinterizat) este  $> 600 \text{ m}^2/\text{g}$ .

O caracteristică a gelurilor formate în cataliză acidă este concentrația mare de molecule de apă adsorbite, grupări silanolică și grupări alcoxil nereacționate, în comparație cu gelurile catalizate bazic.

La  $\text{pH} > 7$ , mărimea particulelor crește ca rezultat al creșterii solubilității siliceii. Aceasta conduce la depolimerizarea legăturilor siloxanice cu formarea monomerului  $\text{SiO}_2$  la maturare. În acest caz mărimea particulelor crește ( $> 300 \text{ nm}$ ), iar suprafața specifică scade la  $10\text{-}100 \text{ m}^2/\text{g}$  [86].

### **Maturarea gelurilor**

După gelifiere, rețeaua este flexibilă și există posibilitatea desfășurării unor reacții ulterioare de condensare. În plus, în interiorul porilor există încă sol și oligomerii corespunzători continuă să se atașeze rețelei, producând întărirea și rigidizarea sistemului, proces cunoscut sub denumirea de maturare a gelului. Gelul suferă procesul de sinereză (contractie), constând în îndepărtarea spontană a mediului lichid de dispersie din gelul matricii (faza dispersă). Acest proces este însoțit de o contractie parțială a matricii, teoretic fără modificarea compoziției sistemului [86].

### **Uscarea gelurilor**

În general, structura unui gel umed prezintă caracteristici fractale [95] fiind constituit dintr-o rețea solidă continuă care încorporează o fază lichidă, de asemenea continuă, ce poate ocupa până la 95-98% din volumul total [96].

Uscarea este una din etapele importante în procesul sol-gel, aceasta determinând caracteristicile gelului uscat. Ea începe cu evaporarea mediului de dispersie - în principal din apă și solventul utilizat în sinteză. Procesul de uscare (înlăturare a lichidului de dispersie din matrice) are loc sub acțiunea forțelor capilare care asigură transferul lichidului la suprafața monolitului pentru evaporare. Deplasarea interfeței lichid-gaz în interiorul monolitului este urmată de formarea porilor, astfel că numărul acestora și suprafața specifică crește considerabil.

În funcție de modul în care are loc uscarea gelurilor, în literatură sunt citate mai multe metode:

- 1) uscarea prin evaporare în condiții obișnuite (presiune atmosferică și temperaturi apropiate de temperatura camerei, când se obțin așa-numitele xerogeluri [97];

- 2) uscarea supercritică, la presiuni și temperaturi mai mari decât presiunea și temperatura corespunzătoare punctului critic al lichidului din pori, când se obțin așa-numitele aerogeluri [98];
- 3) uscarea prin înghețare, când se obțin așa-numitele criogeluri [96].

În cazul uscării în condiții obișnuite (temperatura camerei, presiune atmosferică), când gelurile umede sunt păstrate după gelifiere în recipiente acoperite, se observă, după un timp, că încep să se contracte și să se fisureze, căpătând un aspect asemănător cu cel al sticlei. Pentru definitivarea eliminării fazei lichide reținute în gel, uscarea se continuă la etuvă, la  $\sim 60^\circ\text{C}$  un timp variabil (de ordinul zilelor). Viteza de uscare a gelurilor disperse ce conțin particule cu diametre suficient de mari ( $>100\text{ nm}$ ) și cu o rețea deschisă este semnificativ mai mare decât cea a gelurilor polimerice. [85]

Aditivii chimici de control al uscării (DCCA) se utilizează în vederea obținerii gelurilor polimerice monolit poroase. Se consideră că introducerea acestor aditivi duce la o scădere a diametrului mediu al porilor, ceea ce micșorează efectul forțelor capilare și conduce la o distribuție mai uniformă a dimensiunilor particulelor. În schimb aceasta duce la creșterea gradului de întărire a matricii de silice și o scădere a tensiunilor ce produc ruperi. [86]

### **Sinterizarea gelurilor**

Încălzirea ulterioară a xerogelurilor duce la sinterizarea acestora. Acest proces are loc sub acțiunea energiei mari de suprafață a xerogelului. Cu cât mărimea particulelor este mai mică, deci suprafața specifică este mai mare, cu atât energia de suprafață este mai mare și temperatura de sinterizare este mai joasă. Gelurile polimerice cu suprafețe specifice de  $\sim 600\text{ m}^2/\text{g}$  și mai mari, sinterizează la temperaturi  $<1100^\circ\text{C}$  (respectiv temperaturi de  $500\text{-}550^\circ\text{C}$  la dimensiuni ale porilor de  $10\text{ nm}$ ). Gelurile silicatică cu suprafețe specifice în jur de  $100\text{ m}^2/\text{g}$  și mai mici sinterizează complet la temperaturi  $>1400^\circ\text{C}$  [86].

Un alt motiv al acestei diferențe în temperatura de sinterizare este prezența la suprafață a unui număr mare de grupări hidroxil. Cu cât suprafața specifică este mai mare, cu atât este mai mare numărul grupelor  $-\text{OH}$  de suprafață. Condensarea acestora la încălzire favorizează sinterizarea gelurilor.

Una din problemele cele mai importante legate de sinterizarea gelurilor o constituie îndepărtarea carbonului rezidual (grupări alcoxil nehidrolizate, aditivi organici adăugați) din matricea de silice înainte de încapsularea lor în pori. Cu cât porii sunt mai mici, cu atât este mai dificilă înlăturarea impurităților organice[85].

### **Factori care influențează formarea gelurilor de silice**

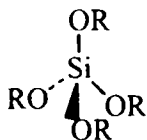
#### *Precursori utilizați în sinteza gelurilor de silice*

Precursorii utilizați în metoda sol-gel sunt substanțe lichide sau solide, ușor solubile în solvenți organici, capabile să formeze monomeri sau oligomeri reactivi.

Alcoxizii siliciului, cu formula generală  $\text{Si}(\text{OR})_4$  sunt substanțe lichide sau solide, ușor fuzibile, solubile în solvenți organici, sensibili la acțiunea apei întrucât hidrolizează destul de ușor, formând hidroxoderivați, până la acid silicic  $\text{Si}(\text{OH})_4$ .

Alcoxizii silicatici și derivații organici ai acestora reprezintă principalii precursori utilizați în sinteza silica-gelurilor.

În practica sol-gel se utilizează, în general, ca precursori ai silicei, tetrametilortosilicatul (TMOS) și tetraetilortosilicatul (TEOS):



unde R = metil (CH<sub>3</sub>) sau etil (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

Pentru a reduce funcționalitatea (numărul potențial de centri capabili să formeze legături Si - O - Si) se pot utiliza ca agenți formatori de gel și organotrioxosilani (R'Si(OR)<sub>3</sub>) respectiv diorganoalcoxosilani (R'<sub>2</sub>Si(OR)<sub>2</sub>), în care R' reprezintă un substituent organic nehidrolizabil.

În ultimii ani s-au utilizat ca precursori și o serie de derivați cum ar fi metiltrimetoxosilanul, amestec de TEOS și metiltrietoxosilanul, polidimetilsiloxanul sau dietoxidimetilsilanul. Modificarea tetraetoxosilanului cu alcoxizi ai altor elemente cum ar fi titanul [99] este de asemenea întâlnită frecvent în literatură. În toate cazurile structura matricii depinde de structura compușilor inițiali ai sistemului sol-gel.

În cadrul tezei de doctorat am utilizat ca precursor silicic TEOS-ul.

#### *Solventul*

Utilizarea solventilor este una din condițiile necesare pentru performanța procesului sol-gel. În primul rând această condiție este dictată de solubilitatea scăzută a alcoxosilanilor în apă. Pe lângă solventii uzuali în practica sol-gel se utilizează și o serie de cosolvenți, denumiți aditivi chimici pentru uscare controlată (DCCA) [100].

În funcție de polaritate, momentul dipol și prezența protonilor mobili, solventii pot fi clasificați în solventi polari, nepolari, protici și aprotici. Polaritatea solventului determină abilitatea acestora de solvatare. Solvenții mai polari (apa, formamida [101], alcoolii) sunt utilizați pentru solvatarea derivaților siliconici tetrafuncționali. Solvenți cu polaritate mai scăzută (tetrahidrofuranul [102], dioxanul) sunt utilizați în cazul alcoxosilanilor alchil-substituiți sau a sistemelor incomplet hidrolizate.

Solvenții protici și aprotici se comportă diferit în procesul sol-gel. Pe de o parte, solventii protici pot forma legături de hidrogen și astfel măresc electrofilicitatea ionilor H<sup>+</sup> (în cazul proceselor sol-gel în cataliză acidă). Pe de altă parte, solventii aprotici nu pot forma legături de hidrogen cu grupările HO<sup>-</sup> și astfel, caracterul nucleofil al anionilor HO<sup>-</sup> în mediu aprotic este substanțial mărit. În consecință solventii aprotici întârzie procesul de hidroliză și cel de condensare în cazul catalizei acide, în timp ce solventii protici au efect contrar [85].

Există și posibilitatea obținerii de silica-geluri fără utilizarea solventilor utilizând catalizatori acizi sau bazici mai concentrați [103], sau sub ultrasonare intensă.

#### *Raportul H<sub>2</sub>O/alcoxid*

Hidroliza completă și policondensarea tetraalcoxosilanilor necesită un raport teoretic H<sub>2</sub>O : Alcoxid = 4. În diferitele studii existente în literatură au fost utilizate rapoarte molare  $r = \text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$  cuprinse între 1 și 50. La valori subunitare ale raportului H<sub>2</sub>O/TEOS sinteza sol-gel duce la obținerea polimerilor siloxanici lineari.

La valori cuprinse în intervalul 1-2, se obține un gel vâscoelastic. O creștere a raportului  $H_2O/TEOS$  conduce la o hidroliză mai înaintată, deși viteza de reacție scade. Întrucât apa este un produs al reacției de condensare, excesul de apă favorizează reacția inversă, de hidroliză a legăturilor siloxanice [86].

Indiferent de catalizatorul utilizat, chiar la valori ale raportului  $H_2O/TEOS > 4$ , reacțiile de hidroliză și condensare nu au loc complet (cantitativ) (rămânând carbon rezidual în matricea gelului) [86]. Conform literaturii, pentru a asigura hidroliza completă a alcoxisilanilor inițiali este necesar să se lucreze cu un raport  $H_2O : TEOS = 25 : 1$  (față de necesarul stoichiometric de 4:1).

Există diverse posibilități de realizare a procesului sol-gel fără adaus de apă în sistemul inițial, ceea ce deschide noi oportunități în chimia sol-gel. Astfel prin utilizarea unui amestec de alcool și acid carboxilic în sistemul inițial, apa este generată in situ prin reacția de esterificare a acidului (de exemplu acid citric) [104] sau prin intermediul altor reacții de condensare (condensare heterofuncțională a alcoxizilor siliconici) [105].

### *Catalizatorul*

Catalizatorul inițiază reacția de hidroliză și o face mai completă. Ca și catalizatori acizi se utilizează acizii minerali ( $HNO_3$ ,  $HCl$ ) sau acidul citric [92]. Drept catalizator bazic se utilizează de regulă  $NH_3$ . Acidul trifluoroacetic este un catalizator de interes pentru sinteza gelurilor monolitice. Utilizarea acestui catalizator în locul acizilor minerali foarte tari permite optimizarea hidrolizei tetrametoxisilanului și a policondensării compușilor formați.

Un interes deosebit este acordat utilizării aminelor organice ca și catalizatori pentru sinteza sol-gel a nanoparticulelor  $SiO_2$  monodisperse și ale xerogelurilor monolitice [86].

### **I.2.2.3. Aplicații ale metodei sol-gel**

Procesul sol-gel este aplicat cu succes la obținerea următoarelor materiale [86]:

- filme subțiri și acoperiri, utilizate în optică și electronică, acoperiri protectoare sau filme poroase;
- monoliți, geluri în masă, de forme diferite, cu utilizări în domeniul optic și al obținerii de sticle sau spume transparente;
- pulberi utilizate ca precursori ceramici, granule abrazive, pigmenți ceramici, etc;
- fibre utilizate pentru armare sau ca țesături refractare;
- membrane și geluri poroase, ca urmare a posibilității de a controla (proiecta) porozitatea membranelor și a aerogelurilor sau xerogelurilor;
- compozite, în care gelurile sunt utilizate ca matrice pentru diferite faze organice, ceramice sau metalice;
- materiale hibride organic-anorganice cu diverse utilizări.

Utilizarea matricilor anorganice ca materiale gazdă pentru nanoparticule reprezintă o cale eficientă de a prepara particule cu dimensiuni uniforme și morfologie controlată. Utilizarea procesului sol-gel pentru obținerea de materiale compozite anorganice, cu conținut de particule magnetice fine, puternic dispersate, prezintă avantajul unei dispersii eficiente și omogene a particulelor în matricea anorganică [106]. Structura porilor matricii și interacția dintre particulele magnetice



și matrice pot fi utilizate pentru controlul proprietăților magnetice ale acestora [107].

În lucrarea de față, metoda sol-gel este utilizată pentru obținerea de nanocompozite de tipul  $(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ , utilizând tetraetilortosilicatul ca precursor al matricii și azotații de Fe(III), Ni(II), Zn(II) în amestec cu polioliol, ca precursori ai feritei. Prezența polioliolului în sistem alături de tetraetilortosilicatul, influențează formarea matricii de silice, interacționând cu tetraetilortosilicatul și derivații de hidroliză ai acestuia, cu formarea de matrici hibride organic-anorganice, după cum se va arăta în capitolul III.1. Din acest motiv a fost necesar un studiu de literatură asupra interacțiunii polioliolilor cu tetraalchilortosilicații și a influenței acestora asupra formării matricilor de silice, respectiv asupra obținerii de matrici hibride organic-anorganice.

#### **1.2.2.4. Matrici hibride organic-anorganice**

Materialele hibride organo-anorganice constituie o ramură nouă a științei materialelor moderne. Sinteza sol-gel este una din cele mai utilizate metode de preparare a hibrizilor organo-anorganici. Interesul de care se bucură sinteza materialelor hibride se datorează faptului că prin adausul de fracțiuni organice pot fi eliminate o serie de neajunsuri ale procesării sol-gel anorganice, cum ar fi apariția de crăpături la acoperiri, utilizarea unor temperaturi ridicate de densificare completă a materialelor.

Pe de altă parte, proprietățile acestor materiale sunt, adeseori, restricționate de prezența grupărilor organice. De exemplu stabilitatea termică și rezistența la foc este de departe mai ridicată în cazul materialelor anorganice, însă difuzibilitatea este mult mai mare în materialele hibride față de cele anorganice, ca urmare a volumului liber creat de grupările organice [86].

Totuși, datorită componentelor anorganici din structura de bază se obțin proprietăți superioare polimerilor organici, cum ar fi modul de elasticitate și rezistența la abraziune mai mari [108].

Posibilitatea utilizării compușilor organici pentru modificarea scheletului anorganic a fost recunoscută ca un instrument interesant pentru realizarea de noi compozite încă de mult timp.

Una din posibilitățile de sinteză a materialelor hibride a fost aceea de a modifica rețeaua anorganică prin introducerea (grefarea) unor grupări organice selectate, cu proprietăți specifice, cu crearea materialelor așa-numite Ormosili (**OR**ganically **MO**dified **SIL**icates) [109, 110].

Utilizarea de oligomeri polisiloxanici modificați cu  $\text{SiO}_2$  sau  $\text{TiO}_2$  conduce la obținerea de materiale hibride numite de Wilkes: Ceramers (**CER**amic **POLY**MERS). În aceste materiale există atât legături Si-C cât și particule foarte mici, de  $\text{SiO}_2$ .

Infiltrarea materialelor sol-gel poroase cu monomeri organici, urmată de polimerizarea ulterioară a acestora este o cale de obținere a materialelor hibride utilizată în special pentru doparea materialelor poroase cu compuși organici care prezintă proprietăți optice deosebite [111].

Pe baza acestor variante au fost obținute numeroase materiale hibride descrise în literatură [90,104,108,112-121].

În ultima perioadă cercetările s-au concentrat asupra obținerii de materiale hibride organic-anorganice la scară nanometrică (nanomateriale hibride). Kimnich considera că termenul de nanohibrid implică doar acele materiale în care interacțiunea dintre componente la scara nanometrică are un efect considerabil



asupra proprietăților materialului final, datorită interacțiunilor intermoleculare specifice, formării legăturilor chimice între componente, etc [86].

Proprietățile materialelor nanohibride depind nu numai de natura chimică a constituenților organic și anorganic, dar și de interacția dintre două faze. În literatură există o serie de studii asupra relației structură-proprietate a compozitelor organo-anorganice cu legături de H sau interacțiuni mai slabe [122] și cu legături covalente între faza organică și anorganică [123,124]. Natura interfeței între constituentul organic și cel anorganic a fost utilizată ca și criteriu pentru clasificarea acestor nanocompozite hibride în două clase principale [113]:

- *clasa I de hibridi*, în care interacțiunea între constituentul organic și anorganic este slabă și se datorează unor forțe secundare (van der Waals, legături de hidrogen și forțe electrostatice).

- *clasa II de hibridi*, în care interacțiunea între constituentul organic și anorganic este puternică și se datorează unor legături covalente sau ion - covalente.

Materialele hibride organic-anorganice cu morfologie bine definită și structură controlată la scară nanometrică reprezintă o clasă de materiale foarte interesante datorită utilizărilor lor ca și compozite biomimetice precum și datorită potențialelor utilizări în diverse domenii de tehnologie avansată. Caracteristicile unice pot fi exploatate în industria materialelor (dispozitivelor) electronice și optoelectronice, la controlul eliberării și bioîncapsulării, ca substanțe active pentru separări cromatografice și în cataliză, în nanolitografie, etc. Datorită suprafeței totale foarte mari asociată morfologiilor rezultate, interacțiile interfaciale pot modifica semnificativ proprietățile inițiale ale fiecărui component al hibridului [116].

Numărul mare de studii dedicate hibridilor organo-anorganici se explică prin posibilitățile de aplicare practică a acestora [125]. Metodele moderne de sinteză sol-gel reprezintă o cale de introducere a oricărui monomer, oligomer sau polimer organic într-o matrice de silicagel stabile termic și inertă din punct de vedere chimic. Hibridii astfel obținuți pot fi folosiți în diferite forme precum: monoliți [126], filme subțiri [127], fibre și acoperiri pe diferite substraturi, ce pot fi utilizate pentru:

- sinteza de materiale, fibre și filme bioactive ;
- materiale fotosensibile și generarea luminescenței prin încorporarea diferiților compuși organici și a complecșilor organici ai lantanidelor [128, 129];
- materiale optice neliniare prin imobilizarea melaminei și derivaților acesteia în matrici anorganice [130,131,132];
- utilizarea materialelor hibride ca și catalizatori;
- obținerea de coloane pentru cromatografie [133];
- sinteza schimbătorilor de ioni sau *sorbenți* cu formare de complecși [134].

#### **I.2.2.5. Influența unor compuși organici cu moleculă mică asupra formării matricilor de silice**

Compușii organici cu moleculă mică, precum: formamida, dimetilformamida, etilenglicolul și oligomerii acestuia, glicerina, acidul oxalic, etc, au fost utilizați în sinteza sol-gel ca și aditivi chimici de control ai uscării, în vederea realizării unei uscări mai rapide, fără apariția crăpăturilor. Adaosul aditivilor chimici de control al

uscării (DCCAs) duce la obținerea unor pori și mărimi de particule uniforme, care reduc stresul diferențial de uscare prin minimizarea variațiilor vitezei de evaporare.

Prezența acestor compuși organici cu moleculă mică în special a polioliilor (dioli, glicerina, oligomeri ai etilenglicolului) influențează în măsură semnificativă structura și morfologia matricii de silice, întrucât conduc la obținerea de materiale hibride organic – anorganice [135].

Din studiile gelurilor alumino-silicatică, sintetizate în prezența diolilor (EG) ca și cosolvenți, s-a constatat în urma analizei termice, că gelurile sintetizate în aceste condiții prezintă pierderi de masă atât la temperaturi mai joase de 471°K (temperatura de evaporare a EG) cât și la temperaturi mai mari. Aceste pierderi la temperaturi ridicate au fost atribuite eliminării reziduurilor organice derivate de la dioli. S-a ajuns astfel la concluzia că acești dioli utilizați, generează grupări organice reziduale în matrice, ce afectează în măsură foarte mare structura rețelei anorganice din gelurile alumino-silicatică [136], fără însă să fie precizat modul concret prin care acești aditivi influențează formarea matricii anorganice.

Când în sistemul TEOS-H<sub>2</sub>O-EtOH sunt prezente molecule organice, acestea pot forma legături de H cu grupările silanol ale gelului, care încetinesc condensarea și sinteza [36]. O serie de lucrări descriu efectul aditivilor organici atât asupra proprietății solului cât și asupra structurii finale a gelului [137, 100, 138]. S-a stabilit că polimeri precum polietilenglicolul, pot fi utilizați pentru a influența dimensiunile fractalilor și distribuția mărimii particulelor în timpul gelifierii, dar și după gelifiere [139].

În timpul maturării, reacția de policondensare continuă să se desfășoare prin apropierea grupărilor silanol vecine, până când acestea ajung destul de aproape încât să reacționeze cu formare de noi legături (conexiuni suplimentare) și suprafațe interioare (în rețeaua gelului). Procesul de sinereză, însoțit de contracția spontană a porilor din rețeaua gelului, se realizează prin formarea de legături suplimentare Si-O-Si în punte în volumul porilor. La introducerea de molecule organice în sistem, acestea se pot lega prin legături de hidrogen de grupările silanol de la suprafața porilor, prevenind condensarea avansată în interiorul lor. Astfel sinereza este împiedicată.

Studiul proprietăților texturale ale gelurilor sintetizate pe bază de tetrametilortosilicat, cu etilenglicol ca aditiv organic, au evidențiat faptul că aceste specii interacționează cu tetrametilortosilicatul într-un mod care duce ulterior la micșorarea porilor, deși mecanismul prin care acționează nu este încă cunoscut.

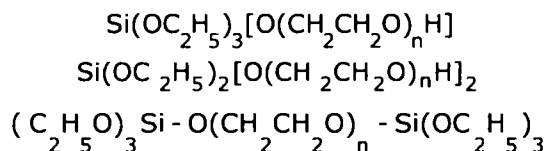
Higgibotham și colaboratorii [140], au constatat că aditivii cu masă moleculară mică, cum ar fi etilenglicolul, nu influențează semnificativ mărimea porilor în timpul gelifierii. Pe măsură ce masa molară a modificatorului crește, porii se formează în prezența unor molecule mai mari și ca atare vor fi mai mari, iar suprafața specifică mai mică [140]. Mărimea porilor crește și cu creșterea concentrației de aditiv organic.

Parashar & co au urmărit efectul aditivilor (etilenglicol, formamidă) pe baza modificării proprietăților fizice și termice ale gelurilor [141]. Gelul cu etilenglicol a prezentat densități mai mici și suprafețe specifice mai mari chiar și după tratamentul termic (400°C-515m<sup>2</sup>/g) comparativ cu gelul fără etilenglicol, datorită faptului că se formează o structură poroasă. Autorii au constatat că suprafața specifică se modifică brusc la 200°C (datorită eliminării EG din pori) și la 800°C (ca urmare a colapsării porilor).

Etilenglicolul, deși amfoter ca etanolul și apa, este capabil să formeze legături de hidrogen cu Si-OH semnificativ mai puternice, și astfel produce un scut steric în jurul atomului de Si. Rețeaua puternică de legături de hidrogen ecranează

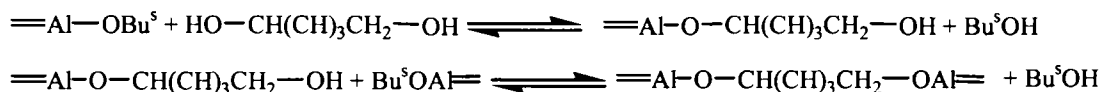
steric centrii reactivi (Si-O<sup>-</sup>) ai lanțurilor incomplet condensate. Aceasta previne condensarea eficientă care să ducă la formarea unei rețele ramificate, conducând la formarea unor micropori mai mari și mai uniform distribuiți în rețeaua polimerică.

Conform lui Ravanie și colab. [110] grupările etoxi ale tetraetilortosilicatulului în sistem cu polietilenglicol, în cataliză acidă, interacționează cu grupările hidroxil dând produși cu diferite grade de substituție:



O asemenea schemă de reacție în sistemul sol-gel sugerează că, în rețeaua anorganică se formează fragmente poli(etilenoxid) în punte ca urmare a legăturii chimice Si-O-C care se formează, rezultând polimeri anorganici modificați organic. Aceste materiale hibride organo-anorganice intră în categoria ORMOSILI.

Pe de altă parte, Touati [135], studiind sistemul secbutoxid de aluminiu în CCl<sub>4</sub> în prezența 1,2-propandiol ca și cosolvent, a pus în evidență substituția grupărilor secbutoxi ale alcoxidului de aluminiu cu moleculele de diol, conform reacției:



Glicerina este considerată un tip special de DCCA ca urmare a prezenței celor trei grupări hidroxil în molecula acesteia. Astfel, aceasta se adsorbe puternic la suprafața gelului reducând tensiunea capilară în două moduri: reduce unghiul de contact prin formarea unui film la suprafața gelului și nu se evaporă, datorită presiunii scăzute de vapori a acesteia. Dezavantajul său este acela de a fi reținută în pori, fiind greu de îndepărtat. Chiar și la temperaturi ridicate, tinde să se descompună în carbonat decât să se evapore [85].

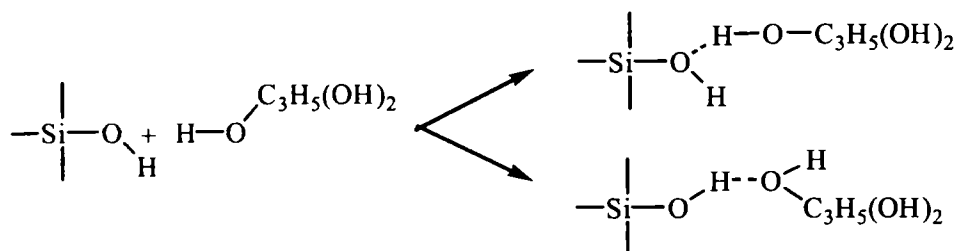
Efectul glicerinei ca DCCA asupra contracției volumice, densității în vrac și porozității a fost studiată în literatură [142].

Creșterea timpului de gelifiere se datorează îngreunării procesului de hidroliză și adsorbției moleculelor de glicerină la moleculele de alcoxid și la suprafața particulelor coloidale încetinind condensarea între lanțurile siloxanice.

Glicerina (GL) conduce la temperaturi de gelifiere mai mari, efect ce poate fi asociat cu vâscozitatea sa mare. Viteza de gelifiere a gelurilor cu glicerina ca aditiv este însă mai mare decât cea a gelurilor cu polietilenglicol, ceea ce se poate explica prin numărul mare de grupări -OH (moleculă) astfel că interacția cu produșii de hidroliză ai tetrametilortosilicatulului (TMOS) și formarea unei rețele tridimensionale are loc cu viteze mai mari.

Pentru raportul GL/TMOS = 0,025 densitatea scade semnificativ, ca urmare a scutului steric în jurul Si, care determină descreșterea mărimii particulelor coloidale și creșterea porozității ca urmare a disponibilității pentru condensarea mai puținor atomi de Si. Glicerina determină formarea unor pori aproape uniformi ca mărime (rezultă o distribuție îngustă a mărimii porilor).

Întrucât glicerina este un aditiv protic, se poate adsorbi la suprafața clusterelor de silice prin formare de legături de hidrogen, formând astfel un scut steric în jurul particulelor cloidale împiedicând condensarea clusterelor și măbind timpul de gelifiere [142]:



Gelul format la raport GL/TMOS >0,05 închide (încorporează) mai multă GL astfel încât conectivitatea particulelor este limitată. La uscare, când GL este eliminată poate avea loc o condensare avansată a particulelor.

În literatură se consideră de regulă că prezența grupărilor -OH primare este responsabilă de interacția compușilor organici cu produși de hidroliză ai tetraetilortosilicatulului în cursul sintezei sol-gel [143].

Toate aceste aspecte publicate în literatura de specialitate privind formarea gelurilor de silice în prezența aditivilor organici, având ca rezultat formarea de matrici hibride organic-anorganice, susțin posibilitatea interacțiunii polioliilor utilizați de noi în sinteză, cu grupările silanol.

### I.3. Structura oxizilor micști. Ferite spinelice

Oxizii micști se împart în: oxizi binari sau dubli, cu formula generală  $ABO_n$ , respectiv oxizi polinari (ternari, cuaternari.), - în funcție de numărul de specii cationice implicate.

În oxizii dubli nu se disting grupări atomice sau ionice definite, structura lor având la bază un aranjament compact al ionilor de  $O^{2-}$ , care formează diferite tipuri de rețele cristaline (perovskitică, ilmenitică, spinelică, etc) [1].

Structura și modul de formare a oxizilor metalici micști depinde de raza ionică, electronegativitatea speciilor componente, de temperatura și căldura de formare, etc. Dintre diferitele tipuri de oxizi micști, o categorie foarte importantă din punct de vedere al aplicațiilor practice o constituie feritele.

Feritele sunt oxizi micști, ce conțin Fe în stare de oxidare III, respectiv  $Fe_2O_3$  și un oxid al altui metal notat la general  $MO_n$ , în care n poate fi un număr întreg sau fracționar. Formula generală a unei ferite este  $xFe_2O_3 \cdot yMO_n$ . În funcție de valoarea lui n feritele se clasifică în trei categorii [144]:

1.  $n = 1/2$ , metalul M este monovalent (metale alcaline), când se pot forma două tipuri de ferite:  $Fe_2O_3 \cdot M_2O$ , respectiv  $5Fe_2O_3 \cdot M_2O$ ;

2.  $n=1$ , metalul M este divalent ( $M^{2+}$ ), când în funcție de raza cationului se pot forma ferite spinelice  $MFe_2O_4$ , dacă  $r_M < 1 \text{ \AA}$ , respectiv ferite cu structura hexagonală:  $MFe_2O_4$  sau  $MFe_{12}O_{19}$ , dacă  $r_M > 1 \text{ \AA}$ ;
3.  $n=3/2$ , metalul M este trivalent ( $M^{3+}$ ), când se pot obține soluții solide de tipul  $[Fe_{2-x}^{3+}M_x^{3+}]O_3$ , dacă raza  $r(M^{3+})$  este apropiată de cea a fierului, respectiv ferite de tip granat  $M_3Fe_5O_{12}$  sau perovskitic  $MFeO_3$ , când raza este diferită de cea a Fe(III).

Există și combinații ale  $Fe_2O_3$  cu oxizi ai metalelor de valență mai ridicată (IV, V, VI), dar care nu prezintă importanță din punct de vedere magnetic și nu le vom trata în acest material.

Toate aceste tipuri de ferite prezintă următoarele caracteristici comune [67]:

- în stare solidă structura de bază este formată dintr-o rețea de ioni de O(II) cu raza de 1,32 Å, dispuși într-o așezare compactă, fie cubică cu fețe centrate fie hexagonală;
- rețeaua de oxigen delimitează interstiții cristalografice cel mai frecvent tetraedrice-notate A (4 oxigeni) sau octaedrice-notate B (6 oxigeni). În aceste goluri se plasează ionii metalici :  $Fe^{3+}$ ,  $M^{2+}$ , determinând o deplasare ușoară a atomilor de oxigen din rețea;
- ionii metalici ( $Fe^{3+}$ ,  $M^{2+}$ ) sunt substituibili, uneori foarte ușor, de alți ioni metalici de raze apropiate;
- în toate aceste structuri există cel puțin un ion purtător de moment magnetic ( $Fe^{3+}$  cu  $5\mu_B$ ), însă dacă ionul metalic  $M^{2+}$  prezintă structură electronică incompletă, acesta va prezenta o contribuție magnetică suplimentară, de care trebuie să se țină cont.

Dintre aceste tipuri de ferite, un interes deosebit îl prezintă feritele spinelice, în care M este un metal tranzițional, categorie în care se încadrează și **ferita de Ni,Zn** care reprezintă subiectul lucrării de față, motiv pentru care vor fi tratate pe larg în continuare.

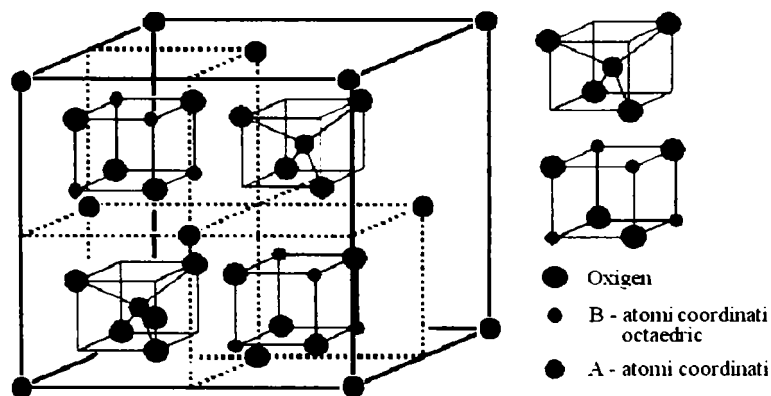


Fig.I.1. Schema a patru octanți din celula elementară a unui spinel  $AB_2O_4$  [146].

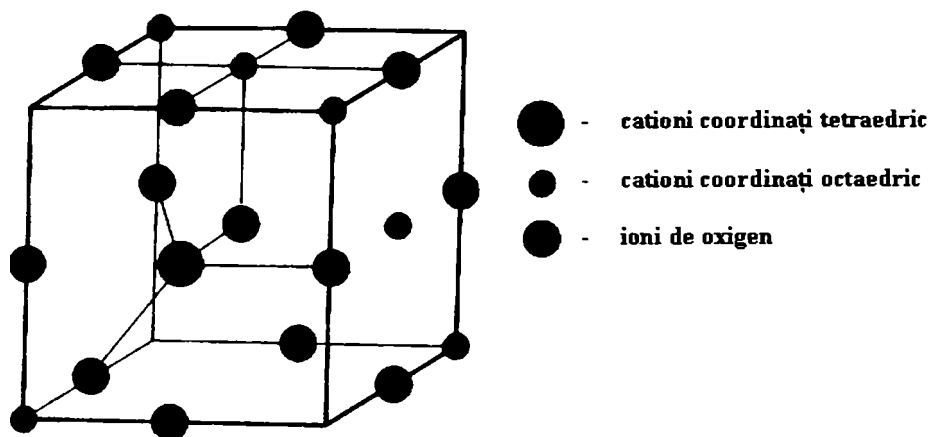


Fig.I.2. Schema unui segment din celula elementară a unui spinel  $AB_2O_4$  [145].

Feritele spinelice se caracterizează din punct de vedere cristalografic prin aceea că ionii de oxigen formează o rețea cubică cu fețe centrate. Celula elementară conține 32 ioni  $O^{2-}$ , lăsând 64 de goluri (interstiții) tetraedrice și 32 de goluri octaedrice. În figura [I.1] sunt reprezentați patru octanți ai celulei elementare unui spinel de tip  $AB_2O_4$ , în care sunt evidențiate interstițiile tetraedrice, respectiv octaedrice. În figura I.2. este prezentată un segment al celulei elementare spinelice într-o manieră diferită de abordare [145]

În funcție de modul în care cationii metalici ocupă aceste interstiții (goluri), feritele spinelice prezintă două forme de cristalizare:

a. *Spinel normal*  $AB_2O_4$ , în care opt goluri tetraedrice (1/8 din total) sunt ocupate cu ioni  $A^{2+}$  și 16 goluri octaedrice (1/2 din total) cu ioni  $B^{3+}$  ( $Fe^{3+}$ ).

b. *Spinel invers*,  $B(AB)O_4$ , care prezintă aceeași celulă elementară, dar 8 ioni  $B^{3+}$  ocupă goluri tetraedrice, iar 8 ioni  $A^{2+}$  și restul de 8 ioni  $B^{3+}$  sunt distribuiți întâmplător în 16 goluri octaedrice.

În ambele tipuri de spineli, suma valențelor cationilor este constantă și egală cu 8:  $A^{2+} + 2B^{3+} = 8$ .

Din structura compactă a rețelei ionilor de oxigen, considerați sfere care se ating, s-au calculat razele maxime ale cationilor situați în interstițiile tetraedrice sau cele octaedrice, obținându-se valorile:  $r_A = 0,297 \text{ \AA}$ , respectiv  $r_B = 0,546 \text{ \AA}$  [1].

Se observă că interstițiile A tetraedrice sunt mici comparativ cu razele cationilor obișnuiți să ocupe aceste poziții în oxizii de tip spinel. În cazul ionilor cu raze mai mari, are loc o îndepărtare a ionilor de oxigen înconjurători și respectiv o micșorare a interstițiilor octaedrice B. În consecință rezultă o deformare a rețelei, care duce la o distorsiune a cristalului sau o micșorare a stabilității rețelei.

Feritele spinelice pot fi simbolizate sub forma:  $(M_{1-2\lambda}^{2+} Fe_{2\lambda}^{3+}) [M_{2\lambda}^{2+} Fe_{2-2\lambda}^{3+}] O_4^{2-}$ , în care prin paranteze rotunde s-au delimitat ionii ce ocupă golurile tetraedrice, iar cu paranteze pătrate ionii ce ocupă poziții octaedrice. Parametrul de inversiune sau factorul de ocupare (sau de inversiune)  $\lambda$  reprezintă fracțiunea de ioni  $Fe^{3+}$  care ocupă goluri tetraedrice și poate lua valori cuprinse între 0 și 0.5: pentru un spinel normal  $\lambda = 0$ , iar pentru un spinel invers  $\lambda = 0.5$ . Pentru  $\lambda = 0.33$  spinelul este statistic dezordonat (mixt) [144].

## I.4. Proprietăți magnetice ale materialelor

Parametrii magnetici care caracterizează proprietățile magnetice ale unui material sunt: magnetizarea de saturație ( $M_s$ ), magnetizarea remanentă ( $M_r$ ), câmpul coercitiv ( $H_c$ ) și susceptibilitatea magnetică ( $\chi$ ) [40].

Pentru caracterizarea materialelor din punct de vedere magnetic sunt esențiali trei vectori magnetici :

- câmpul magnetic,  $H$  [A/m]
- magnetizarea,  $M$  (J) [A/m], reprezintă momentul magnetic raportat la unitatea de volum
- inducția magnetică,  $B = \mu_0(H+M)$  [T], unde  $\mu_0$  este permeabilitatea [Henry/m]

Alți parametri importanți sunt :

- momentul magnetic raportat la unitatea de masă:  $\sigma = m/\text{mass}$  [ $\text{Am}^2/\text{Kg}$ ]
- susceptibilitatea,  $\kappa$ , dată de raportul dintre magnetizare și câmpul magnetic :  $\kappa = M/H$  [adimensional]
- susceptibilitatea de masă (specifică)  $\chi = \sigma/H = \kappa/\rho$  [ $\text{m}^3/\text{kg}$ ]

Susceptibilitatea magnetică reprezintă o măsură a gradului de magnetizare a unei substanțe în prezența unui câmp magnetic și este utilizată pentru a descrie diferitele clase de materiale magnetice.

În tabelul I.1 sunt prezentate principalele mărimi și unitățile de măsură ale acestora [147].

Tabel I.1. Mărimi și unități de măsură de caracterizare a materialelor magnetice.

Mărime	Simbol	Unități de măsură		Factor de conversie
		S.I.	CGS	
Inducție magnetică	B	Tesla (T)	Gauss (G)	$1\text{T} = 10^4\text{G}$
Câmp magnetic	H	A/m	Oersted (Oe)	$1\text{A/m} = 4\pi/10^3\text{Oe}$
Magnetizare	M	A/m	$\text{emu}/\text{cm}^3$	$1\text{A/m} = 10^{-3}\text{emu}/\text{cm}^3$
Magnetizare specifică (de masă)	$\sigma$	$\text{Am}^2/\text{kg}$	$\text{emu}/\text{g}$	$1\text{Am}^2/\text{kg} = 1\text{emu}/\text{g}$
Moment magnetic	M	$\text{Am}^2$	emu	$1\text{Am}^2 = 10^3\text{emu}$
Susceptibilitate volumică	$\kappa$	Adimensional	Adimensional	$4\pi$ (SI) = 1 (cgs)
Susceptibilitate specifică (de masă)	$\chi$	$\text{m}^3/\text{kg}$	$\text{emu}/\text{Oe.g}$	$1\text{m}^3/\text{kg} = 10^3/4\pi\text{emu}/\text{Oe.g}$
Permeabilitate	$\mu_0$	H/m	adimensional	$4\pi \cdot 10^{-7}\text{H/m} = 1(\text{cgs})$

În funcție de comportarea magnetică, materialele magnetice pot fi grupate în cinci categorii, funcție de susceptibilitatea magnetică « bulk », respectiv de modul în care acestea « răspund » unui câmp magnetic aplicat:

- ◆ Materialele diamagnetice
- ◆ Materiale paramagnetice
- ◆ Materiale feromagnetice
- ◆ Materiale ferimagnetice
- ◆ Materiale antiferomagnetice



♦ într-un *material diamagnetic* atomii nu prezintă moment magnetic în absența unui câmp magnetic exterior. Sub acțiunea unui câmp aplicat (H), apare o magnetizare ușoară, opusă câmpului aplicat. Susceptibilitatea magnetică are în acest caz valori mici și negative și este independentă de temperatură (fig.I.3).

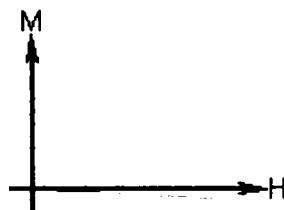


Fig. I.3. Situația momentelor magnetice și variația M - H pentru materialele diamagnetice

♦ În cazul *materialelor paramagnetice*, unii atomi sau ioni ai materialului prezintă un moment magnetic net, datorită prezenței electronilor necuplați. Datorită însă orientării întâmplătoare a acestora, magnetizarea are valoare 0 în absența unui câmp magnetic exterior (fig. I.4.). La aplicarea unui câmp (H), are loc o aliniere parțială (ușoară) a momentelor individuale pe direcția câmpului, cu apariția unei magnetizări nete, pozitive (fig. I.4.). Susceptibilitatea magnetică în acest caz este pozitivă și depinde de temperatură, conform legii Curie- Weiss care ține cont de interacția momentelor individuale :

$$\chi = C/(T-\theta), \text{ unde } C \text{ este constanta Curie, iar } \theta \text{ o constanta de temperatură.}$$

Dacă  $\theta = 0$ , dependența de temperatură a susceptibilității este descrisă de legea Curie :

$$\chi = C/T \text{ [148].}$$

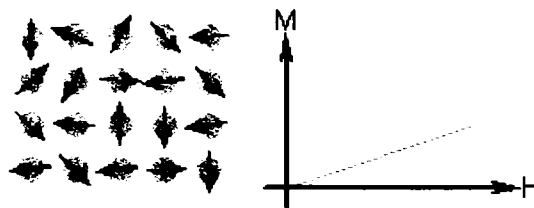


Fig.I.4. Orientarea momentelor magnetice și variația M - H pentru materialele paramagnetice

♦ *Materialele feromagnetice* prezintă o aliniere paralelă a momentelor atomilor componenți, rezultând o magnetizare netă ridicată, chiar și în absența unui câmp magnetic exterior (fig. I.5.). Materialele feromagnetice se caracterizează prin:

- magnetizarea spontană,
- magnetizarea de saturație și



## - temperatura Curie

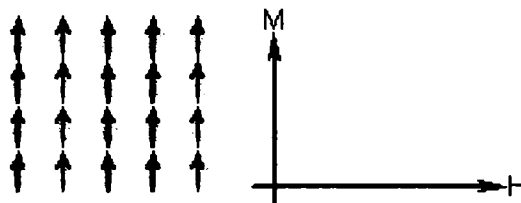


Fig. I.5. Orientarea momentelor magnetice și variația  $M - H$  pentru materialele feromagnetice

*Magnetizarea spontană* este magnetizarea netă care apare într-un volum microscopic în absența unui câmp.

*Magnetizarea de saturație* reprezintă momentul magnetic maxim indus care se poate obține într-un câmp magnetic ( $M_s$ ) [147]. Weiss a introdus teoria domeniilor magnetice existente în materialele feromagnetice [148], care reprezintă regiuni în care momentele magnetice sunt aliniat. Deplasarea acestor domenii determină natura răspunsului acestor materiale la aplicarea unui câmp magnetic exterior, deci susceptibilitatea este funcție de câmpul aplicat. De aceea materialele feromagnetice sunt comparate din punct de vedere a magnetizării de saturație.

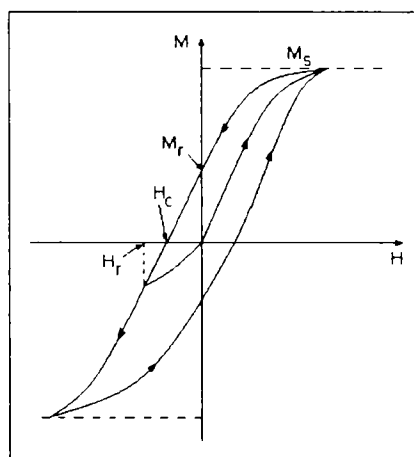


Fig. I.6. Forma unui ciclu de histerezis și parametrii caracteristici

Prin încălzire, datorită agitației termice a atomilor, gradul de aliniere a momentelor magnetice scade, deci magnetizarea de saturație scade și ea. La un moment dat agitația termică devine atât de intensă încât materialul devine paramagnetic. Temperatura de tranziție de la starea de feromagnetism la cea de paramagnetism poartă denumirea de *temperatura Curie* ( $T_C$ ) [148].

Pe lângă temperatura Curie și magnetizarea de saturație feromagnetii pot reține o memorie a câmpului aplicat, odată ce este îndepărtat. Acest comportament poartă denumirea de histereză, iar dependența grafică a magnetizării cu câmpul magnetic poartă denumirea de *ciclu (bucă) de histerezis* (fig. I.6).

Prin aplicarea unui câmp magnetic exterior (de 1-2 Tesla) materialul ajunge la saturație  $-M_s$ . La scăderea câmpului magnetic până la 0 magnetizarea nu atinge valoarea 0 ci persistă, înregistrându-se așa-numita magnetizare remanentă ( $M_r$ ). La creșterea câmpului în sens opus (negativ), la o anumită valoare a câmpului ( $H_c$ ) magnetizarea se anulează. Această valoare a câmpului poartă denumirea de câmp coercitiv -  $H_c$ . La creșterea câmpului în sens opus există o valoare a câmpului numită câmp coercitiv de remanentă ( $H_r$ ) la care după îndepărtarea câmpului magnetizarea remanentă este 0.

Parametrii de histereză ( $M_r$ ,  $H_c$ ,  $H_r$ ) sunt dependenți de mărimea granulelor, starea domenială, stres și temperatură [147].

♦ *Materialele ferimagnetice* sunt materialele care au structuri cristaline mai complexe. În aceste materiale interacțiunile de schimb conduc la orientarea paralelă a momentelor atomilor sau ionilor, din anumite poziții ale rețelei și orientarea antiparalelă a momentelor magnetice ale atomilor sau ionilor din alte poziții.

Pentru aceste materiale există de asemenea domenii magnetice, ca și la materialele feromagnetice, iar comportarea lor este asemănătoare, deși prezintă valori mai mici ale magnetizării de saturație. Structura magnetică este compusă din două subrețele magnetice (A și B) separate prin atomi de O. Interacțiunile de schimb sunt mediate de ionii  $O^{2-}$ . Acest tip de interacții sunt numite indirecte sau interacții de superschimb. Cele mai puternice interacții de superschimb duc la o aliniere antiparalelă a spinilor între cele două subrețele A și B [147].

În ferimagneți, momentele magnetice ale subrețelelor A și B nu sunt egale, rezultând un moment magnetic net (fig. I.7.). Aceștia prezintă toate caracteristicile comportamentului feromagnetic : magnetizare spontană, temperatura Curie, histereză, remanentă.

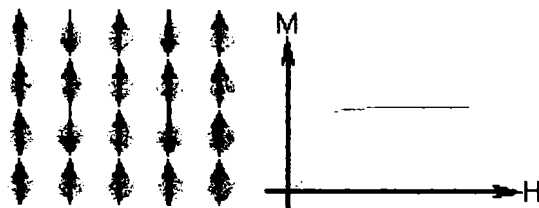


Fig. I.7. Orientarea momentelor magnetice a) și variația  $M - H$  pentru materialele ferimagnetice b)

♦ *Materialele antiferomagnetice* sunt similare materialelor feromagnetice, dar interacțiunile de schimb dintre atomii vecini conduc la alinierea antiparalelă a momentelor magnetice atomice, egale între ele (fig. I.8). Astfel momentul magnetic net este nul. Ca și materialele feromagnetice, materialele antiferomagnetice devin paramagnetice peste o anumită temperatură, numită temperatura Neel,  $T_N$  [148].

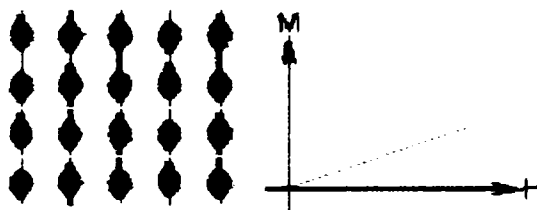


Fig. I.8. Orientarea momentelor magnetice și variația  $M - H$  pentru materialele feromagnetice

Comportarea magnetică a materialelor poate fi clasificată pe baza mărimii granulelor în patru categorii [145]:

- SPM :superparamagnetică,
- SD : monodomenială (single domain),
- PSD : pseudo-monodomenială (pseudo-single domain),
- MD : multidomenială.

Dependența comportării magnetice de mărimea granulelor se datorează existenței domeniilor magnetice (teoria lui Weiss). Prin formarea domeniilor magnetice se realizează atingerea unei stări energetice minime a materialului magnetic, respectiv stabilitate mare. Materialele alcătuite din granule micrometrice și submicrometrice prezintă structură multidomenială [147]. Fiecare domeniu prezintă o anumită orientare a momentelor de spin, care diferă la trecerea de la un domeniu la altul.

La aplicarea unui câmp magnetic exterior, momentele magnetice tind să se alinieze pe direcția câmpului. Cu creșterea câmpului aplicat, spinii domeniilor magnetice se aliniază în proporție tot mai mare, până când, la o anumită valoare a câmpului, toți spinii devin paraleli și se atinge magnetizarea de saturație [147].

La micșorarea dimensiunii particulelor sub o anumită valoare critică (diametru critic,  $d_c$ ) acestea trec de la starea multidomenială (MD) la cea monodomenială (SD). O particulă monodomenială este magnetizată uniform la magnetizarea de saturație.

Schimbarea magnetizării într-o particulă multidomenială se realizează ușor, la aplicarea unui câmp mic, prin deplasarea pereților domeniali, fiind moi din punct de vedere magnetic, cu valori mici ale câmpului coercitiv și remanent. În cazul particulelor cu comportare SD modificarea magnetizării se realizează numai prin rotația magnetizării, proces dificil din punct de vedere energetic, astfel că aceste particule sunt magnetic dure, având câmp coercitiv și remanent ridicat [147].

**Superparamagnetismul** apare la scăderea dimensiunilor particulelor monodomeniale sub o anumită limită, când câmpul coercitiv și cel remanent devin nule. Pentru particulele superparamagnetice momentul magnetic în absența unui câmp și la  $T > DK$  se apropie de 0. La aplicarea unui câmp momentele magnetice devin statistic aliniate, ca și în cazul paramagnetismului, însă momentul magnetic total este mult mai mare, prin urmare susceptibilitatea este mult mai mare decât cea caracteristică materialelor paramagnetice. Temperatura de blocare magnetică,  $T_E$  (la volum constant) sau volumul de blocare,  $v_E$  (la  $T$  constant) sunt parametrii la

care magnetizarea trece dintr-o stare instabilă, într-o stare stabilă (stare ordonată magnetic) [151].

Forma ciclului de histereză este determinată parțial de starea domeniială. Pentru materialele constituite din particule SD ciclul de histereză este în general mai mare decât în cazul materialelor MD. Parametrii ciclului de histereză : raportul  $M_r/M_s$  și  $H_r/H_c$ , permit stabilirea stării domeniiale a materialelor.

În cazul particulelor superparamagnetice, ciclul de histereză este extrem de subțire, întrucât câmpul coercitiv și remanența sunt nule. Particulele SPM prezintă o creștere inițială rapidă a magnetizării cu câmpul aplicat, apoi o creștere graduală până la atingerea magnetizării de saturație. Distincția dintre comportarea SPM și cea MD se poate face mai corect la temperaturi scăzute (sub temperatura camerei) [147].

Comportamentul magnetic al materialelor magnetice granulare (masive) este determinată de influența formării domeniilor și deplasării pereților domeniiali. Inversarea magnetizării în aceste materiale se realizează prin deplasări ireversibile ale pereților domeniilor magnetice, acestea fiind cele care determină timpul de comutare.

De exemplu, ferita de zinc, care prezintă o ordine antiferomagnetice sub 10 K, când este sub formă de nanoparticule prezintă o ordine ferimagnetică cu un moment magnetic mare, atribuit redistribuției cationilor, cu formarea unei structuri de spinel mixt [149, 150], deci o trecere de la comportamentul antiferomagnetic la cel ferimagnetic [151].

Reducerea dimensiunilor în materialele magnetice cu formarea domeniilor singulare (stare de monodomeniu), conduce la apariția fenomenului de superparamagnetism [3].

Superparamagnetismul apare atunci când prin acțiunea unui câmp aplicat momentele magnetice ale particulelor (nanoparticulelor) se pot deplasa de la axele (de magnetizare) ușoare - axe cristalografice preferate de-a lungul cărora se orientează momentul magnetic. Fiecare particulă se comportă ca un atom paramagnetic, dar cu un moment magnetic uriaș, întrucât există o ordine magnetică bine definită în fiecare nanoparticulă.

Reducerea dimensiunii particulelor la nivel nanometric determină modificarea semnificativă a proprietăților magnetice, atât datorită efectului de suprafață cât și datorită modificărilor care au loc în distribuția cationilor. Un efect important asupra dimensiunilor finite ale particulelor magnetice este ruperea unui număr mare de legături de schimb pentru atomii de la suprafață. Aceasta poate avea un efect semnificativ mai ales în cazul compușilor ionici întrucât interacțiunile de schimb sunt predominant antiferomagnetice, interacții de superschimb. Acest tip de interacțiuni prezintă un mecanism indirect întrucât electronii sunt împărțiți între orbitalii  $3d$  ai ionilor metalelor tranzitionale și orbitalii  $2p$  ai ionului  $O^{2-}$ . Tăria interacției este proporțională cu suprapunerea dintre orbitali, deci depinde de lungimea legăturii și unghiul dintre cationi și ionul  $O^{2-}$  intermediar. În feritele spinelice masive (bulk) împărțirea celor 24 de cationi din celula elementară în două subrețele magnetice este rezultatul echilibrului dintre interacțiunile antiferomagnetice competitive. Când unele legături de schimb sunt dispuse la suprafață poate apare dezordinea de spin [3].

Anisotropia magnetocristalină reflectă simetria vecinilor fiecărui atom. Perturbarea mare a simetriei cristalului la suprafață conduce la anisotropia magnetocristalină de diferite mărimi și simetrii pentru pozițiile superficiale, mecanism propus de Neel. Kodama și colaboratorii au introdus un model care descrie efectul combinat al coordonării reduse și anisotropiei suprafeței pentru

compușii ionici, considerând că interacțiile de schimb au aceeași mărime pentru atomii interiori ca și pentru cei de la suprafață, dar numărul interacțiilor de schimb este mai mic, pentru atomii de la suprafață datorită coordonării reduse a acestora [152].

Înțelegerea și controlul proprietăților superparamagnetice unice ale nanoparticulelor prezintă atât interes fundamental (pentru înțelegerea originilor cuantice ale magnetismului) cât și din punct de vedere practic (aplicativ) în domenii ca: stocare de informații de densitate înaltă, tehnologia ferrofluidelor, refrigerarea magneto-calorică, agenți de contrast în imagini de rezonanță magnetică de contrast ridicat. În aplicațiile biomedicale, interesul este ca nanoparticulele să prezinte un comportament superparamagnetic la temperatura camerei, pentru a evita aglomerarea. În cazul stocării de informații de densitate mare, starea superparamagnetică trebuie evitată, întrucât relaxarea superparamagnetică va determina fluctuarea momentului magnetic și în consecință pierderea informațiilor stocate.

Feritele spinelice nanoparticule reprezintă un sistem magnetic ideal pentru înțelegerea și controlul pe cale chimică a proprietăților superparamagnetice, la nivel atomic [3].

## I.5. Ferita de nichel-zinc

Ferita de Ni-Zn reprezintă un material cu o importanță tehnologică deosebită, care a fost sintetizat pentru prima dată acum aproximativ 50 de ani, fiind obiectul de studiu a foarte multe lucrări științifice de-a lungul timpului, datorită atractivității ei din punct de vedere comercial [151]. Primele aplicații comerciale au fost bobinele de radiofrecvență [154]. În ultimii ani, datorită aplicațiilor tehnologice variate, ferita de Ni-Zn a început să prezinte interes mai ales din punct de vedere al obținerii sub formă de nanoparticule și al studiului proprietăților acestora [155].

Proprietățile magnetice pe care le prezintă, încadrează ferita de Ni-Zn în rândul materialelor feromagnetice moi, cu coercivitate magnetică scăzută și valoare mare a rezistivității [156]. Această rezistivitate electrică mare și proprietățile magnetice bune, pierderile dielectrice mici, duritatea mecanică, temperatura Curie mare și stabilitatea chimică [157-160], fac din ferite un excelent material cu diferite aplicații, precum: materiale pentru transformări de putere în electronică, antene radio, materiale cu diverse aplicații în telecomunicații [161], dispozitive cu microunde, antene, capuri magnetice pentru redare-citire la echipamente digitale de mare viteză.

Feritele policristaline pot fi utilizate ca și catalizatori pentru descompunerea  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$  și senzori de gaz pentru reducerea gazelor (ex. gazul de petrol lichefiat, etanol,  $\text{CO}$  și  $\text{CH}_4$ ) [45].

Experiența a demonstrat faptul că proprietățile feritelor sunt puternic influențate de compoziția materialelor și microstructură, care sunt sensibile la metodologia de preparare utilizată în sinteză [45, 162]. De asemenea condițiile de sinterizare și gradul în care sunt prezente sau adăugate impuritățile modifică substanțial proprietățile materialelor finale. De aceea alegerea unei metode optime este cheia obținerii unei ferite de calitate [163].

Nanocompozitele de tipul feritei de Ni,Zn înglobată în matrice de  $\text{SiO}_2$  au fost intens studiate, în special din punct de vedere a proprietăților magnetice deosebite pe care le prezintă.

### I.5.1. Structura feritei de Ni-Zn

Ferita de Ni-Zn cristalină (sistem cubic,  $a=8.399 \text{ \AA}$ ) [164] prezintă configurație spinelică mixtă redată de relația:  $(Zn_x Fe_{1-x})[Ni_{1-x} Fe_{1+x}]O_4$ , în care cationii metalici  $Zn^{2+}$  și o parte din cationii  $Fe^{3+}$  ocupă pozițiile tetraedrice (A), iar cationii metalici  $Ni^{2+}$  și restul cationilor  $Fe^{3+}$  ocupă pozițiile tetraedrice (B) [165].

În condiții obișnuite ferita de Zn este un spinel normal (ionii de  $Zn^{2+}$  ocupă golurile tetraedrice, iar  $Fe^{3+}$  pe cele octaedrice), în timp ce ferita de Ni este un spinel invers, tendința mare a ionului  $Ni^{2+}$  pentru golurile octaedrice determinând migrarea unei fracții a ionilor  $Fe^{3+}$  în golurile tetraedrice [45]. Este de așteptat ca ferita de Ni-Zn să aibe o distribuție a cationilor de forma:  $(Zn_x Fe_{1-x})[Ni_{1-x} Fe_{1+x}]O_4$ , însă distribuția cationilor este dependentă de dimensiunea particulelor de ferită [166], de calea de sinteză, precum și de temperatură [45]. Distribuția diferiților ioni în golurile tetraedrice și cele octaedrice diferă în cazul feritelor obținute la temperaturi joase și a celor sub formă de nanoparticule [51]. Aceste nanoferite pot prezenta, după o procesare corespunzătoare, comportări magnetice neobisnuite.

Odată cu creșterea conținutului în Zn constanta de rețea crește, de la  $8.359 \text{ \AA}$  (pentru  $NiFe_2O_4$ ) la  $8.439 \text{ \AA}$  (pentru  $ZnFe_2O_4$ ), datorită razei ionice mai mari a  $Zn^{2+}$  ( $0,74 \text{ \AA}$ ) comparativ cu cea a  $Ni^{2+}$  ( $0,69 \text{ \AA}$ ) [154, 45].

În ceea ce privește diferența dintre particulele de ferită și nanoparticule, anumiți autori [167] au constatat că pentru aceeași compoziție, constanta de rețea este ceva mai mare în cazul nanoparticulelor de ferită, comparativ cu ferita masivă. Această diferență a fost atribuită structurii interfeței, care este importantă, ca urmare a suprafeței specifice mari a nanoparticulelor. Această variație a constantei de rețea a fost sesizată și în cazul altor nanocristalite.

Alți autori [51] au obținut pentru constanta de rețea valori ceva mai mici decât în cazul feritei masive, pe care le consideră normale pentru nanoparticulele de ferită, explicându-le prin contracția rețelei cristaline ce apare la nanoparticule, respectiv prin distribuția diferită a cationilor în golurile rețelei cristaline.

### I.5.2. Proprietățile feritei de Ni-Zn

Feritele policristaline sunt semiconductori magnetici ce nu pot fi înlocuiți cu alte materiale, deoarece sunt foarte stabile, relativ ieftine, ușor de prelucrat și cu un domeniu foarte larg de aplicații tehnologice datorită proprietăților magnetice bune, pierderii dielectrice mici și rezistivității electrice ridicate [159, 167].

Proprietățile electrice și dielectrice sunt importante în caracterizarea feritelor și depind de condițiile de obținere, temperatura și timpul de sinterizare, compoziția chimică și de cantitatea și tipul aditivilor [169].

Multe lucrări au avut în vedere proprietățile feritei Ni-Zn preparate prin metoda convențională (ceramică) pornind de la oxizii metalici [9, 170, 171]. Studiul rezistivității electrice aduce informații valoroase despre comportarea purtătorilor de sarcină electrică liberi sau localizați în probele studiate. La feritele de Ni-Zn, volatilizarea zincului la temperatură înaltă scade mobilitatea electronului și deci se reduce rezistivitatea se reduce [17]. Proprietățile dielectrice ale feritelor de Ni-Zn preparate prin metoda ceramică convențională au fost studiate pe larg. [168, 171-176].

Proprietățile magnetice și electrice ale feritei de Ni-Zn depind foarte mult de distribuția cationilor în golurile tetraedrice și octaedrice, care poate fi diferită în

cazul materialului masiv comparativ cu cel nanometric. De asemenea se cunoaște că microstructura, dimensiunea particulelor, compoziția chimică, dar mai ales distribuția cationilor diferă în funcție de metoda de preparare [177, 178].

În ultima perioadă, majoritatea studiilor publicate în literatura de specialitate se referă însă la investigarea proprietăților feritei de Ni-Zn sub formă de nanoparticule, acestea fiind semnificativ diferite față de cele ale feritei granulare [154].

Deoarece proprietățile feritei sunt sensibil dependente de compoziție și microstructură, care la rândul lor sunt dependente de parametrii de sinteză, cheia obținerii unor ferite de înaltă performanță este utilizarea unei tehnici specializate capabilă să conducă la obținerea unor materiale de compoziție stoechiometrică [179]

### **Proprietățile magnetice ale feritei de Ni-Zn. Aplicații**

Ferita de Ni-Zn intră în categoria materialelor magnetice moi, cu aplicații la frecvențe înalte, datorită rezistivității ridicate și frecvențelor superioare ale rezonanței feromagnetice.

Caracteristicile feritei depind de structura cristalului, de compoziția chimică și de condițiile de obținere, dar mai ales de tratamentele termice aplicate. Proprietățile semnificative prin care se caracterizează feritele ca și materiale magnetice cu aplicații practice sunt: rezistivitatea, permeabilitatea, magnetizarea de saturație, temperatura Curie, comportamentul ferimagnetic și magnetoconstrictiv [182] [184, p.128].

Din punct de vedere magnetic, feritele spinelice prezintă o ordine ferimagnetică. Momentele magnetice ale cationilor din golurile tetraedrice (pozițiile A) sunt aliniate paralel unul față de celalalt și de asemenea momentele magnetice ale atomilor din pozițiile B (goluri octaedrice) sunt paralele între ele. Între pozițiile A și B aranjamentul momentelor magnetice este antiparalel; întrucât sunt de două ori mai multe poziții B decât A, apare un moment net de spin, determinând o ordine ferimagnetică în cristal [3]. Natura cationilor metalici și distribuția acestora în cristal reprezintă o posibilitate de modificare (control) a proprietăților magnetice.

Proprietățile magnetice ale feritei de Ni-Zn sunt determinate de interacțiile de schimb între ionii din pozițiile A și cei din pozițiile B (A-B), interacțiunile de schimb A-A fiind slabe în sistemele spinelice [184]. Întrucât schimbul de energie în ferite, între speciile cationice, are loc indirect, prin intermediul anionilor  $O^{2-}$ , vorbim de un superschimb, conform teoriei existente în literatură [185].

La aplicarea unui câmp magnetic  $H$  asupra unei ferite au loc două tipuri de procese de magnetizare. În primul rând are loc o rotație a magnetizării în interiorul fiecărui domeniu magnetic de la direcția preferențială (preferată) către direcția lui  $H$ , până când suma energiei magnetostatice și energiei anizotropice atinge nivelul minim. În al doilea rând, pereții domeniali se deplasează. Domeniile care prezintă direcții de magnetizare favorabile lui  $H$  cresc pe seama celorlalte, micșorând în continuare energia totală magnetostatică. Dacă  $H$  este suficient de mare au loc sălturi ireversibile ale pereților domeniali la suprafața granulei, în interiorul porilor, dând naștere unei disipări a energiei în materialul feritic. În cazul unui câmp  $H$  alternant, rezultă o buclă histeretică a inducției magnetice  $B$  funcție de  $H$  [10].

După îndepărtarea câmpului, magnetizarea tinde să se relaxeze la starea originală cu domenii orientate aleator. Totuși, pentru a atinge echilibrul, sistemul ar putea trece prin stări nefavorabile, care împiedică realizarea echilibrului. Materialele



pentru care relaxarea la starea inițială este împiedicată se numesc magnetic dure, în timp ce materialele magnetic moi, se demagnetizează rapid la îndepărtarea câmpului.

Materialele magnetic moi se caracterizează prin ciclul de histerezis îngust, permeabilitate magnetică mare și câmp coercitiv. Caracteristica specifică este aceea că la încetarea câmpului magnetizant ele se demagnetizează rapid [184, p.131].

Proprietățile magnetice ale feritelor Ni-Zn sunt sensibil dependente de compoziție, mărimea granulelor, de metoda de sinteză utilizată, de precursorii utilizați în sinteză și de regimul de tratament termic aplicat, fiind necesar controlul acestor factori prin intermediul parametrilor de sinteză. [45, 189-191].

Cu creșterea conținutului de zinc permeabilitatea feritei crește, ducând la scăderea frecvenței de utilizare. Pentru anumite categorii de aplicații, feritele de Ni,Zn prezintă interes și ca ferite de înaltă permeabilitate, deși au pierderi superioare altor categorii de ferite [184]. Ferita de nichel-zinc sinterizată, prezintă, pentru o anumită concentrație de ioni de  $Zn^{2+}$ , un ciclu de histerezis dreptunghiular, caracteristică importantă pentru utilizarea ca elemente magnetice de comutare [191].

Dacă mărimea granulelor materialului magnetic scade sub o anumită valoare critică ( $d_c$ ), formarea domeniilor nu mai este favorizată energetic, și particulele (nanoparticulele) există ca domenii singulare (monodomenii). Pentru ferita de Ni-Zn, s-au obținut pentru diametrul critic valori experimentale diferite, funcție de metoda de sinteză și de compoziție [191].

În sistemele formate din particule monodomeniale, în lipsa interacțiunilor dintre particule, deplasările de pereți domeniali lipsesc, inversarea magnetizării realizându-se în timpi foarte scurți prin rotația vectorului de magnetizare. Din acest motiv, ferita de Ni-Zn formată din nanoparticule ar putea fi utilizată la obținerea materialelor cu timpi mici de comutare.

Interesul pentru solidele magnetice granulare constituite din particule de mărimi nanometrice ultrafine cu proprietăți magnetice, înserate într-o matrice izolantă nemiscibilă sau metalică a crescut considerabil în ultimii ani datorită noilor proprietăți magnetice prezentate de aceste structuri particulare [191].

Proprietățile magnetice ale nanocompozitelor ferită Ni,Zn /SiO<sub>2</sub> [78, 172] sunt distincte de cele ale feritei de Ni-Zn nedispersată [107, 192-193].

Proprietățile magnetice ale feritei Ni-Zn sub formă de nanoparticule înglobate în matrice de SiO<sub>2</sub> sunt dictate de superschimbul dintre ionii magnetici și anionii de oxigen [189]. De asemenea proprietățile compozitelor depind de microstructură și de parametri măsurabili ai particulelor precum: dimensiune, porozitate și frecvență de magnetizare.

Studiile efectuate arată că magnetizarea de saturație  $M_s$ , magnetizarea remanentă  $M_r$  și susceptibilitatea magnetică inițială  $\chi_i$ , măsurate la temperatura camerei scad cu creșterea conținutului de SiO<sub>2</sub>. De asemenea proprietățile magnetice arată creșterea  $M_s$ ,  $M_r$  și  $\chi_i$  și scăderea  $H_c$ , probelor cu creșterea pH-ului. Cele mai bune rezultate magnetice pentru compozitele realizate s-au obținut pentru un conținut scăzut (5%) SiO<sub>2</sub>, la un pH =7. De asemenea în intervalul de temperatură măsurat: 5-350 K, magnetizarea de saturație măsurată ca funcție de temperatură, scade cu creșterea acesteia [160].

În materialele compozite cu fracție masică mare de ferită, distribuția omogenă a particulelor magnetice în matricea nemagnetică asigură continuitatea fuxului magnetic. Particulele de ferită sunt în contact una cu cealalta iar energia de activare a transferului de masă este mică, creșterea particulelor având loc cu ușurință, rezultând granule mai mari și valori mari ale  $\mu_i$ . În contrast, în compozitele



cu conținut mic de ferită, există mult  $\text{SiO}_2$  nemagnetic și mulți pori care creează goluri în jurul particulei magnetice. Golurile magnetice determină nu numai diluarea magnetică ci și întreruperi în fluxul magnetic în materialul compozit. Particulele de ferită sunt izolate în matricea nemagnetică, și contactul dintre acestea este dificil, rezultând dimensiuni mici ale granulelor, și o valoare scăzută a lui  $\mu_i$  [70].

Au fost investigate relația dintre structura și proprietățile magnetice ale feritelor Ni-Zn inserate în matrici de silice, pentru diferite concentrații de ferită și diferite tratamente termice [160]. Rezultatele măsurătorilor Mössbauer la temperatura camerei arată că nanoparticulele de ferită înglobate în matrice de silice prezintă superparamagnetism chiar și după tratamente termice la  $1100^\circ\text{C}$ . Câmpul coercitiv și magnetizarea de saturație au fost determinate ca o funcție de conținutul de ferită și diametrul mediu al particulelor, însă relația dintre microstructură și proprietățile magnetice a acestor sisteme nu este încă elucidată [75].

### I.5.3. Metode de obținere a feritei de Ni-Zn

Cercetările efectuate de-a lungul timpului pentru obținerea feritei de Ni-Zn au condus la diverse și numeroase căi de obținere a acesteia. Un obstacol critic la obținerea acestui material, ca de altfel pentru orice material la scară nanometrică, este tendința de aglomerare a particulelor. Studiile ultimilor ani s-au concentrat asupra obținerii nanoparticulelor de ferită prin metode neconvenționale [21, 22, 62].

Feritele sub formă de pulbere, au fost preparate prin metode de reacție în fază solidă la temperatură înaltă – metode mecano-chimice [193-195,178] și metode umede de sinteză: coprecipitare [196,197], metoda descompunerii termice a precursorilor metal-organici [199], metoda sol-gel [200] metoda microemulsiilor [3] sau metoda hidrotermală [177, 201], asociate frecvent cu ultrasonarea [20] sau încălzirea cu microunde [202].

*Metoda convențională* pentru producerea feritei Ni,Zn constă în reacția în fază solidă a amestecului de oxizi sau carbonați, prin calcinare la temperaturi înalte ( $>1200^\circ\text{C}$ ) [203]. Avantajul acestei metode este acela că se obține ferita de Ni,Zn bine cristalizată. Această metodă prezintă câteva dezavantaje inerente precum: timp îndelungat de încălzire și temperaturi înalte în timpul preparării care favorizează volatilizarea zincului [163], dimensiuni mari ale particulelor, introducerea de impurități la procedeul prin măcinare [156], astfel încât compoziția stoichiometrică și microstructura finală sunt extrem de greu de controlat [165, 204].

O variantă a metodei convenționale care conduce la obținerea de nanoparticule de ferită de Ni, Zn este cea a măcinării cu bile, de energie înaltă, care a devenit una din metodele convenționale de obținere a materialelor nanocristaline [164].

Prepararea materialelor pulbere prin metode chimice în soluție (umede), reprezintă o alternativă la metoda ceramică convențională, prin eliminarea dezavantajelor menționate și obținerea de pulberi nanocristaline, fine, omogene, cu reactivitate înaltă, conducând la scăderea temperaturii de sinterizare. Prin diferite metode neconvenționale de sinteză s-a obținut ferita de Ni-Zn cu dimensiuni ale particulelor cuprinse între 6-100 nm [18, 154, 200, 205-215].

*Metoda coprecipitării* sub formă de hidroxizi utilizează soluții mixte ale sulfaților sau azotaților metalici, iar ca agenți de precipitare hidrazină [197], dietilamină [198] sau NaOH [156, 216]. Precipitatul obținut este centrifugat, spălat și uscat, apoi tratat termic la diferite temperaturi. Avantajul acestei metode este

obținerea feritei la temperaturi joase (începând cu 200°C), însă prezintă dezavantajul impurificării prin adsorbția ionilor din soluție la suprafața precipitatului.

Ferita de Ni-Zn sub formă de nanoparticule a fost obținută și prin *metoda microemulsiilor*, respectiv a micelilor inverse [217]. După agitare și încălzire la 50-60°C, microemulsia obținută este tratată cu soluție de NaOH, până la atingerea unui anumit pH, după care este oxidată cu apă oxigenată, cu obținerea precipitatului de ferită [35]. După centrifugare, spălare și uscare se obține pulberea de ferită, care poate fi apoi calcinată la diferite temperaturi.

*Metoda hidrotermală* reprezintă o metodă eficientă pentru obținerea feritei de Ni-Zn sub formă de nanoparticule [218]. Metoda presupune precipitarea din soluție cu NH<sub>3</sub> [218] sau NaOH [177] a amestecului de hidroxizi metalici, iar suspensia obținută ca atare sau prin dispersarea în apă a precipitatelor de hidroxizi după filtrare și spălare, este supusă unui tratament termic sub presiune (hidrotermic) în autoclavă, în general la temperaturi sub 200°C [177]. După răcire, precipitatul este filtrat, spălat și uscat. Parametrii de sinteză ca pH-ul soluției, temperatura de lucru, presiunea, influențează semnificativ configurația finală a feritei. Ulterior a fost raportată în literatură și metoda hidrotermală cu microunde pentru obținerea feritei de Ni, Zn sub formă de nanoparticule [220].

*Metoda precursorilor*, constă în descompunerea termică a unor compuși ce conțin cationii de Fe (III), Ni(II), Zn(II): citrați [17, 18, 221], diferite combinații complexe cu liganzi organici [2212, precursori polimerici [223] prin a căror descompunere termică se obține la temperaturi relativ joase ferita de Ni, Zn sub formă de nanoparticule.

Ferita de Ni,Zn a fost obținută prin conversia termică a combinațiilor complexe heteropolinucleare de tip glioxilat [224, 225], la temperaturi joase, sub formă de nanoparticule, cu proprietăți magnetice deosebite [226,227].

Procesul de *sinteză prin autocombustie* constă în tratarea termică la 400-600°C a soluției apoase ce conține azotații de Fe (III), Ni (II). Zn (II) și un compus organic adecvat (glicina, uree [50] sau acid citric [23]) într-un cuptor de calcinare sau într-un cuptor cu microunde. Soluția apoasă începe să fiarbă, apoi se aprinde, având loc o reacție chimică puternic exotermă și foarte rapidă, cu obținerea unui produs uscat și ușor (pufos).

Metoda prezintă avantajele caracteristice metodelor umede de sinteză, însă necesită aparatură suplimentară iar produsul este adesea împrăștiat în incinta respectivă. A fost dezvoltată de asemenea o variantă a acestei metode, care utilizează ca reactant suplimentar dextroza, cu formarea intermediară a unui gel, care apoi se autoaprinde prin încălzire la 200°C [51]. Pulberea rezultată se calcinează apoi la diferite temperaturi.

O altă variantă a acestei metode constă în amestecarea azotaților metalici cu glicina în fază solidă, cu obținerea unei suspensii, datorată higroscopicității azotaților metalici. Acest amestec de reacție a fost încălzit la 100°C până la uscare, apoi aprins prin intermediul flăcării unui bec de gaz, când se declanșează reacția redox puternic exotermă, cu obținerea unui produs de reacție voluminos și pufos, ce conține ca unică fază ferita de Ni, Zn [228]

Sinteza feritei de NiZn prin metoda combustiei la temperatură ridicată cu autopropagarea frontului de reacție pornește de la fier metalic, oxid de fier, oxid de nichel și oxid de zinc, presate în pastilă, și aprinse prin intermediul unui fir de wolfram, într-un recipient din cuarț. Reacția este susținută de exotermicitatea procesului de oxidare a fierului din amestec; cu cât conținutul de fier este mai ridicat, temperatura și viteza de propagare a reacției vor fi mai mari [229].

*Metoda sol-gel* de obținere a feritei de Ni, Zn presupune utilizarea unor precursori care prin polimerizare conduc la precursori de tip gel; prin tratamente termice ulterioare ale acestor geluri se obține ferita de Ni,Zn la temperaturi scăzute (chiar 350°C), sub formă de nanoparticule [154].

De exemplu adausul soluției apoase de azotați metalici în soluție apoasă de polivinilalcool (PVA), conduce la obținerea prin încălzire la 60-80°C a unui gel roșiatic, prin a cărui calcinare se obțin nanoparticule de ferită de nichel, zinc cu dimensiuni între 6 și 90 nm, funcție de temperatura de calcinare [154].

Ca agent de chelare a fost utilizat și acidul poli-acrilic (PAA). Acidul PAA prezintă multe grupări carboxilice care formează chelați cu ionii existenți în sistem, cu formarea unui sol, iar ulterior a unui gel (ramificat) care asigură o amestecare omogenă a ionilor și împiedică agregarea particulelor în timpul calcinării [230].

O altă variantă este aceea a utilizării etilenglicolului ca generator al gelului. În literatură a fost raportată obținerea prin această metodă a feritei de Ni sub formă de nanoparticule [77]. Autorii nu studiază natura gelului format, însă precizează că soluția a fost menținută pe baie de gheață pentru a ține sub control reacția dintre EG și ionii azotați. Prin uscare la 120°C se formează un gel, din care la 300°C cristalizează ferita.

Datorită faptului că în timpul sintezei prin metoda Pechini se ajunge intermediar la o fază de gel – rășină, de multe ori această metodă este caracterizată ca o metodă sol-gel de sinteză a feritelor pure. De asemenea tot în categoria metodelor sol-gel cu autocombustie, sunt încadrate și metoda precursorilor de tip citrat [231], respectiv metoda acetati-metalici – acid acetic [232]. În acest sistem, în prezența apei, prin agitare la cald, se formează un gel, prin a cărui tratament termic ulterior se poate obține ferita de Ni, Zn la temperaturi joase; la temperaturi ridicate apare ca fază suplimentară  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nanocristalele obținute în mod uzual, prezintă o puternică tendință de agregare, care face dificilă exploatarea proprietăților fizice unice ale acestora. Dispersia nanocristalelor de ferită într-o matrice [191] este una din metodele utilizate pentru reducerea aglomerării particulelor [233], pentru stabilizarea nanoparticulelor și studierea reacțiilor de formare.

Metoda sol-gel a fost utilizată intensiv în ultimul timp pentru sinteza **feritei de Ni,Zn dispersată în matrici**: ferită/SiO<sub>2</sub> [154, 234], ferită/rășină [67], ferită/polimer [235-237].

Au fost publicate numeroase studii în legătură cu prepararea sistemelor formate din nanoparticule magnetice, separate printr-un material nemagnetic, în scopul îmbunătățirii proprietăților magnetice ale acestora. Dintre materialele nemagnetice disponibile (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>) s-a stabilit ca cel mai adecvat a fi utilizat în acest scop este SiO<sub>2</sub> [158].

Nanocompozite de tip ferită de Ni-Zn înglobate în marice de silice au fost preparate prin diferite variante ale metodei sol-gel [73, 74, 79, 238]. Astfel, varianta cea mai utilizată este aceea a amestecării soluțiilor apoase de azotați metalici cu soluția de tetraetilortosilicat (TEOS) în prezența de apă și etanol [238], în cataliză acidă [73] sau bazică (dietanolamina) [79].

Tehnica sol-gel cu autocombustie reprezintă o variantă care îmbină chimia procesului sol-gel și a procesului de combustie. Această metodă are avantajul unor precursori ieftini, o metodă simplă de preparare, iar pudra obținută este omogenă. Acest tip de sinteză a fost utilizat pentru obținerea de diferite sisteme ceramice [23, 239] printre care și ferita de Ni,Zn dispersată în matrice de silice [240]. În această metodă, soluției apoase de azotați metalici i se adaugă pulbere fină de SiO<sub>2</sub> sau o soluție hidroalcoolică de TEOS [241] și un agent de chelare ca acidul citric, glicina

sau hidrazina. După gelifiere și uscare, la aprindere în orice punct are loc arderea cu autopropagarea frontului de reacție, rezultând o pulbere, în care este prezentă ferita de Ni, Zn ca singura fază înglobată în  $\text{SiO}_2$ .

### **Metode de obținere a feritei de Ni, Zn utilizate în teză**

În lucrare sunt introduse două metode de sinteză:

- ❖ **Metoda descompunerii combinațiilor complexe de tip carboxilat** ale Fe(III), Ni(II), Zn(II), obținute în reacția redox dintre azotații metalici de (Fe(III), Ni(II), Zn(II)) și polioli (etandiol, 12-propandiol, 13-propandiol, glicerina);
- ❖ **O nouă variantă, originală, a metodei sol-gel**, care constă în obținerea și descompunerea termică în porii matricii de silice, a combinațiilor complexe de tip carboxilat ale Fe(III), Ni(II), Zn(II).

## **I.6. Metode de investigație utilizate**

### **I.6.1. Analiza termică**

Analiza termică reprezintă o metodă de investigație care urmărește modificarea proprietăților fizice și chimice ale unei substanțe sau ale unui amestec de substanțe cu temperatura (sau în timp), la încălzirea controlată a probei. Prin reprezentarea grafică a rezultatelor unei analize termice se obțin curbele de analiză termică.

ATD – Analiza termică diferențială reprezintă o metodă termică de investigare care urmărește diferența de comportare (diferența de temperatură) a unei probe în raport cu un material de referință (inert din punct de vedere termic) în funcție de temperatură, la încălzire treptată într-o atmosferă controlată. Sunt puse în acest fel în evidență toate procesele exoterme sau endoterme care au loc în probă. Rezultatul în formă grafică a unei analize termice diferențiale îl reprezintă curba ATD .

TG – Termogravimetria reprezintă o metodă termică de investigație care urmărește variațiile de masă ale probei, funcție de temperatură sau timp, la variația controlată a temperaturii. Modificarea masei probei se poate realiza în sensul creșterii masei (interacția cu un gaz) sau pierderii de masă (degajarea unei faze gazoase). Pierderile de masă se pot datora conținutului de solvent, umiditate, aditivilor, dehidratării, decarboxilării, oxidării și descompunerii.

Analiza termică a probelor a fost realizată pe un derivatograf 1500 MOM Budapest, în domeniul 20 – 500°C, în atmosfera statică de aer, sau dinamică de azot, cu o viteză de încălzire de 5°C/min, având material inert  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  și utilizând creuzete din Pt sub formă de talere. Datele de analiză termică au fost citite și introduse în Origin pentru reprezentare grafică. Analiza termică a fost realizată, de asemenea, pe un Sistem de Analiză Termică (Termogravimetru) Mettler TGA/FDTA/851LF/1100.

Metodele termice de analiza (TG, DTA) au fost utilizate în teză la studiul reacției redox dintre azotații metalici și polioli, a stabilității termice a precursorilor feritici, pentru studiul interacției polioliilor studiați cu tetraetilortosilicatul și produșii de hidroliză ai acestuia.

### I.6.2. Spectrometria în infraroșu

Spectrometria IR este o tehnică importantă în caracterizarea compuşilor organici, permițând identificarea grupelor funcționale.

Spectroscometria IR furnizează în principal informații asupra tipului de legături prezent în structura probelor investigate, prin interacțiunea probei cu radiația electromagnetică cu lungimea de undă cuprinsă în intervalul 1-300  $\mu\text{m}$ . Modificările energiilor vibraționale sau rotaționale ale moleculelor datorate acestor interacții sunt asociate cu deformații prin întindere ale legăturilor interatomice, respectiv deformații ale unghiurilor dintre legături.

Reprezentarea grafică a intensității radiației absorbită sau transmisă, în funcție de numărul de undă al radiației incidente constituie un spectru IR.

În cazul spectroscopiei FT-IR (cu transformată Fourier) radiația IR emisă de sursă nu mai este dispersată (în funcție de frecvență) la trecerea prin probă, toate componentele radiației ajungând simultan la detector. Detectorul măsoară intensitatea radiației în funcție de defazare (sau de timp) înregistrându-se o interferogramă ( $I = f(t)$ ), care este apoi convertită într-un spectru IR propriu-zis ( $I = f(\nu)$ ) [242].

Studiul de spectrometrie FT - IR în cadrul tezei a fost efectuat cu un spectrometru JASCO 430 FT-IR, în pastila de KBr, pe domeniul de 400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Prin spectrometrie FT-IR a fost pusă în evidență consumarea ionilor azotați în reacția azotați metalici - polioli și formarea combinațiilor complexe de tip carboxilat, utilizate ca precursori ai feritei. De asemenea a fost urmărită prin spectrometrie FT-IR evoluția gelurilor de silice și prezența polioliilor în matricea de silice. Totodată s-a pus în evidență desfășurarea reacția redox azotați metalici - polioli, în porii matricii de silice, cu formarea precursorilor de tip carboxilat.

### I.6.3. Difractometria de raze X

O metodă importantă pentru investigarea fazelor cristaline în materialele oxidice o reprezintă analiza de difracție cu raze X.

Această metodă are la bază efectul de difracție la trecerea printr-un material cristalin a radiațiilor X generate de o sursă ca rezultat al interacțiunii fascicolului de electroni accelerați cu atomii materialului din care este confecționat catodul [243].

Într-o rețea tridimensională de atomi, pentru a putea vorbi de un fenomen de difracție, trebuie ca undele difractate să interfere pozitiv, adică efectul de difracție al tuturor atomilor să se însumeze.

Datorită distanțelor interatomice, respectiv a mărimii celulei elementare, fenomenul de difracție se produce numai în anumite direcții, difracția prin cristale atât a razelor X cât și a electronilor fiind un fenomen discontinuu.

Rezultatul grafic al unei analize de difracție cu raze X îl reprezintă spectrul RX, în care apar la anumite unghiuri, liniile caracteristice diferitelor faze cristaline existente în probă.

În lucrarea de față analiza fazelor cristaline s-a realizat cu un difractometru Dron 3, respectiv cu difractometrul D8 Advanced-Bruker AXS, utilizând radiațiile Cu- $K_{\alpha}$  ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54056 \text{ \AA}$ ) și Mo- $K_{\alpha}$  ( $\lambda_{\text{Mo}} = 0,70930 \text{ \AA}$ ).

Difractometria de raze X a fost utilizată în teză pentru punerea în evidență a feritei de Ni,Zn cristalizată sub formă de nanocristalite. Din datele RX a fost estimat diametrul mediu al nanocristalitelor de ferită obținută. De asemenea a fost urmărită

evoluția fazelor cristaline la tratarea termică a gelurilor de silice ce conțin precursorii feritici de tip carboxilat.

#### **I.6.4. Microscopia electronică de transmisie**

Microscopul electronic de transmisie (TEM) este un dispozitiv care focalizează asupra suprafeței probei un fascicul de electroni de energie înaltă, de formă și arie modulată. Totodată poate modifica poziția punctului focalizat în orice poziție din spațiu. Rezoluția unui microscop TEM poate ajunge până la 1Å.

Imaginile obținute permit vizualizarea morfologiei particulelor și o estimare a distribuției dimensionale a particulelor, prin analiza statistică pe particule ale căror diametre au fost determinate. Imaginile TEM ale probelor investigate au fost înregistrate cu un microscop JEOL JEM 1010.

Pentru analiza TEM, probele studiate, sub forma de pulbere fină, au fost dispersate în toluen și aplicate pe microgrile de cupru cu film de carbon.

Prin microscopia electronică prin transmisie au fost puse în evidență nanoparticulele de ferită de nichel-zinc înglobate în matrice de silice, iar prin prelucrarea imaginilor TEM s-a obținut histograma nanoparticulelor de ferită funcție de diametrul acestora.

#### **I.6.5. Spectrometrie atomică de absorbție**

Spectrometria de absorbție atomică este utilizată în special la analiza cantitativă a ionilor metalici la concentrații mici (în urme) și are la bază absorbția radiațiilor caracteristice elementului analizat emise de sursa specifică (lampa cu catod scobit), de către o populație de atomi în stare de vapori, obținuți prin pulverizarea probei în flacără (FAAS) sau vaporizarea ei într-un cuptor (ETAAS).

Specificitatea, sensibilitatea și limita de detecție foarte ridicate constituie avantajele majore ale utilizării intensive a acestei metode la analiza calitativă și cantitativă a ionilor metalici.

Pentru analiza cantitativă a ionilor de Fe(III), Ni(II), respectiv Zn(II) am utilizat un spectrometru de absorbție atomică SPECTRAA Varian 110, cu atomizare în flacără (acetilenă – aer).

Prin spectrometria de absorbție atomică au fost determinați cantitativ ionii metalici Fe(III), Ni(II), Zn(II), din precursorii de tip carboxilat utilizați la obținerea feritei de nichel-zinc.

#### **I.6.6. Rezonanța magnetică nucleară $^{29}\text{Si}$ –RMN, pe solide**

Caracterizarea materialelor cu caracter amorf preparate prin procesul sol-gel (prin reacții de hidroliză și condensare a diferiților precursori moleculari ale căror reactivitate pot fi diferite) din punct de vedere a distribuției spațiale a diferiților cationi în rețeaua rezultată este o problemă dificilă.

Rezonanța magnetică nucleară în stare solidă reprezintă o alternativă intens utilizată pentru a demonstra înconjurarea locală a diferiților izotopi ai rețelei, printre care  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{23}\text{Na}$ . Informațiile structurale rezultate nu permit însă să se obțină un tablou complet a structurii rețelei, mai ales în ceea ce privește punțile oxo formate în timpul reacției de policondensare [244].



Metoda constă în excitarea nucleelor din probă cu un puls de radiofrecvență, sau cu o secvență de pulsuri și observarea revenirii magnetizării nucleare la starea de echilibru. Sunt determinate astfel energiile corespunzătoare tranziției dintre stările nucleare de spin. După procesarea datelor (transformare Fourier) datele sunt prezentate sub forma unui spectru de absorbție, cu picuri situate la frecvențe corespunzătoare tranziției dintre diferitele nivele energetice nucleare. Frecvența tranzițiilor RMN depinde de câmpul magnetic local ce acționează asupra nucleului. Poziția unui semnal (pic) RMN este exprimată în termeni de deplasare chimică, adică prin diferența dintre frecvența de rezonanță a nucleelor în probă și cea a unui compus de referință [245].

Spectrele de rezonanță magnetică Si-RMN în stare solidă au fost realizate pe un aparat Bruker MSL300 (7.05T), la o frecvență de 59.53MHz. Spectrele au fost realizate față de TMS (tetrametilsilan). S-a folosit o sondă de 7.5 mm la viteza de 4KHz

Prin Si-RMN pe solide s-a urmărit evoluția gelurilor de silice, respectiv a gradului de condensare în gelurile cu polioli, comparativ cu gelurile fără polioli.

### **I.6.7. Măsurători de suprafețe specifice**

Suprafața specifică reprezintă aria totală (exterioară și interioară, pentru materialele poroase) a unui material, exprimată în  $m^2/g$ .

Metodele de determinare (metoda BET – Brunauer, Emmett, Teller) a suprafeței specifice se bazează pe adsorbția gazelor (azot, argon dioxid de carbon, etc) sau a vaporilor (benzen, metanol, apă) pe suprafața (exterioară și interioară) a materialului poros.

Măsurătorile de suprafață specifică au fost realizate cu un aparat MICROMERITICS ASAP 2000. Pentru măsurători, probele au fost degazate la 250°C, în vid, timp de 24 de ore, în scopul îndepărtării speciilor adsorbite. După răcire, proba se cântărește, după care se introduce gazul inert ( $N_2$ ) în incinta ce conține proba, la temperatura azotului lichid. Se obțin seturi de date: presiune relativă - masa de gaz adsorbit, din care se determină suprafața specifică a materialului.

Măsurătorile de suprafață specifică au urmărit punerea în evidență a modificării morfologiei matricii de silice prin interacția polioliilor cu tetraetilortosilicatul, respectiv cu produșii de hidroliză ai acestuia în faza de gelificare.

### **I.6.8. Microscopie electronică de baleiaj (SEM) cuplată cu analiză EDX**

Microscopia electronică de baleiaj (SEM) este tehnica de microscopie cea mai utilizată în studiul materialelor, oferind informații legate de topografia suprafeței, compoziția fizică a suprafeței, până la date calitative și cantitative asupra compoziției globale sau punctuale a probei.

În cadrul microscopiei de baleiaj s-au dezvoltat două metode de microanaliză chimică: microanaliza cu raze X (EDX) și spectrometria de electroni Auger.

Tehnica EDX este utilizată în combinație cu SEM însă nu este o tehnică de suprafață. Un fascicul de electroni (de energie cuprinsă între 10-20keV) lovește suprafața unei probe conductoare, generând emisia de radiații X din material în punctul respectiv. Energia radiației X emise depinde de natura materialului analizat. Determinând distribuția energetică a radiației emise de probă se poate face o



analiză elementară calitativă. Intensitatea radiației X pentru fiecare specie atomică emitentă este proporțională cu concentrația elementului respectiv în probă, deci permite analiza cantitativă.

Radiațiile X sunt generate într-o regiune de  $\sim 2$  micrometri adâncime. Acest tip de analiză este una punctuală, pe microarii. Prin deplasarea fasciculului de electroni pe suprafața materialului analizat se obține imaginea fiecărui element din probă.

Tehnica EDX permite, în general, identificarea și determinarea cantitativă a elementelor cu numere atomice  $Z > 11$ . Cele mai performante aparate însă, permit analiza elementelor începând cu B ( $Z = 5$ ).

Studiile prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și microanaliza de raze X (EDX) au fost efectuate cu ajutorul unui microscop Jeol-JSM 5600 LV echipat cu un spectrometru EDX (Oxford Instruments, soft de analiză INCA 200) Număr de iterații = 6. Standard : C : CaCO<sub>3</sub>, O: SiO<sub>2</sub>, Si: SiO<sub>2</sub>.

Prin analiza SEM-EDX a matricilor hibride silice-polioli, tratate termic la 200, respectiv 300°C, a fost pusă în evidență modificarea raportului atomic C/Si ca urmare a decompunerii oxidative a lanțurilor organice existente în matricea hibridă.

### I.6.9. Măsurători magnetice

Măsurătorile magnetice ale probelor studiate au urmărit înregistrarea ciclurilor de histerezis, prin măsurarea magnetizării induse în proba la aplicarea unui câmp magnetic variabil.

La probele sintetizate, după aplicarea tratamentului termic, au fost înregistrate mai întâi ciclurile de histerezis la saturație într-un câmp magnetic alternativ cvasistatic (cu frecvența de 50 Hz), pentru a surprinde comportarea magnetică a acestora și a determina unele mărimi magnetice de interes, cum ar fi magnetizarea de saturație și câmpul coercitiv. De asemenea, au fost făcute și măsurători de susceptibilitate magnetică, în domeniul câmpurilor mici ( $H < 25$  kA/m și  $H \rightarrow 0$ ).

Măsurătorile experimentale au fost făcute cu o instalație de laborator prevăzută cu sistem de achiziții de date (DAQ), conectat la computer (PC) [189].

Prin măsurătorile magnetice realizate, a fost urmărit comportamentul magnetic al feritei de nichel-zinc în câmp magnetic cvasistatic, prin înregistrarea curbelor magnetice (variația magnetizării specifice de saturație cu câmpul aplicat). Pe baza măsurătorilor magnetice au fost determinați parametrii magnetici caracteristici (magnetizare specifică de saturație, câmpul coercitiv) punându-se în evidență prezența feritei sub formă de nanoparticule.

### I.6.10. Analiza de carbon

Analizorul de carbon determină următorii parametri:

**Carbonul total (TC)** – reprezintă cantitatea de C prezent în probă sub formă de compuși organici, compuși anorganici și carbon elementar.

**Carbonul anorganic (IC)** – reprezintă cantitatea de carbon prezent în probă sub formă elementară, CO<sub>2</sub>, CO, CaC<sub>2</sub>, cianați, cianuri și sulfocianuri.

**Carbonul organic total (TOC)** – cantitatea de carbon existentă în probă sub formă de substanțe organice solubile sau insolubile.

**Carbonul organic nepurjabil (NPOC)** – cantitatea de carbon prezent în probă sub formă de compuși nevolatili.

**Principiul analizei:** Proba analizată este introdusă în tubul de combustie al analizorului, unde este supusă arderii pe catalizator de Pt la 680°C, când carbonul elementar sau din diferiți compuși trece în CO<sub>2</sub>. Gazele rezultate sunt transportate de un gaz purtător (130 cm<sup>3</sup>/min) care este uscat (deshidratat) și dehalogenat, ajungând în final în celula analizorului de gaz dotată cu detector cu radiații IR nedispersate (NDIR), bazat pe absorbția radiațiilor IR de către CO<sub>2</sub> din probă (2350 cm<sup>-1</sup>), urmată de filtrarea radiației înainte de intrare în detector.

Concentrația carbonului din probă este proporțională cu aria picului generat de detector, rezultatele fiind prelucrate de softul din dotarea aparatului. Când proba este introdusă ca atare se obține TC.

Dacă se acidulează proba la pH < 3 și este pulverizată în gazul purtător, care antrenează produsii volatili rezultați din compușii anorganici, se obține IC.

Dacă se analizează proba după acidulare și îndepărtare a compușilor volatili prin barbotare de gaz, se obține NPOC.

Analiza de carbon s-a realizat cu un aparat TOC-V<sub>CPN</sub> Schimadzu, prevăzut cu soft specializat.

Prin analiza de carbon (NPOC) a fost analizat conținutul de carbon în precursorii feritei de nichel-zinc.

### **I.6.11. Metode electrometrice**

Metodele electrometrice de analiză utilizate în teză sunt pH-metria, conductometria și potențiomtria. Metodele potențiometrice, respectiv pH-metrice de analiză se bazează pe variația diferenței de potențial dintre electrodul indicator (de sticlă, respectiv de Pt) și electrodul de referință (electrodul saturat de calomel) cu concentrația ionilor analizați.

Au fost realizate titrări alcalimetrice, urmărite pH-metric, care au pus în evidență prezența grupărilor OH legate de ionul metalic (Fe(III)). Titrările conductimetrice cu soluție de NaOH a soluțiilor acide ale precursorilor sintetizați au completat titrările pH-metrice, punând în evidență consumul de acid, respectiv de bază al acestora.

Potențiometric s-a urmărit caracterul redox al precursorilor sintetizați.

Rezultatele obținute prin cele trei metode au fost prelucrate cu ajutorul unui program elaborat în laborator.

## CAPITOL II

# Obținerea nanoferitei (Ni,Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prin descompunerea termică a unor precursori de tip carboxilat rezultați în reacția redox dintre azotații metalici și polioli

### II.1. Introducere

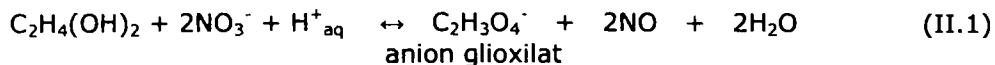
Prepararea fentelor prin descompunerea termică a combinațiilor complexe ale ionilor metalici cu liganzi organici reprezintă un subiect de mare interes, întrucât permite obținerea de particule de ferită fine, pure și stoechiometrice [246, 247]

Liganzii organici utilizați trebuie aleși corespunzător, astfel încât să conducă la obținerea unor complecși metalici suficient de labili, cu stabilitate termică scăzută, care, prin descompunere termică, să conducă la obținerea sistemului oxidic urmărit la temperaturi joase.

Anionii de tip carboxilat (formiat, acetat, oxalat, malonat, maleat, etc), reprezintă una din clasele de liganzi cel mai frecvent utilizate pentru sinteza precursorilor oxidici (feritici) datorită posibilităților diverse de coordinare la ionii metalici (monodentat, chelat, bidentat în punte etc.), descompunerii termice la temperaturi scăzute a combinațiilor complexe formate [222]. De asemenea sunt menționați în literatură o serie de precursori de tipul tris(dicarboxilato)feraiților (III) de metale tranziționale, prin a caror descompunere termică se obțin la temperaturi scăzute ferite de Ni, de Co, de Cu [248-251].

O metodă particulară de sinteză a sistemelor oxidice de tip spinelic este cea a descompunerii termice a combinațiilor complexe polinucleare de tip glioxilat [57, 59, 60, 61, 224]. Particularitatea acestei metode constă în aceea că precursorii sistemelor oxidice – combinațiile complexe polinucleare de tip glioxilat – se obțin în situ, prin reacția redox dintre azotații metalici și etilenglicol.

1,2-etandiolul (etilenglicol) se poate oxida la anionii: glicolat [(OH)CH<sub>2</sub>-COO]<sup>-</sup>, glioxilat [O(OH)CH-COO]<sup>2-</sup> respectiv oxalat C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Bîrzescu a stabilit condițiile în care 1,2-etandiolul poate fi oxidat selectiv la glioxilat de către ionul azotat, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Astfel s-a constatat că în reacția la cald dintre o serie de azotați metalici (mai puțin cei ai metalelor alcaline) și 1,2-etandiol, în prezența unui exces corespunzător, fără adausul altui reactant, are loc oxidarea unitară la dianionul glioxilat (forma hidratată) cu izolarea din sistemul de reacție a glioxilaților metalici corespunzători, în stare solidă [59, 191, 256,]. Reacția redox poate fi redată de ecuația II.1. [58]:



Anionul glioxilat astfel format interacționează cu cationii metalici existenți în sistem deprotonându-se, cu formarea concomitentă a combinației complexe de tip

gloxilat, în care anionul gloxilat funcționează ca ligand în punte dublă obținându-se combinații complexe heteropolinucleare, fiind posibilă substituția izomorfă a cationilor bivalenți în structura gloxilaților binari,  $M_2M'(C_2H_2O_4)_2(OH)_4(H_2O)_4$  [58]. În acest mod se pot obține și gloxilați ternari  $M(III)-M'(II)-M''(II)$  care să constituie precursori pentru obținerea de sisteme oxidice mixte ternare:  $M'_xM''_{1-x}M_2O_4$  ( $x = 0-1$ ), indiferent de raportul atomic ( $x/(1-x)$ ) dintre cationi:  $Fe_2Ni_xZn_{(1-x)}(C_2H_2O_4)_2(OH)_4 \cdot xH_2O$  [224, 225] și chiar sisteme mai complexe:  $Al(III)-Co(II)-Zn(II)-Ni(II)$  [61, 257]. Acești precursori se descompun termic la temperaturi joase, cu formare de particule fine (nanoparticule) de oxizi, simpli sau micști.

Pe lângă studiile asupra reacției redox azotați metalici – etilenglicol, au fost realizate și studii referitoare la reacția redox dintre azotați metalici și alți dioli (1,2-propandiol și 1,3-propandiol), cu formare de combinații complexe homopolinucleare [252-255]. Studiile efectuate asupra desfășurării reacției redox azotat - dioli au pus în evidență faptul că la această reacție participă numai grupările  $-OH$  de la atomul de carbon primar [58].

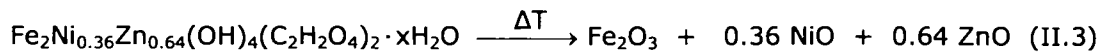
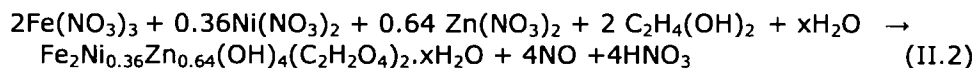
În cazul 1,2-propandiului, ce conține o singură grupare  $-OH$  primară, reacția redox cu ionul azotat are loc, în anumite condiții, cu obținerea anionului lactat  $CH_3CH(OH)-COO^-$  [252, 255]. Studiile efectuate asupra reacției dintre 1,2-propandiol și azotatul de nichel, respectiv azotatul de cobalt au pus în evidență formarea de combinații complexe binucleare de tipul:  $[M^{II}_2(OH)_2(CH_3CH(OH)COO)_2(H_2O)_x]_n$ , în care ionii metalici sunt legați prin punți  $-OH-$ . Acești complecși binucleari sunt legați între ei prin moleculele de apă din pozițiile axiale, formând astfel structuri polimerice [254].

În cazul 1, 3 - propandiului oxidarea poate avea loc numai la una dintre grupările  $-OH$  primare, când se formează anionul 3-hidroxi-propionat ( $HO-CH_2-CH_2-COO^-$ ) [254] sau la ambele grupări  $-OH$  primare, când se poate forma anionul oxopropionat (forma hidratată) ( $^-OCH(OH)-CH_2-COO^-$ ) [58] sau anionul malonat ( $^-OOC-CH_2-COO^-$ ) [258] formând cu cationii de  $Ni(II)$  sau  $Co(II)$ , combinațiile complexe homopolinucleare de tipul:  $[M^{II}(OH)_2(C_3H_5O_3)(H_2O)_4]_n$  [254] sau  $[M^{II}_2(OH)_2(OOCCH_2COO)(H_2O)_4]_n$  [258].

În cazul glicerinei, datorită celor trei grupări  $OH$  adiacente, procesul de oxidare este mult mai complex, putând conduce la diferiți produși de oxidare (acid glicerol, aldehydă glicerol, etc). În general este dificil de a se obține cu un anumit oxidant, un produs unitar de oxidare a glicerinei [259].

Aceste studii conturează posibilitatea obținerii prin reacția redox dintre azotații de  $Fe(III)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Zn(II)$  și polioli a unor combinații complexe de tip carboxilat de  $Fe(III)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Zn(II)$ , care să constituie precursori ai feritei de  $Ni, Zn$ .

Ferita de  $Ni, Zn$  a fost obținută prin descompunerea termică (ec.II.3) a precursorilor de tip gloxilat de  $Fe(III)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Zn(II)$  sintetizați în urma reacției redox dintre azotații metalici și etilenglicol (ec. II.2) [224]:



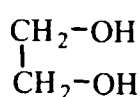
Prin această metodă a fost sintetizată ferita de  $Ni, Zn$  pentru rapoarte  $Ni:Zn$  diferite [225] și a fost urmărită dependența proprietăților magnetice, funcție de compoziția feritei [226]. Aceste studii au stabilit că proprietățile magnetice ale feritei de  $Ni, Zn$  sunt optime pentru un raport molar  $Ni : Zn = 0.65 : 0.35$  [227].

## II.2. Obținerea precursorilor feritei de Ni, Zn prin reacția redox dintre azotații metalici și polioli

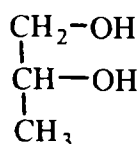
În cadrul tezei s-a urmărit lărgirea gamei de polioli utilizați la obținerea feritei de Ni,Zn (Ni<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) prin metoda descompunerii combinațiilor complexe de tip carboxilat, rezultate în reacția redox dintre polioli și azotații metalici.

Astfel, în cadrul tezei s-a utilizat reacția redox dintre ionii NO<sub>3</sub><sup>-</sup> proveniți din amestecul de azotați de Fe(III), Ni(II), Zn(II) și următorii polioli: 1,2-etandiol (etilenglicol, EG), 1,2-propandiol (1,2 PG), 1,3-propandiol (1,3-PG), respectiv glicerină (GL), pentru a obține precursorii feritei de Ni,Zn, cel mai probabil combinații complexe cu liganzi anioni carboxilat, produși de oxidare ai poliolilor.

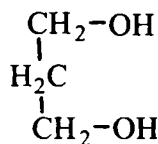
Formulele de structură ale celor patru polioli utilizați la sinteza combinațiilor complexe sunt prezentate mai jos:



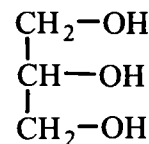
(EG)



(12PG)



(13PG)



(GL)

Cei patru polioli se deosebesc între ei prin numărul și natura grupărilor -OH existente în moleculă (1 sau 2 grupări -OH primare), prin urmare reacția cu ionul azotat va decurge în mod diferit.

Precursorii obținuți pornind de la cei patru polioli (1,2-etandiol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, respectiv glicerină) au fost studiați în vederea stabilirii condițiilor optime de obținere a feritei Ni<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, prin descompunerea termică a acestora.

*Metoda de obținere a feritei de Ni,Zn prin descompunerea termică a combinațiilor complexe de tip carboxilat prezintă două etape:*

- *obținerea precursorilor feritici - combinații complexe de tip carboxilat - prin reacția redox dintre amestecul de azotați metalici și polioli;*
- *obținerea feritei de Ni,Zn prin descompunerea termică a precursorilor de tip carboxilat, urmată de tratamente termice adecvate.*

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

Prezența însă, în sistem, a unui cation capabil să formeze compuși coordinativi cu unul dintre produșii de oxidare, poate favoriza formarea unui anumit produs de oxidare [260]. De asemenea un rol important în desfășurarea reacției redox cu formarea combinației complexe îl are efectul catalitic al ionilor metalici din sistem.

Prezența în amestec a trei cationi Fe(III), Ni(II), Zn(II), cu capacități diferite de formare a compușilor coordinativi, face ca procesele care au loc în sistem, să fie complexe și dificil de urmărit. Obținerea unui complex heteropolinuclear de Fe(III), Ni(II), Zn(II) în raportul dorit este dificil de realizat.

Chiar dacă produșii reacției redox (azotați metalici - polioli) sunt complecși heteropolinucleari de Fe(III), Ni(II), Zn(II) sau amestec omogen de complecși homonucleari ai Fe(III), ai Ni(II), respectiv Zn(II), descompunerea termică a acestora poate conduce la un amestec intim (la scară moleculară) de oxizi reactivi, în care cationii metalici se găsesc în raportul introdus în sinteză.

### II.2.1. Metoda de obținere

Reactanții folosiți pentru sinteza precursorilor de tip carboxilat au fost: 1,2 etandiol, 1,2 - propandiol, 1,3 - propandiol, glicerina și azotații metalici  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , de puritatea p. a.

Sintezele au fost efectuate pentru o compoziție a feritei corespunzătoare formulei  $\text{Ni}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . S-a lucrat cu raport molar polioli :  $\text{NO}_3^- = 1 : 1$  care asigură un exces de polioli față de necesarul stoichiometric.

S-a lucrat în două variante:

**A)** fără adaus de apă, aceasta provenind din apa de cristalizare a azotaților metalici [261];

**B)** cu adaus de apă astfel încât concentrația ionului azotat în soluție să fie 3 mol/L [262].

*Mod de lucru:* Azotații metalici au fost solubilizați în polioli corespunzători (în cantitățile necesare obținerii feritei  $\text{Ni}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) și, după caz (în varianta B), diluați cu apă distilată. Soluțiile obținute au fost încălzite controlat, pe baie de apă, când are loc reacția redox dintre ionii azotat și polioli cu formarea produsului de reacție vâscos.

În varianta A, fără apă, s-a constatat că amestecul de reacție trece într-o fază de gel, reacția redox desfășurându-se mai puțin uniform în masa amestecului, în intervalul de temperatura 70-100°C.

În varianta B, cu apă, reacția redox se desfășoară practic în soluție, aceasta având loc uniform în toată masa amestecului, într-un interval de temperatură mai îngust (60-80°C).

Produsul de reacție obținut a fost apoi menținut la 130°C când se obține un produs solid, uscat, care constituie precursorul feritei de Ni,Zn.

În vederea caracterizării precursorilor obținuți, aceștia au fost mojarati și spălați cu acetonă pentru îndepărtarea excesului de polioli. După spălare, ionii metalici nu au fost prezenți în filtrat, complecșii de tip carboxilat obținuți fiind practic insolubili în acetonă.

Au fost astfel sintetizați precursori pornind de la amestecul de azotați de Ni(II), Zn(II), Fe(III) și diferiți polioli: EG, 12PG, 13PG, respectiv GL, fără adaus de apă (d1, d2, d3, d4), respectiv cu adaus de apă (D1, D2, D3, D4).

Desfășurarea reacției redox dintre azotații metalici și polioli (în cele două variante) a fost urmărită prin analiza termică, iar precursorii obținuți au fost caracterizați prin analiza elementală (C,H,N), spectrometrie de absorbție atomică, analiză termică și spectrometrie FT-IR.

În tabelul II.1. sunt prezentate cantitățile de reactanți utilizați în sinteza precursorilor d1-d4(varianta A) respectiv D1-D4 (varianta B).

Tabel II.1. Compoziția soluțiilor azotați metalici – polioli.

Denumirea probei	Poliolul utilizat	Cantitate (moli)					
		Poliol	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sub>total</sub>
D1	EG	0.101	0.0252	0.00819	0.00442	-	0.303
D2	12PG	0.101	0.0252	0.00819	0.00442	-	0.303
D3	13PG	0.101	0.0252	0.00819	0.00442	-	0.303
D4	GL	0.101	0.0252	0.00819	0.00442	-	0.303
D1	EG	0.101	0.0252	0.00819	0.00442	0.637	0.939
D2	12PG	0.101	0.0252	0.00819	0.00442	0.611	0.914
D3	13PG	0.101	0.0252	0.00819	0.00442	0.600	0.903
D4	GL	0.101	0.0252	0.00819	0.00442	0.556	0.858

Compușii obținuți au fost pulberi de culoare brun – roșcat (D1, D2, D3) respectiv brun-verzui (D4). Sunt insolubili în acetonă, parțial solubili în apă (în timp, cu hidroliză) și ușor solubili în acid clorhidric concentrat.

### II.2.2. Stabilirea condițiilor optime de obținere a precursorilor

Pentru a stabili condițiile optime de obținere a precursorilor s-a realizat un studiu de analiză termică asupra desfășurării reacției redox dintre amestecul de azotați metalici și polioli în cele două variante: A (fără apă), respectiv B (cu apă). În acest scop soluțiile de azotați de Fe(III), de Ni(II), de Zn(II) și polioli, au fost depuse pe talere din platină sub formă de peliculă și încălzite până la 500°C, în aer, cu o viteză de 5°C/min, pe un derivatograf 1500 D MOM Budapest.

În figurile II.1 și II.2 sunt prezentate curbele DTA înregistrate pentru soluțiile azotați metalici – polioli, varianta A (fig.II.1), respectiv pentru soluțiile azotați metalici – polioli – apa, varianta B (fig.II.2).

În ambele variante, se înregistrează pe curbele DTA efecte exoterme corespunzătoare reacției redox azotați metalici - polioli - în intervalul 60-100°C, respectiv corespunzătoare descompunerii termice a produșilor de reacție (probabil combinațiilor complexe de tip carboxilat ale Fe(III), Ni(II), Zn(II)) - în intervalul 250-350°C.

În cazul variantei A – fără apă (fig.II.1) în intervalul 70-100°C în care are loc reacția redox, pe curba DTA apar mai multe efecte exoterme slabe, care se pot atribui desfășurării în etape a reacției redox dintre azotații de Fe(III), de Ni(II), respectiv de Zn(II) și polioli.



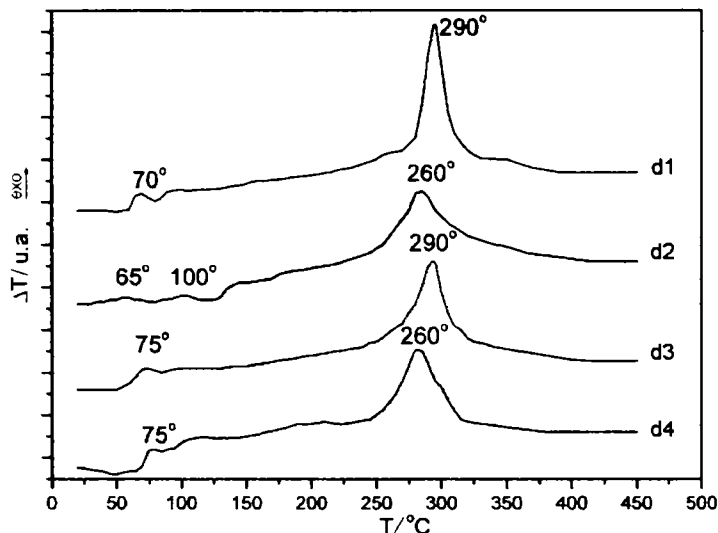


Fig.II.1. Curbele termice DTA înregistrate la încălzirea în aer a soluțiilor de azotați Fe(III), Ni(II), Zn(II) în poliol: EG (curba d1); 1,2PG (curba d2); 1,3PG (curba d3), GL (curba d4).

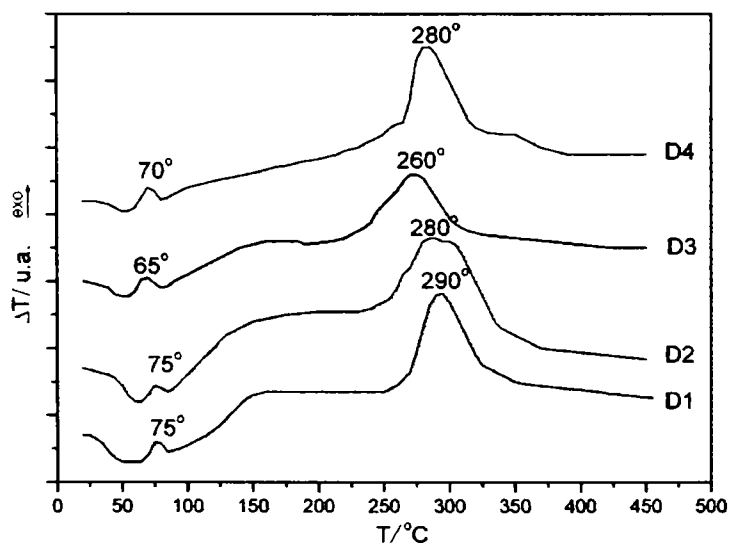


Fig.II.2. Curbele termice DTA înregistrate la încălzirea în aer a soluțiilor apoase de azotați Fe(III), Ni(II), Zn(II) cu poliol: EG (curba D1); 1,2PG (curba D2); 1,3PG (curba D3), GL (curba D4).

Curbele DTA înregistrate în varianta B - cu apa (fig.II.2.) prezintă în intervalul 60-100°C un singur efect exoterm, ceea ce arată că reacția redox se desfășoară unitar, datorită omogenității amestecului reactant (soluție). Aceste constatări sunt în concordanță cu cele remarcate în timpul sintezei precursorilor. Astfel, în varianta A - fără apă, soluția azotați metalici - poliol trece, la încălzire,

într-o fază de gel, reacția redox desfășurându-se într-un interval mai lung de timp, în timp ce în varianta B, reacția redox s-a desfășurat uniform, în toată masa soluției.

Pe baza datelor obținute, s-a stabilit ca temperatură optimă de sinteză a precursorilor de tip carboxilat, temperatura de 130°C, la care produșii reacțiilor redox au fost menținuți timp de 3 ore, când a încetat degajarea oxizilor de azot, iar testul calitativ nu a pus în evidență prezența ionului azotat.

## II.2.3. Caracterizarea precursorilor

### II.2.3.1 Analiza termică

Analiza termică s-a dovedit a fi una dintre cele mai adecvate tehnici pentru caracterizarea precursorilor sintetizați. Studiile de analiză termică s-au realizat pe un Derivatograf 1500D MOM Budapest, în intervalul 20-500°C, în aer, cu viteza de încălzire de 5°C/min, utilizând ca material inert  $\alpha$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Probele au fost dispuse în strat subțire pe creuzete din Pt sub formă de talere.

În figurile II.3, II.4, II.5, II.6 sunt prezentate curbele termice TG și DTA ale precursorilor d1, d2, d3, d4 sintetizați conform variantei (A), fără apă [261].

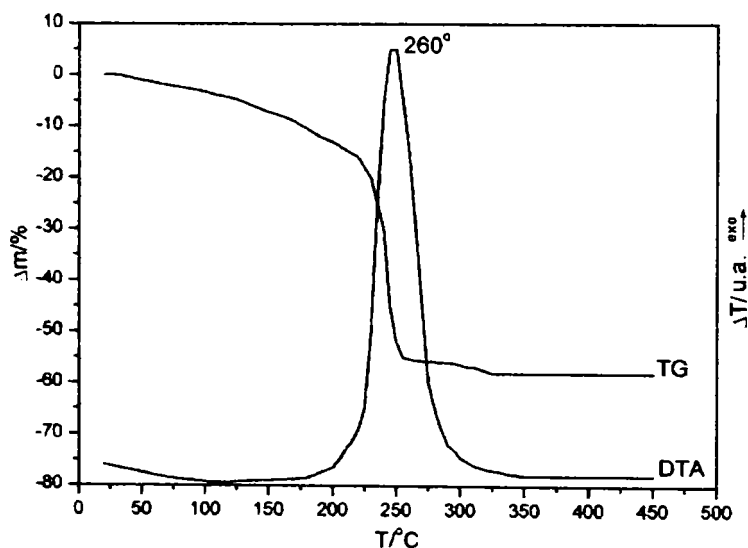


Fig. II.3. Curbele TG și DTA corespunzătoare precursorului d1, obținut din azotații metalici de Fe(III), Ni(II), Zn(II) și EG, în absența apei.

Din curbele prezentate în figura II.3 se observă că, în cazul precursorului d1, obținut din amestecul de azotați metalici și EG, descompunerea termică oxidativă din domeniul 200-275°C are loc unitar, într-o singură etapă, cu efect exoterm pronunțat, având maximum la 260°C. Această comportare sugerează că, în acest caz, s-ar putea forma o combinație complexă heteropolinucleară, în acord cu literatura de specialitate [58, 59, 256].

În cazul celorlalți precursori, d2 (cu 1,2PG) – fig.II.4, d3 (cu 1,3PG) – fig.II.5 și d4 (cu GL) – fig.II.6, se observă că descompunerea are loc în etape distincte, bine evidențiate pe curbele DTA prin efecte exoterme clare,

individualizate, în intervalele: 210-240°C, 250-290°C, respectiv, 310-340°C, care sunt similare intervalelor de descompunere ale compușilor homonucleari de Fe(III) (~ 230°C), de Ni(II) (~290°C), respectiv de Zn(II) (~320°C). Acest comportament se poate explica prin formarea în urma reacției redox a unui amestec de compuși homonucleari de tip carboxilat ai Fe(III), Ni(II), Zn(II).

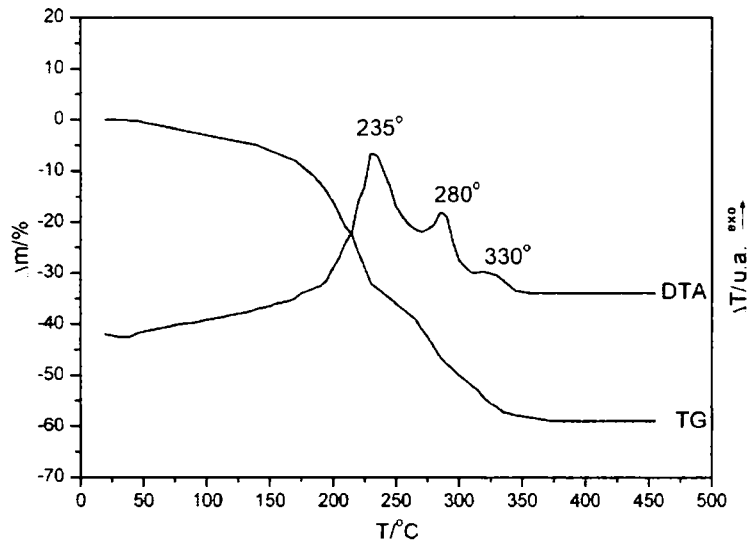


Fig.II. 4. Curbele TG și DTA corespunzătoare precursorului d2, obținut din azotații metalici de Fe(III), Ni(II), Zn(II) și 12PG, fără adaus de apă.

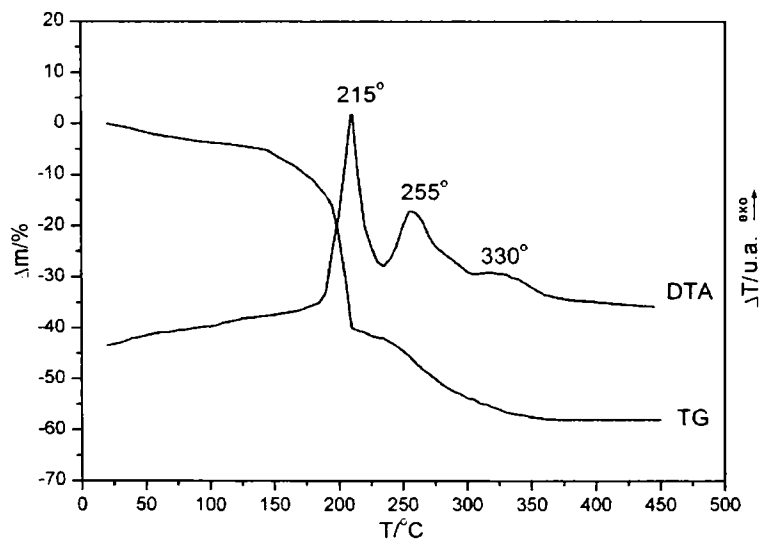


Fig. II.5. Curbele TG și DTA corespunzătoare precursorului d3, obținut din azotații metalici de Fe(III), Ni(II), Zn(II) și 13PG, fără adaus de apă.

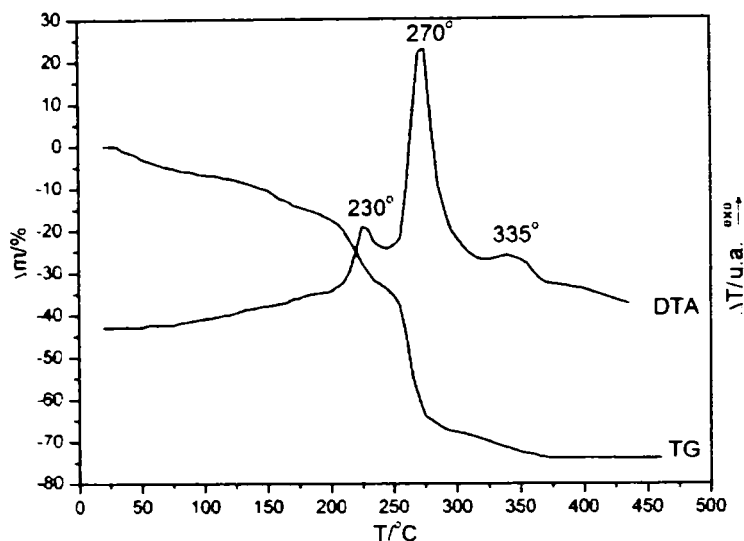


Fig.II. 6. Curbele TG și DTA corespunzătoare precursorului d1, obținut din azotații metalici de Fe(III), Ni(II), Zn(II) și GL, fără adaus de apă.

În tabelul II.2 sunt prezentate pierderile de masă înregistrate de cei patru precursori sintetizați conform variantei (A) de sinteză.

Tabel II.2. Pierderile de masă ale precursorilor d1, d2, d3, d4

Precursor	Pierderi de masă [%]			Reziduu [%]
	20-200°C	200-350°C	20-500°C	500°C
d1	9	49	59	41
d2	15	32	60	40
d3	18	39	58	42
d4	17	55	74	26

Curbele termice TG și DTA obținute la analiza termică în condiții identice a precursorilor D1, D2, D3 și D4 sintetizați conform variantei (B) (cu adaus de apă) sunt prezentate în figurile II.7, II.8, II.9, II.10 [262].

Din curbele prezentate în figura II.7, se observă că descompunerea termică a precursorului D1 (sintetizat cu EG) are loc unitar, în intervalul 200-300°C cu un efect exoterm pronunțat, având maximul la 260°C, corespunzător descompunerii oxidative a precursorului D1, sugerând formarea și în acest caz a unei combinații complexe heteropolinucleare.

În cazul precursorilor D2 (fig.II.8), D3 (fig.II.9), D4 (fig.II.10) descompunerea termică are loc în intervalul 200-350°C, în mai multe etape cu pierdere de masă, pe curbele DTA înregistrându-se efecte exoterme largi sau mai multe efecte, însă suprapuse, spre deosebire de precursorii similari sintetizați în varianta (A)-fără apă.

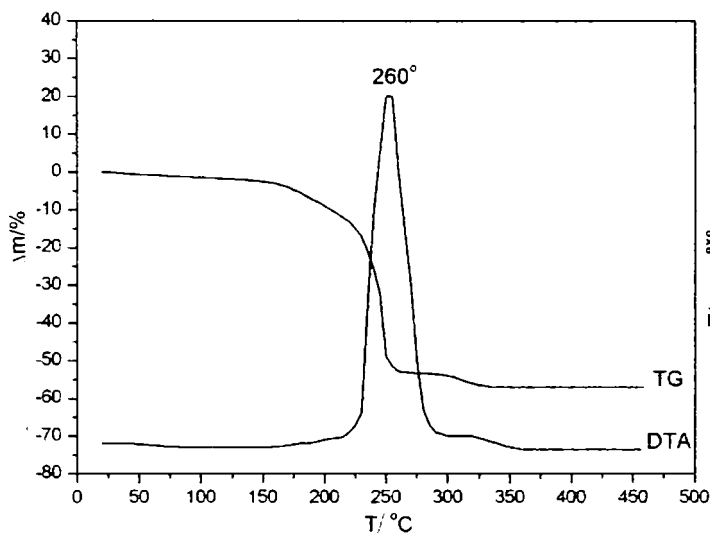


Fig. II.7. Curbele TG și DTA corespunzătoare precursorului D1, obținut din azotații metalici de Fe(III), Ni(II), Zn(II) și EG, în prezența apei.

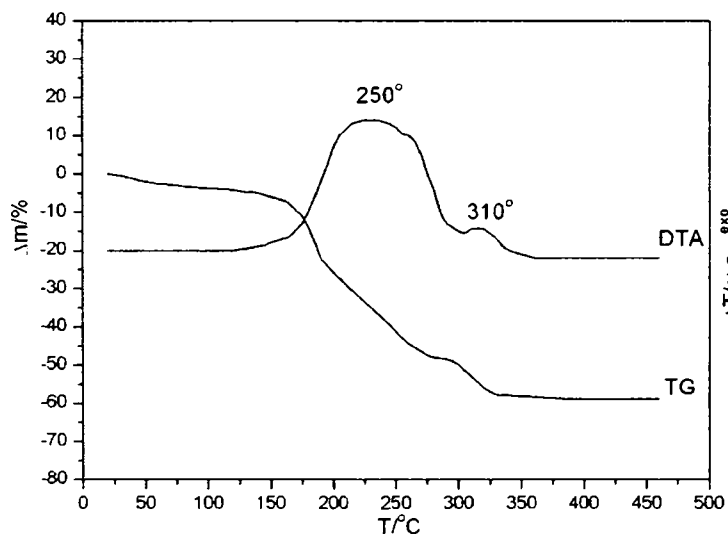


Fig. II.8. Curbele TG și DTA corespunzătoare precursorului D2, Obținut din azotații metalici de Fe(III), Ni(II), Zn(II) și 12PG, în prezența apei.

Comportamentul termic al precursorilor sintetizați prin cele două variante de sinteză (fără adaus de apă – A și cu adaus de apă – B) pornind de la azotații metalici și 1,2PG (d2, D2), 1,3PG (d3, D3) și GL (d4, D4) poate fi atribuit formării în

urma reacției redox dintre azotații metalici și 1,2PG, 1,3PG și GL a unui amestec de complecși homopolinucleari de Fe(III), de Ni(II), de Zn(II), a căror descompunere termică interferă.

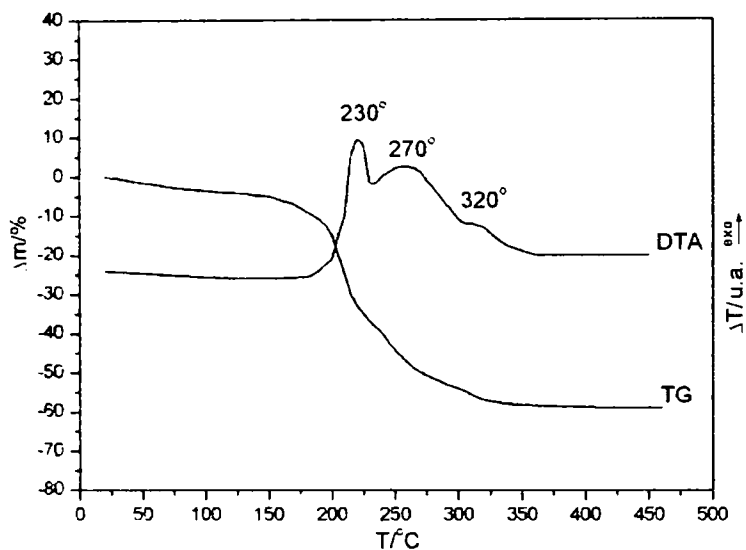


Fig. II.9. Curbele TG și DTA corespunzătoare precursorului D3, obținut din azotații metalici de Fe(III), Ni(II), Zn(II) și 13PG, în prezența apei.

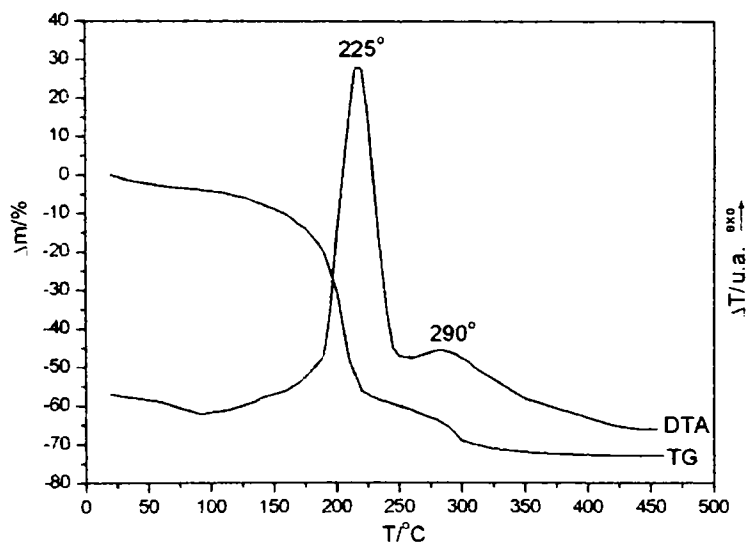


Fig. II.10. Curbele TG și DTA corespunzătoare precursorului D4, obținut din azotații metalici de Fe(III), Ni(II), Zn(II) și GL, în prezența apei.

Diferența de comportament termic la descompunere a precursorilor sintetizați prin cele două variante (A și B) se poate explica prin obținerea în urma reacției redox a unor produși (probabil amestecuri de combinații complexe homonucleare) mult mai omogeni în varianta B de sinteză (concentrații mai mici ale reactanților). Toți precursorii sintetizați se descompun exoterm până la 350°C, cu formarea amestecului de oxizi, masa reziduală rămânând constantă până la 500°C.

Pentru a confirma ipoteza formării unui amestec de complecși homonucleari am sintetizat în condiții identice compuși pornind de la fiecare azotat metalic cu polioli studiat. Descompunerea oxidativă a acestor compuși homopolinucleari are loc unitar, cu efect exoterm pronunțat, în intervalele: 200-250°C în cazul compușilor cu Fe(III), 260-300°C în cazul compușilor cu Ni(II) și 290-350°C în cazul compușilor cu Zn(II).

Am sintetizat totodată prin varianta B de lucru (cu adaus de apă) compuși binari, pornind de la amestecuri de doi azotați metalici: Fe(III) și Ni(II), respectiv Fe(III) și Zn(II) și polioli. În fig.II.11, respectiv fig.II.12 sunt prezentate curbele termice înregistrate pentru compușii binari (Fe-Ni, respectiv Fe-Zn) sintetizați cu EG (fig.II.11) respectiv cu 1,2PG (fig.II.12).

Din figura II.11 se constată că descompunerea termică a compușilor binari pe bază de EG, are loc unitar în cazul sistemului (Fe-Ni), în acest caz posibilitatea formării complecșilor heteropolinucleari de tip carboxilat de Fe(III)-Ni(II) fiind mai mare (curbele 2). În cazul compusului binar Fe(III) - Zn(II), datorită comportamentului diferit al acestor ioni, probabilitatea de formare a unui complex heteropolinuclear este mai mică. Curbele termice (1) din figura II.12, reflectă această posibilitate, descompunerea având loc mai puțin unitar decât în cazul compusului binar Fe(III)-Ni(II).

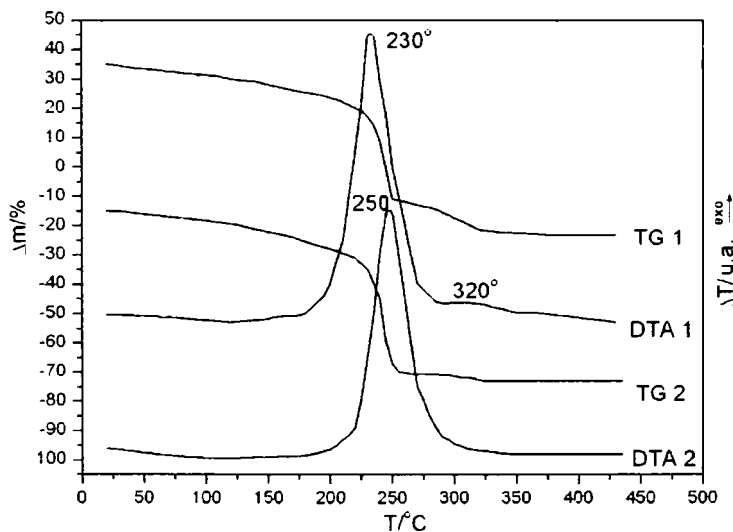


Fig.II.11. Curbele termice ale combinațiilor complexe obținute din EG și azotații de Fe(III) și Zn(II)– curbele 1, respectiv din EG și azotații de Fe(III) și Ni(II)– curbele 2.



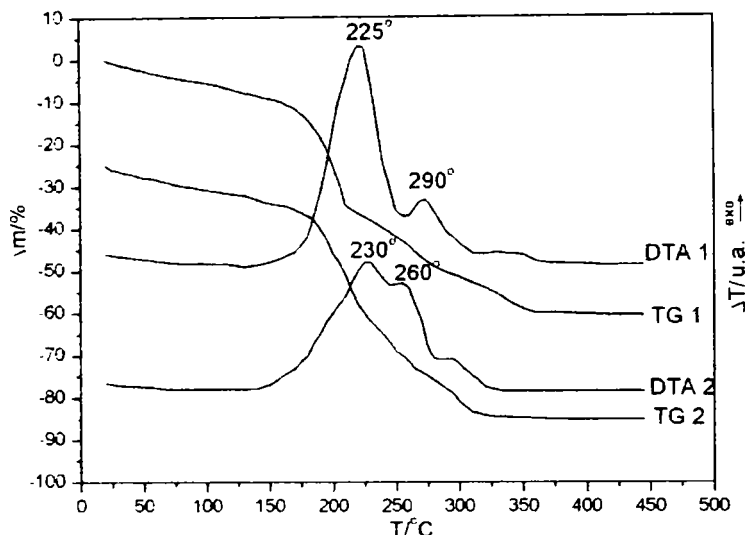


Fig.II.12. Curbele termice ale combinațiilor complexe obținute din 1,2PG și azotații de Fe(III) și Zn(II)–curbele 1, respectiv din 1,2PG și azotații de Fe(III) și Ni(II)–curbele 2.

Din curbele TG și DTA pentru compușii binari obținuți din azotații de Fe(III) și Ni(II), respectiv Fe(III) și Zn(II) cu 1,2PG (figura II.12) se observă că pierderea de masă are loc în etape, pe curba DTA înregistrându-se mai multe efecte exoterme la temperaturi corespunzătoare descompunerii compușilor unari. Acest comportament susține ipoteza formării unor compuși homopolinucleari într-un amestec omogen (la nivel molecular).

Ținând cont de cele observate am ales ca metodă de sinteză a precursorilor feritici *varianta B* cu adaus de apă în amestecul de azotați metalici-poliol.

Luând în considerare variantele posibile de oxidare a diolilor de către ionii NO<sub>3</sub><sup>-</sup> și structurile stabilite pentru o serie de compusi ai Fe(III), Ni(II), Co(II) prezentate în literatură [58,252,254,255], ținând cont de complexitatea sistemului studiat și de rezultatele analizei termice a precursorilor, am presupus pentru precursorii sintetizați o serie de formule posibile de compoziție (tabel II.3.).

În tabelul II.3. sunt prezentate valorile teoretice ale pierderilor totale de masă și ale rezidului final corespunzătoare compozițiilor presupuse pentru precursorii sintetizați, homo- sau heteropolinucleari: D1, D2, D3, D4, comparativ cu valorile experimentale.

În cazul precursorilor D1, D2, D3 (compozițiile a,b), se observă o bună concordanță între valorile teoretice și cele experimentale ale datelor de analiză termică. În cazul precursorului D4 (compozițiile a, b), diferența semnificativă între valorile teoretice și cele experimentale se poate explica prin formarea unui amestec de compuși de oxidare ai acestui poliol cu ionii azotat și prin prezența unor cantități reziduale de glicerină.

Tabel II.3. Pierderile de masă experimentale și teoretice calculate pe baza formulelor de compoziție presupuse pentru compușii sintetizați.

Precursor	Formula de compoziție presupusă	Masa molară medie [g/mol]	Pierdere de masă [%]		Masa de reziduu [%]	
			calc	exp	calc	exp
D1	$[\text{Fe}_2\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)_3(\text{OH}_2)_4]_n$	n·548.7	56.84	58	43.16	42
D2	$[\text{Fe}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ 0.65[Ni(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> )(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] 0.35[Zn(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> )(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	596.7	60,31	59	39.69	41
D3	a) $[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 0.65[Ni(OH)(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] 0.35[Zn(OH)(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	596.7	60,31	59	39.69	41
	b) 2 [Fe(OH)(C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)] 0.65[Ni(C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] 0.35 [Zn(C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	584.7	59,50		40.50	
D4	a) 2[Fe(OH)(H <sub>2</sub> O)(C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )] 0.65[Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )] 0.35[Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )]	632.7	62.6	72	37.4	28
	b) [Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )] 0.65/2[Ni <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )] 0.35/2[Zn <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )]	494.7	52.1		47.9	

### II.2.3.2 Studii spectrometrice

#### Spectrometrie FT-IR

Formarea combinațiilor complexe dintre ionii metalici și anionii carboxilat (produși de oxidare ai polioliilor) a fost pusă în evidență prin spectrometria FT-IR. În figura II.13 sunt prezentate spectrele FT-IR ale precursorilor D1, D2, D3 și D4 sintetizați prin reacția redox dintre amestecul de azotați metalici de Fe(III), Ni(II), Zn(II) și 1,2-etandiol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, respectiv glicerină. S-a urmărit că pe baza spectrelor FT-IR să se stabilească modul de coordinare al grupării carboxilat în precursorii sintetizați, precum și prezența altor grupări hidroxil coordinate simplu sau în punte în cadrul complecșilor sintetizați.

Gruparea carboxilat prezintă un comportament de legare divers: ionic, coordinare monodentată, coordinare bidentată (chelată) sau bidentată în punte. Conform literaturii, spectrometria IR este una din metodele de determinare a modului în care gruparea carboxilat coordonează la ionul metalic [263, 264]. Criteriul

IR de stabilire a modului de coordinare a grupării carboxilat îl reprezintă frecvența de vibrație asimetrică a grupării carboxilat,  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  și valoarea diferenței dintre vibrațiile de întindere ale grupării carboxilat  $\Delta = \nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)$ .

În general, este propusă următoarea succesiune pentru valoarea diferenței  $\Delta = \nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)$  în carboxilații metalici [264]:

$$\Delta(\text{chelate}) < \Delta(\text{punte}) < \Delta(\text{ionic}) < \Delta(\text{monodentat})$$

în care  $\Delta$  ionic depinde atât de anionul carboxilat cât și de ionul metalic.

Prin comparație cu  $\Delta(\text{ionic})$  pentru sarea de sodiu a carboxilatului corespunzător se consideră că gruparea carboxilat se coordonează [264]:

- i) chelat bidentat dacă  $\Delta(\text{COO}^-)_{\text{complex}} \ll \Delta(\text{COO}^-)_{\text{sare}}$ ;
- ii) bidentat în punte dacă  $\Delta(\text{COO}^-)_{\text{complex}} \leq \Delta(\text{COO}^-)_{\text{sare}}$ ;
- iii) monodentat dacă  $\Delta(\text{COO}^-) \gg \Delta(\text{COO}^-)_{\text{sare}}$ .

Studiul sistematic al carboxilaților de Zn(II) realizat de Zelenak și colaboratorii a arătat însă că atribuirea modului de coordinare a grupării carboxilat la ionii metalici pe baza criteriului spectroscopic IR nu este general valabil și trebuie utilizat cu rezerve fiind afectat de legăturile de hidrogen și deplasările electronice. S-a demonstrat că în cazul coordonării bidentate a grupării carboxilat valoarea  $\Delta_{\text{exp}}$  depinde de simetria de coordinare [264].

În cazul în care gruparea carboxilat coordonează monodentat, cu modificarea ionului metalic,  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  crește, iar  $\nu_s(\text{COO}^-)$  scade cu creșterea tăriei leg M-O. [263]. În cazul în care funcționează ca ligand bidentat în punte, ambele benzi se deplasează în același sens, cu modificarea ionului metalic, diferența rămânând aproximativ constantă.

Pentru a putea stabili astfel de concluzii din analiza spectrelor FT-IR caracteristice precursorilor sintetizați, au fost extrase din literatură diferențele  $\Delta = \nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)$ , pentru sărurile de sodiu ale diferiților carboxilați ce pot fi prezenți în complexii sintetizați [265]:

- glioxilat de sodiu:  $\Delta = 200 \text{ cm}^{-1}$ ;
- lactat de sodiu:  $\Delta = 170 \text{ cm}^{-1}$ ;
- malonat de sodiu:  $\Delta = 199 \text{ cm}^{-1}$ ;

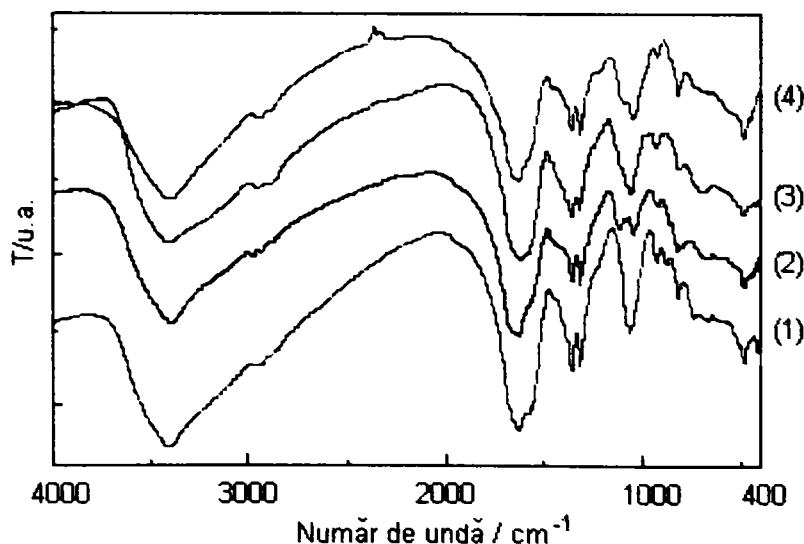


Fig.II.13. Spectrele FT-IR ale precursorilor sintetizați la 130°C:  
D1 - spectrul (1); D2-spectrul (2); D3 spectrul (3); D4 -spectrul (4)

În figura II.13 sunt prezentate spectrele FT-IR ale precursorilor D1-D4 sintetizați la 130°C, înregistrate cu un spectrometru JASCO 430 FT-IR, în intervalul 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  în pastile de KBr. În tabelul II.4 sunt prezentate atribuirile principalelor benzi din spectrele FT-IR prezentate în figura II.13.

Tabel II.4. Principalele benzi din spectrele FT\_IR ale precursorilor D1, D2, D3, D4 și atribuirile lor

Numerele de undă ale principalelor benzi [ $\text{cm}^{-1}$ ]				Atribuire
D1	D2	D3	D4	
3407	3393	3403	3395	$\nu(\text{OH})$ assoc; $\nu(\text{H}_2\text{O})$ [254]
2947, 2860	2979, 2936, 2820	2954, 2887	2940, 2880	$\nu(\text{CH})$ [263]
1632i	1632i	1619i	1632i	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ [256,258]
1363	1363	1362	1363	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ [251]
1315	1316	1317	1316	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O}) + \delta(\text{OCO})$ [251,256]
-	1120	-	1092	$\nu(\text{C-OH})$ secundar [254]
1060	1048	1059	1045	$\nu(\text{C-OH}) + \delta(\text{OH})_{\text{coord}}$ [252] $\nu(\text{OH})$ în punte [253]
930,880	920	930	920	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O}) + \delta(\text{OCO})$ [256] $\nu(\text{C-C})$ [263]
822	825,803	819,806	821	$\delta(\text{OH})$ R-OH [250]; $\rho(\text{CH}_2)$ [251]
737	684	691	674,663	$\rho(\text{H}_2\text{O})$ [255]; $\nu(\text{M-O})$ [263]
607	610,591			$\delta(\text{OCO})$ [250]
487	489	489	488	$\nu(\text{M-O})$ [255]
269	269	257	269	$\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)/\text{cm}^{-1}$

Prezența grupării carboxilat coordnată la ionii metalici este pusă în evidență în toți precursorii sintetizați, prin benzile caracteristice liganzilor de tip carboxilat: o bandă intensă la  $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ , atribuită vibrației  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  [263, 256, 253], iar în domeniul  $1300 \text{ cm}^{-1} - 1400 \text{ cm}^{-1}$  se evidențiază benzi cu maxime la:  $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$  atribuite vibrațiilor  $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$  [254], respectiv la  $\sim 1320 \text{ cm}^{-1}$  atribuite vibrațiilor  $\nu_{\text{s}}(\text{CO}) + \delta(\text{OCO})$ .

În cazul precursorilor D2 și D4 sintetizați cu 1,2PG, respectiv GL, în spectre, apare la  $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  banda suplimentară ( $\nu(\text{C-OH})$ ), caracteristică grupării -OH secundare, ceea ce confirmă faptul că gruparea OH secundară nu participă în reacția redox cu ionul azotat.

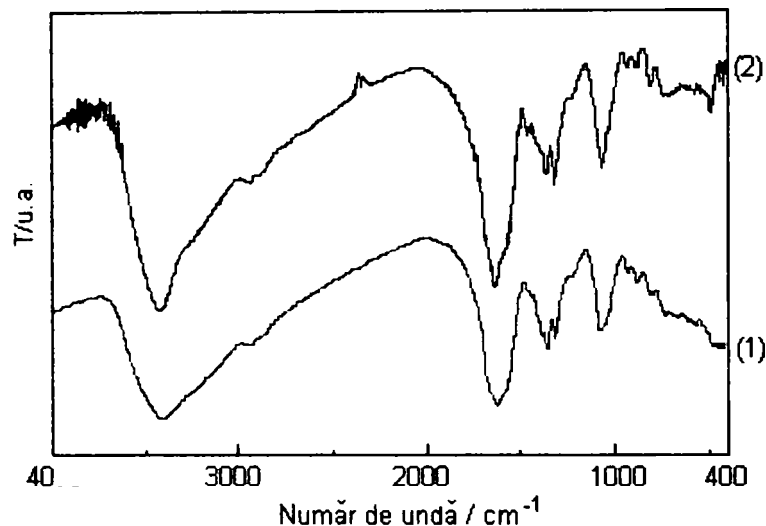


Fig.II.14. Spectrele FT-IR ale precursorilor sintetizați prin reacția redox dintre EG și azotații metalici de Fe(III)- Ni(II) (spectrul 1) respectiv Fe(III)-Zn(II) (spectrul 2).

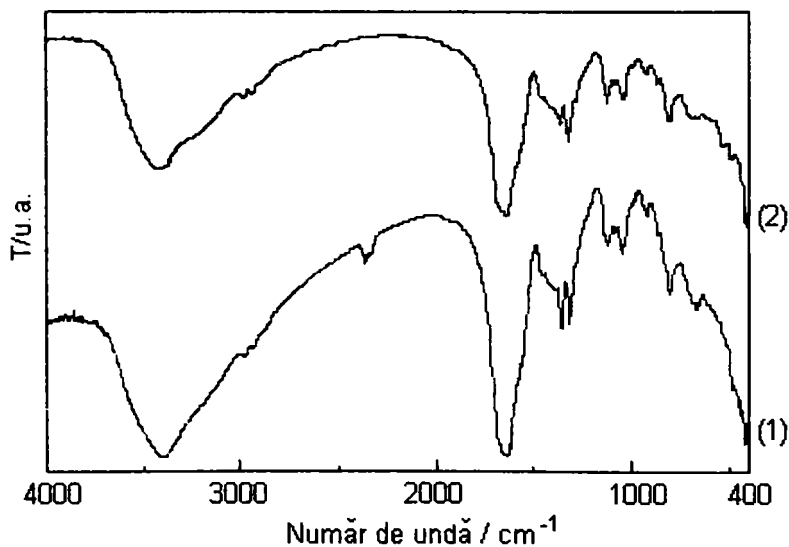


Fig.II.15. Spectrele FT-IR ale precursorilor sintetizați prin reacția redox dintre 1,2 PG și azotații metalici de Fe(III)-Ni(II) (spectrul 1) respectiv Fe(III)-Zn(II) (spectrul 2)

Benzile corespunzătoare grupării carboxilat coordonate au fost puse în evidență și în spectrele IR ale combinațiilor complexe homonucleare de Fe(III), de Ni(II), respectiv de Zn(II) sintetizate, respectiv ale combinațiilor complexe binare Fe(III) – Ni(II) și Fe(III)- Zn(II). În figurile II.14 și II.15 sunt prezentate spectrele FT-IR ale combinațiilor Fe(III)-Ni(II), respectiv Fe(III)- Zn(II) cu EG (fig.II.14) și 1,2PG (fig.II.15).

Din spectrele IR ale complecșilor sintetizați cu 1, cu 2 și cu 3 ioni metalici (Fe(III), Ni(II), Zn(II)) am constatat că în toate cazurile apar benzi similare, caracteristice grupării carboxilat coordonate ( $\sim 1620$ ,  $\sim 1360$ ,  $\sim 1315$   $\text{cm}^{-1}$ ), indiferent de natura și numărul ionilor metalici sau de polioliul utilizat în sinteză.

De asemenea este greu de precizat, pe baza spectrelor IR, dacă, la sinteza complecșilor cu 2 și 3 ioni metalici, se obțin complecși heteropolinucleari sau amestec de complecși homonucleari.

De remarcat că în toate combinațiile complexe sintetizate diferența  $\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  este aproximativ aceeași, în jur de  $260$   $\text{cm}^{-1}$ , mai mare decât cea corespunzătoare sărurilor de sodiu. Conform literaturii [54, 55, 264] concluzia ar fi că în toate cazurile prezentate anionii carboxilat coordonează monodentat la ionii metalici.

### **Spectrometrie de reflexie difuză**

Precursorii D1, D2, D3, D4 sintetizați cu cei patru polioli au fost studiați și prin spectrometrie de reflexie difuză în domeniul 400-800 nm, cu un spectrometru Perkin Elmer, în domeniul 400-800 nm. Pentru toate probele s-au obținut spectre similare, în care au fost evidențiate două minime în domeniul 470-480 nm, respectiv 570-580 nm.

Conform celor existente în literatură [54,55], banda de la  $\sim 470$  nm poate fi atribuită prezenței ionului Fe(III) hexacoordinat. Banda largă de la  $\sim 570$  nm s-ar putea datora, conform literaturii [257], prezenței ionului de Ni(II) hexacoordinat.

Aceste observații confirmă faptul că, în precursorii sintetizați, ionii de Ni(II) și Fe(III) sunt hexacoordinați.

*În concluzie, ca urmare a studiilor termice, FT-IR și spectrometrie de reflexie se poate confirma prezența, în precursorii sintetizați a combinațiilor complexe dintre ionii de Fe(III), Ni(II), Zn(II) și produșii de oxidare ai EG, 1,2 - PG, 1,3 - PG și GL, combinații utilizate în continuare ca precursori la obținerea feritei de Ni, Zn.*

### **II.2.3.3. Analiza elementală a precursorilor sintetizați**

Prin analiza elementală a precursorilor obținuți s-a urmărit determinarea conținutului de C, H, Fe, Ni și Zn, conținutul de oxigen fiind determinat prin diferență.

Carbonul a fost determinat în două laboratoare diferite, pe aparate diferite: analiza de carbon (NPOC) și analiza elementală. Întrucât valorile obținute au fost destul de apropiate s-a considerat media valorilor ca rezultat final. Conținutul procentual de hidrogen a fost determinat prin analiza elementală, cu o incertitudine relativă de 3 (%).

Ionii metalici Fe(III), Ni(II), Zn(II) au fost determinați prin spectrometrie de absorbție atomică (SAA). Rezultatele obținute au fost exprimate ținând cont de

toate incertitudinile care intervin pe parcursul determinării : incertitudinea de măsurare datorată toleranței de marcare a instrumentelor utilizate la prepararea soluțiilor ( $I_m$ ), incertitudinea datorată benzii de etalonare care descrie dependența absorbantă - concentrație  $A = f(c_{Me})$  ( $I_b$ ) și incertitudinea de reproductibilitate, rezultată în urma prelucrării statistice a rezultatelor obținute pe un număr de 4 probe ( $I_{st}$ ).

Incetitudinea relativă globală a rezultatului este dată de suma patrată a celor trei incertitudini relative: cea introdusă de toleranța de marcare a instrumentelor ( $I_t$ ), cea rezultată din banda de etalonare ( $I_{et}$ ), respectiv cea de reproductibilitate, rezultată din prelucrarea statistică,  $I_{st}$  :

$$I_T = \sqrt{(I_t)^2 + (I_{et})^2 + (I_{st})^2}$$

Incetitudinea relativă datorată toleranței de marcare a instrumentelor utilizate, calculată, nu depășește valoarea de 0.5%.

Incetitudinea de măsură la spectrometrul de absorbție atomică s-a stabilit conform STAS-ului ISO 8466-1. Au fost preparate șase soluții etalon multielement, conținând amestec de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> și Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, în concentrații cunoscute, la rapoarte molare apropiate de cele existente în precursorii.

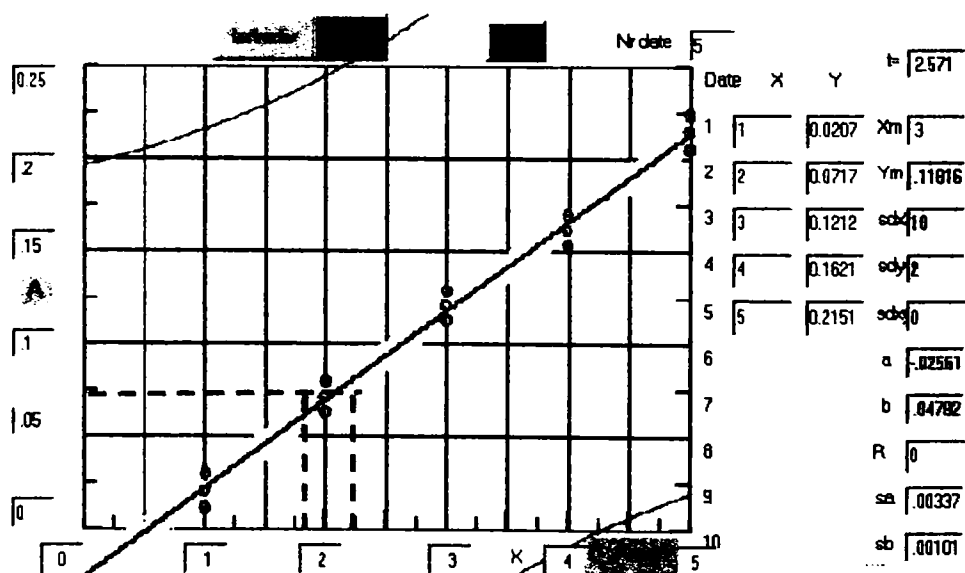


Fig. II. 16. Dreapta de etalonare  $A = f(c_{Fe})$ , pentru determinarea prin spectrometrie de absorbție atomică a ionului Fe(III)

Pe baza valorilor absorbantelor citite s-a procedat conform standardului, rezultatele fiind transpuse grafic prin intermediul unui program elaborat în laborator. În figurile II.16 ÷ II-18, sunt prezentate **benzile de etalonare** obținute, care permit stabilirea intervalului de incertitudine a concentrației ionului metalic determinată pentru valoarea citită a absorbantei.



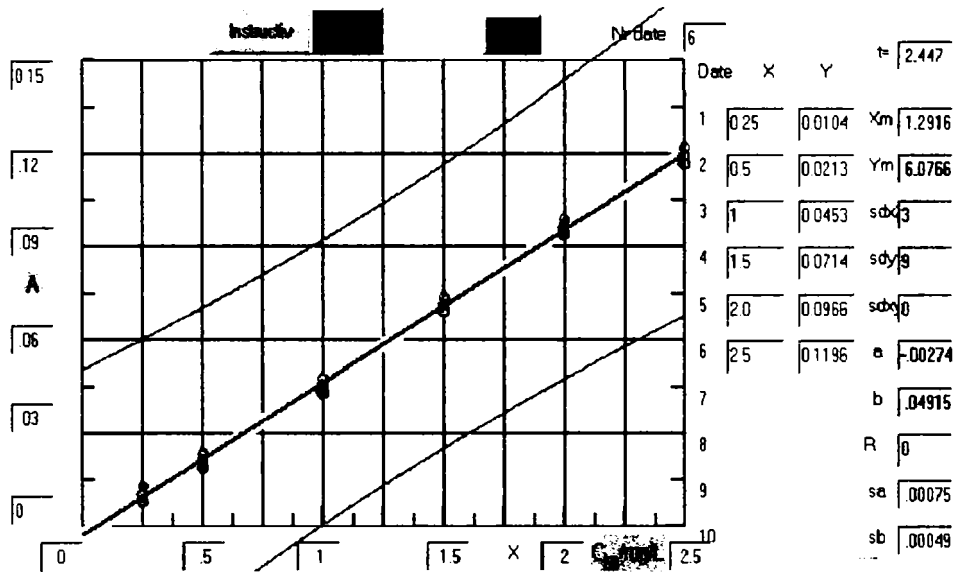


Fig. II.17. Dreapta de etalonare  $A = f(C_{Ni})$ , pentru determinarea prin spectrometrie de absorbție atomică a ionului Ni(II)

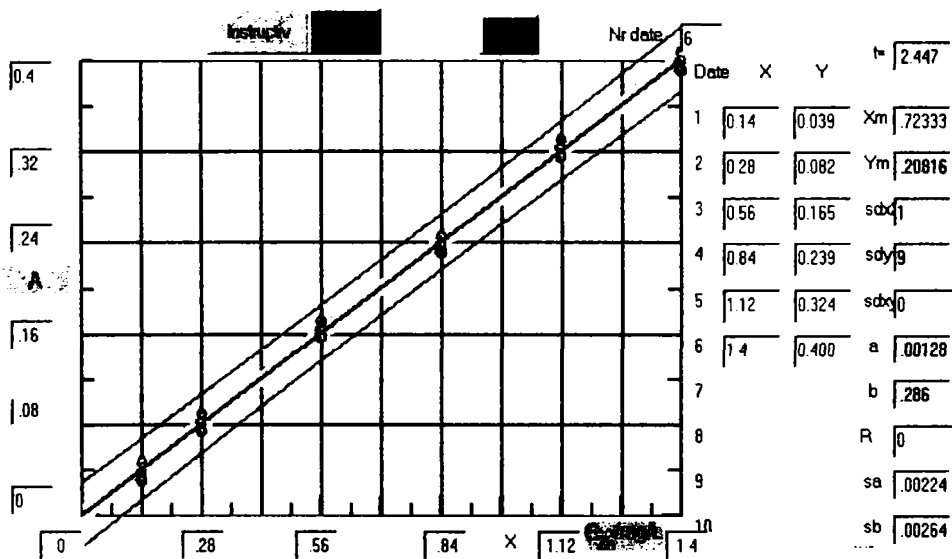


Fig. II.18. Dreapta de etalonare  $A = f(C_{Zn})$ , pentru determinarea prin spectrometrie de absorbție atomică a ionului Zn(II)

Valorile obținute ( $C_{Me}$  [mg/L]) pe baza dreptelor de etalonare (câte trei pentru fiecare probă) au fost apoi prelucrate, cu ajutorul unui program realizat în Excel (tabel II.5), în vederea determinării conținutului procentual al ionilor metalici ( $c\%(Me)$ ) și a raportului molar Fe:Ni:Zn din precursorii sintetizați, prezentate în tabelul II .6, cu semiincertitudinile (s) corespunzătoare. Se poate observa din datele

prezentate că ponderea cea mai mare o are incertitudinea de reproductibilitate, care determină valoarea incertitudinii finale.

Tabel II.5. Calculul concentrațiilor medii ( $C_{med}$ , (mediu) [mg/L]) ale Fe(III), Ni(II), Zn(II) în soluțiile de bază ale precursorilor D1, D2, D3, D4 și a intervalului de încredere (coeficientul student  $t_{n-3} = 4,3$ )

$V_{\text{probe}}$	$V_{\text{soluție}}$	$C_{\text{med}}$ [mg/L]	$s(C_{\text{med}})$	$I_p/\%$	$C_{\text{med}}$	$s(C_{\text{med}})$	$C_{\text{med}}$ (med)	$s(C_{\text{med}})$	$I_p/\%$
<b>D1</b>									
Fe									
2	50	0,85	0,05	6	20,6	1,2			
5	50	1,99	0,04	2	19,9	0,4	20,1	1,3	6
10	50	3,93	0,02	0,5	19,7	0,1			
Ni									
2	50	0,32	0,01	3	8,06	0,25			
5	50	0,77	0,02	3	7,79	0,20	7,4	0,3	4
10	50	1,29	0,01	1	6,47	0,05			
Zn									
2	50	0,18	0,01	5	4,4	0,3			
5	50	0,41	0,01	3	4,13	0,04	4,1	0,3	7
10	50	0,73	0,01	2	3,68	0,05			
<b>D2</b>									
Fe									
2	50	0,90	0,03	3	22,5	0,75			
5	50	2,11	0,01	0,5	21,18	0,05	21,3	0,8	4
10	50	4,01	0,05	1	20,1	0,25			
Ni									
2	50	0,43	0,02	5	10,7	0,5			
5	50	0,64	0,01	2	6,39	0,05	7,8	0,5	6
10	50	1,22	0,04	3	6,1	0,2			
Zn									
2	50	0,18	0,01	6	4,5	0,3			
5	50	0,40	0,01	3	4,0	0,10	4,1	0,3	7
10	50	0,75	0,01	1	3,74	0,05			
<b>D3</b>									
Fe									
2	50	0,79	0,02	3	19,6	0,5			
5	50	2,07	0,03	2	20,7	0,3	20,1	0,6	3
10	50	4,01	0,01	0,5	20,06	0,05			
Ni									
2	50	0,29	0,01	3	7,1	0,2			
5	50	0,68	0,01	1,4	6,8	0,1	6,8	0,4	6
10	50	1,28	0,05	4	6,4	0,2			
Zn									
2	50	0,22	0,01	5	5,5	0,3			
5	50	0,42	0,01	2	4,2	0,1	4,5	0,3	7
10	50	0,78	0,01	1	3,87	0,05			
<b>D4</b>									
Fe									
2	50	0,65	0,01	1,5	16,3	0,3			
5	50	1,61	0,02	1,2	16,0	0,2	15,8	0,3	2
10	50	3,00	0,02	0,7	15,0	0,1			
Ni									
2	50	0,24	0,01	4	6,1	0,3			
5	50	0,55	0,03	5	5,5	0,3	5,5	0,4	7
10	50	0,99	0,02	2	5,0	0,1			
Zn									
2	50	0,18	0,006	3	4,44	0,01			
5	50	0,34	0,01	3	3,37	0,06	3,6	0,1	3
10	50	0,57	0,01	1,8	2,87	0,03			

Tabel. II.6. Raportul molar calculat Fe:Ni:Zn în precursorii sintetizați

D1	$C_{Me}$ [mg/L]	$S.C_{Me}$	$C_{complex}$ [mg/L]	$c^{\circ}o (Me)$ in complex	$s (c^{\circ}o)$	$M_{Me}$ [g/mol]	$mmol_{Me}$ ( $c^{\circ}o/M_{Me}$ )	$s$	$\Delta (mmol_{Fe})$	$Nr mmol$	$s$
Fe	20.1	1.3	100.2	20.0	1.3	55.85	0.36	0.02	5.57	2.0	0.1
Ni	7.4	0.3	100.2	7.4	0.3	58.7	0.126	0.005		0.71	0.03
Zn	4.1	0.3	100.2	4.1	0.3	65.4	0.062	0.004		0.35	0.02
D2											
Fe	21.3	0.8	100.4	21.1	0.8	55.85	0.37	0.01	5.28	2.00	0.07
Ni	7.7	0.5	100.4	7.7	0.5	58.7	0.131	0.009		0.69	0.05
Zn	4.1	0.3	100.4	4.1	0.3	65.4	0.062	0.004		0.33	0.02
D3											
Fe	20.1	0.6	100.1	20.1	0.6	55.85	0.36	0.01	5.55	2.00	0.06
Ni	6.8	0.4	100.1	6.7	0.4	58.7	0.115	0.006		0.64	0.03
Zn	4.5	0.3	100.1	4.5	0.3	65.4	0.069	0.004		0.38	0.02
D4											
Fe	15.8	0.3	100.5	15.7	0.3	55.85	0.281	0.006	7.11	2.00	0.04
Ni	5.5	0.4	100.5	5.5	0.4	58.7	0.094	0.007		0.67	0.05
Zn	3.7	0.1	100.5	3.5	0.1	65.4	0.054	0.001		0.39	0.01

Rezultatele obținute în urma analizei elementale (analiză de carbon, analiză elementală, spectrometrie de absorbție atomică) a precursorilor sintetizați sunt prezentate în tabelul II.7.

Tabel.II.7. Rezultatele analizei chimice a precursorilor sintetizați D1, D2, D3, D4

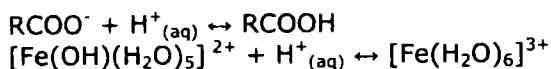
Precursor	Conținutul procentual, % masa						Raport atomic					
	C	H	Fe	Ni	Zn	O	Fe	Ni	Zn	C	H	O
D1	16.5±1	3.0±0.1	20 ± 1	7.4 ± 0.3	4.0 ± 0.2	49.1±1.6	2.0	0.71	0.35	7.9	17	17.5
D2	17.5±0.5	2.9±0.1	21.1 ± 0.8	7.7 ± 0.5	4.1 ± 0.3	46.7±1.1	2.00	0.69	0.33	8	15	15
D3	19.5±0.5	3.3±0.1	20.1 ± 0.6	6.7 ± 0.4	4.5 ± 0.3	45.9±1	2.00	0.64	0.38	9	18	16
D4	21.5±1	3.6±0.1	15.7 ± 0.3	5.5 ± 0.4	3.5 ± 0.1	50.2±1.1	2.00	0.67	0.39	13	25	22

Datele prezentate în tabelul II.7 confirmă faptul că raportul molar Fe:Ni:Zn în precursorii sintetizați corespunde celui introdus în sinteză.

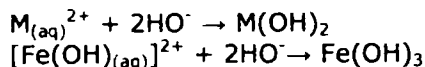
#### II.2.3.4. Studiul proprietăților acido-bazice ale precursorilor sintetizați

Conform formulelor de compoziție presupuse, pe baza datelor de literatură, a analizei termice și spectrometriei FT-IR pentru precursorii sintetizați, aceștia conțin liganzi – anioni carboxilat, respectiv grupări OH coordonate monodentat sau în punte, care conferă acestora proprietăți acido-bazice caracteristice.

În vederea studiului proprietăților acido-bazice ale precursorilor sintetizați (D1 – D4) s-a urmărit reacția acestora cu acid, respectiv cu bază. În principiu, în mediu acid trebuie să aibe loc reacția dintre anionii R-COO<sup>-</sup>, respectiv HO<sup>-</sup> (dacă sunt prezenți), conform ecuațiilor:



În mediu bazic are loc reacția ionilor metalici ( $\text{M}^{2+}_{(\text{aq})}$ ) respectiv a cationilor bazici ( $[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}_{(\text{aq})}]$ ) cu ionii  $\text{HO}^-$ , cu precipitarea hidroxizilor metalici:



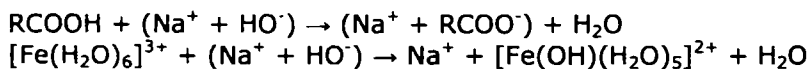
Practic au fost cântărite probe de  $0.05 \div 0.1$  milimoli, care au fost dizolvate în  $10.0 \text{ cm}^3$  soluție de HCl de concentrație  $0,1 \text{ mol/L}$  și titrate cu soluție de NaOH de concentrație  $0,0987 \text{ mol/L}$ , urmărindu-se pH-metric și conductometric procesele de neutralizare și precipitare care au loc. Curbele de titrare obținute pentru precursorii studiați sunt prezentate în figurile II.19.-II.26. (curbele a) comparativ cu titrarea conductometrică, respectiv pH-metrică a  $10 \text{ cm}^3$  HCl  $0,1 \text{ mol/L}$  cu soluție de NaOH  $0.1 \text{ mol/L}$  (curbele b).

Procesele de neutralizare-precipitare care au loc la titrarea soluțiilor acide ale precursorilor cu NaOH se desfășoară în patru etape:

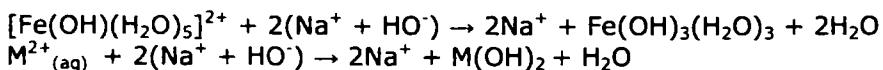
- în prima etapă are loc neutralizarea acidului HCl nereacționat (la dizolvarea compușilor analizați), în acest domeniu înregistrându-se o scădere accentuată a conductivității soluției, în timp ce pH-ul rămâne aproximativ constant ( $\sim 2$ );



- în cea de-a doua etapă are loc neutralizarea ligandului aflat sub formă acidă și deprotonarea acvacationului de Fe(III), însoțite de o creștere lentă a pH-ului, în timp ce conductivitatea rămâne aproximativ constantă sau scade ușor:



- în etapa a treia are loc precipitarea ionilor metalici:



- sfârșitul acestei etape este marcat de un salt al pH-ului soluției;
- etapele II și III se disting foarte greu, în general ele fiind suprapuse;

- ultima etapă corespunde adăugării NaOH în exces, când pH-ul soluției prezintă un salt, apoi se modifică foarte puțin, în timp ce conductanța crește cu pantă constantă.

Ceea ce s-a urmărit în cursul titrărilor acido-bazice a fost consumul de acid, respectiv de bază în timpul procesului de dizolvare a precursorilor, respectiv de neutralizare. Consumul de HCl necesar dizolvării (cu protonarea ligandului carboxilat și neutralizarea grupărilor OH) s-a stabilit din diferența între cantitatea de acid adăugată -  $1 \text{ mmol}$  ( $10 \text{ cm}^3$  soluție HCl  $0.100 \text{ mol/L}$ ) și primul punct de echivalență marcat în titrarea conductometrică. Consumul de NaOH s-a stabilit prin diferența dintre volumul de NaOH la care apare ultimul punct de echivalență (la care se finalizează precipitarea ionilor metalici) și volumul inițial de HCl adăugat (corepunzător volumului de echivalență din titrarea HCl cu NaOH).

Din diagramele prezentate se observă că precursorii consumă o cantitate de HCl  $\sim$  de două ori mai mare față de cantitatea de NaOH. Aceasta se explică prin aceea că HCl reacționează atât cu ligandul (pe care îl protonează) cât și cu ionii

hidroxid existenți în combinația complexă (legați de ionul Fe (III)), în timp ce NaOH reacționează cu ionii metalici  $Me_{aq}^{2+}$ , respectiv cu forma hidrolizată a Fe(III) -  $[Fe(OH)]^{2+}$ .

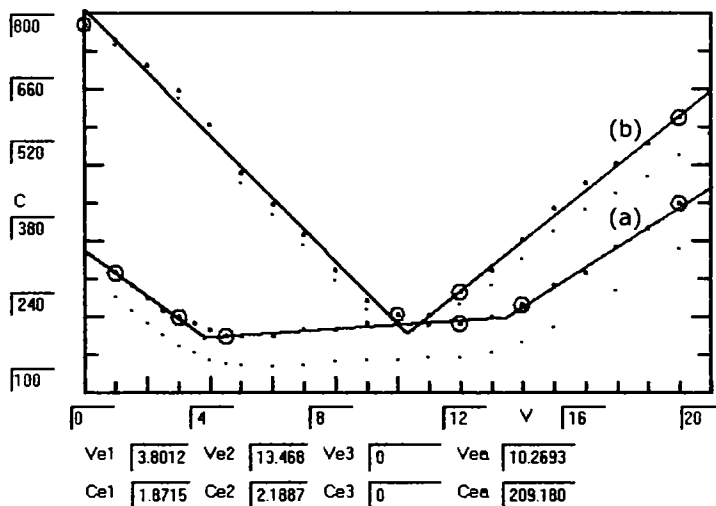


Fig. II.19. Curba de titrare conductometrică cu soluție de NaOH a:  
 (a) a precursorului D1 dizolvat în 10 mL soluție HCl 0.1 mol/L;  
 (b) a 10 mL soluție HCl 0.1 mol/L.

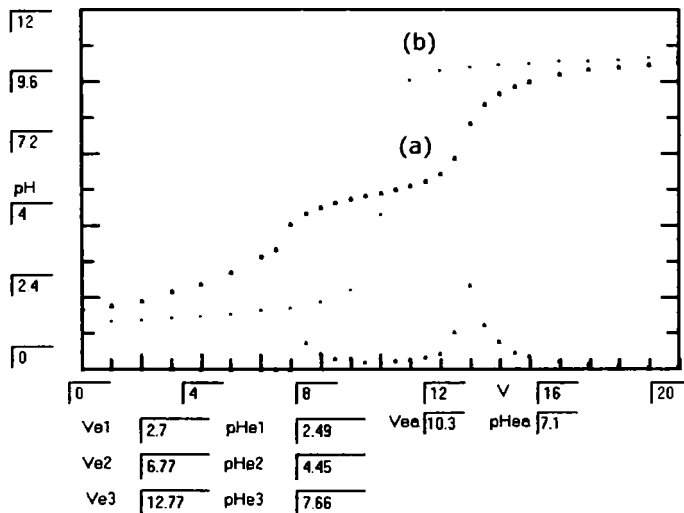


Fig. II.20. Curba de titrare pH-metrică cu soluție de NaOH a:  
 (a) precursorului D1 dizolvat în 10 mL soluție HCl 0.1 mol/L,  
 (b) a 10 mL soluție HCl 0.1 mol/L.

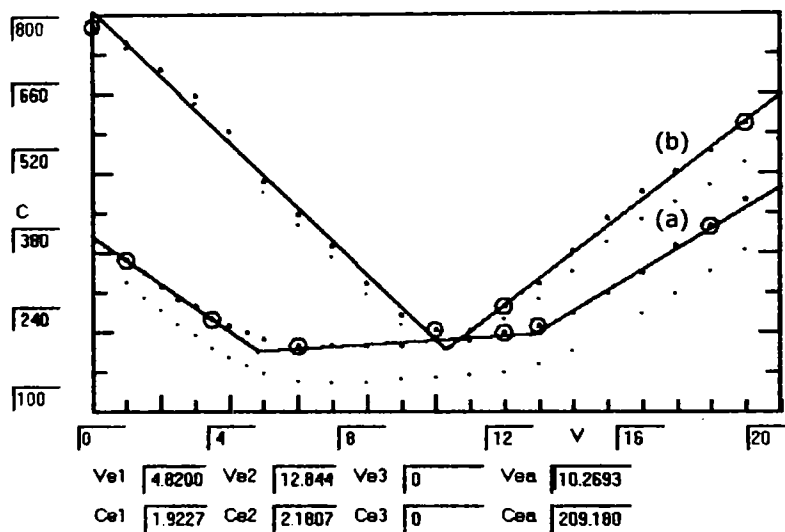


Fig. II.21. Curba de titrare conductometrică cu soluție de NaOH 0.1 mol/L a:  
 (a) precursorului D2 dizolvat în 10 mL HCl 0.1 mol/L;  
 (b) 10 mL soluție HCl 0.1 mol/L.

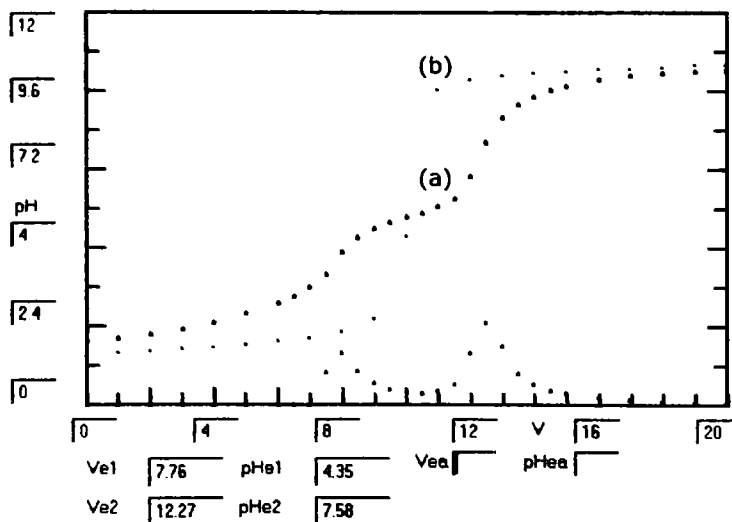


Fig. II.22. Curba de titrare pH-metrică cu soluție de NaOH a:  
 (a) precursorului D2 dizolvat în HCl,  
 (b) a soluției de HCl.

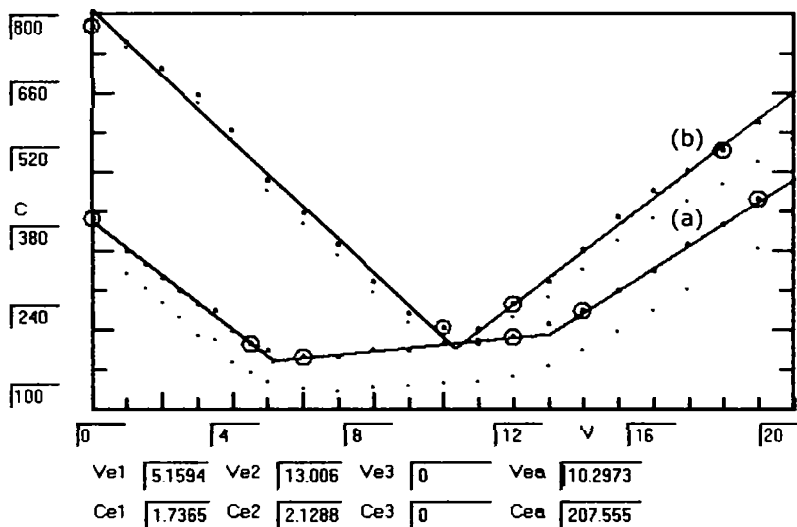


Fig. II.23. Curba de titrare conductometrică cu soluție de NaOH 0.1 mol/L:  
 (a) a precursorului D3 dizolvat în 10 mL HCl 0.1 mol/L,  
 (b) a 10 mL soluție HCl 0.1 mol/L.

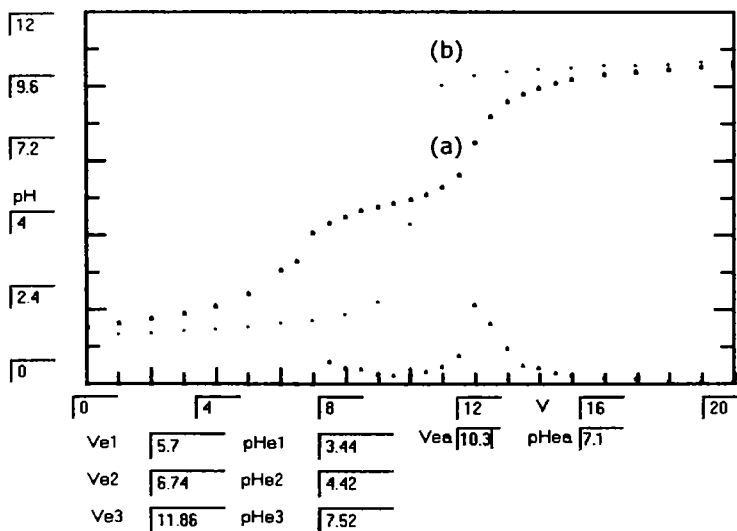


Fig. II.24. Curba de titrare pH-metrică cu soluție de NaOH a:  
 (a) precursorului D2 dizolvat în 10 mL HCl 0.1 mol/L,  
 (b) a 10 mL soluție HCl 0.1 mol/L.



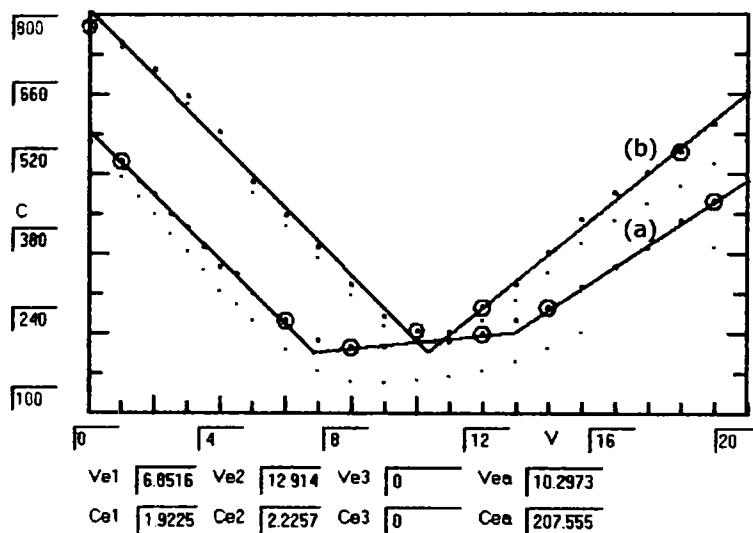


Fig. II.25. Curba de titrare conductometrică cu soluție de NaOH a:  
 (a) a precursorului D4 dizolvat în 10 mL soluție HCl  
 (b) a 10 mL soluție HCl 0.1 mol/L.

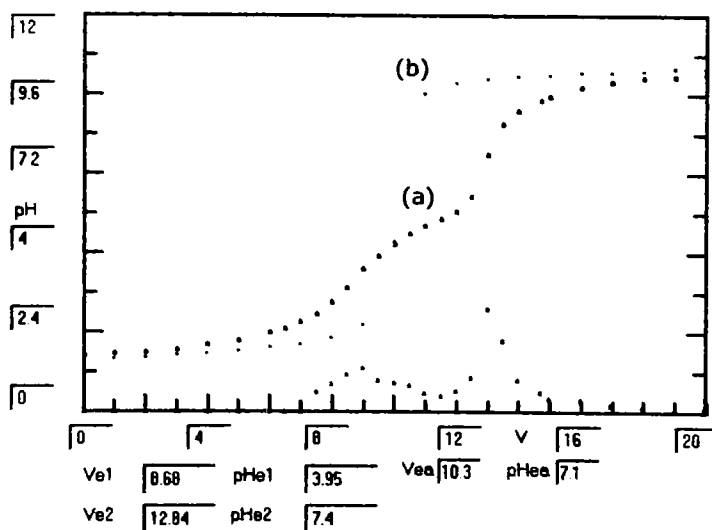


Fig. II.26. Curba de titrare pH-metrică cu soluție de NaOH a:  
 (a) precursorului D4 dizolvat în 10 mL soluție HCl 0.1 mol/L,  
 (b) a 10 mL soluție de HCl 0.1 mol/L.

### II.2.3.5. Studiul proprietăților redox ale precursorilor sintetizați

În soluție apoasă precursorii sintetizați, dizolvați în mediu de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pot manifesta proprietăți oxidante datorită  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$  și proprietăți reducătoare prin anionii carboxilat sau hidroxycarboxilat. Există în aceste condiții posibilitatea de reacție a  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$  cu grupările reducătoare (C-OH) când în sistem poate să apară, în urma dizolvării în acid sulfuric (4 mol/L)  $\text{Fe}^{2+}$ , ca urmare a reducerii  $\text{Fe}^{3+}$ .

Pentru a studia proprietățile redox ale precursorilor s-a realizat titrarea redox potențiometrică a precursorilor D1-D4 solubilizați în  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrat, cu soluție de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (0,100 val/L). În fig. II.27 sunt prezentate comparativ curbele de titrare cu soluție de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (0,033 mol/L) a soluțiilor rezultate prin dizolvarea completă a 0.1 mmoli precursor în  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrat, respectiv a unei soluții ce conține 0.2 mmoli  $\text{FeSO}_4$ .

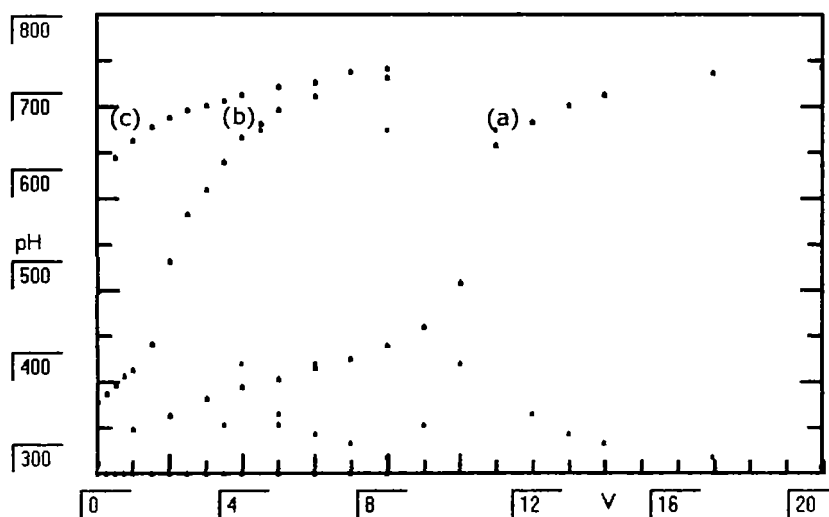


Fig. II.27. Curbe de titrare potențiometrică cu soluție de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  a:  
a) soluției de  $\text{FeSO}_4$ ; (b) a soluției precursorului D4 în acid sulfuric, respectiv  
(c) a soluțiilor precursorilor D1,D2,D3 în acid sulfuric.

Din curbele prezentate în figura II.27. se observă că probele corespunzătoare precursorilor D1, D2, D3 nu consumă  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  la titrare, în timp ce proba corespunzătoare precursorului D4 prezintă un consum (mic) de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  care confirmă prezența ionului  $\text{Fe}^{2+}$  în soluție. Aceasta confirmă existența în precursorul D4 a unor cantități reziduale de glicerină (după cum a rezultat și din analiza termică) care interacționează în mediu puternic acid, cu  $\text{Fe}^{3+}$  reducându-l la  $\text{Fe}^{2+}$ .

### II.2.3.6. Concluzii

Din studiul raportului C/Fe rezultat din analiza elementală, a raportului între consumul de HCl și NaOH, respectiv a raportului H/O, prezentate în tabelul II.8, ar rezulta că prin oxidare diolii trec în hidroxiacizi, iar la pH-ul la care are loc procesul s-ar forma compuși bazici ai Fe(III) [Fe(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> și M(II) [MOH]<sup>+</sup> (cu excepția D1), deci compuși de tip *hidroxocarboxilat*, ceea ce este în acord cu formulele presupuse pe baza analizei termice și a datelor de literatură.

Tabel II.8. Parametrii utili în caracterizarea precursorilor, rezultați din analiza chimică

Precursor	Raport molar C/Fe	Raport molar H/O	Raport molar HCl <sub>cons</sub> /NaOH <sub>cons</sub>
D1	3.9 ± 0.3	0.97 ± 0.05	2.0
D2	4.0 ± 0.3	1.00 ± 0.05	2.1
D3	4.5 ± 0.3	1.13 ± 0.05	1.9
D4	6.5 ± 0.4	1.13 ± 0.05	1.3

În cazul precursorului obținut cu glicerină, raportul C/Fe este mai mare decât în cazul diolilor, iar consumul de HCl, respectiv de NaOH este mai mic, datorită îndepărtării incomplete a excesului de GL prin spălarea cu acetonă a precursorului.

În tabelul II.9 sunt prezentate o serie de formule deduse pe baza datelor de analiză chimică. Datorită faptului că precursorii conțin amestecuri de compuși de tip hidroxocarboxilat, rezultatele analizei chimice sunt dificil de interpretat cantitativ.

Tabel II.9. Raportul atomic al elementelor în precursorii sintetizați și formule posibile rezultate din analiza chimică

Raport atomic						Formula posibilă
Fe	Ni	Zn	C	H	O	[M= Ni(II), Zn(II)]
(2.00±0.06)	(0.70±0.05)	(0.34±0.01)	(7.9±0.5)	(17.0±0.6)	(17.5±0.6)	Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O M(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .mH <sub>2</sub> O
(2.00±0.07)	(0.69±0.04)	(0.33±0.02)	(8.0±0.4)	(15.0±0.5)	(15.0±0.5)	Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O M(OH)(C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ).mH <sub>2</sub> O
(2.00±0.05)	(0.63±0.03)	(0.36±0.02)	(9.0±0.5)	(18.0±0.6)	(16.0±0.5)	Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O M(OH)(C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ).mH <sub>2</sub> O
(2.00±0.04)	(0.66±0.05)	(0.36±0.01)	(13.0±0.6)	(25.0±0.7)	(22.0±0.7)	Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O M(OH)(C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ).mH <sub>2</sub> O +C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (reziduală)

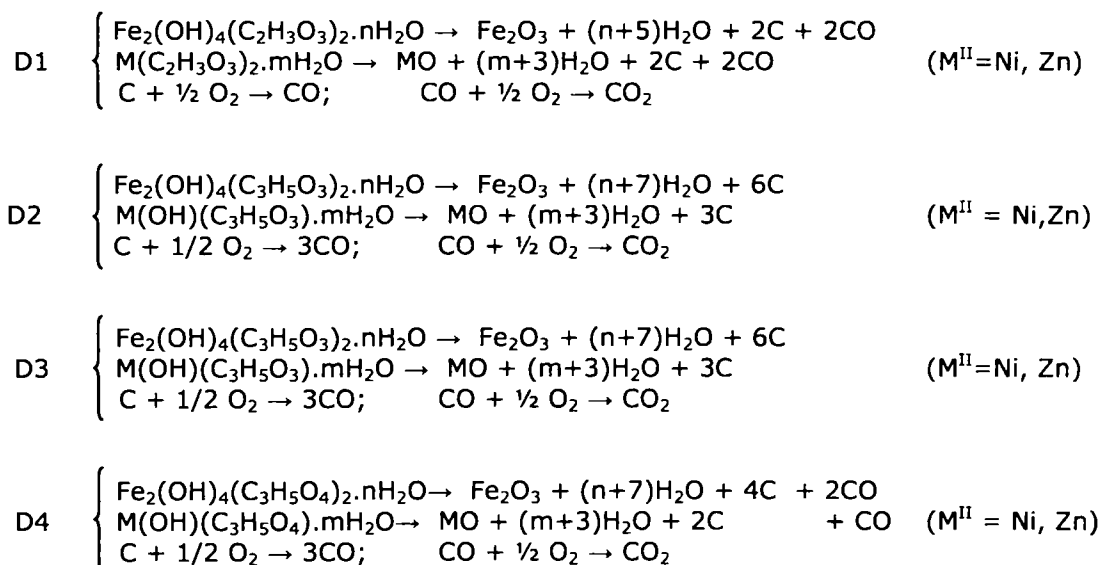
Din rezultatele obținute privind precursorii sintetizați, a putut fi stabilită compoziția aproximativă a acestora, fără a se putea însă preciza structura lor, aspect care urmează a fi studiat în continuare.

## II.3 Obținerea Ni<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prin conversia termică a precursorilor de tip carboxilat

### II.3.1. Studiul procesului de descompunere termică a precursorilor sintetizați

Conform studiului de analiză termică, toți precursorii feritei de Ni-Zn, obținuți prin reacția redox dintre amestecul de azotați metalici și polioli, se descompun termic, în aer, până la temperatura de 350 °C cu formarea sistemului oxidic corespunzător.

Pentru a putea interpreta procesele care au loc la descompunerea termică a precursorilor de tip hidroxocarboxilat, sunt redată mai jos ecuațiile chimice corespunzătoare descompunerii termice a precursorilor pentru variantele de compoziție posibile, prezentate în tabelul II.10:



Din ecuațiile prezentate, conform stoechiometriei, se constată că la descompunerea combinațiilor complexe presupuse rezultă, în funcție de precursor, C, CO și CO<sub>2</sub>. Acești produși de descompunere (C, CO) creează, in situ, o atmosferă reducătoare, care determina reducerea ionilor metalici Fe(III) → Fe(II) și posibil, a Ni(II) → Ni(0) [262]. Reoxidarea cu oxigenul din aer a Fe(II) la γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [267,268], respectiv Ni(0) la NiO, conduce la obținerea unor oxizi cu reactivitate crescută, care reacționează cu ZnO, formând sistemul spinelic de tip ferită, cu proprietăți magnetice caracteristice, chiar la temperatura de descompunere (350°C).

Din analiza RX a reziduurilor rezultate la 350°C, în urma descompunerii termice în aer a precursorilor sintetizați, se constată că acestea conțin faza spinelică [266], iar nu amestecul de oxizi. În figura II.28 sunt prezentate spectrele RX ale

reziduurilor rezultate la descompunerea termică a precursorilor D3 (cu 1,3 PG) și D4 (cu GL).

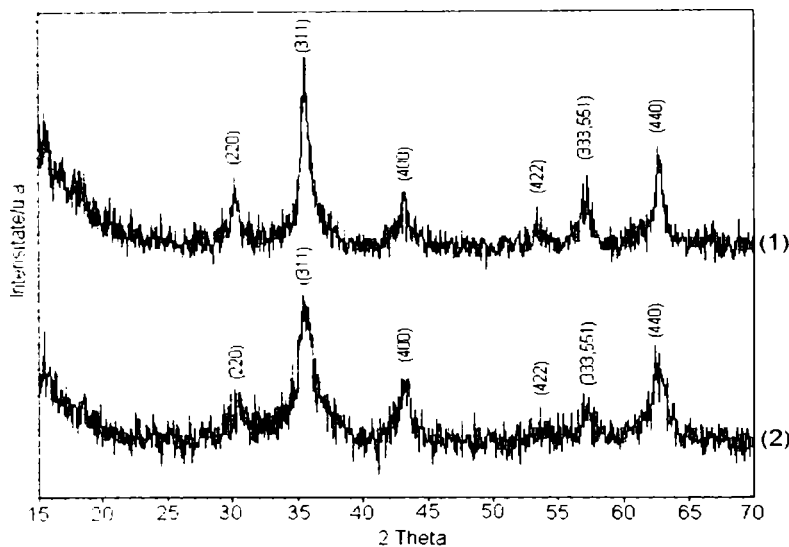


Fig. II.28. Spectrele RX ale reziduurilor de descompunere la 350°C a precursorilor: (1) D3, (2) D4

Procesele care au loc la descompunerea termică a precursorilor de tip carboxilat D1-D4 în aer, sunt influențate de factori experimentali (atmosfera oxidantă, grosimea stratului de pulbere, mărimea particulelor, viteza de încălzire, temperatura de tratament termic) prin controlul cărora este posibilă obținerea unui produs cu caracteristici prestabilite (mărimea particulelor, gradul de cristalizare, proprietăți magnetice).

Formarea fazei spinelice caracteristică feritei de Ni,Zn la descompunerea termică a precursorilor sintetizați, a fost pusă în evidență și prin spectrometrie FT-IR. Spectrele FT-IR ale reziduurilor obținute prin descompunerea precursorilor D1-D4 la 350°C, sunt prezentate în figura II.29.

Din spectre se constată că în domeniul 400-600 cm<sup>-1</sup> apar două benzi caracteristice sistemului spinelic, prin despicierea benzii de la ~520 cm<sup>-1</sup>, în două benzi, localizate la ~580 cm<sup>-1</sup>, respectiv la ~420 cm<sup>-1</sup>.

În fig. II.30 sunt prezentate spectrele FT-IR ale probelor obținute prin calcinarea precursorului D1 (cu EG) la 400°C (spectrul 1) respectiv 600°C (spectrul 2). Benzile caracteristice vibrațiilor legăturilor M-O în spinel sunt, în acest caz, bine evidențiate: banda din domeniul 550-600 cm<sup>-1</sup>, care corespunde vibrațiilor de întindere ale legăturilor M<sub>tetra</sub> ↔ O din golurile tetraedrice, respectiv banda din domeniul 450-385 cm<sup>-1</sup> (parțial vizibilă) este atribuită vibrațiilor de întindere ale legăturilor M<sub>octa</sub> ↔ O din golurile octaedrice [45].

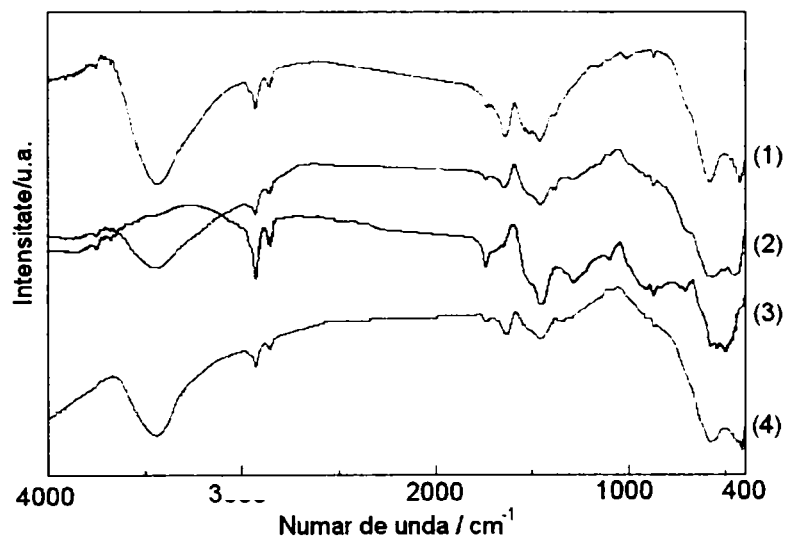


Fig. II.29. Spectrele FT-IR ale reziduurilor de descompunere la 350°C a precursorilor: (1) D1, (2) D2, (3) D3, (4) D4

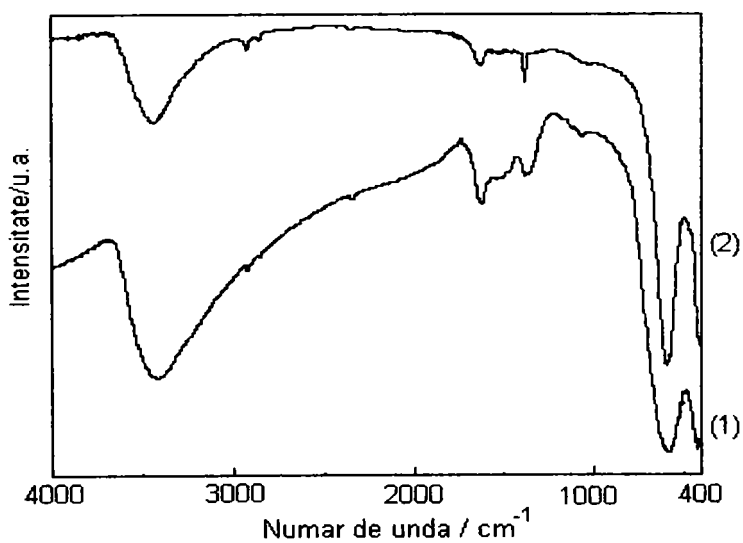


Fig. II.30. Spectrele FT-IR ale probelor obținute prin calcinarea timp de 3 ore a precursorului D1 la: (1) 400°C, (2) 600°C

### II.3.2 Studiu prin difracție de raze X a produșilor de calcinare a precursorilor de tip hidroxicarboxilat

În vederea obținerii feritei de Ni, Zn precursorii sintetizați au fost supuși tratamentelor termice la temperaturile de: 400°C, 600°C, respectiv 800°C, timp de 3 ore.

În figurile II.31, II.32 și II.33 sunt prezentate spectrele de difracție ale probelor calcinate la 400°C, 600°C respectiv 800°C. Din spectrele prezentate în figura II.31 pentru probele calcinate la 400°C, se constată prezența fazei spinelice caracteristice feritei de Ni,Zn, mai slab cristalizată (maxime largi datorită dimensiunilor foarte mici ale nanocristalitelor).

În ceea ce privește influența precursorului (D1, D2, D3, D4) asupra formării feritei de Ni,Zn, se constată că, în cazul probelor calcinate la 400°C (fig. II.22) apar diferențe asupra gradului de cristalizare a feritei, ce pot fi explicate prin dimensiunile diferite ale nanocristalitelor oxidice rezultate la descompunerea precursorilor. Aceste diferențe se diminuează la creșterea temperaturii de calcinare (600°C –fig.II.32.), astfel încât la 800°C, ferita de Ni,Zn este bine cristalizată în toate cazurile (fig.II.33).

Din spectrele RX ale probelor calcinate la 800°C au fost estimate atât diametrul mediu (*d*) al nanocristalitelor de ferită cât și constanta de rețea (*a*). Constanta de rețea (*a*) pentru Ni<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a fost calculată pentru fiecare din maximele de difracție corespunzătoare planurilor (220), (311), (400), (422), (511) și (440) cu relația lui Bragg, în forma:

$$a = (\lambda/2) \frac{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}{\sin\theta}$$

în care (*h,k,l*) sunt indicii lui Miller,  $\lambda$  este lungimea de unda a radiației X folosite, iar  $\theta$  este unghiul corespunzător maximului de difracție. Valoarea reală a constantei de rețea (*a*<sub>0</sub>) se determină din dependența *a* - *f*( $\theta$ ), pentru o expresie a funcției *f*( $\theta$ ) = cos<sup>2</sup>  $\theta$ /sin  $\theta$ , prin extrapolare la *f*( $\theta$ ) = 0 ( $\theta$  = 90°) [269].

Diametrul mediu al cristalitelor a fost estimat din maximul de difracție (311) pe baza datelor de difracție RX utilizând formula lui Scherrer:

$$d_{311} = \frac{C\lambda}{B_{1/2} \cos\theta},$$

unde B<sub>1/2</sub> este lățimea picului de difracție, măsurată la jumătatea înălțimii,  $\theta$  este unghiul lui Bragg corespunzător maximului (311) iar C este o constantă, cu valoarea 0,9 [189].

În tabelul II.10. sunt prezentate valorile obținute pentru constanta de rețea pentru probele calcinate la 800°C, respectiv valorile diametrului mediu al cristalitelor pentru probele calcinate la 400°C, 600°C, respectiv 800°C.



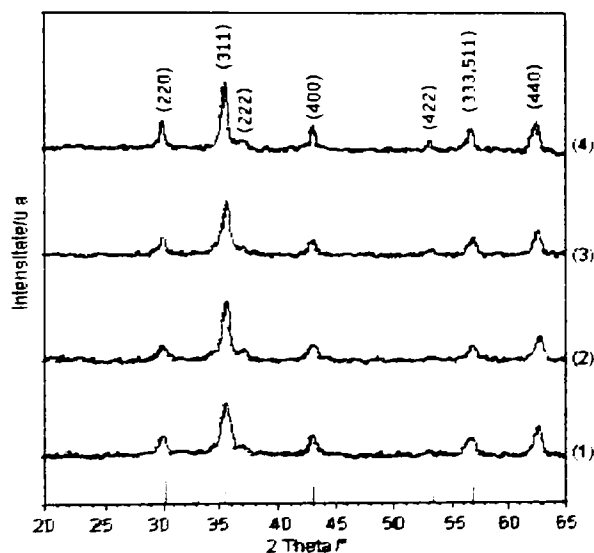


Fig.II.31. Difractogramele RX ale probelor obținute prin calcinarea la 400°C a precursorilor: (1) D1; (2) D2; (3) D3; (4) D4. (— liniile  $(Ni,Zn)Fe_2O_4$ -JCPDS 08-0234)

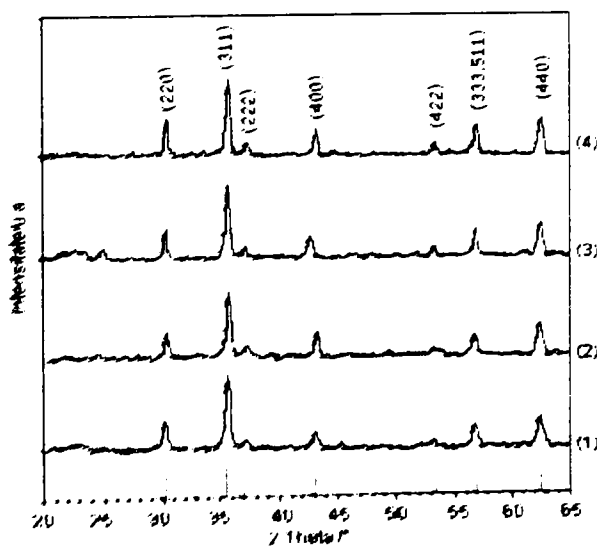


Fig.II.32. Difractogramele RX ale probelor obținute prin calcinarea la 600°C a precursorilor: (1) D1; (2) D2; (3) D3; (4) D4. (— liniile  $(Ni,Zn)Fe_2O_4$ -JCPDS 08-0234)

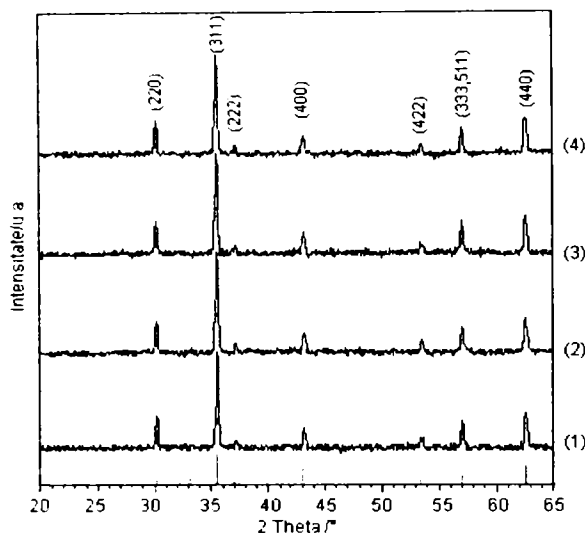


Fig.II.33. Difractogramele RX ale probelor obținute prin calcinarea la 800°C a precursorilor:(1) D1; (2) D2; (3) D3; (4) D4.( — liniile (Ni,Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-JCPDS 08-0234)

Tabel II.10. Parametrul de rețea ( $a_0$ ) și diametrul mediu al nanocristalitelor ( $d$ ), calculate pentru ferita Ni<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, obținute după calcinarea precursorilor D1-D4 la temperatura de 800°C.

Proba	$a_0$ (Å) (800°C)	$d$ (nm) (800°C) (valoare medie)
D1	8.391 ± 0.004	41
D2	8.389 ± 0.004	47
D3	8.387 ± 0.003	40
D4	8.385 ± 0.002	47

Din cele prezentate în tabelul II.10 se poate observa că valorile constantelor de rețea pentru Ni<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sunt cuprinse între valoarea  $a = 8.339 \text{ \AA}$  corespunzătoare NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS 10-0325) și  $a = 8.441 \text{ \AA}$  corespunzătoare ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS 22-1012) în concordanță cu fișele JPCDS-08-0234 pentru (Ni,Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $a = 8.399$ ) și cu literatura [51,154].

Din rezultatele obținute se constată că toți cei patru precursori conduc la obținerea feritei Ni<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, sub formă de nanocristalite, cu diametrul mediu în jur de 45 nm la 800°C.

### II.3.3 Microscopie electronică de transmisie

Dimensiunile nanoparticulelor de ferită au fost confirmate și prin microscopie electronică de transmisie (TEM). Imaginile TEM au confirmat faptul că nanoparticulele de ferită sunt aglomerate, fiind dificil de dispersat pe grilă. În figura II.34. sunt prezentate imaginile TEM obținute pentru probele D1, respectiv D3, calcinate la 800°C. Din imaginile TEM se observă că forma particulelor de ferită este sferică, iar diametrul este cuprins în domeniul 30-40 nm în cazul probei D1, respectiv 50-60 nm în cazul probei D3.



Fig.II.34. Imaginile TEM ale probelor D1 (a) și D3 (b), calcinate la 800°C, timp de 3 ore.

## II.4. Proprietățile magnetice ale feritei $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocristalină

Toate pulberile de ferită de Ni,Zn obținute prin calcinarea precursorilor studiați la 400°C, 600°C, 800°C prezintă proprietăți magnetice, caracteristice feritei de Ni-Zn nanocristalină.

La temperaturile de 400°C și 600°C, comportarea magnetică a celor patru probe (D1, D2, D3, D4) este asemănătoare, existând diferențe mici ale valorilor magnetizării de saturație ( $\sigma_s$ ) și ale câmpului coercitiv ( $H_c$ ).

Curbele de magnetizare înregistrate în cazul sistemului de nanoparticule de ferita  $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , obținută prin calcinarea precursorului D1(cu EG) la 400°C, 600°C, 800°C, sunt redată în figurile fig. II.35 – II.37.

Din curbele de magnetizare prezentate se observă că la temperatură scăzută (400°C), se obține un ciclu de histereză abia vizibil, comportarea magnetică fiind apropiată de cea superparamagnetică (*datorată dimensiunilor mici ale nanoparticulelor*). Cu creșterea temperaturii la 600°C, ciclul de histereză se lărgeste iar magnetizarea de saturație crește, *datorită creșterii dimensiunii nanocristalitelor de ferită*. La temperatura de 800°C ciclul de histereză se diminuează semnificativ

(scade câmpul coercitiv) ca urmare a trecerii nanoparticulelor de ferită din domeniul unei structuri unidomeniale ( $d < 25$  nm) în cel multidomenial, magnetizarea de saturație crescând corespunzător (tabel II.11).

În tabelul II.12. sunt redate, în cazul probei D1, valorile magnetizării de saturație (magnetizarea la câmpul de  $\sim 1,7$  KOe) și ale câmpului coercitiv ( $H_c$ ). Rezultatele arată o creștere continuă a magnetizării de saturație, tinzând spre valoarea feritei masive (de 78 uem/g) și o variație cu maxim a câmpului coercitiv, pe măsură ce temperatura de calcinare crește. Aceste modificări sunt nespecifice feritei de Ni,Zn masive, fiind determinate (în cazul de față) de dimensiunile nanocristalitelor (nanoparticulelor). Această particularitate caracteristică sistemelor de nanoparticule este foarte importantă din punct de vedere practic, deoarece pot fi obținute proprietăți magnetice prestabilite. Astfel, *proprietățile magnetice ale nanoferitelor pot fi controlate prin temperatura de tratament termic.*

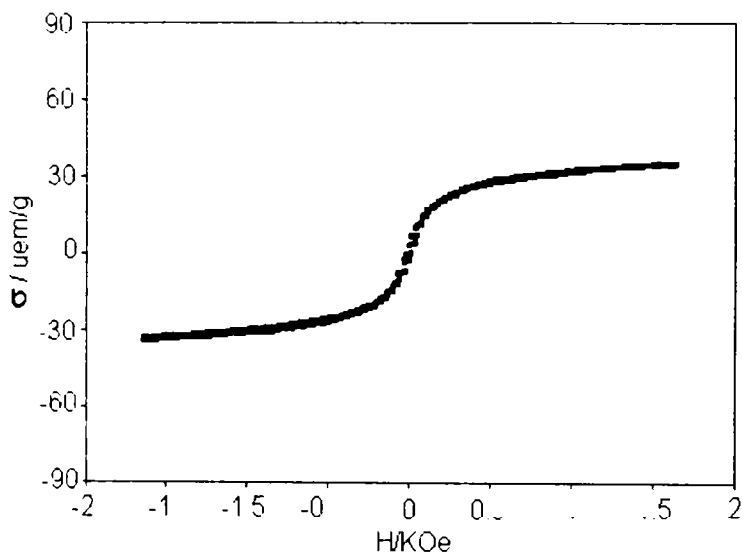


Fig.II.35. Curba de magnetizare a feritei de Ni,Zn obținută prin calcinarea la 400°C a precursorului D1

Tabel II.11. Valorile magnetizării de saturație ( $\sigma_s$ ) și ale câmpului coercitiv ( $H_c$ ) pentru ferita de Ni,Zn obținută din precursorul D1, prin calcinare la diferite temperaturi

Temperatura (°C)	400°C	600°C	800°C
$\sigma_s$ (uem/g)	36	46	51
$H_c$ (Oe)	3	60	27

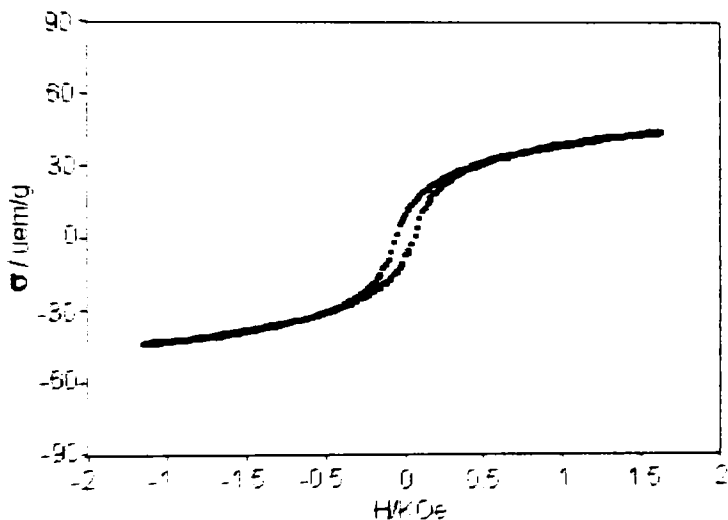


Fig.II.36. Curba de magnetizare a feritei de Ni,Zn obținută prin calcinarea la 600°C a precursorului D1

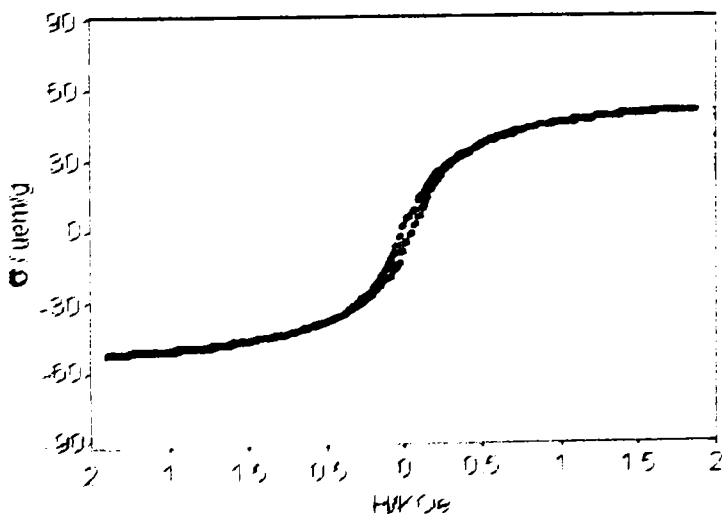


Fig.II.37. Curba de magnetizare a feritei de Ni,Zn obținută prin calcinarea la 800°C a precursorului D1

Curbele de magnetizare ale probelor de nanoferita de Ni,Zn obținute prin calcinare la 800°C, timp de 3 ore a celor patru precursori (D1, D2, D3, D4), sunt redată în figura II.38. Curbele prezentate, scot în evidență faptul că toate probele prezintă proprietăți magnetice caracteristice feritei de Ni, Zn sub formă de nanoparticule

Din curbele de magnetizare înregistrate se constată că natura poliului utilizat în sinteză influențează sensibil proprietățile magnetice ale feritelor obținute prin tratarea termică la 800°C a precursorilor D1, D2, D3, D4 (ca urmare a dimensiunii diferite a nanoparticulelor obținute). În tabelul II.12. sunt date valorile magnetizării specifice de saturație și ale câmpului coercitiv. Magnetizarea specifică de saturație este mai mică (51.2 uem/g) în cazul utilizării precursorului D1 (obținut din EG) și are valoare maximă în cazul probei obținute din precursorul D4 (obținut din GL) (72.2 emu/g), creșterea fiind continuă de la D1 la D4.

Câmpul coercitiv prezintă o creștere, cu un maxim de 74 Oe în cazul feritei obținută din D3, urmată de o scădere ușoară în cazul feritei obținută din precursorul D4. Această variație a câmpului coercitiv poate fi corelată cu dimensiunile medii ale nanocristalitelor de ferită, în acord cu teoria structurii de domenii magnetice, reflectată de dimensiunile nanocristalitelor (vezi tabelul II.10).

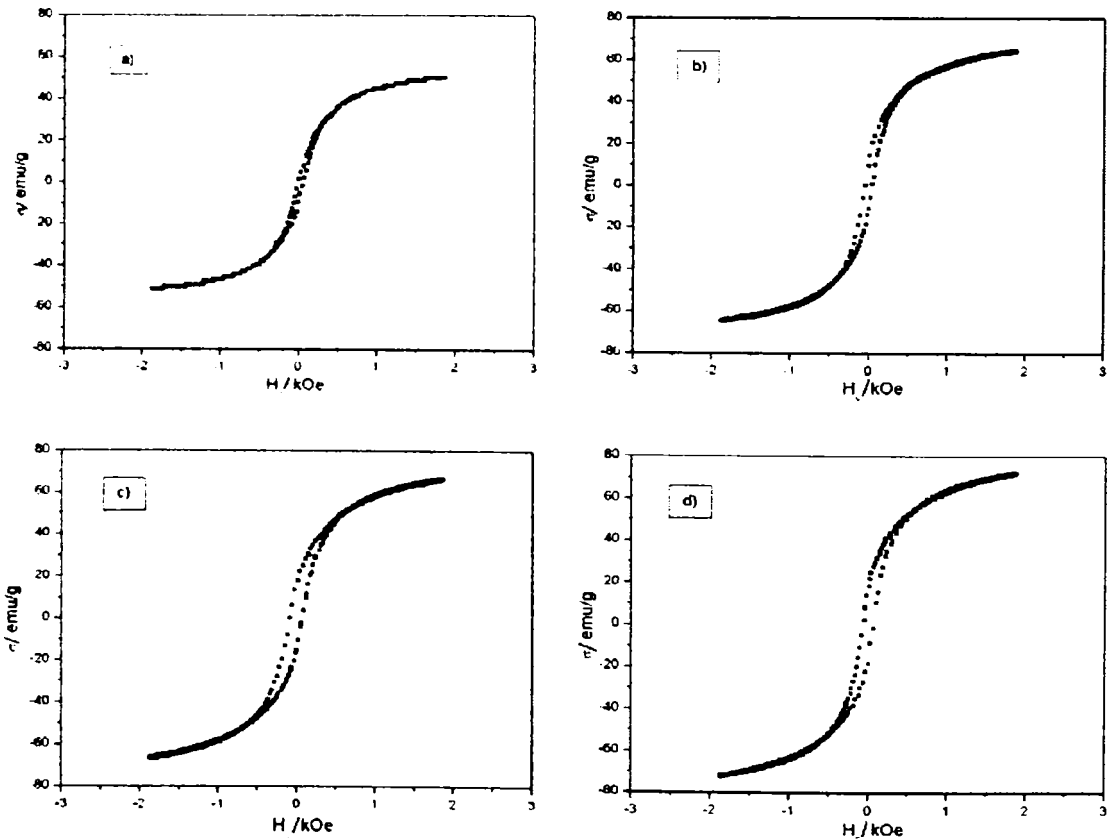


Fig.II.38. Curbele de magnetizare ale probelor obținute prin calcinarea la 800°C a precursorilor a) D1; b) D2; c) D3; d) D4

Valorile mărimilor magnetice stabilite din ciclul de histerază pentru ferita de Ni,Zn astfel sintetizată arată că metoda este cel puțin egală ca performanță cu alte metode întâlnite în literatura de specialitate [156, 270].

Tabel II.12. Valorile magnetizării specifice și ale câmpului coercitiv, pentru ferita de Ni,Zn obținută la 800°C din diferiți precursori.

Precursor	D1	D2	D3	D4
$\sigma_s$ (uem/g)	51	64	67	72
$H_c$ (Oe)	25	37	74	64

Rezultă că natura poliolului utilizat în sinteză, care determină natura precursorului, influențează sensibil proprietățile magnetice ale sistemului de nanocristalite, magnetizarea de saturație rămânând totuși departe de cea a feritei masive (78 uem/g). O valoare mai apropiată de aceasta (72 uem/g) se obține doar în cazul utilizării glicerinei ca polioli. O explicație posibilă pentru această creștere ar putea fi o cristalizare mai pronunțată a feritei de Ni,Zn la temperatura de 800°C.

Mai este de remarcat faptul că, prin această metodă, în toate cazurile, se obține ferita de Ni,Zn de la temperaturi joase (400°C) comparativ cu metoda ceramică, prin care ferita se obține la ~1300°C.

Magnetizarea de saturație a feritei nanocristaline variază cu temperatura de calcinare și cu poliolul utilizat. Câmpul coercitiv prezintă variații neregulate, atât cu temperatura cât și cu poliolul utilizat, variații ce pot fi atribuite structurii magnetice a nanocristalitelor, determinată în principal de dimensiunile acestora.

*În concluzie, proprietățile magnetice ale feritei nanocristaline pot fi controlate prin temperatura de tratament termic și prin poliolul utilizat în sinteză, aspect deosebit de important din punct de vedere practic.*

*De asemenea se poate spune că proprietățile magnetice ale pulberii de ferită  $Ni_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  sub formă de nanoparticule, obținută prin metoda descompunerii combinațiilor complexe de tip carboxilat, sunt diferite de cele ale feritei masive corespunzătoare (obținută prin metode convenționale sau alte metode), obținându-se astfel proprietăți magnetice interesante care vor constitui impactul practic viitor al acestor nanomateriale.*

## II.5. Concluzii

Studiul prezentat a urmărit obținerea feritei de Ni,Zn sub formă de nanoparticule prin metoda descompunerii termice a unor precursori de tip hidroxocarboxilat.

Particularitatea metodei constă în obținerea acestor precursori în reacția redox dintre azotații metalici de Fe(III), Ni(II), Zn(II) și o serie de polioli care conțin grupări -OH primare. Au fost utilizați pe lângă etilenglicol (EG) și polioli 1,2 propandiol (1,2PG), 1,3 propandiol (1,3PG) și glicerină (GL).

Datorită complexității sistemului (amestec de trei cationi: Fe(III), Ni(II), Zn(II)), au fost obținute, în funcție de natura poliolului utilizat în sinteză, combinații complexe homonucleare de tip hidroxocarboxilat în amestec omogen. Formarea acestor compuși, în urma reacției redox azotați metalici-polioli a fost pusă în



evidență prin analiză termică, spectrometrie FT-IR, analiza chimică și studiul proprietăților acido-bazice.

Toți precursorii sintetizați, se descompun termic până la **350°C** când se obține ca produs direct de descompunere, **sistemul oxidic mixt de tip spinel**.

Prin tratamente termice ulterioare la temperaturi mai ridicate (400, 600, 800°C) s-a obținut *ferita de Ni,Zn bine cristalizată, sub formă de nanocristalite*. Pe baza difractometriei de raze X și a microscopiei electronice de transmisie (TEM) s-a stabilit că diametrul mediu al nanoparticulelor de ferită este  $< 50 \text{ nm}$ , în funcție de *natura precursorului și temperatura tratamentului termic*.

Măsurătorile magnetice au pus în evidență proprietăți caracteristice sistemelor de nanoparticule, comportamentul modificându-se de la cel ferimagnetic, până la comportament *superparamagnetic*, funcție de dimensiunea particulelor, determinată de temperatura de tratament termic și polioliul utilizat în sinteză.

*În concluzie, metoda descompunerii termice a combinațiilor complexe de tip carboxilat obținute prin reacția redox dintre azotații metalici și polioli, este o metodă adecvată pentru obținerea la temperaturi joase a feritei de Ni,Zn sub formă de nanoparticule cu proprietăți magnetice specifice*

## CAPITOLUL III

### Obținerea nanocompozitelor (Ni,Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, printr-o nouă variantă a metodei sol-gel de sinteză

Studiul prezentat în acest capitol urmărește obținerea nanocompozitelor (Ni,Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> printr-o metodă sol-gel modificată, originală. Această metodă reprezintă o combinație între metoda sol-gel clasică și metoda descompunerii combinațiilor complexe de tip carboxilat în vederea obținerii feritei de Ni,Zn înglobată în matrice de SiO<sub>2</sub>, la temperaturi mai joase și sub formă de particule cât mai fine (nanoparticule) [271]. Astfel, am îmbinat avantajele celor două metode: împiedicarea aglomerării nanoparticulelor (metoda sol-gel), respectiv obținerea la temperatură mai joasă a acestora (metoda precursorilor de tip carboxilat).

**Metoda sol-gel modificată** constă în obținerea unui gel pornind de la tetraetilortosilicat (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> sau TEOS), azotați metalici Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> și polioli: 1,2 etandiol (EG), 1,2 propandiol (1,2PG), 1,3-propandiol (1,3PG), respectiv glicerină (GL) în prezență de apă și etanol. Gelul format este supus unui tratament termic (~130°C) în vederea obținerii în porii matricei de silice, a combinațiilor complexe de tip carboxilat, rezultate în urma reacției redox dintre azotații metalici și polioli. Produsul obținut sub formă de pulbere este supus tratamentului termic, când are loc descompunerea combinațiilor complexe (~300°C), cu formarea în porii matricii a sistemului oxidic mixt. Prin

tratamente termice adecvate, acesta conduce la formarea feritei de Ni, Zn înglobată în SiO<sub>2</sub>.

Prezența poliilolului ca reactant în sistem, în faza de formare a gelului, duce la obținerea unor matrici cu morfologie modificată, care influențează atât procesul de descompunere termică a combinațiilor complexe în matrice, cât și mărimea particulelor de ferită înglobate în SiO<sub>2</sub> [272, 273].

Din aceste considerente a fost necesar studiul influenței poliilolilor asupra formării matricii de silice.

În cadrul acestui capitol se prezintă:

-studiul interacției poliilolilor cu Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> și produșii de hidroliză ai acestuia în timpul formării matricii de silice;

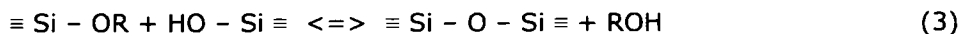
-un studiu privind desfășurarea reacției redox poliol - azotați metalici cu formarea combinațiilor complexe de tip carboxilat în porii matricii de silice;

-un studiu asupra formării fazei spinelice în matricea de silice, prin descompunerea combinațiilor complexe de tip carboxilat în porii matricii;

-studiul proprietăților magnetice ale nanocompozitelor (Ni,Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> sintetizate.

### III.1. Studiul interacției Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>-Poliol, în procesul de formare a matricii de silice

Procesul de obținere a gelului de silice presupune hidroliza Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> - reacția (1) și condensarea produșilor de hidroliză cu eliminare de apă - reacția (2), sau cu eliminare de alcool - reacția (3), funcție de raportul H<sub>2</sub>O/TEOS.



În urma acestor reacții (1-3) se formează în sistem diferiți intermediari liniari, ramificați sau ciclici, cu formarea în final a unei rețele tridimensionale, solventul fiind cuprins în porii acesteia. Eliminarea solventului din pori se face prin uscare; dacă uscarea se realizează la temperaturi apropiate de temperatura camerei și presiune atmosferică se obține un xerogel [274].

Adăugarea în faza inițială (sol) a unor aditivi organici în sistemul TEOS-H<sub>2</sub>O influențează atât procesul de hidroliză, cât și cel de condensare, ducând la modificarea structurii gelului, respectiv matricii de silice [101]. În literatură, efectul aditivilor organici (EG [141, 275], GL [142]) asupra procesului de gelifiere (hidroliză și condensare) este explicat în primul rând prin formarea legăturilor de hidrogen atât cu apa cât și cu grupările silanol.

Particularitatea studiului efectuat în cadrul tezei constă în valoarea mare a raportului poliol:TEOS comparativ cu cele raportate în literatură (polioli fiind utilizați de regulă ca aditivi) [140, 143, 274]. Valoarea mare a raportului poliol:TEOS se

datorează faptului că acesta este utilizat ca reactant în reacția redox de obținere a combinației complexe de tip carboxilat ce constituie precursorul feritei de Ni,Zn.

*La aceste rapoarte molare (poliol:TEOS) mari, polioliul poate participa la procesul de gelifiere, modificând structura finală a matricii de silice, cu consecințe asupra mărimii nanoparticulelor de ferită înglobate în matrice.*

### III.1.1. Studiul interacției EG cu TEOS-ul și grupările silanol ale matricii de silice

În vederea elucidării modului în care 1,2 etandiolul (EG) interacționează cu TEOS-ul și cu produșii de hidroliză ai acestuia în procesul de gelifiere, au fost sintetizate o serie de geluri cu compoziții diferite: raport variabil EG:TEOS, respectiv H<sub>2</sub>O:TEOS.

#### III.1.1.1. Prepararea probelor

Materialele utilizate pentru sinteza gelurilor au fost: tetraetilortosilicat (TEOS) utilizat ca sursă de siliciu, 1,2 etandiol (etilenglicol, EG), alcool etilic (etanol, EtOH) și acid azotic (HNO<sub>3</sub>), de puritate analitică (Merck).

Metoda de sinteză constă în adăugarea treptată, la temperatura camerei, sub agitare magnetică intensă a soluției etanolice de tetraetilortosilicat, soluției hidroalcoolice de etilenglicol, acidulată în prealabil cu HNO<sub>3</sub> ( $c_{ac}=0.001$  mol/L). După amestecare, soluția limpede obținută a fost menținută sub agitare încă 30 min, după care a fost lăsată să gelificeze la temperatura camerei (în recipiente acoperite). În tabelul III.1 sunt prezentate cantitățile de materii prime utilizate în sinteza probelor și timpii de gelifiere.

După gelifiere, gelurile obținute au fost mojarate și uscate la temperatura de 40°C timp de 6 ore. S-au sintetizat probe cu raport molar EG/TEOS diferit, dar raport H<sub>2</sub>O/TEOS constant (= 4). A fost de asemenea sintetizat un gel fără EG și fără adăugarea de apă (doar apa conținută de HNO<sub>3</sub> utilizat pentru acidulare).

Gelurile uscate au fost apoi tratate termic la diferite temperaturi (130°C, 200°C, 300°C).

Tabel III.1. Compoziția și caracteristicile gelurilor sintetizate.

Proba	Cantitate /mol				Raport molar			t <sub>gel.</sub> (h)		
	TEOS	EG	EtOH	H <sub>2</sub> O	TEOS	:	EG		:	H <sub>2</sub> O
G0	0.045	0	0.130	0	1		0		0.03	144
G	0.045	0	0.130	0.180	1		0		4	34
G1	0.045	0.012	0.130	0.180	1		0.25		4	54
G2	0.045	0.045	0.130	0.180	1		1		4	118
G3	0.045	0.180	0.130	0.180	1		4		4	222

### III.1.1.2. Studiul formării gelurilor de silice [276]

Procesele care au loc la formarea matricii de silice (hidroliză, condensare, evaporarea solventului și contractia gelului) sunt procese ce se desfășoară cu variație de masă și sunt influențate de temperatură. Din acest motiv analiza termică reprezintă o metodă excelentă de studiu a evoluției gelurilor de silice cu temperatura.

Pentru a evidenția influența pe care o are prezența polioliilor în sistemul TEOS- $\text{H}_2\text{O}$  la formarea matricii de silice, am studiat matricea de silice fara EG, în doua variante:

- la raport molar  $\text{H}_2\text{O}$ : TEOS = 0 : 1 (proba G0, tabelul III.1), respectiv
  - la raport molar  $\text{H}_2\text{O}$  : TEOS = 4 : 1 (proba G, tabelul III.1),
- ambele în cataliză acidă.

În fig. III.1 și fig.III.2. sunt prezentate curbele TG și DTA ale gelurilor G0 - fig.III.1 și G - fig.III.2.

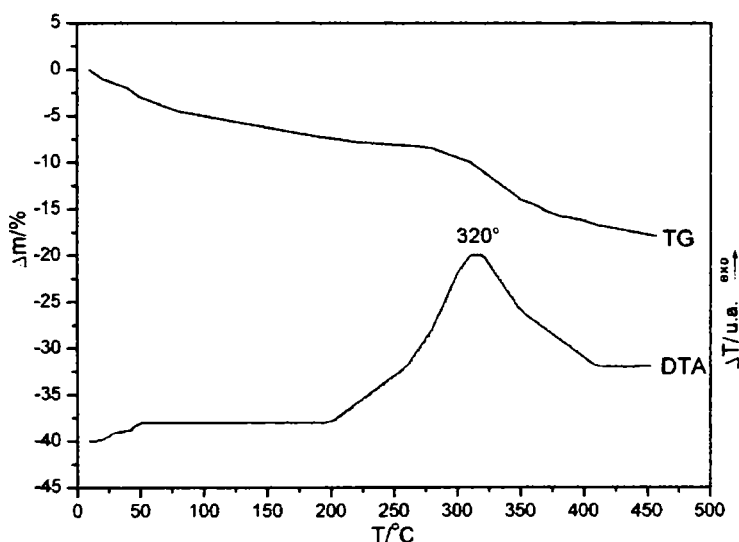


Fig.III.1. Curbele termice TG și DTA pentru gelul G0 (fără apă) uscat la 130°C.

În cazul gelului G0 (fără apă) - fig.III.1, pe curba TG se înregistrează în intervalul 275°C-400°C o pierdere de masă de ~9%, pe curba DTA înregistrându-se un efect exoterm larg, cu maximum la 315°C, care se datorează combustiei grupărilor organice reziduale ( $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) din matricea de silice [141]. Putem concluziona că în acest caz se formează o matrice de silice de tip <etoxi> (cu un număr mare de grupări  $-\text{OC}_2\text{H}_5$  la suprafață).

Din evoluția curbei TG pentru gelul G (cu apă) - fig.III.2., se observă că până la ~150°C are loc o pierdere de masă de ~ 15%, cu viteză mare, datorată eliminării apei adsorbite și a produșilor volatili rezultați în reacția de condensare ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). Acest proces este evidențiat pe curba DTA (1) printr-un efect endoterm. În continuare, până la 500°C se înregistrează o pierdere lentă de masă,

atribuită avansării reacției de policondensare. În acest interval de temperatură pe curba DTA nu apar efecte termice.

Conform celor existente în literatură, pentru raport H<sub>2</sub>O/TEOS ≤ 4 hidroliza are loc rapid până la consumarea integrală a apei inițiale, întrucât viteza reacției de hidroliză este mai mare decât suma vitezelor reacțiilor de condensare atât cu eliminare de apă cât și cu eliminare de alcool. Hidroliza completă se realizează doar pentru valori ale raportului H<sub>2</sub>O/TEOS > 7, din cauza împiedicării sterice exercitate de grupările Si-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. [92, 93]

În condițiile în care în matrice rămâne un număr mare de grupări (-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) reziduale, eliminarea acestora prin combustie, generează pe curba DTA un efect exoterm în jurul temperaturii de 300°C, absent în cazul gelului G0, sintetizat.

Din cele constatate prin analiză termică, rezultă că matricea G0 (fără apă) este o matrice preponderent etoxi (=Si-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), în timp ce matricea G (cu apă) este o matrice preponderent silanolică (=Si-OH).

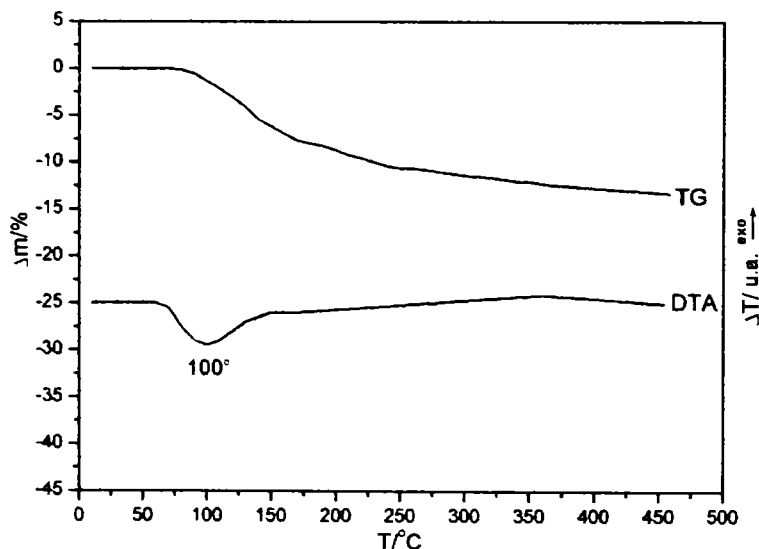


Fig.III.2. Curbele termice TG și DTA pentru gelul G (cu apă) uscat la 130°C .

În vederea susținerii concluziilor rezultate din analiza termică probele G0 și G sintetizate au fost studiate și prin spectrometrie FT-IR.

În fig.III.3. sunt prezentate spectrele FT-IR în domeniul 400-4000 cm<sup>-1</sup> pentru gelurile G (raport H<sub>2</sub>O/TEOS = 4) - spectrul (1) și G0 (fără adăugare de apă) - spectrul (2).

Spectrul (1) din fig. III.3. pentru gelul G prezintă benzile de absorbție caracteristice matricii de silice:

- la 480 cm<sup>-1</sup> atribuită vibrațiilor legăturii Si-O, umărul de la 580 cm<sup>-1</sup> atribuit de unii autori [100] structurilor Si-O-Si ciclice,
- la 798 cm<sup>-1</sup> atribuită tetraedrului SiO<sub>4</sub>,
- la 945 cm<sup>-1</sup>, atribuite grupărilor Si-OH și

- la  $1080\text{ cm}^{-1}$  cu umărul de la  $1200\text{ cm}^{-1}$  atribuită vibrațiilor de întindere a legăturii Si-O-Si.
- banda de la  $1650\text{ cm}^{-1}$  este atribuită vibrațiilor de deformare ale legăturii H-O-H, ceea ce indică prezența apei încorporată în matricea de silice.
- banda largă cu minimumul în domeniul  $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  este atribuită grupărilor -OH din apă și din matrice) [277].

Spectrul (2) al probei G0, fără adaus de apă, conține, pe lângă benzile prezentate mai sus (spectrul (1)), următoarele benzi:

- la  $2850\text{ cm}^{-1}$  și  $2993\text{ cm}^{-1}$  atribuite vibrațiilor de întindere ale legăturii C-H;
- în domeniul  $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  atribuite vibrațiilor de deformare ale legăturii C-H, datorate unui conținut ridicat de grupări etoxi reziduale [278].

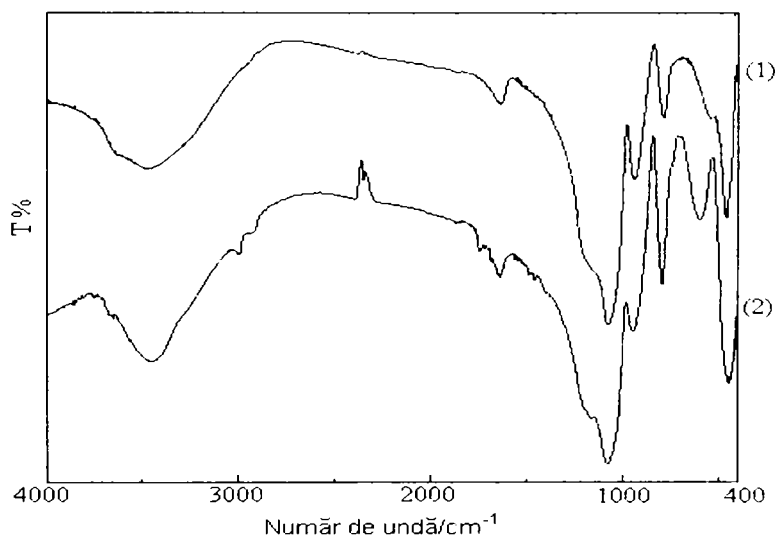


Fig.III.3. Spectrele FT-IR ale gelurilor fără etilenglicol: G (raport molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=4$ ) - spectrul (1) și G0 (fără adaus de apă) - spectrul (2).

De asemenea se observă banda mai intensă de la  $580\text{ cm}^{-1}$  datorată structurilor ciclice Si-O-Si, gelifierea gelurilor cu conținut foarte scăzut de apă realizându-se în mare parte prin intermediul unor intermediari liniari și ciclici [92]. Banda de intensitate slabă de la  $1165\text{ cm}^{-1}$ , poate fi atribuit vibrațiilor legăturii Si-O-C [279, 280] fiind o dovadă a prezenței grupărilor etoxi în structura gelului. Banda de la  $1730\text{ cm}^{-1}$  a fost atribuită de unii autori [101] unor legături C=O formate în timpul tratamentului termic.

Absența din spectrul (1) pentru gelul G a benzilor din domeniul  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  și  $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  [278] caracteristice vibrațiilor legăturii C-H confirmă

caracterul predominant silanolic al acesteia, în concordanță cu cele rezultate din analiza termică.

### III.1.1.3. Studiul formării gelurilor de silice în prezența etandiolului (TEOS:EG:H<sub>2</sub>O)

Pentru a urmări interacția etilenglicolului cu tetraetilortosilicatul sau producția de hidroliză ai acestora în procesul de formare a matricii de silice, am ales sistemul (TEOS – EG – H<sub>2</sub>O) în condițiile când se obține o matrice de tip silanolic.

#### III.1.1.3.1. Influența raportului molar (etandiol:tetraetilortosilicat) asupra formării gelurilor

Am studiat geluri obținute pentru raport molar H<sub>2</sub>O : TEOS = 4, constant și rapoarte diferite (EG : TEOS) = e (e=0.25 – gelul G1; e=1 – gelul G2; e=4 – gelul G3), conform tabelului 1. S-au obținut în toate cazurile geluri omogene, timpul de gelificare crescând cu creșterea raportului EG:TEOS, fig.III.4.

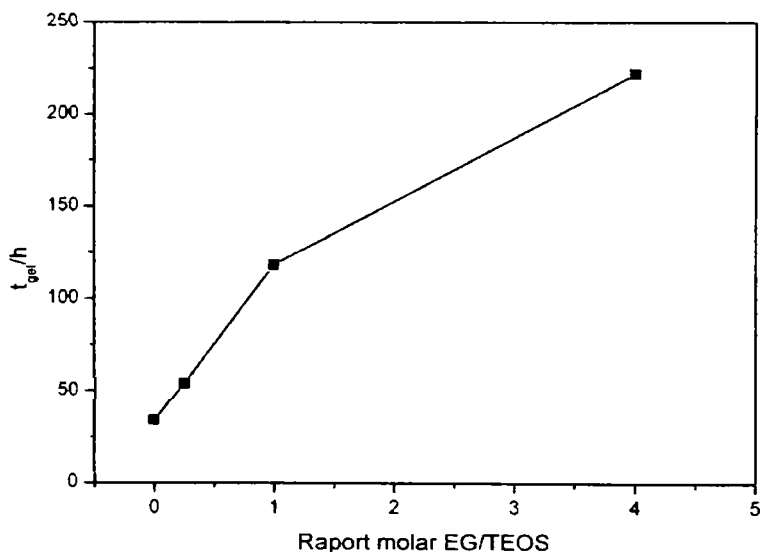


Fig. III.4. Variația timpului de gelificare al gelurilor (TEOS:EG:H<sub>2</sub>O) cu raportul EG:TEOS

#### III.1.1.3.2. Analiza termică a gelurilor de silice cu etandiol

Curbele termice TG și DTA ale gelurilor G1, G2 și G3 uscate la 40°C, respectiv tratate termic la 130°C sunt prezentate în fig. III.5, respectiv fig.III. 6.

În cazul probelor G1, G2, G3 uscate la 40°C (fig.III.5. a), respectiv tratate termic la 130°C (fig.III. 6 a), în evoluția curbelor TG se delimitează cinci etape:

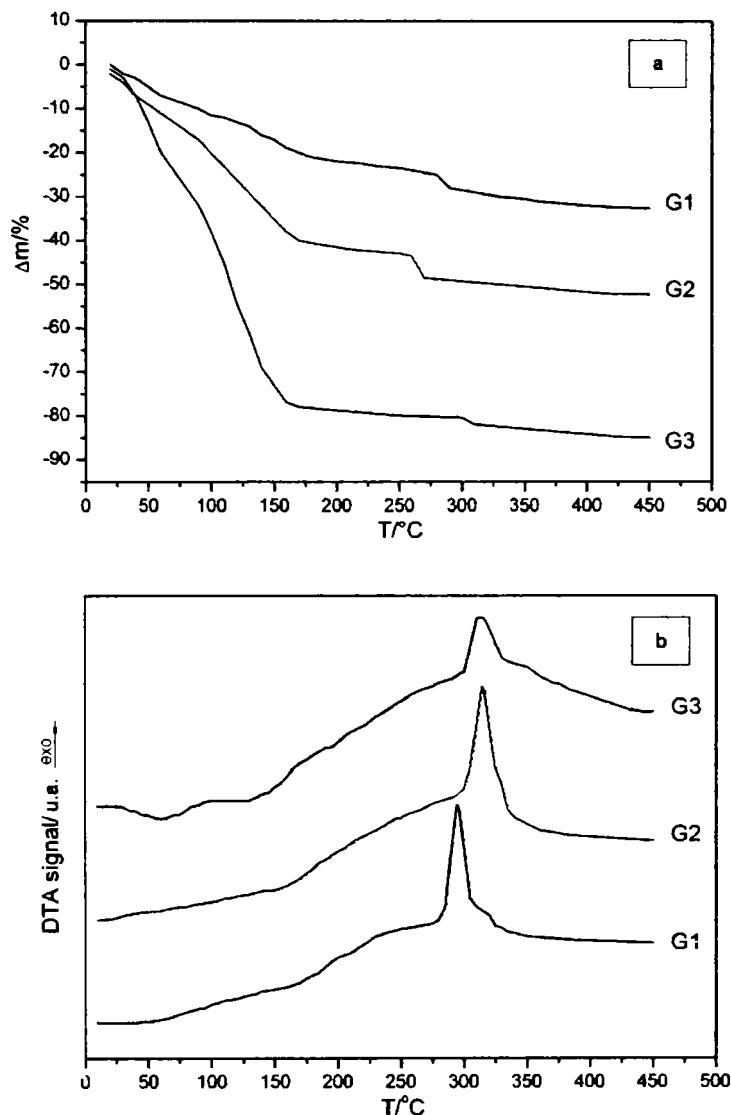


Fig. III.5. Curbele termice TG (a) și DTA (b) ale gelurilor G1 ( $e = 0.25$ ), G2 ( $e = 1$ ) și G3 ( $e = 4$ ) uscate la  $40^\circ\text{C}$ .

- (i) până la  $\sim 100^\circ\text{C}$  are loc eliminarea produselor volatile ale reacției de condensare și a solventului ( $\text{EtOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ );  
 Pierdere din acest interval se diminuează prin tratarea gelurilor la  $130^\circ\text{C}$ , datorită evaporării avansate a volatilelor.
- (ii) în intervalul  $100^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$  pierderea de masă se poate atribui evaporării EG liber din pori, a unei părți din EG legat prin legături de H



de grupările Si-OH, precum și interacției chimice (condensării) a EG legat prin legături de hidrogen cu grupările silanol ale matricii;

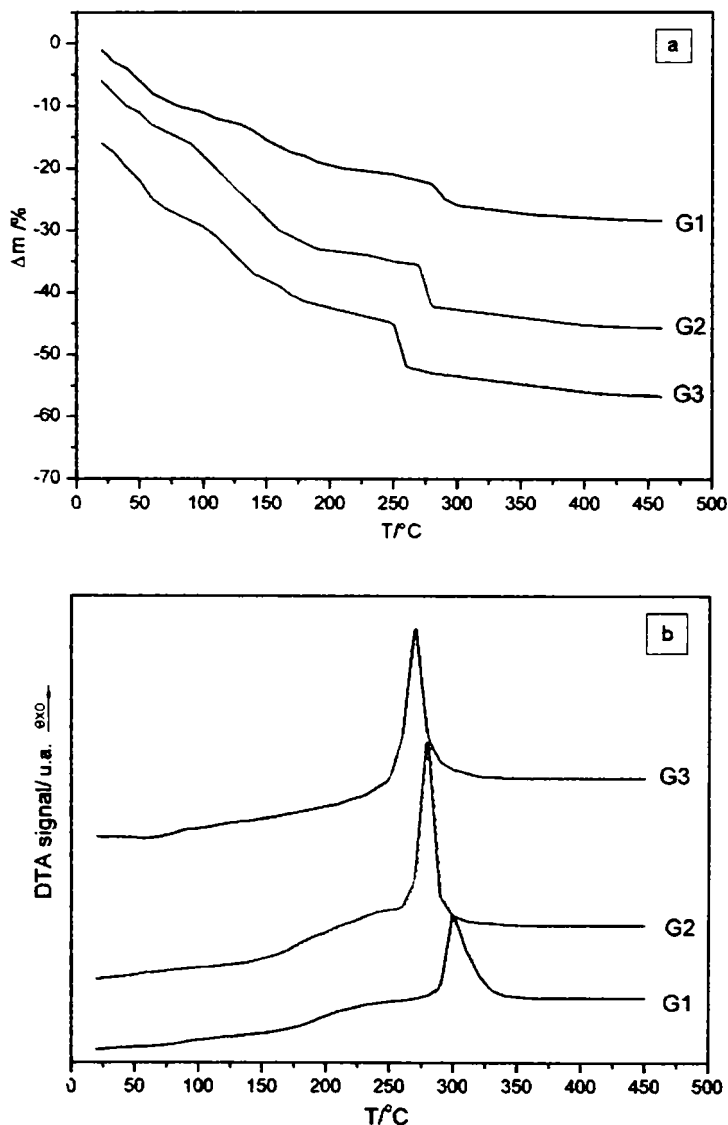


Fig. III.6. Curbele termice TG (a) și DTA (b) ale gelurilor G1 ( $e = 0.25$ ), G2 ( $e = 1$ ) și G3 ( $e = 4$ ) tratate termic la 130°C, 5 ore.

Pentru gelurile uscate la 40°C această pierdere crește cu creșterea raportului molar EG:TEOS (0.25; 1; 4) deoarece crește conținutul de EG din pori. În cazul gelurilor tratate 3 ore la 130°C, pierderile din această etapă sunt comparabile datorită evaporării EG liber. Cantitatea de EG legat prin legături de H de grupările

Si-OH este dependentă de raportul EG:TEOS și de concentrația grupărilor Si-OH din matrice. În cazul gelului cu conținut mic de EG (G1) este determinant (limitativ) raportul EG/TEOS, în timp ce în cazul gelurilor cu conținut ridicat de EG (G2, G3) concentrația grupărilor Si-OH ale matriciei este cea determinantă (limitativă).

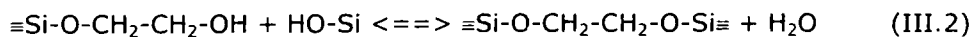
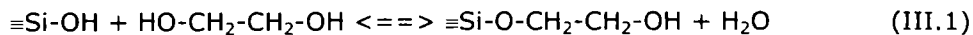
- (iii) între 200°C și ~ 250°C are loc o pierdere lentă de masă datorată avansării reacției de policondensare, urmată de
- (iv) o pierdere bruscă de masă, într-un interval îngust de temperatură (~10°C) pe care o atribuim descompunerii oxidative a grupărilor organice rezultate în urma interacțiunii EG cu grupările Si-OH în timpul formării matriciei de silice.

În cazul gelurilor uscate la 130°C (fig.6 a) pierderea de masă din etapa (iv) (250°C-300°C) este de 2 ori mai mare pentru gelul G2 (e=1) față de G1 (e=0.25), și de 1.3 ori pentru gelul G3 (e=4), față de G2 (e=1). Aceasta se datorează faptului că pentru gelul G1 cantitatea de EG legat chimic este limitată de conținutul de EG, în timp ce în cazul gelurilor G2 și G3, aceasta este limitată de concentrația grupărilor Si-OH ale matriciei.

- (v) până la 500°C are loc o pierdere lentă de masă corespunzătoare definitivării procesului de policondensare a grupărilor silanice.

Pe curbele DTA ale gelurilor G1, G2, G3 uscate la 40°C (fig. III.5.b), respectiv tratate termic la 130°C (fig.III.6.b) se remarcă efectul exoterm pronunțat, cu maximum în intervalul 250°C-290°C, corespunzător etapei (iv) de descompunere oxidativă a grupărilor organice legate în rețeaua matriciei. Atât pierderea de masă cât și efectul termic asociat acestui proces se deosebesc clar de cele înregistrate la eliminarea grupărilor etoxi reziduale din matricea G0 (fig.III.1.).

Pe baza celor constatate prin analiza termică putem afirma că o parte din etilenglicolul prezent în sistem din faza inițială (sol) interacționează cu grupările silanol (rezultate în urma hidrolizei tetraetilortosilicatului) prin legături de hidrogen, respectiv prin legături chimice, participând în procesul de policondensare. Etilenglicolul poate să condenseze la unul ( $\equiv$  Si-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH) sau la ambele capete ( $\equiv$  Si-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-Si  $\equiv$ ) cu formarea unei matricii hibride, conform ecuațiilor (III.1) și (III.2):



În acest context pierderea de masă din etapa (iv) se poate atribui combustiei fracțiunilor (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) sau (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH) din rețeaua matriciei hibride.

În figura III.7. sunt prezentate curbele TG și DTA ale gelului G2 (e=1) tratat termic la 200°C timp de o oră, când în matrice rămân numai grupările (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-) intercalate în rețeaua matriciei.

Pierderea de masă de 13% din intervalul 250-280°C este datorată descompunerii oxidative a grupărilor organice din matrice, proces însoțit de un efect puternic exoterm.

Interacția EG cu grupările  $\equiv$ Si-OH de la suprafața matriciei de silice a fost pusă în evidență și în cazul amestecului mecanic EG - gel G (130°C). Amestecul mecanic a fost apoi încălzit la 80°C, o oră, iar după răcire a fost supus analizei termice.

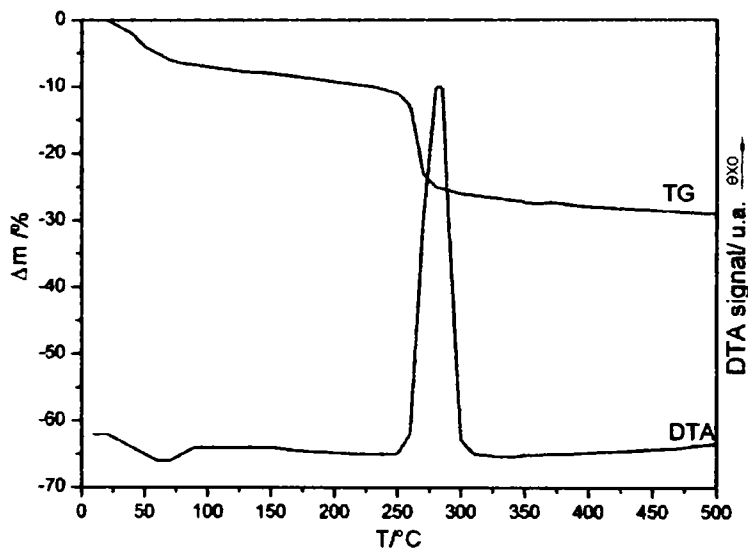


Fig.III.7. Curbele TG și DTA pentru gelul G2, tratat termic la 200°C, timp de o ora, pentru o viteză de încălzire de 5°/min

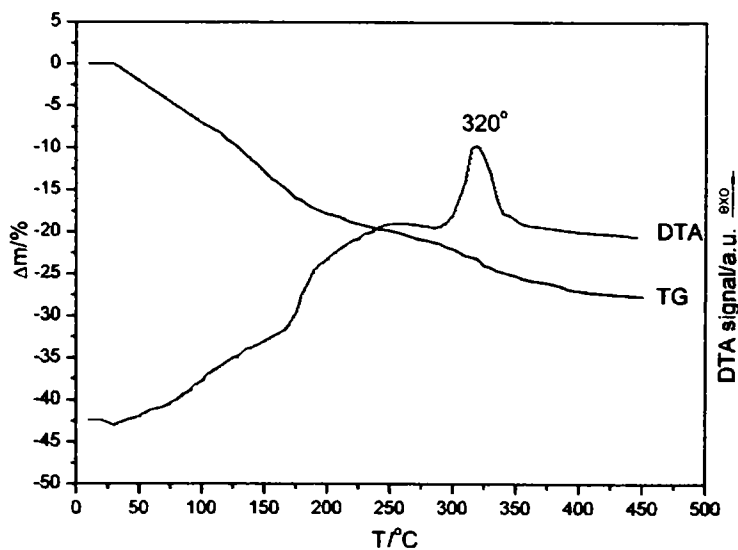


Fig.III.8. Curbele TG și DTA ale amestecului mecanic [gel G(130°C)-EG], încălzit la 80°C, o oră

Curbele TG și DTA corespunzătoare amestecului mecanic EG – gel G (uscăat la 130°C), prezentate în fig.III.8., diferă semnificativ de cele ale gelului fără 1,2

etandiol, G (130°C) (figura III.2). Din evoluția curbelor termice se poate observa că EG interacționează cu grupările Si-OH de la suprafața matricii, atât prin legături de H (pierderea de masă din intervalul 100°C-200°C) cât și chimic, generând prin combustie pierderea de masă de la 300-350°C cu efect exoterm larg la ~320°C. Efectul exoterm se poate datora numai descompunerii oxidative a grupărilor organice (Si-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) rezultate din interacțiunea EG cu grupările ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) de la suprafața matricii de silice. Rezultă deci capacitatea EG de a interacționa chimic cu grupările silanol ale matricii cu formare de legături ( $\equiv\text{Si-O-C}\equiv$ ).

În cazul amestecului mecanic [EG + gel G0(de tip etoxi)], curbele termice TG și DTA sunt similare celor înregistrate pentru gelul G0(130°C), prezentate în fig.III.1. În acest caz nu au putut fi evidențiate interacții chimice între EG și grupările funcționale ale matricii, preponderent de tip -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

### III.1.1.3.3. Analiza EDX

Pentru a confirma prezența lanțurilor organice (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) legate în matricea de silice, în cazul gelului G2, probele obținute prin încălzirea neizotermă a acestuia până la 200°C (înainte de descompunerea părții organice), respectiv până la 300°C (după descompunerea părții organice) au fost supuse analizei elementale SEM-EDX.

În figura III.9. sunt prezentate imaginile SEM ale celor două probe analizate.

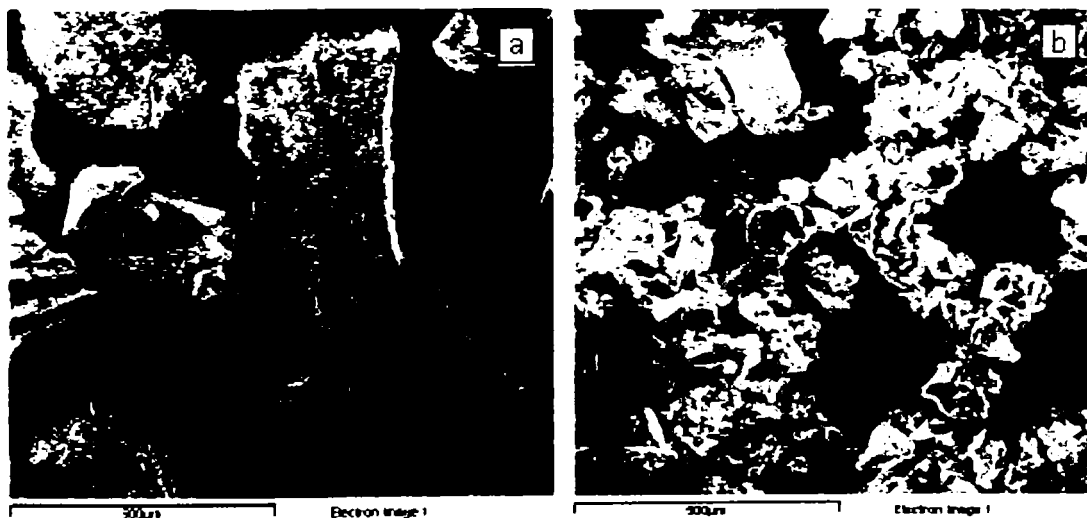


Fig. III.9. Imaginile SEM ale probei G2, tratată termic neizoterm la 200°(a), respectiv 300°C (b).

În tabelele III.2 și III.3 sunt prezentate o parte din rezultatele analizei elementale obținute pe baza spectrelor EDX ale probelor G2-200°C (fig.III.10), respectiv G2-300°C (fig.III.11).

Tabel III.2. Rezultatele analizei EDX pentru proba G2-220°C mărire 100x

Element	App Conc.	Intensity Corm.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	16.75	0.3812	13.17	0.89	18.86
O K	223.09	1.1059	60.50	0.74	65.02
Si K	86.08	0.9803	26.33	0.44	16.12
Totals			100.00		

Tabel III.3. Rezultatele analizei EDX pentru proba G2-300°C mărire 100x

Element	App Conc.	Intensity Corm.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	10.48	0.3335	8.86	0.92	13.20
O K	242.02	1.1426	59.74	0.74	66.80
Si K	110.38	0.9914	31.40	0.50	20.00
Totals			100.00		

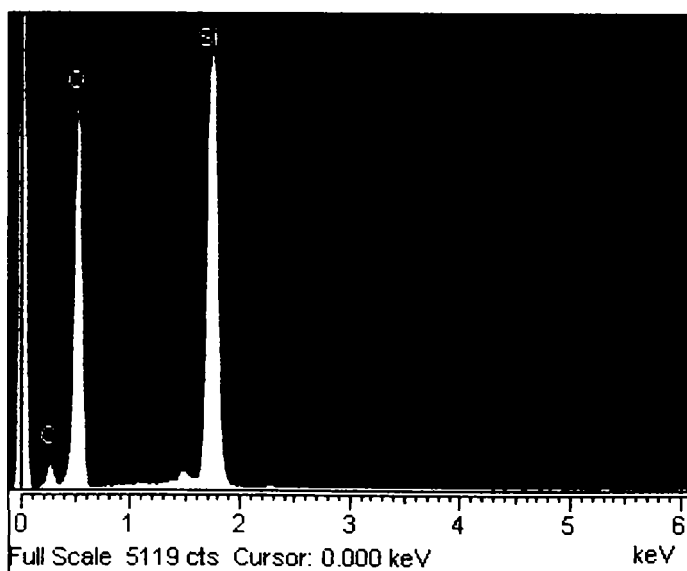


Fig.III.10. Spectrul EDX obținut pentru proba G2-200°C , la mărire 100x

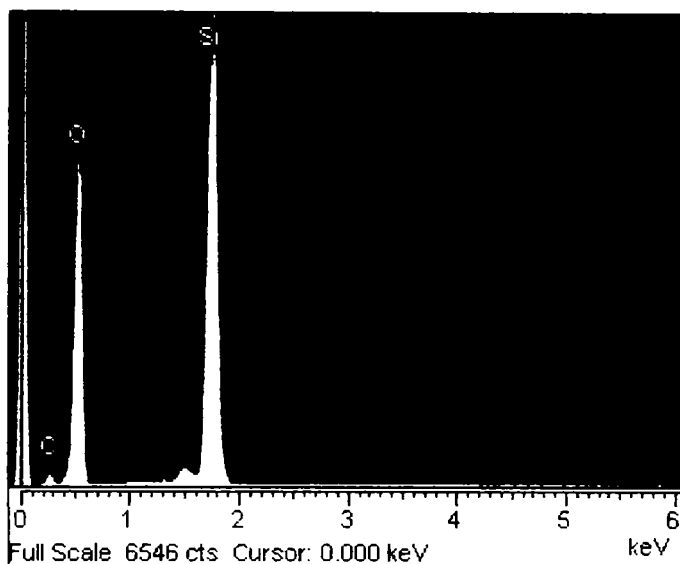


Fig.III.11. Spectrul EDX obținut pentru proba G2-300°C, la mărire 100x

Rezultatele medii obținute din analiza elementală SEM-EDX, a gelului G2, tratat termic neizoterm la 200, respectiv 300°C, la diferite mărimi (100x, 500x, 1000x) sunt prezentate în tabelul III.4.

Tabel III.4. Rezultatele analizei EDX a gelului G2 încălzit neizoterm la 200 și 300°C.

Proba	Mărirea	C [%at]	C [%w]	Si [%at]	Si [%w]	O [%at]	O [%w]
G2 (200°C)	50x	18,39	12.84	16,04	26.18	65,58	60.99
	100x	18,86	13.15	16,22	26.44	65,02	60.40
	1000x	18,87	12.94	17,40	27.91	64,72	59.15
	<b>Media</b>	<b>18,7±0.5</b>	<b>13.0±0.3</b>	<b>16±1</b>	<b>27±2</b>	<b>65.1±0.7</b>	<b>60±2</b>
G2 (300°C)	50x	13,20	8.86	20,00	31.40	66,80	59.74
	100x	13,65	9.12	20,73	32.41	65,62	58.46
	1000x	12,67	8.44	20,92	32.60	66,40	58.96
	<b>Media</b>	<b>13,2±0.8</b>	<b>8.8±0.6</b>	<b>20.5±0.8</b>	<b>32±1</b>	<b>66±1</b>	<b>59±1</b>

A fost astfel pusă în evidență prezența carbonului în matrice, în raport atomic C:Si = 1,1 : 1 în proba de la 200°C, respectiv în raport C: Si = 0.6:1. Reiese din aceste date că în etapa de pierdere de masă cuprinsă între 200-300°C are loc descompunerea oxidativă a părții organice legată chimic în matricea de silice. La

300°C, reziduurile prezintă o colorație galben-maronie, datorată carbonului rezidual din matrice.

#### III.1.1.3.4. Analiza FT-IR

Analiza FT-IR a gelurilor G1, G2, G3 (cu EG) pune în evidență prezența EG în matrice, fără însă a se putea stabili sub ce formă (liber, legături de hidrogen sau legat chimic) se găsește acesta.

În fig. III.12. sunt prezentate spectrele FT-IR ale gelurilor cu conținut diferit de etilenglicol: G (e=0) - spectrul (1), G1 (e=0.25) - spectrul (2), G2 (e=1) - spectrul (3) și G3 (e=4) - spectrul (4), uscate la 130°C.

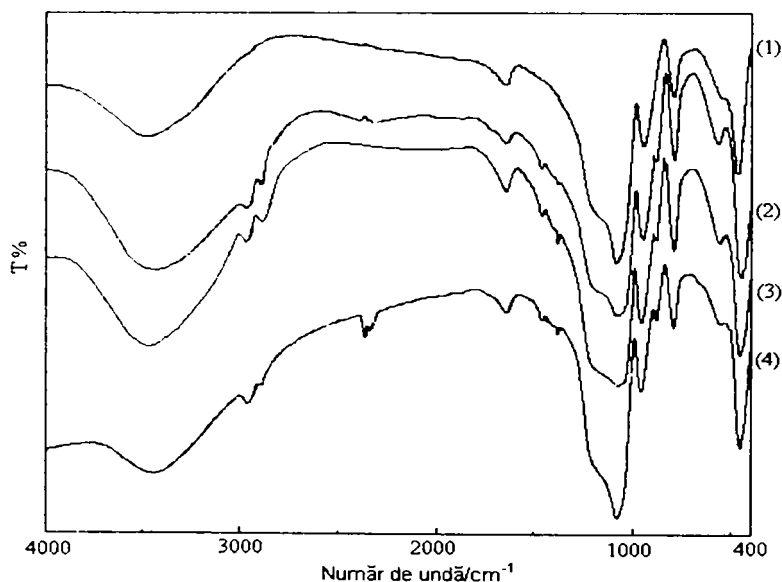


Fig. III.12. Spectrele FT-IR ale gelurilor uscate la 130°C, cu raport diferit e=EG/TEOS: (1) e = 0; (2) e = 0.25; (3) e = 1.0; (4) e = 4.0

Spectrele (2), (3) și (4) corespunzătoare probelor cu 1,2-etandiol prezintă, pe lângă benzile caracteristice matricii de silice (G-spectrul (1)), o serie de benzi datorate prezenței EG. Astfel, apar în domeniul 2800-3000 cm<sup>-1</sup> și 1400-1500 cm<sup>-1</sup>, benzile caracteristice legăturii C-H, atribuite grupărilor -CH<sub>2</sub>- din etilenglicolul liber sau legat în matrice. De asemenea apare banda de la 880 cm<sup>-1</sup> caracteristică vibrațiilor de deformare a legăturii C-C din EG. [281].

În figura III.13 sunt prezentate spectrele FT-IR ale xerogelului G (fără EG) - spectrul (1), respectiv ale xerogelului G2 (EG:TEOS = 1:1) tratat termic la diferite temperaturi:

- 130°C - spectrul (2), când în matrice există EG legat prin legături de H și legat chimic;

- 200°C – spectrul (3), când în matrice rămân doar grupările (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-) intercalate în matrice;

- 300°C – spectrul (4), după descompunerea oxidativă a lanțurilor organice, când se obține matricea de silice.

Se observă că spectrele (2) și (3) ale gelului G2 tratat termic la 130°C respectiv 200°C prezintă benzile de absorbție din zona 2800-3000 cm<sup>-1</sup>, 1300-1400 cm<sup>-1</sup> și 880 cm<sup>-1</sup>, caracteristice EG prezent în matrice, legat prin legături de H, respectiv a lanțurilor organice (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-) intercalate în rețeaua matricii.

Spectrul (4) obținut pentru proba G3 tratată termic la 300°C (după eliminarea grupărilor organice legate în matrice) diferă semnificativ de spectrele (2) și (3), remarcându-se absența benzilor de la 880 cm<sup>-1</sup>, 1300-1400 cm<sup>-1</sup> și din domeniul 2800-3000 cm<sup>-1</sup>. Spectrul acestei probe este identic cu spectrul probei G (fără EG) (fig.III.13, spectrul 1), prezentând doar benzile caracteristice matricii de silice.

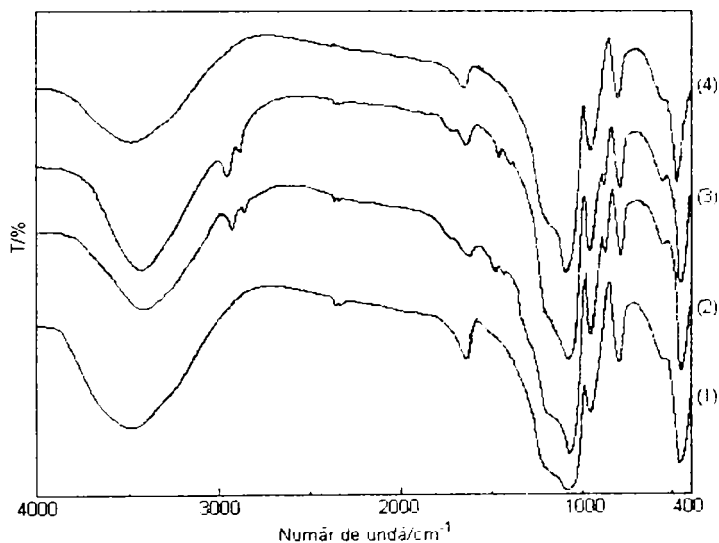


Fig. III.13. Spectrele FT-IR ale probelor: (1) G2 tratat la 130°C; (2) G2 tratat la 200°C; (3) G2 tratat la 300°C.

Aceste observații evidențiază prezența etilenglicolului în matrice chiar și la temperaturi mai mari decât temperatura de evaporare a acestuia (196°C), ceea ce confirmă interacția chimică a EG cu grupările silanol ale matricii.

În concluzie, pe baza studiilor de analiză termică și FT-IR se poate afirma că, în funcție de temperatura tratamentului termic, 1,2-etandiolul se poate găsi în matrice în trei forme:

- ◆ liber în porii matricii,
- ◆ legat prin legături de hidrogen cu grupările silanol și
- ◆ legat chimic în rețeaua matricii.



### III.1.1.3.5. Influența raportului H<sub>2</sub>O – TEOS asupra interacției EG-TEOS [282]

Pentru a urmări influența raportului H<sub>2</sub>O-TEOS asupra interacției etilenglicolului cu tetraetilortosilicatul, respectiv cu produșii de hidroliză ai acestuia, am studiat geluri (TEOS: EG: H<sub>2</sub>O) cu conținut diferit de apă. În tabelul III.5 sunt prezentate caracteristicile gelurilor studiate, preparate conform modului descris la paragraful III.1.1.1.

Tabel III.5. Compoziția și caracteristicile gelurilor sintetizate cu EG și conținut diferit de apă.

Proba	Cantitate [moli]					Raport molar TEOS:EG:H <sub>2</sub> O	t <sub>gel</sub> [h]
	TEOS	EG	H <sub>2</sub> O	EtOH	HNO <sub>3</sub>		
X <sub>1</sub> <sup>0</sup>	0.045	0.045	0	0.130	2.5.10 <sup>-4</sup>	1 : 1 : 0	114
X <sub>1</sub> <sup>4</sup>	0.045	0.045	0.180	0.130	2.5.10 <sup>-4</sup>	1 : 1 : 4	162
X <sub>1</sub> <sup>8</sup>	0.045	0.045	0.360	0.130	2.5.10 <sup>-4</sup>	1 : 1 : 8	200

În figura III.14 sunt prezentate curbele TG pentru gelurile X<sub>1</sub><sup>0</sup>, X<sub>1</sub><sup>4</sup>, X<sub>1</sub><sup>8</sup> sintetizate cu EG la rapoarte molare r = H<sub>2</sub>O:TEOS diferite conform tabelului 2, tratate termic la 200°C, timp de o oră.

Prin tratarea termică a gelurilor la 200°C, etapele (i) și (ii) de pierdere de masă (fig. III.5., fig. III.6.) dispar, în matrice rămânând numai etilenglicolul legat chimic.

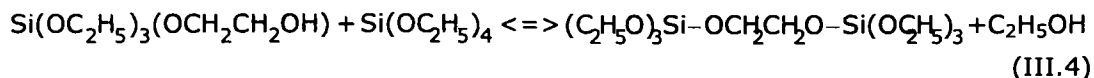
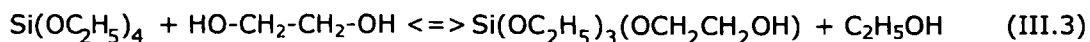
Se constată că pe toate cele trei curbe în intervalul 250°C-280°C se înregistrează pierderi de masă, atribuite combustiei grupărilor organice (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-) intercalate în rețeaua matricii. Aceste procese sunt însoțite de efecte puternic exoterme, după cum reiese din curbele DTA prezentate în fig. III.15.

Din cele prezentate rezultă că, atât în sistemul (TEOS – EG – H<sub>2</sub>O) cât și în sistemul (TEOS- EG) 1,2 etandiolul interacționează chimic cu tetraetilortosilicatul sau cu produșii de hidroliză ai acestuia, intercalându-se în rețeaua matricii.

În cazul formării gelurilor X<sub>1</sub><sup>4</sup> și X<sub>1</sub><sup>8</sup> (matrici silanolică) interacția etilenglicolului cu produșii de hidroliză ai tetraetilortosilicatul se realizează conform ecuațiilor (III.1) și (III.2), în timp ce în cazul gelului X<sub>1</sub><sup>0</sup> (matrice etoxi) interacția etilenglicolului cu tetraetilortosilicatul are loc, probabil, printr-un mecanism diferit.

Conform celor existente în literatură poate avea loc substituția grupărilor etoxil ale tetraetilortosilicatulului cu dioli rezultând specii cu diferite grade de substituție ale diolilor în TEOS [110, 135, 143].

În cazul de față al gelului X<sub>1</sub><sup>0</sup>, fără apă, interacția etilenglicolului cu tetraetilortosilicatul poate avea loc după un mecanism de tipul:



asemănător celui existent în literatură [110].

Aceste interacții explică timpul de gelifiere mai mic înregistrat în cazul gelului  $X_1^0$  – 114 ore, față de gelurile sintetizate cu apă ( $X_1^4$  – 162 ore, respectiv  $X_1^8$  – 200 ore), precum și față de gelul sintetizat fără apă și fără EG:  $X_0^0$  – 280 ore.

Din pierderile de masă comparabile, înregistrate în domeniul  $250^\circ\text{C}$ - $280^\circ\text{C}$  pe cele trei curbe TG (Fig III.14), se constată că la raport molar EG:TEOS = 1, raportul molar  $\text{H}_2\text{O}$ :TEOS utilizat în sinteză nu influențează semnificativ cantitatea de EG care se leagă chimic în matricea de silice.

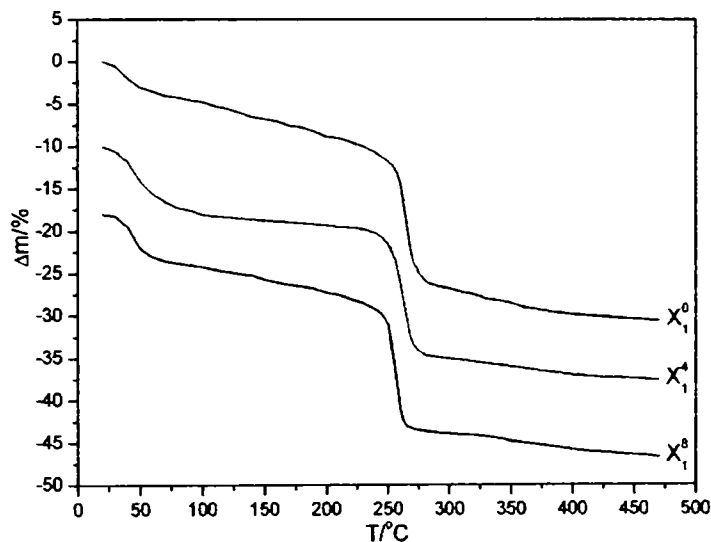


Fig.III.14. Curbele TG ale gelurilor  $X_1^0$ ,  $X_1^4$  și  $X_1^8$  tratate termic la  $200^\circ\text{C}$ .

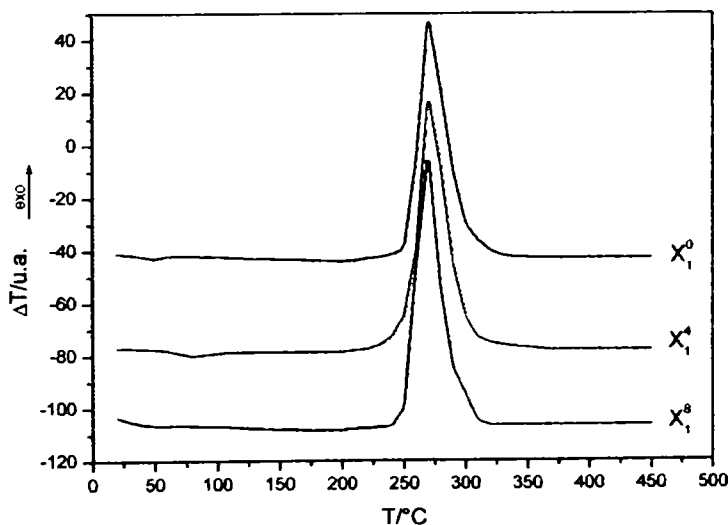
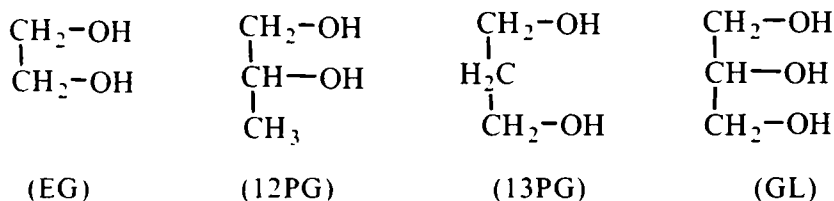


Fig.III.15. Curbele DTA ale gelurilor  $X_1^0$ ,  $X_1^4$  și  $X_1^8$  tratate termic la  $200^\circ\text{C}$ .

Pe baza celor constatate am considerat ca optim în sinteza gelurilor raportul molar H<sub>2</sub>O : TEOS = 4.

### III.1.2. Studiul formării matricii hibride polioli-silice [283, 284]

În vederea obținerii feritei de Ni,Zn înglobată în matricea de silice, se folosesc în sinteză polioli: EG, 12PG, 13PG și GL, în amestec cu azotații metalici de Fe(III), Ni (II), Zn(II) și TEOS ca precursor al matricii.



Așa cum a rezultat din capitolul III.1.1., în sistemul (EG : TEOS : H<sub>2</sub>O) au loc o serie de interacții care conduc la formarea unor matrici hibride organico-anorganice.

*Participarea polioliilor în procesul de formare a matricii poate influența atât procesul redox de formare a precursorilor de tip carboxilat, cât și dispersia și dimensiunile particulelor de ferită înglobate în matrice.*

#### III.1.2.1. Prepararea probelor

Pentru a studia efectul interacțiunii cu tetraetilortosilicatul a celor patru polioli (EG, 1,2PG, 1,3PG și GL) asupra formării matricii de silice și morfologiei acesteia, am studiat evoluția gelurilor (TEOS: polioli:H<sub>2</sub>O). Gelurile au fost preparate conform metodei descrise în subcapitolul III.1.1, la raportul optim: TEOS:polioli:H<sub>2</sub>O = 1:1:4.

În tabelul III.6 sunt prezentate cantitățile de reactanți și unele caracteristici ale gelurilor sintetizate.

În timpul procesului de gelifiere (hidroliză, policondensare), polioliul prezent în sistemul TEOS-H<sub>2</sub>O interacționează cu produșii de hidroliză ai tetraetilortosilicatului prin legături de hidrogen și chimic, cu formare de legături (Si-O-C), funcție de structura acestora, (tipul și numărul grupărilor -OH din moleculă), influențând atât procesul de hidroliză cât și cel de condensare. Acest aspect este pus în evidență de variația timpului de gelifiere, pentru gelurile (TEOS:Polioli:H<sub>2</sub>O) sintetizate în condiții identice (tabel II.6).

Timpul cel mai mic de gelifiere (80 h) înregistrat în cazul gelului cu glicerina (X4) se poate datora participării glicerinei cu toate cele trei grupări -OH la interacția cu produșii de hidroliză ai tetraetilortosilicatului. Timpul de gelifiere mare (214 ore) în cazul gelului cu 1,3PG (X3) poate fi consecința distanței mai mari dintre cele două grupări -OH, ceea ce îngreunează ramificarea, respectiv formarea rețelei tridimensionale care să înglobeze faza lichidă.

În timpul tratamentului termic al gelurilor sintetizate, are loc eliminarea produșilor volatili, avansarea procesului de policondensare, cu formarea unei matrici hibride ce conține lanțurile organice corespunzătoare polioliilor. La temperaturi de peste 250°C, are loc, în prezența aerului, descompunerea oxidativă a părții organice, cu obținerea unor matrici de silice cu morfologie modificată.

Tabel III.6. Caracteristicile gelurilor (TEOS : Polioli : H<sub>2</sub>O) sintetizate.

Proba	Poliol	Cantitate (moli)					Raport molar		t <sub>ge</sub> . (h)
		TEOS	Poliol	EtOH	H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>	TEOS:Poliol:H <sub>2</sub> O		
X1	EG	0.045	0.045	0.130	0.180	2.5·10 <sup>-4</sup>	1 : 1 : 4		162
X2	12PG	0.045	0.045	0.130	0.180	2.5·10 <sup>-4</sup>	1 : 1 : 4		144
X3	13PG	0.045	0.045	0.130	0.180	2.5·10 <sup>-4</sup>	1 : 1 : 4		214
X4	GL	0.045	0.045	0.130	0.180	2.5·10 <sup>-4</sup>	1 : 1 : 4		80

### III.1.2.2. Analiza termică a gelurilor (tetraetilortosilicat – polioli – apă)

Prin analiza termică a gelurilor cu polioli X1 (cu EG), X2 (cu 1,2PG), X3 (cu 1,3PG), X4 (cu GL), obținute la temperatura de 200°C, se poate pune în evidență prezența lanțurilor organice legate în rețeaua de silice.

În figurile III.16 - III.19, se prezintă derivatogramele gelurilor X1, X2, X3, X4, înregistrate în aer, până la temperatura de 800°C, cu o viteză de încălzire de 10°C/min, pentru o masă de probă de 30 mg.

Pierderea de masă înregistrată până la 225°C, în toate cazurile, este atribuită pierderii apei adsorbite, a produșilor volatili ai reacției de policondensare (EtOH, H<sub>2</sub>O) și evaporării polioliilor, în proporție dependentă de volatilitatea acestora (197°C (EG), 189°C (12PG), 214°C (13PG), 290°C (GL)).

În toate cele patru cazuri, procesul cu pierdere de masă din intervalul 225°C-350°C este atribuit descompunerii oxidative a lanțurilor organice corespunzătoare polioliilor intercalați în matricea de silice, proces însoțit de un efect exoterm corespunzător (DTA).

În intervalul 350°C-600°C pierderea lentă de masă poate fi atribuită avansării reacției de policondensare și dehidroxilării suprafeței matricii de silice. Până la 800°C masa probelor se menține aproximativ constantă.

Din punct de vedere a evoluției curbelor termice, la încălzirea în aer a gelurilor X1 (fig. III.16) și X3 (fig. III.18), se constată că descompunerea oxidativă a părții organice legate chimic în matrice decurge similar, într-un interval îngust de temperatură (250-350°C), cu efect exoterm pronunțat, având maximul la ~280°C. Aceasta se explică prin structura similară a celor doi dioli (EG și 1,3PG), care interacționează cu matricea prin cele două grupări -OH primare, după un mecanism asemănător, cu formarea de legături (≡Si-O-C≡) de stabilitate termică apropiată.

În cazul gelului X2 cu 1,2PG (fig. III.17), în care diolul se leagă chimic în matrice printr-o grupare -OH primară și una secundară, procesul de descompunere oxidativă a părții organice decurge cu viteză mai mică comparativ cu gelurile X1 și X3 (aspect evidențiat mult mai clar la încălzirea gelurilor cu viteză mai mică, 5°C/min [282]). Acest comportament poate fi atribuit stabilității termice diferite a

legăturilor ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}\equiv$ ) formate. Procesul este însoțit de un efect exoterm mai larg având maximum la  $\sim 280^\circ\text{C}$ .

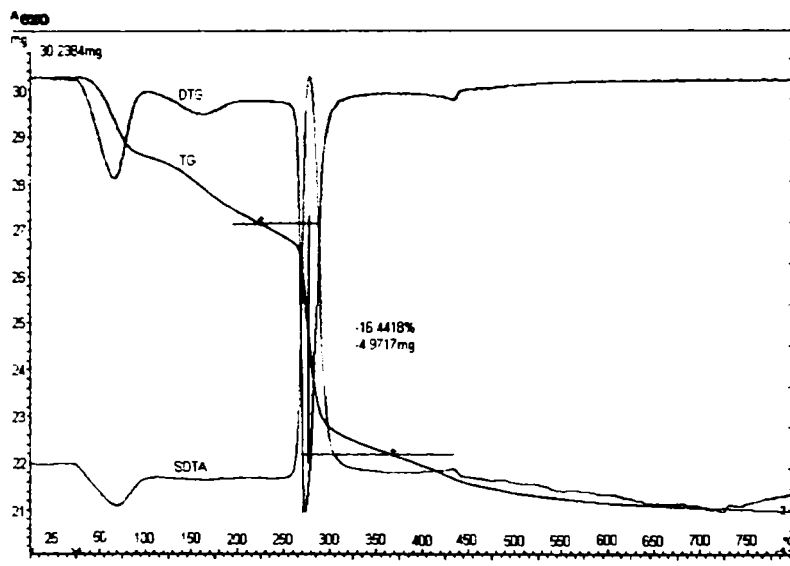


Fig.III.16. Derivatograma obținută la încălzirea în aer, cu  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  a probei X1 (cu EG), tratată termic la  $200^\circ\text{C}$

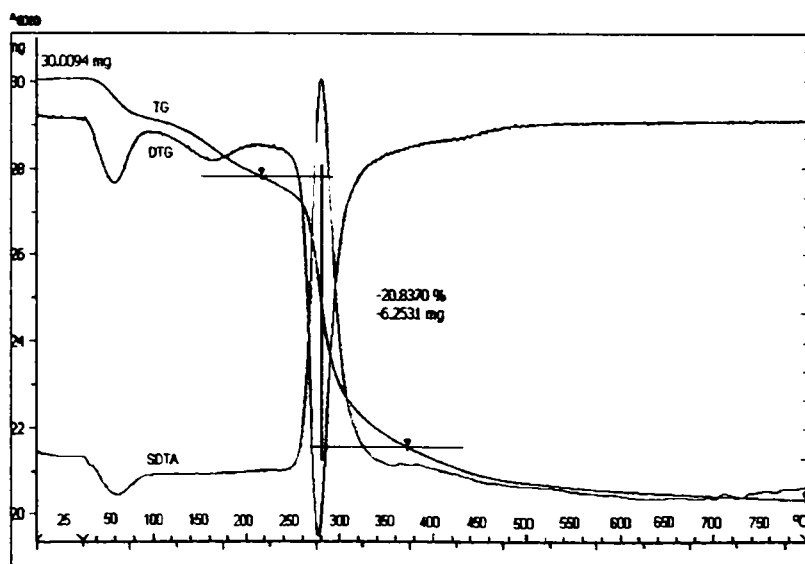


Fig.III.17. Derivatograma obținută la încălzirea în aer, cu  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  a probei X2 (cu 1,2PG) tratată termic la  $200^\circ\text{C}$

În cazul gelului X4 cu GL (fig. III.19), procesul de evaporare a glicerinei ( $T_f = 290^\circ\text{C}$ ) prezente în porii matricii interferă (curba TG) cu procesul de descompunere oxidativă (efect exoterm cu maximumul la  $\sim 290^\circ\text{C}$ ) a lanțurilor organice legate în rețeaua matricii.

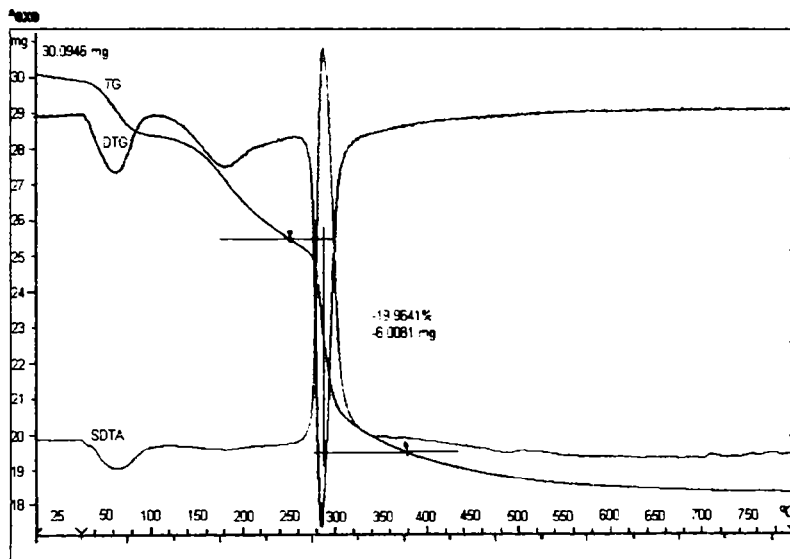


Fig.III.18. Derivatograma obținută la încălzire în aer cu  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  a probei X3 (cu 1,3PG) tratată termic la  $200^\circ\text{C}$

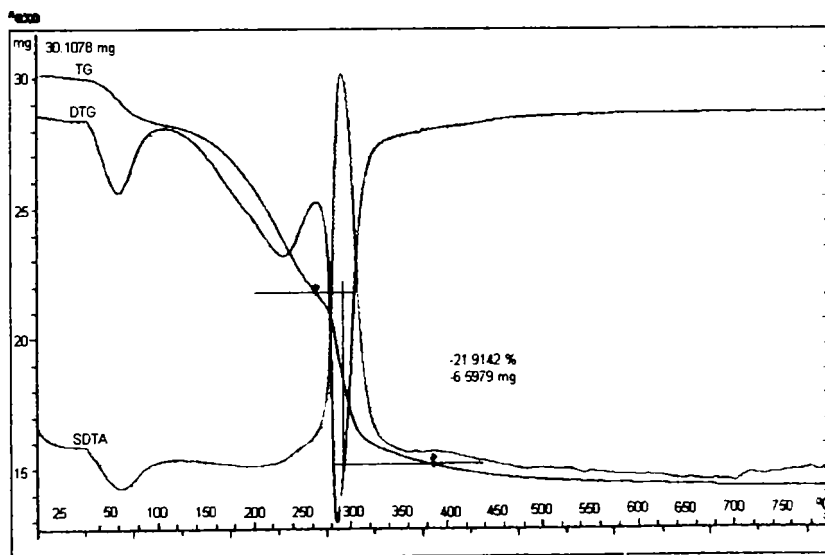


Fig.III.19. Derivatograma obținută la încălzire în aer cu  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  a probei X4 (cu GL), tratată termic la  $200^\circ\text{C}$

Prezența lanțurilor organice legate chimic în matricea de silice a fost confirmată și prin analiza termică a gelurilor X1, X2, X3 și X4 (tratate termic la temperatura de 200°C) efectuată în atmosferă dinamică de N<sub>2</sub>, până la 800°C, cu 10°C/min. Derivatogramele obținute în aceste condiții sunt prezentate în figurile III.20 - III.23

Pierderea de masă ce are loc până la 100°C, însoțită de efect endoterm pe curba DTA, este atribuită eliminării apei adsorbite la suprafața matricii. A doua etapă de pierdere de masă, ce se extinde până la temperatura de 360°C, este datorată avansării reacției de policondensare a matricii și evaporării resturilor de polioli din porii matricii (mai evident în cazul gelului X4 cu glicerină (fig. III.23), datorită punctului de fierbere mai ridicat al acesteia: 297°C).

Pierderea de masă din intervalul 350-600°C, a cărei viteză maximă se înregistrează la ~500°C corespunde descompunerii lanțurilor organice corespunzătoare polioliilor legați chimic în matrice. Pe curba DTA nu se înregistrează în acest interval de temperatură efecte termice. Pierderile de masă înregistrate în aer și în azot, în etapa de descompunere a lanțurilor organice și pierderile totale de masă sunt prezentate în tabelul III.7.

Tabel III.7. Pierderile de masă înregistrate la analiza termică în aer și în azot a gelurilor cu polioli tratate termic la 200°C.

Proba (200°C)	Pierderi de masă, % (de masă)			
	Aer		Azot	
	250°-400°	20°-800°	350°-600°	20°-800°
X1	16.4	29.7	16.6	28.9
X2	20.8	32.4	19.1	31.8
X3	19.9	39.2	18.4	35.6
X4	21.9	52.7	19.6	51.3

Deplasarea spre temperaturi mai ridicate, la analiza termică în atmosfera de azot, a intervalului de temperatură în care are loc procesul de descompunere a lanțurilor organice din matrice confirmă faptul că acestea sunt legate chimic. Valorile apropiate ale pierderilor de masă înregistrate pentru cele patru geluri în aer în intervalul 250-400°C, respectiv în azot în intervalul 350-600°C, confirmă faptul că este vorba de aceeași etapă de descompunere.

Din datele experimentale obținute prin analiza termică a gelurilor sintetizate reiese clar faptul că polioliul studiați interacționează chimic cu grupările silanol ale matricii în mod diferit, funcție de structura polioliului.

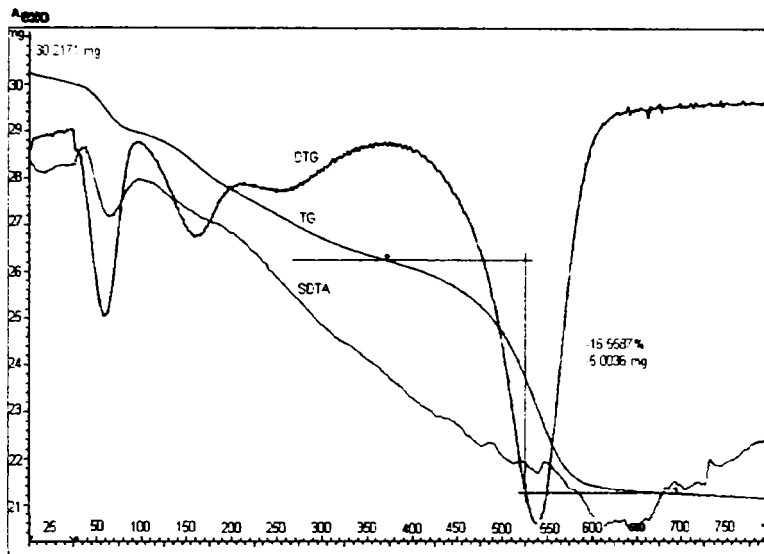


Fig.III.20. Derivatograma obținută la încălzire în azot cu  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  a probei X1 (cu EG), tratată termic la  $200^\circ\text{C}$

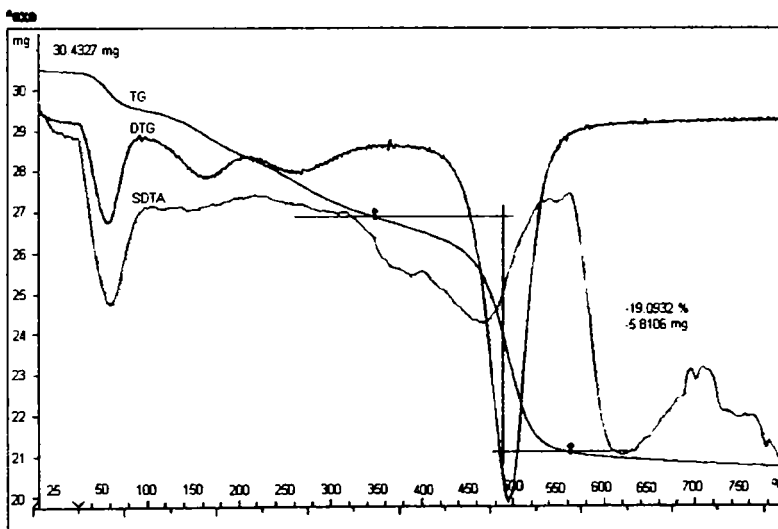


Fig.III.21. Derivatograma obținută la încălzire în azot cu  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  a probei X2 (cu 1,2PG), tratată termic la  $200^\circ\text{C}$



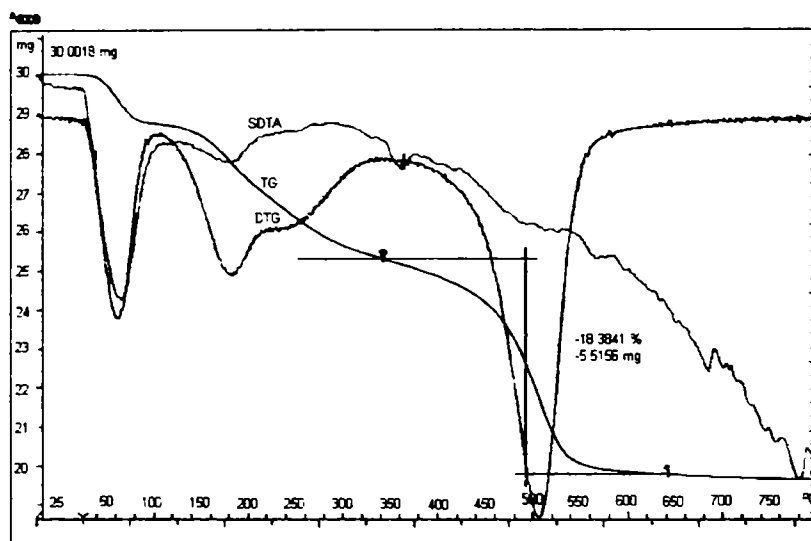


Fig.III.22. Derivatograma obținută la încălzire în azot cu 10C/min a probei X3 (cu 1,3PG), tratată termic la 200°C

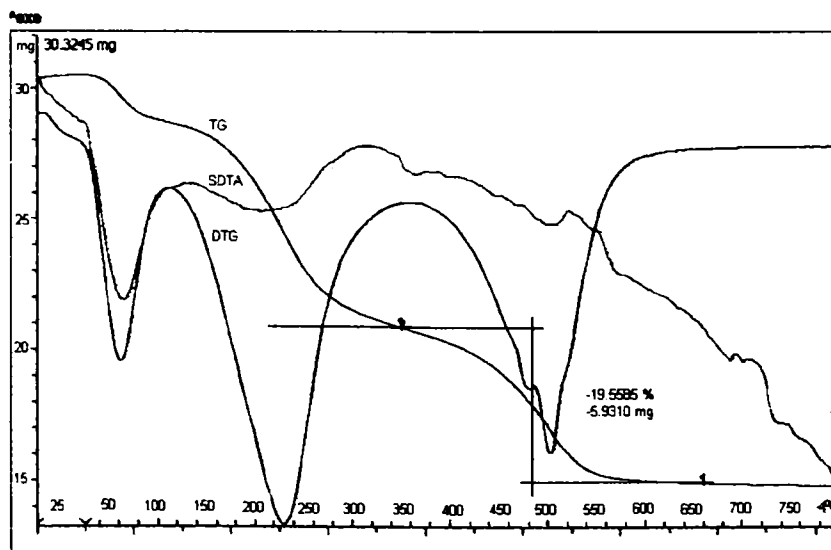


Fig.III.23. Derivatograma obținută la încălzire în azot cu 10C/min a probei X4 (cu GL), tratată termic la 200°C

Schemele prezentate în figurile III.24 - III.27 redau modul posibil de interacțiune al polioliilor studiați, cu grupările silanol ale matricii, presupus pe baza datelor de analiză termică.

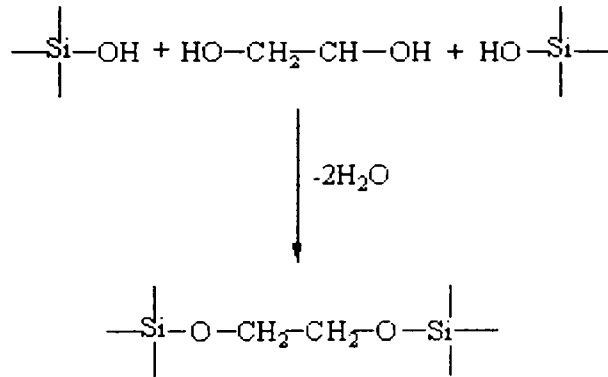


Fig.III.24. Interacțiunea EG cu grupările silanol.

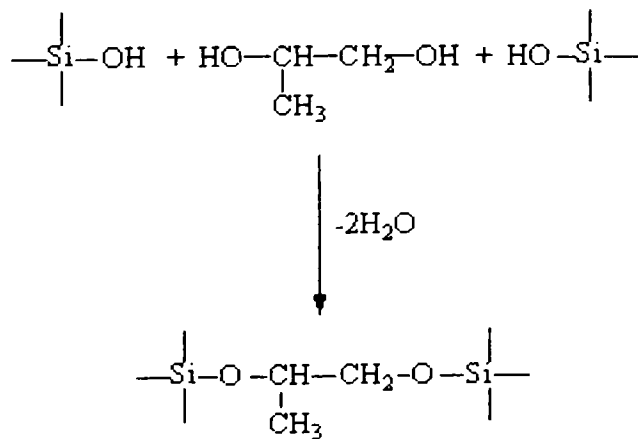


Fig.III.25. Interacțiunea 1,2 PG cu grupările silanol.

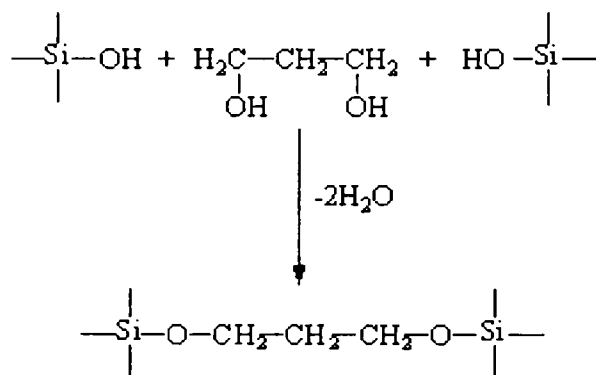


Fig.III.26. Interacțiunea 1,3PG cu grupările silanol.

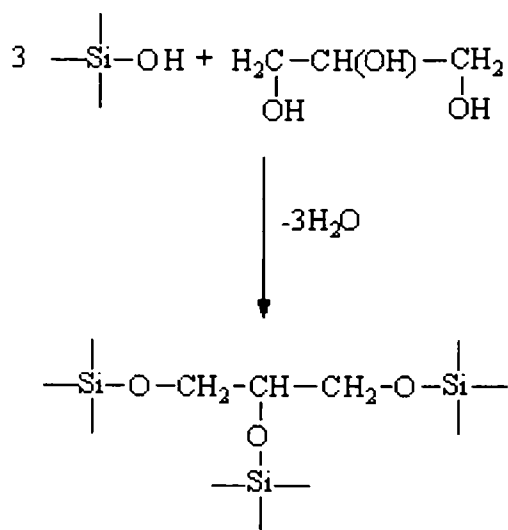


Fig.III.27. Interacțiunea GL cu grupările silanol.

Aceste interacții chimice ale polioliilor cu grupările silanol ale matricii, pot conduce, prin tratamente termice adecvate, la obținerea unor matrici de silice cu morfologie modificată.

### III.1.2.3. Analiza FT-IR

Prin analiza FT-IR a gelurilor sintetizate, s-a urmărit confirmarea prezenței polioliilor legați chimic în matricea de silice.

În figura III.28 sunt prezentate spectrele FT-IR ale xerogelurilor X1, X2, X3 și X4 tratate termic la  $40^\circ\text{C}$ . La această temperatură în porii matricii se găsește polioliul liber sau legat prin legături de H, evidențiat prin apariția benzilor de la  $840\text{--}880\text{ cm}^{-1}$  (caracteristice vibrațiilor legăturii C-C) și din domeniile  $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ , respectiv  $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  (caracteristice legăturilor C-H din grupările  $=\text{CH}$ ,  $=\text{CH}_2$ , respectiv  $-\text{CH}_3$ ). Benzile caracteristice grupărilor  $-\text{OH}$ , din zona  $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  se suprapun peste benzile matricii de silice (corespunzătoare vibrațiilor de întindere a legăturilor Si-O-Si).

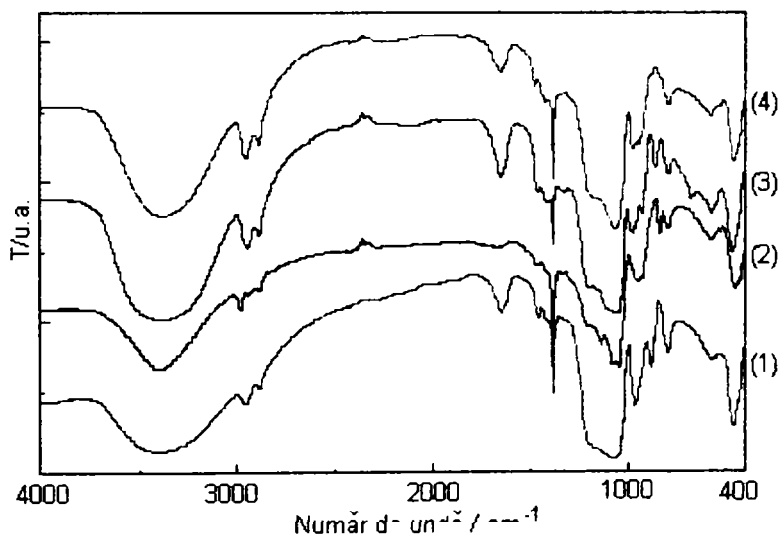


Fig. III.28. Spectrele FT-IR ale gelurilor cu polioli uscate la  $40^\circ\text{C}$ :  
(1) X1; (2) X2; (3) X3; (4) X4

În figura III.29 sunt prezentate spectrele FT-IR X1, X2, X3 și X4 tratate termic la  $200^\circ\text{C}$ . La această temperatură gelurile X1, X2, X3 și X4 conțin lanțurile organice corespunzătoare polioliilor legați chimic în matrice. Benzile care confirmă prezența acestora în gelurile tratate termic la temperatura de  $200^\circ\text{C}$  sunt cele din domeniile  $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ , respectiv  $1400\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  corespunzătoare vibrațiilor caracteristice legăturii C-H (din grupările  $=\text{CH}_2$  și  $-\text{CH}_3$ ), celelalte benzi suprapunându-se cu benzile matricii de silice.

Spectrele FT-IR obținute au fost prelucrate prin deconvoluție, benzile obținute fiind prezentate în tabelul III.8, comparativ cu gelul G (fără polioli)(spectrul (1) din fig. III.3.).

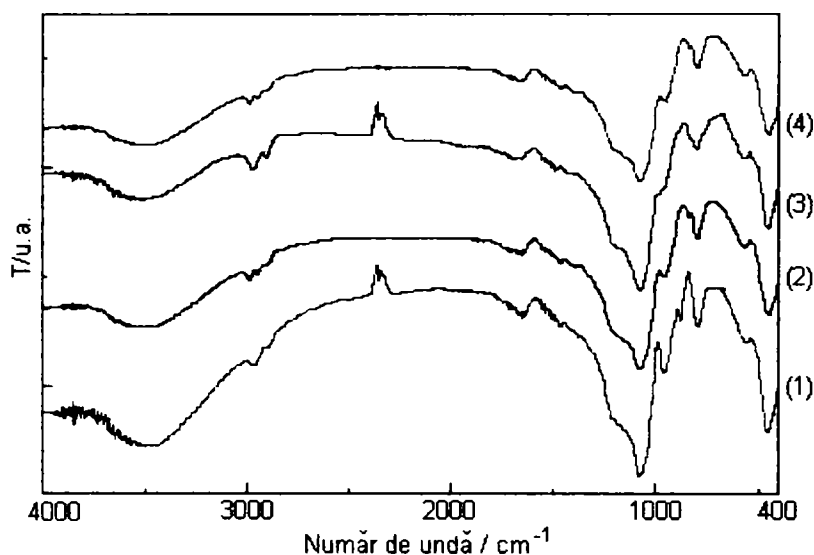


Fig. III.29. Spectrele FT-IR ale gelurilor cu polioli tratate termic la 200°C:  
(1) X1; (2) X2; (3) X3; (4) X4

Tabel III.8. Atribuirea benzilor din spectrele gelurilor X1, X2, X3 și X4 tratate termic la 200°C.

G	Număr de undă [cm <sup>-1</sup> ]				Atribuire
	X1	X2	X3	X4	
3472	3442	3446	3440	3443	H <sub>2</sub> O asoc.
-	2960,2893	2980,2942, 2889	2968,2897	2950,2890	CH [286]
-	-	-	-	1727	C=O [101]
1640	1640	1643	1644	1639	H <sub>2</sub> O [100,287]
-	1460	1455,1418, 1390	1452,1420, 1390	-	C-H (CH <sub>2</sub> , CH) [100,287]
-	1202	1205	1207	1207	Si-O-Si asim. [100]
-	-	-	1166	-	Si-O-C [279]
1085	1081	1087	1086	1078	Si-O-Si sim [100,287]
950	960	946	950	960	Si-O(H) [288]
-	880	840	889	860	C-C [285]
796	790	794	796	796	Si-O-Si asim [100,287]
540	565	570	570	568	Si-O-Si ciclic [100]
470	460	460	450	450	Si-O-Si [100, 287]

Din cele prezentate în tabelul III.8 se constată că gelul G prezintă numai benzile caracteristice matricii de silice. În cazul celorlalte geluri (cu polioli) se evidențiază vibrațiile caracteristice legăturii C-H, precum și o bandă de intensitate slabă în domeniul  $840\text{-}890\text{ cm}^{-1}$ , ce poate fi atribuită, conform literaturii [285], vibrației legăturii C-C din polioli.

În figura III. 30 sunt prezentate spectrele FT-IR obținute prin scăderea benzilor caracteristice matricii de silice (a spectrului G, la  $200^\circ\text{C}$ ) din spectrele caracteristice gelurilor cu polioli: X1, X2, X3, X4, obținute la  $200^\circ\text{C}$ , care conțin lanțurile organice rezultate din intercalarea polioliilor în rețeaua matricii.

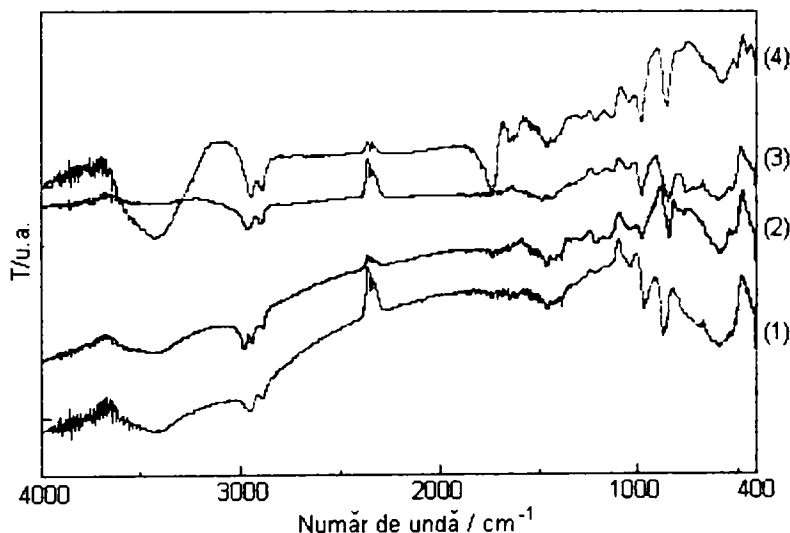


Fig.III.30. Spectrele obținute prin scăderea spectrului FT-IR al gelului fără polioli G( $200^\circ\text{C}$ ) din spectrele FT-IR ale gelurilor cu polioli ( $200^\circ\text{C}$ ) X1 (spectrul 1), X2 (spectrul 2), X3 (spectrul 3), X4 (spectrul 4).

Din spectrele prezentate se observă că acestea prezintă aproximativ aceleași benzi, caracteristice lanțurilor organice:

- în domeniul  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  benzi la  $2940\text{ cm}^{-1}$ ,  $2880\text{ cm}^{-1}$ , caracteristice vibrațiilor  $\nu(\text{CH})$ , respectiv  $\nu_s(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ , iar în cazul spectrului (2) (diferența X2-G) și la  $2980\text{ cm}^{-1}$ , atribuită  $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ ;
- în domeniul  $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ , benzi mai slabe, atribuite  $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$  și  $\nu(\text{CH}_2)$ ;
- în jur de  $970\text{ cm}^{-1}$ , câte o bandă mai pronunțată, atribuită vibrației  $\nu(\text{CC})$ ,
- în jur de  $855\text{ cm}^{-1}$ , câte o bandă, atribuită vibrației  $\nu(\text{CH}_2)$

În cazul spectrului 4 (X4-G) există o bandă suplimentară la  $\sim 1740\text{ cm}^{-1}$ , care poate fi atribuită vibrației legăturilor C=O, datorate probabil formării unor produse secundare (aldehida) în timpul tratamentului termic al gelului cu glicerina.

În concluzie, studiul FT-IR al gelurilor sintetizate cu polioli, tratate termic la 200°C, pune în evidență prezența în matrice, la această temperatură, a lanțurilor organice (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), (-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-), (-CH<sub>2</sub>-CH(O)-CH<sub>2</sub>-) intercalate în rețeaua matricii, prin interacția chimică a polioliilor cu grupările silanol.

#### III.1.2.4. Studiu <sup>29</sup>Si-RMN pe solide [282]

Gelurile studiate au fost caracterizate și prin spectrometria Si-RMN în fază solidă, pentru a descrie înconjurarea locală (vecinătățile) a atomului de Si în interiorul rețelei.

În figura III.31, sunt prezentate spectrele Si-RMN pentru gelurile G (fără polioli) și X1 (cu etilenglicol) uscate la 130°C.

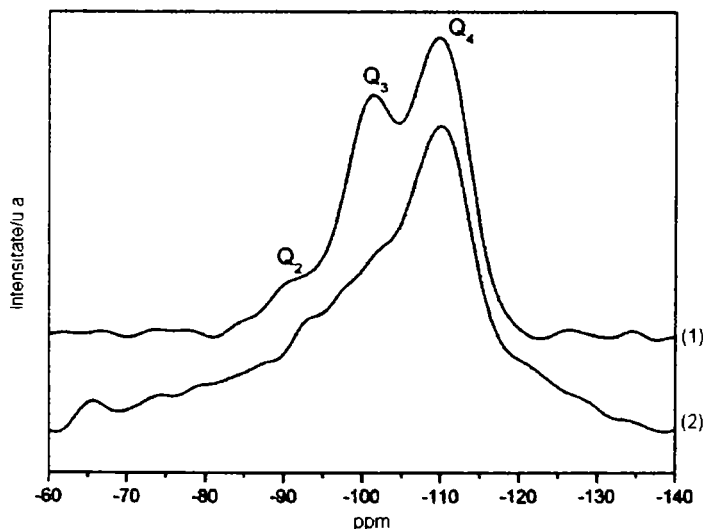


Fig. III.31. Spectrele Si-RMN pentru gelurile G (fără polioli) – spectrul (1) și X1 (cu etilenglicol) – spectrul (2) uscate la 130°C

Din spectrele prezentate se poate observa că în cazul gelului G (spectrul (1)) sunt prezente în sistem speciile  $Q^4$  [ $\equiv$  Si-(OSi)<sub>4</sub>] (-110 ppm),  $Q^3$  [XO-Si-(OSi)<sub>3</sub>] (-100 ppm) și în proporție mai mică și speciile  $Q^2$  [(XO)<sub>2</sub>-Si-(OSi)<sub>2</sub>] (umărul de la -92 ppm) ceea ce indică prezența grupărilor -OH în structura gelului G [85]. În cazul gelului X1 (spectrul (2)) cu EG, uscat la 130°C, în urma deconvoluției spectrului obținut prin semnale de tip Gaussian, au fost identificate speciile:  $Q^4$ ,  $Q^3$ ,  $Q^2$ ,  $Q^1$ , indicând un grad de condensare mai scăzut ca urmare a legăturilor de H și chimice care se formează între EG și grupările silanol.

Prin tratare termică la 400°C a celor două geluri, G și X1, se obține matricea de silice, după cum rezultă din spectrele RMN prezentate în figura III.32, care evidențiază prezența numai a speciilor  $Q^4$ .

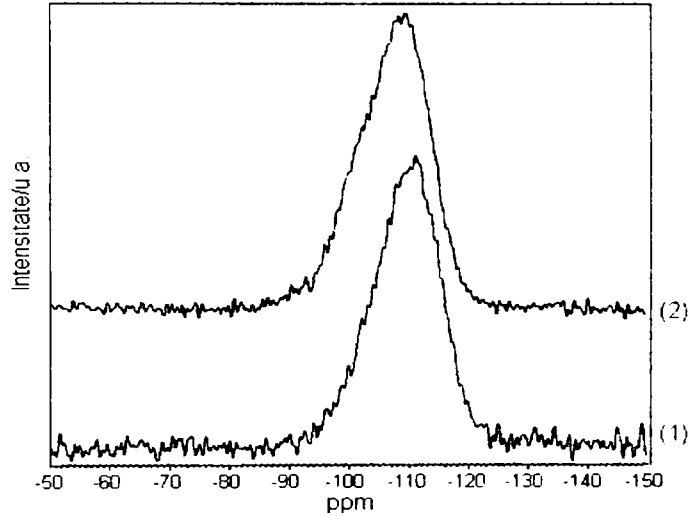


Fig. III.32. Spectrele Si-RMN pentru gelurile: (1) G (fără polioli) și (2) X1 (cu etilenglicol) calcinate la 400°C

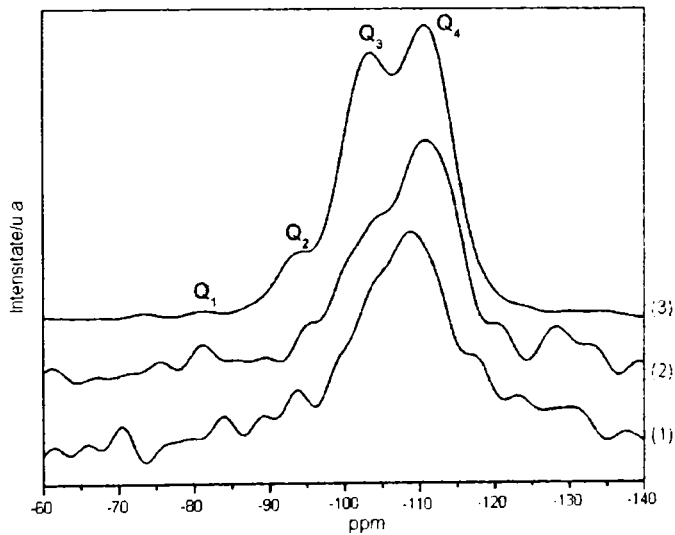


Fig. III.33. Spectrele Si-RMN ale gelurilor cu diferiți polioli tratate termic la 200°C: spectrul (1) X3 (cu 1,3PG); spectrul (2) X2 (cu 1,2PG); spectrul (3) X1 (cu EG).

În figura III.33 sunt prezentate spectrele Si-RMN ale gelurilor cu diferiți polioli tratate termic la 200°C, când polioliul este legat chimic în matrice: X1- cu EG,



X2-cu 1,2PG și X3-cu 1,3PG . În toate cele trei spectre sunt prezente speciile Q<sup>4</sup>, Q<sup>3</sup> și Q<sup>2</sup>. Spectrele au fost supuse deconvoluției cu semnale de tip Gaussian, iar rezultatele obținute în urma prelucrării (deplasare chimică, intensitatea picurilor) sunt prezentate în tabelul III.9.

Din cele prezentate în tabelul III.9. se observă că pentru gelul X1 (cu EG) prin creșterea temperaturii de tratament termic de la 130°C la 200°C crește gradul de condensare ca urmare a avansării reacției de policondensare, odată cu eliminarea EG liber și legat prin legături de H, în matrice rămânând la această temperatură doar EG legat chimic. În cazul gelurilor cu diferiți polioli, tratate termic la 200°C, gradul de condensare depinde de natura poliolului, el fiind mai crescut la gelul cu 1,2 PG (X2).

Tabelul III.9. Rezultatele obținute la analiza <sup>29</sup>Si-RMN a gelurilor sintetizate.

Proba	Q4		Q3		Q2		Q1	
	δ (ppm)	%	δ (ppm)	%	δ (ppm)	%	δ (ppm)	%
G (130°C)	-109.9	54.7	-100.9	33.3	-92.1	12.0	-	-
X1(130°C)	-118.4 -110.1	45.0	-102.6	31.3	-92.7	12.2	-82.47	11.5
X1(200°C)	-109.6	54.8	-101.2	35.8	-92.4	9.4	-	-
X2(200°C)	-111.3	65.4	-102.3	30.4	-94.6	4.2	-	-
X3(200°C)	-118.1 -109.2 -114.1	60.9	-103.1 -99.2	29.7	-93.3	9.4	-	-

Rezultatele analizei <sup>29</sup>Si-RMN susțin concluziile obținute prin analiza termică în ceea ce privește formarea matricii de silice în prezența poliolilor studiați.

### III.1.2.5. Măsurători de suprafață specifică

Pentru a urmări efectul interacțiunii chimice a poliolilor cu matricea de silice, au fost determinate suprafețele specifice ale gelurilor G (fără polioli), respectiv a gelurilor cu polioli: X1 (cu EG), X2 (cu 1,2PG), X3 (cu 1,3PG) și X4 (cu GL), tratate termic la 300°C, când poliolul este îndepărtat prin combustie. Au fost obținute următoarele valori ale suprafeței specifice, în [m<sup>2</sup>/g]: 27, pentru G, 360, pentru X1, 420, pentru X2, 460, pentru X3, respectiv 546, pentru X4.

Din aceste valori, se poate concluziona că polioliul se leagă chimic în rețeaua de silice, cu formarea unor matrici hibride, care prin tratament termic adecvat conduc la obținerea de matrici de silice cu morfologie modificată (suprafața specifică, porozitate) în funcție de structura poliolului.

### III.1.2.6. Concluzii

În condițiile de lucru (*raport molar Polioliol:TEOS mare*) impuse de obținerea în matrice (prin reacția dintre azotați metalici și polioliol) a precursorilor feritici, *polioliolul interacționează cu TEOS-ul și produsii de hidroliză ai acestuia*.

S-a stabilit că, în procesul de gelifiere, polioliolul interacționează prin *legături de hidrogen și chimic* (cu formare de legături covalente  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}\equiv$ ) cu grupările Si-OH, cu formarea unei *matrici hibride organic-anorganice*.

Pe baza datelor de *analiza termică și spectrometrie FT-IR* au fost propuse *moduri posibile* de interacție chimică ale fiecărui polioliol cu grupările  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  ale gelului.

Prin tratamente termice corespunzătoare ale matricilor hibride se pot obține *matrici de silice cu morfologie modificată* funcție de natura polioliolului, respectiv de mecanismul de interacție al acestuia cu grupările funcționale ale matricii.

Analiza termică s-a dovedit a fi tehnica cea mai potrivită pentru studiul interacției polioliolilor cu grupările funcționale ale matricii.

## III.2. Obținerea nanocompozitelor $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ prin metoda sol-gel modificată

Metoda sol-gel modificată [289, 290] utilizată în teză la obținerea nanoparticulelor de ferită, urmărește îmbinarea avantajelor metodei descompunerii precursorilor de tip carboxilat cu cele ale metodei sol-gel. Formarea și descompunerea combinațiilor complexe de tip carboxilat (metoda descompunerii precursorilor) în porii matricii de silice (metoda sol-gel), poate conduce la obținerea la temperaturi scăzute a feritei de Ni,Zn înglobată în matricea de silice, sub formă de nanocristalite foarte fine, uniform dispersate, cu proprietăți magnetice deosebite.

Această metodă de sinteză urmărește obținerea în porii matricii de silice a combinațiilor complexe de tip carboxilat prin reacția redox azotați metalici – polioliol, ce are loc în situ, la încălzirea gelului (TEOS-azotați metalici-polioliol). Prin descompunerea termică în porii matricii de silice, a acestor precursori de tip carboxilat, se obține ferita de Ni,Zn sub formă de nanoparticule înglobate în  $\text{SiO}_2$ .

În condițiile obținerii precursorilor de tip carboxilat pornind de la amestecul (TEOS-azotați metalici- polioliol) există probabilitatea ca polioliolul să interacționeze cu TEOS-ul așa cum s-a prezentat în capitolul III.1. conducând la formarea unor matrici de silice cu morfologie modificată, în care se obțin nanoparticulele de ferita de Ni,Zn. Acest aspect constituie un avantaj important al metodei propuse, datorită posibilității modificării morfologiei matricii (suprafața specifică, porozitate) prin interacția polioliolului cu TEOS-ul și produșii de hidroliză ai acestuia, cu efect direct asupra proprietăților nanoparticulelor de ferită.

Ca și reactanți pentru obținerea feritei, au fost utilizați azotații metalici de Fe(III), Ni(II), Zn(II) și poliolioli: 1,2-etandiolul (EG), 1,2-propandiolul (1,2PG), 1,3-propandiolul (1,3PG) și glicerina (GL).

### III.2.1. Obținerea nanocompozitelor $x(\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4)/(100-x) \text{SiO}_2$ , utilizând ca poliol EG

Studiile cu privire la obținerea gelurilor în sistemul (TEOS-azotați metalici-poliol), la desfășurarea reacției redox cu formarea combinațiilor complexe în porii matricii, la descompunerea acestora în matrice și obținerea nanocompozitelor  $x(\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4)/(100-x) \text{SiO}_2$  cu proprietăți magnetice, au fost realizate utilizând ca poliol 1,2-etandiolul (EG).

În vederea obținerii feritei de Ni,Zn cu proprietăți magnetice performante prin metoda nou introdusă, am studiat influența temperaturii de calcinare și concentrației feritei în matricea de silice asupra dimensiunii nanoparticulelor de ferită și a gradului de dispersie a acestora, respectiv asupra proprietăților magnetice.

#### III.2.1.1. Studiul preliminar asupra desfășurării reacției redox azotați metalici – EG, în matricea de silice

Pentru a studia posibilitatea obținerii precursorilor de tip carboxilat în interiorul matricii de silice, am urmărit desfășurarea reacției redox dintre azotați metalici (AM) și 1,2 etandiol (EG) în porii gelurilor de silice cu formarea combinațiilor complexe de tip carboxilat înglobate în matrice.

Pentru a pune în evidență desfășurarea reacției redox în gel, am sintetizat geluri [TEOS-EG-AM], respectiv [TEOS-AM] de compoziție corespunzătoare obținerii unui produs final 35% Ni<sub>0.65</sub>, Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – 65% SiO<sub>2</sub>.

#### **Prepararea gelurilor**

La sinteza gelurilor am utilizat tetraetilortosilicat (TEOS) (Merk, 98%) ca precursor silicic, azotații metalici (AM) (Fluka (p.a.)): Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, etilenglicol (EG) (Fluka) și etanol (EtOH) (96%).

Am sintetizat două tipuri de geluri:

- (I) TEOS – AM – EG, cu conținut diferit de EG (probele A, B, C);
- (II) TEOS – AM, fără EG (proba D).

În toate cazurile am folosit ca solvent EtOH pentru miscibilizarea fazelor, iar apa a provenit din apa de cristalizare a azotaților metalici. Procesul de gelifiere se realizează în cataliza acidă, asigurată prin hidroliza acvacationilor metalici. Caracteristicile probelor sintetizate sunt prezentate în tabelul III.10.

*Modul de lucru.* În soluția etanolică de TEOS am adăugat în picături, sub agitare intensă, soluția etanolică de: azotați metalici și etilenglicol (sinteza (I)), respectiv de azotați metalici (sinteza (II)). După o agitare de 30 de minute, pentru omogenizare, soluțiile limpezi obținute (solurile) au fost lăsate să gelifice la temperatura camerei. După gelifiere, gelurile transparente obținute au fost uscate la temperatura de 40 °C, timp de 6 ore, apoi au fost mojarate și tratate termic la temperatura de 130 °C când are loc reacția redox între azotații metalici și EG cu degajare de oxizi de azot. Probele au fost menținute la această temperatură, până la încetarea emisiei de oxizi de azot (finalizarea reacției).

Tabel III.10. Caracteristicile probelor sintetizate

sinteza	Pro ba	Cantitatea						Raport molar				
		TEOS	EG	$Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	EtOH	TEOS	EG	$NO_3^-$	$H_2O$	EtOH
I	A	0.110	0.030	0.030	0.010	0.005	0.40	4	1	4	12	12
I	B	0.110	0.120	0.030	0.010	0.005	0.40	4	4	4	12	12
I	C	0.110	0.240	0.030	0.010	0.005	0.40	4	8	4	12	12
I	D	0.010	0	0.030	0.010	0.005	0.40	4	0	4	12	12

Pulberile astfel obținute au fost studiate prin analiză termică diferențială (DTA), termogravimetrică (TG) și spectrometrie FT-IR care au pus în evidență formarea combinațiilor complexe de tip carboxilat în porii matricii.

### Studiu de analiză termică și spectrometrie FT-IR [289]

Prin analiza termică s-a urmărit desfășurarea reacției redox dintre azotații metalici de Fe(III), Ni(II), Zn(II) și EG în interiorul gelului de silice precum și descompunerea precursorului feritic format în matricea anorganică.

În fig. III.34 sunt prezentate curbele termice TG și DTA ale gelului B (TEOS-AM-EG) uscat la 40°C.

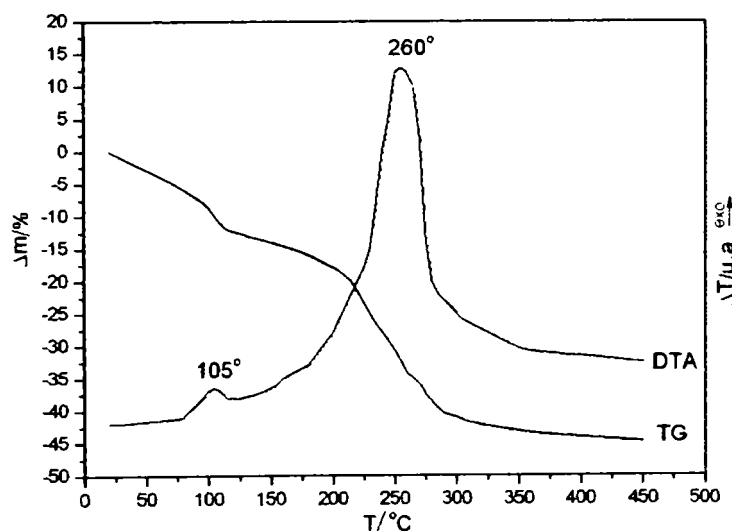


Fig. III.34. Curbele TG și DTA ale gelului B (TEOS-EG-AM) uscat la 40°C

Curba DTA corespunzătoare gelului B (uscat la 40 °C), prezintă două efecte exoterme clare:

- un efect exoterm la ~110°C, ce este atribuit reacției redox dintre etilenglicol și ionul azotat din azotații de Fe(III), Ni(II), Zn(II), în urma căreia se formează combinația de tip carboxilat în gel;
- un efect exoterm cu maximumul la 260°C, pe care îl atribuim descompunerii combinației de tip carboxilat înglobate în matricea de silice.

Efecte exoteme similare au fost înregistrate și în cazul gelurilor (TEOS-AM-EG) de compoziții diferite A, C (uscate la 40°C).

Din curbele termice ale gelului D (TEOS-AM), fără EG, prezentate în fig.III.35, pentru același conținut de azotați metalici, se observă că pe curba DTA nu apar efecte termice semnificative, înregistrându-se un efect exoterm foarte slab la ~330°C, ce se poate datora arderii grupărilor organice reziduale din matrice [290].

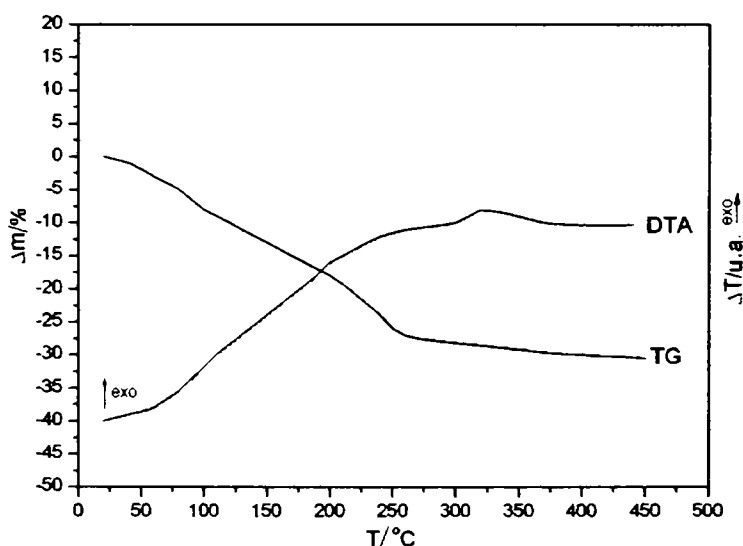


Fig. III.35. Curbele TG și DTA ale gelului D(TEOS-AM) uscat la 40°C

Din evoluția curbelor termice, în special DTA, pentru gelurile cu EG, reiese clar că EG și azotații de Fe(III), Ni(II), Zn(II) prezenți în pori, reacționează redox, generând efectul exoterm din domeniul 100-120°C, absent în cazul gelului D (fără EG).

Procesul redox a fost observat și în timpul sintezei, când, în acest interval de temperatură, are loc degajarea oxizilor de azot (gaz brun).

Spectrometria FT-IR confirmă desfășurarea reacției redox în gelurile A, B, C (cu EG), și formarea combinațiilor de tip carboxilat în porii matricii.

În fig. III.36 sunt prezentate spectrele FT-IR ale gelurilor A, B, C și D, uscate la 40°C. În aceste spectre se remarcă, pe lângă benzile caracteristice matricii de silice (tabel III.8), prezența benzii intense de la 1380 cm<sup>-1</sup> caracteristica ionului

( $NO_3^-$ ) în toate gelurile sintetizate (cu și fără EG). Spectrele (1), (2) și (3) ale gelurilor cu EG prezintă, în plus, benzi care confirmă prezența EG în matrice: în intervalul  $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ , caracteristice vibrațiilor legăturii CH, și banda de la  $880\text{ cm}^{-1}$ , caracteristică vibrațiilor legăturii C-C [279].

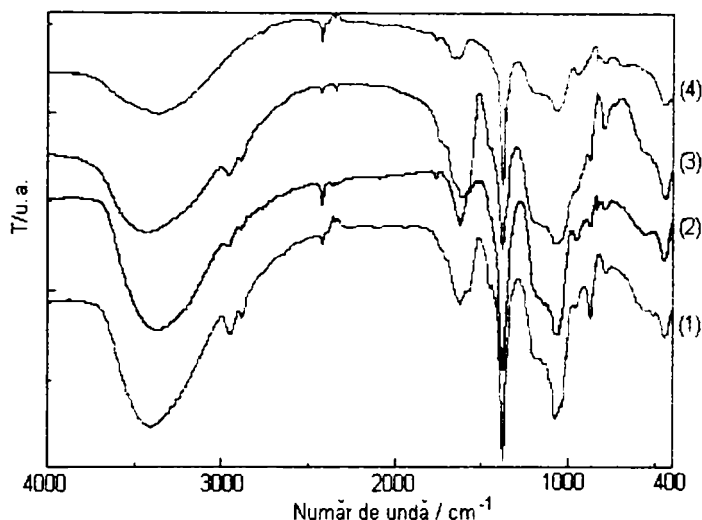


Fig. III.36. Spectrele FT-IR ale gelurilor (TEOS-EG-AM): A-spectrul (1), B – spectrul (2), C – spectrul (3) și al gelului D (TEOS-AM) - spectrul (4), uscate la  $40^\circ\text{C}$

În fig. III.37 sunt prezentate spectrele FT-IR ale gelurilor A, B, C, D tratate termic la temperatura de  $130^\circ\text{C}$ , când reacția redox etilenglicol-azotați metalici este finalizată, cu formarea în porii matricii a combinațiilor complexe de tip carboxilat. Comparând spectrele gelurilor tratate termic la  $130^\circ\text{C}$  din fig. III.37, cu cele ale gelurilor uscate la  $40^\circ\text{C}$  (fig. III. 36), se constată că în spectrele (1) și (2), ale gelurilor C și B, banda intensă de la  $1380\text{ cm}^{-1}$ , caracteristica vibrației de valență  $\nu(NO_3^-)$ , dispăre complet, datorită consumării acestuia în reacția redox dintre ionul azotat și etilenglicol. În spectrul (3) al probei A, cu raport ( $EG:NO_3^- = 0.25$ ) (exces de azotat), se mai observă o bandă slabă la  $1380\text{ cm}^{-1}$ , datorită faptului că ionii azotat nu se consumă integral în reacție cu EG. În spectrul (4) al probei D (fără EG) banda intensă de la  $1380\text{ cm}^{-1}$  se menține, ceea ce arată că azotații metalici nu se descompun la această temperatură.

Ca urmare a oxidării EG la anioni carboxilat (glioaxilat, glicolat, oxalat) ce formează cu ionii metalici combinații complexe, în spectrele (3), (2), (1) ale probelor A, B și C, în intervalul  $1300-1400\text{ cm}^{-1}$  apar benzile corespunzătoare vibrațiilor caracteristice acestui tip de liganzi [291]:  $\nu_s(C-O) + \delta(OCO)$  la  $1311\text{ cm}^{-1}$  [254], , respectiv  $\nu_s(COO^-)$  la  $1360\text{ cm}^{-1}$  [251]. Banda caracteristică vibrației asimetrice  $\nu_{as}(COO^-)$  de la  $1620\text{ cm}^{-1}$  se suprapune peste cea caracteristică vibrațiilor legăturii Si-OH, iar banda caracteristică vibrației  $\nu(C-OH)$  din gruparea carboxilică, care apare la  $1060\text{ cm}^{-1}$ , se suprapune peste banda caracteristică  $\nu(Si-O-Si)$ , ducând la creșterea în intensitate a acestor benzi.

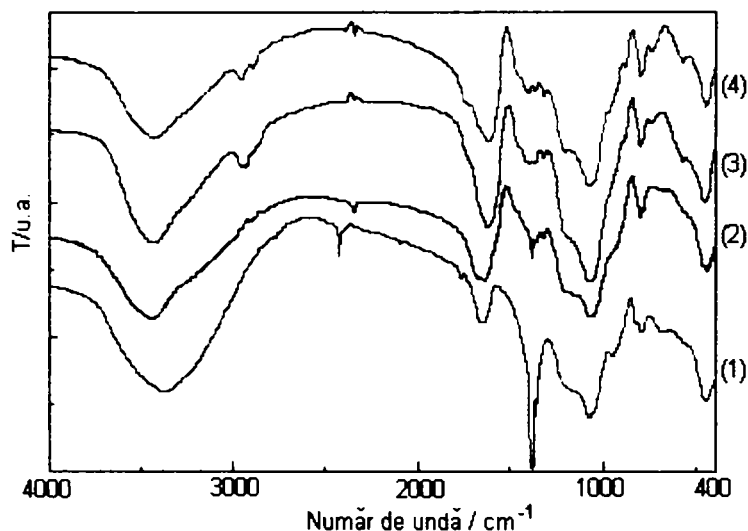


Fig. III.37. Spectrele FT-IR ale gelurilor (TEOS-EG-AM): A-spectrul (3), B - spectrul (2), C - spectrul (1) și al gelului D (TEOS-AM) - spectrul (4), tratate termic la 130°C

Analiza termică și studiul FT-IR demonstrează faptul că *reacția redox azotați metalici-EG se desfășoară și în porii gelului de silice (~110°C)*, cu formarea combinațiilor complexe de tip carboxilat ale Fe(III), Ni(II), Zn(II) înglobate în matricea de silice.

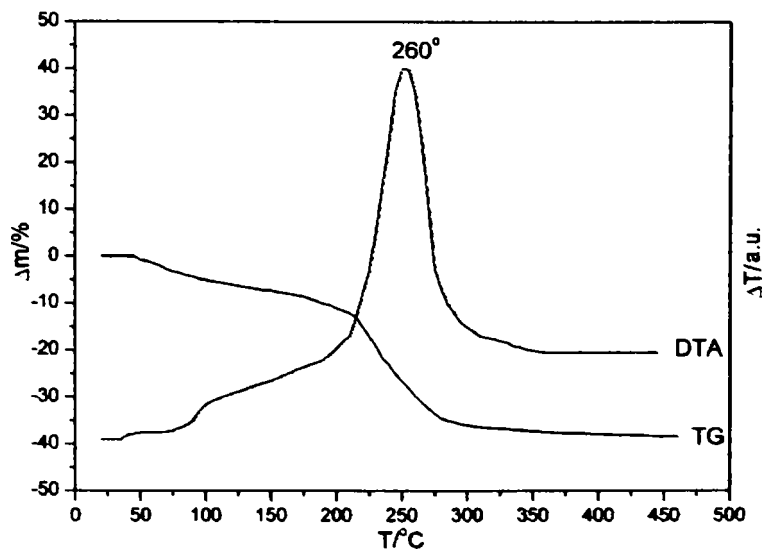


Fig. III.38. Descompunerea termică a combinației complexe de tip carboxilat în interiorul matricei de silice (proba B).

Pe baza celor constatate, ținând cont de faptul că reacția redox se desfășoară în intervalul 90-110°C, am ales ca temperatură de obținere în matricea combinațiilor complexe utilizate ca precursori ai feritei, temperatura de 130°C.

În fig. III.38 sunt prezentate curbele TG și DTA corespunzătoare gelului B tratat termic la 130°C, care conține combinația complexă formată în interiorul matricii de silice. Din evoluția curbelor termice se observă că în intervalul 200-280°C se înregistrează un efect exoterm pronunțat având maximum la 255°C, asociat unei pierderi de masă ce corespunde descompunerii oxidative a combinației complexe, cu formarea în porii matricii a oxizilor metalici corespunzători.

Acest comportament termic al gelului (TEOS-EG-AM) este asemănător celui obținut la analiza termică a soluțiilor (EG-AM) (cap II, Fig.II.2.).

Formarea și descompunerea combinației complexe în porii matricii a fost urmărită prin spectrometrie FT-IR.

În fig. III.39, se prezintă spectrele FT-IR, pentru gelul B (TEOS:EG:AM, la raport EG:NO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 1) uscat la 25°C (spectrul 1), 40°C (spectrul 2), 130°C (spectrul 3), 250°C (spectrul 4), 500°C (spectrul 5) și 700°C (spectrul 6).

Din spectrele înregistrate se observă:

- (i) prezența în gelurile uscate la 25°C, respectiv 40°C (spectrele 1 și 2) a ionului NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (banda intensă de la 1380 cm<sup>-1</sup>) și a etilenglicolului (benzile din domeniul 2800-30000 cm<sup>-1</sup>, respectiv la 880 cm<sup>-1</sup>);
- (ii) formarea în gelul tratat la 130°C (spectrul 3) a combinației complexe de tip carboxilat (benzile din domeniul 1300-1400 cm<sup>-1</sup> și banda de la ~1620 cm<sup>-1</sup>) ca urmare a reacției redox dintre EG și NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (ale căror benzi caracteristice dispar);

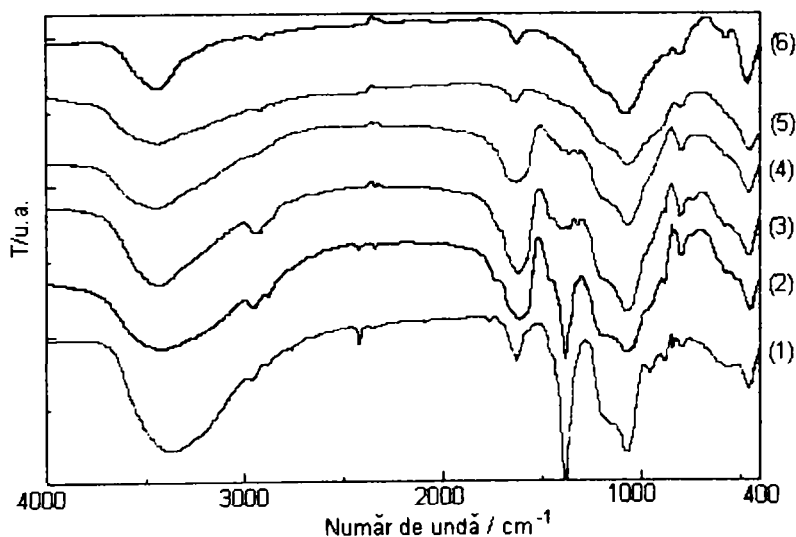


Fig.III.39. Spectrele FT-IR ale gelului B (TEOS-EG-AM), tratat termic la diferite temperaturi: (1) -25°C; (2) 40°C; (3) 130°C; (4) 250°C; (5) 500°C; (6) 700°C



- (iii) descompunerea parțială la 250°C a combinației complexe înglobată în matrice (spectrul 4), finalizată la 500°C (spectrul 5) cu formarea amestecului de oxizi metalici în porii matricii;
- (iv) prezența fazei spinelice ((Ni,Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) în proba tratată termic la 700°C (spectrul 6), confirmată prin apariția benzii de la 570 cm<sup>-1</sup> [79], alături de banda de la 475 cm<sup>-1</sup>.

### Concluzii

*Studiul prezentat demonstrează că, în condițiile de lucru utilizate, reacția redox dintre etilenglicol și azotații metalici are loc în porii matricii de silice, cu formare de combinații complexe de tip carboxilat. Prin descompunerea termică a acestor combinații complexe se formează amestecul de oxizi metalici (de Fe(III), Ni(II), Zn(II)) în porii matricii de silice. Prin tratamente termice ulterioare, se poate obține ferita de Ni,Zn înglobată în matrice de silice.*

*Din cele constatate reiese că este posibilă combinarea metodei descompunerii combinațiilor complexe cu metoda sol-gel, în vederea obținerii de nanoparticule de ferită (Ni,Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, înglobate în matrice de silice.*

#### III.2.1.2. Prepararea gelurilor (tetraetilortosilicat-azotați metalici-poliol)

Studiul de față privind obținerea feritei de Ni,Zn sub formă de nanoparticule înglobate în matrice de SiO<sub>2</sub>, prin metoda sol-gel modificată, urmărește stabilirea condițiilor optime de sinteză, prin modificarea diferiților parametri de proces (raport molar TEOS: EG, temperatura tratamentului termic, concentrația feritei în matrice).

În acest scop, am sintetizat patru tipuri de geluri, toate în cataliză acidă (HNO<sub>3</sub>):

- i. TEOS – EG – AM (probele E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, E<sub>3</sub>, E<sub>4</sub>, E<sub>5</sub>, E<sub>6</sub>),
- ii. TEOS – EG – H<sub>2</sub>O (probele G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, G<sub>3</sub>, G<sub>4</sub>, G<sub>5</sub>, G<sub>6</sub>)
- iii. TEOS – EG – AM – H<sub>2</sub>O (probele M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub>, M<sub>5</sub>, M<sub>6</sub>)
- iv. TEOS – AM (probele N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>3</sub>, N<sub>4</sub>, N<sub>5</sub>, N<sub>6</sub>)

Gelurile E<sub>i</sub>, M<sub>i</sub>, N<sub>i</sub> (i = 1 ÷ 6) de compoziții variabile, corespund obținerii unor produse finale cu conținut de 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, respectiv 60% ferită Ni<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> în SiO<sub>2</sub>.

##### (i) Sinteza gelurilor TEOS-EG-AM

În soluția etanolică de azotați metalici și etilenglicol (pentru-un raport EG : NO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 1 : 1), a fost adăugată în picături soluția etanolică de TEOS, sub agitare intensă. În timpul amestecării s-a mai adăugat EtOH până la omogenizarea completă a celor două soluții. După o agitare de 30 de minute, pentru omogenizare, soluția limpede obținută (solul) a fost lăsată să gelificeze la temperatura camerei. După gelifiere, gelurile omogene (transparente) astfel obținute (E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, E<sub>3</sub>, E<sub>4</sub>, E<sub>5</sub>, E<sub>6</sub>), ale căror caracteristici sunt prezentate în tabelul III.11, au fost uscate la temperatura de 40 °C, timp de 6 ore, după care au fost tratate termic la temperatura de 130 °C, timp de 6 ore, când are loc reacția redox cu formarea combinației complexe. În aceste geluri, apa provine doar din apa de cristalizare a azotaților metalici.

*(ii) Sinteza gelurilor TEOS-EG-H<sub>2</sub>O*

Pentru a studia efectul prezentei EG în sistemul TEOS-H<sub>2</sub>O, au fost preparate gelurile G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, G<sub>3</sub>, G<sub>4</sub>, G<sub>5</sub>, G<sub>6</sub> de compoziții diferite, corespunzătoare gelurilor E<sub>i</sub>, dar fără azotați metalici (vezi tabelul III.11). Cantitatea de apă adăugată este identică cu cea introdusă prin azotații metalici în gelurile E<sub>i</sub>, corespunzătoare. Aceste geluri au fost uscate la 40°C și apoi tratate termic la 130°C, timp de 6 ore.

*(iii) Sinteza gelurilor TEOS-EG-AM-H<sub>2</sub>O*

În această variantă de sinteză, s-au preparat geluri M<sub>i</sub>, cu un exces mai mare de EG față de gelurile E<sub>i</sub>, respectiv o cantitate suplimentară de apă față de cea provenită din azotați, conform tabelului III.11.

În soluția obținută prin dizolvarea azotaților metalici ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) în volumul corespunzător de apă, etilenglicol și etanol, s-a adăugat în picături, sub agitare soluția etanolică de TEOS. În timpul amestecării s-a mai adăugat EtOH până la omogenizarea completă a celor două soluții. După o agitare de 30 de minute, pentru omogenizare, soluția limpede obținută (solul) a fost lăsată să gelificeze la temperatura camerei. După gelifiere, gelurile astfel obținute (M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub>, M<sub>5</sub>, M<sub>6</sub>) au fost uscate la temperatura de 40°C, timp de 6 ore, după care au fost tratate termic la temperatura de 130°C, timp de 6 ore, când are loc reacția redox cu formarea combinației complexe.

*(iv) Sinteza gelurilor TEOS-AM*

În soluția etanolică de azotați metalici a fost adăugată în picături soluția etanolică de TEOS, sub agitare intensă. În timpul amestecării s-a mai adăugat EtOH până la omogenizarea completă a celor două soluții. După o agitare de 30 de minute, pentru omogenizare, soluția limpede obținută (solul) a fost lăsată să gelificeze la temperatura camerei. În timpul gelifierii, gelurile cu conținut ridicat de azotați metalici (N<sub>5</sub>, N<sub>6</sub>) s-au tulburat și opacizat. După gelifiere, gelurile obținute (N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>3</sub>, N<sub>4</sub>, N<sub>5</sub>, N<sub>6</sub>), ale căror caracteristici sunt prezentate în tabelul III.11., au fost uscate la temperatura de 40°C, timp de 6 ore, după care au fost tratate termic la temperatura de 130°C, timp de 6 ore.

Gelurile E<sub>i</sub>, G<sub>i</sub>, M<sub>i</sub>, N<sub>i</sub> sintetizate au fost studiate prin analiză termică diferențială (DTA), termogravimetrică (TG) și spectrometrie FT-IR.

În vederea obținerii nanocompozitelor  $(\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4)_x/(\text{SiO}_2)_{100-x}$  ( $x = 10, 20, 30, 40, 50, 60\%$ , procente de masă), probele E<sub>i</sub>, respectiv M<sub>i</sub> au fost tratate termic la diferite temperaturi (600, 800, 1000°C). Formarea feritei de Ni-Zn în matricea de silice, morfologia acesteia și comportarea în câmp magnetic exterior, au fost studiate prin difractometrie de raze X (XRD), microscopie electronică prin transmisie (TEM) și măsurători magnetice cvasi-statice (50 Hz).

Tabelul III.11. Compoziția și caracteristicile gelurilor sintetizate.

Pr a	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O			Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O			Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O			NO	TEOS	Cantitate (mol)			EG			EtOH	Raport molar				
	n introdusă în sinteză)	n (apa azotată metalică)	n	n (din azotată metalică)	n	n	n = (NO <sub>3</sub> )	n = (TEOS)	n			n = (NO <sub>3</sub> )	n = (TEOS)	n	n = (NO <sub>3</sub> )	n = (TEOS)	n		H <sub>2</sub> O: TEOS	EG: TEOS	NO <sub>3</sub> : TEOS		
E	1.37·10 <sup>-1</sup>	7.39·10 <sup>-1</sup>	4.22·10 <sup>-1</sup>	0.0169	0.0750	-	0.0507	0.0169	-	0.0169	-	0.0169	0.0338	0.0338	0.0338	0.0169	-	0.0169	0.130	0.7:1	0.2:1	0.2:1	136
E	2.74·10 <sup>-1</sup>	1.48·10 <sup>-1</sup>	8.44·10 <sup>-1</sup>	0.0338	0.0667	-	0.101	0.0338	-	0.0338	-	0.0338	0.0338	0.0338	0.0338	0.0338	-	0.0338	0.130	1.5:1	0.5:1	0.5:1	46
E	4.12·10 <sup>-1</sup>	2.22·10 <sup>-1</sup>	0.0127	0.0507	0.0583	-	0.152	0.0507	-	0.0507	-	0.0507	0.0507	0.0507	0.0507	0.0507	-	0.0507	0.150	2.5:1	0.8:1	0.8:1	138
E	5.49·10 <sup>-1</sup>	2.96·10 <sup>-1</sup>	0.0169	0.0675	0.0500	-	0.203	0.0675	-	0.0675	-	0.0675	0.0675	0.0675	0.0675	0.0675	-	0.0675	0.170	4:1	1.3:1	1.3:1	177
E	6.86·10 <sup>-1</sup>	3.69·10 <sup>-1</sup>	0.0211	0.0844	0.0417	-	0.253	0.0844	-	0.0844	-	0.0844	0.0844	0.0844	0.0844	0.0844	-	0.0844	0.190	6:1	2:1	2:1	204
E	8.23·10 <sup>-1</sup>	4.43·10 <sup>-1</sup>	0.0253	0.101	0.0333	-	0.304	0.101	-	0.101	-	0.101	0.101	0.101	0.101	0.101	-	0.101	0.200	9:1	3:1	3:1	198
G	-	-	-	-	0.0750	-	-	0.0507	-	0.0507	-	-	0.0338	0.0338	0.0338	0.0338	-	0.0338	0.130	0.7:1	0.2:1	-	96
G	-	-	-	-	0.0667	-	-	0.101	-	0.101	-	-	0.0338	0.0338	0.0338	0.0338	-	0.0338	0.130	1.5:1	0.5:1	-	54
G	-	-	-	-	0.0583	-	-	0.152	-	0.152	-	-	0.0507	0.0507	0.0507	0.0507	-	0.0507	0.150	2.5:1	0.8:1	-	122
G	-	-	-	-	0.0500	-	-	0.203	-	0.203	-	-	0.0675	0.0675	0.0675	0.0675	-	0.0675	0.170	4:1	1.3:1	-	148
G	-	-	-	-	0.0417	-	-	0.253	-	0.253	-	-	0.0844	0.0844	0.0844	0.0844	-	0.0844	0.190	6:1	2:1	-	174
G	-	-	-	-	0.0333	-	-	0.304	-	0.304	-	-	0.101	0.101	0.101	0.101	-	0.101	0.200	9:1	3:1	-	222
M	1.37·10 <sup>-1</sup>	7.39·10 <sup>-1</sup>	4.22·10 <sup>-1</sup>	0.0169	0.0750	0.300	0.0907	0.350	0.0169	0.0750	0.0919	0.150	4.7:1	0.2:1	1.2:1	1.2:1	-	0.150	4.7:1	0.2:1	1.2:1	110	
M	2.74·10 <sup>-1</sup>	1.48·10 <sup>-1</sup>	8.44·10 <sup>-1</sup>	0.0338	0.0667	0.267	0.101	0.368	0.0338	0.0667	0.100	0.150	5.5:1	0.5:1	1.5:1	1.5:1	-	0.150	5.5:1	0.5:1	1.5:1	134	
M	4.12·10 <sup>-1</sup>	2.22·10 <sup>-1</sup>	0.0127	0.0507	0.0583	0.233	0.152	0.385	0.0507	0.0583	0.109	0.200	6.5:1	0.9:1	1.9:1	1.9:1	-	0.200	6.5:1	0.9:1	1.9:1	170	
M	5.49·10 <sup>-1</sup>	2.96·10 <sup>-1</sup>	0.0169	0.0675	0.0500	0.200	0.203	0.403	0.0675	0.0500	0.118	0.220	8:1	1.3:1	2.3:1	2.3:1	-	0.220	8:1	1.3:1	2.3:1	288	
M	6.86·10 <sup>-1</sup>	3.69·10 <sup>-1</sup>	0.0211	0.0844	0.0417	0.167	0.253	0.420	0.0844	0.0417	0.126	0.250	10:1	2:1	3:1	3:1	-	0.250	10:1	2:1	3:1	216	
M	8.23·10 <sup>-1</sup>	4.43·10 <sup>-1</sup>	0.0253	0.101	0.0333	0.133	0.304	0.437	0.101	0.0333	0.134	0.270	13.1:1	3:1	4:1	4:1	-	0.270	13.1:1	3:1	4:1	238	
N	1.37·10 <sup>-1</sup>	7.39·10 <sup>-1</sup>	4.22·10 <sup>-1</sup>	0.0169	0.0750	0.0507	0.0507	0.0507	-	0.0507	-	0.130	0.7:1	-	0.2:1	1.86	-	0.130	0.7:1	-	0.2:1	1.86	
N	2.74·10 <sup>-1</sup>	1.48·10 <sup>-1</sup>	8.44·10 <sup>-1</sup>	0.0338	0.0667	0.101	0.101	0.101	-	0.101	-	0.130	1.5:1	-	0.5:1	1.36	-	0.130	1.5:1	-	0.5:1	1.36	
N	4.12·10 <sup>-1</sup>	2.22·10 <sup>-1</sup>	0.0127	0.0507	0.0583	0.152	0.152	0.152	-	0.152	-	0.150	2.5:1	-	0.8:1	250	-	0.150	2.5:1	-	0.8:1	250	
N	5.49·10 <sup>-1</sup>	2.96·10 <sup>-1</sup>	0.0169	0.0675	0.0500	0.203	0.203	0.203	-	0.203	-	0.170	4:1	-	1.3:1	370	-	0.170	4:1	-	1.3:1	370	
N	6.86·10 <sup>-1</sup>	3.69·10 <sup>-1</sup>	0.0211	0.0844	0.0417	0.253	0.253	0.253	-	0.253	-	0.190	6:1	-	2:1	690	-	0.190	6:1	-	2:1	690	
N	8.23·10 <sup>-1</sup>	4.43·10 <sup>-1</sup>	0.0253	0.101	0.0333	0.304	0.304	0.304	-	0.304	-	0.200	9:1	-	3:1	pp	-	0.200	9:1	-	3:1	pp	

### III.2.1.3. Caracterizarea gelurilor obținute în sistemul (tetraetilortosilicat-azotați metalici – 1,2 etandiol) [283]

Gelurile sintetizate (conform tabelului III.11) au fost studiate prin analiza termică și spectrometrie FT-IR, pentru a urmări formarea prin reacția redox azotați metalici – EG a precursorilor de tip carboxilat în porii matricii.

#### III.2.1.3.1. Analiza termică

În figura. III.40. sunt prezentate curbele termice TG și DTA pentru unul din gelurile  $E_i$  (gelul  $E_5$ ) uscat la  $40^\circ C$ , când în porii matricii de silice se găsește amestecul de EG și azotați metalici.

La încălzirea în aer a gelului, pe curba DTA se înregistrează un efect exoterm cu maximul la  $\sim 110^\circ C$  ce este atribuit reacției redox dintre EG și azotații metalici, în urma căreia se formează în porii matricii combinația complexă de tip carboxilat de Fe(III), Ni(II), Zn(II). Acest proces generează pe curba TG o pierdere de masă corespunzătoare eliminării produșilor de reacție: NO,  $H_2O$ . În intervalul  $200-300^\circ C$  se înregistrează pe curba DTA un efect exoterm pronunțat, însoțit pe curba TG de o pierdere de masă, ca urmare a descompunerii combinației complexe formate.

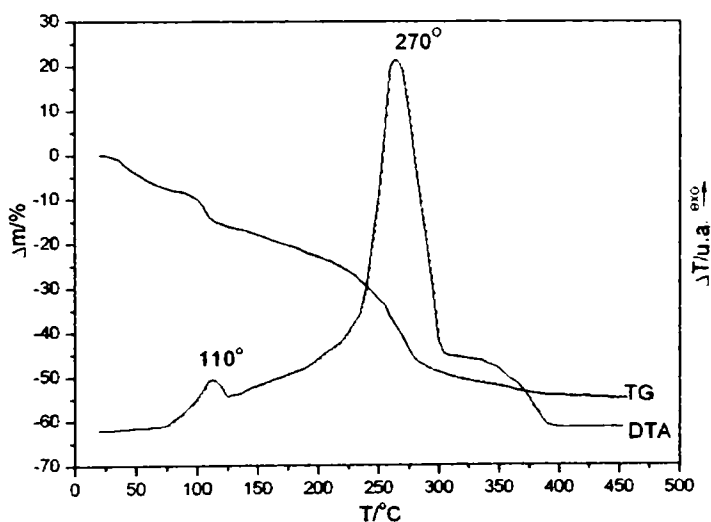


Fig.III.40. Curbele termice TG și DTA pentru gelul  $E_5$  uscat la  $40^\circ C$ .

Pentru toate gelurile ( $E_i$ ) uscate la  $40^\circ C$  s-au înregistrat pe curbele TG și DTA efecte similare atribuite celor două procese termice: reacția redox de formare a complexului, respectiv descompunerea acestuia.

Pe baza curbelor termice obținute pentru gelurile  $E_i$  uscate la  $40^\circ C$ , s-a stabilit temperatura de  $130^\circ C$  ca temperatura optimă de sinteză a combinațiilor complexe înglobate în matricea de silice.

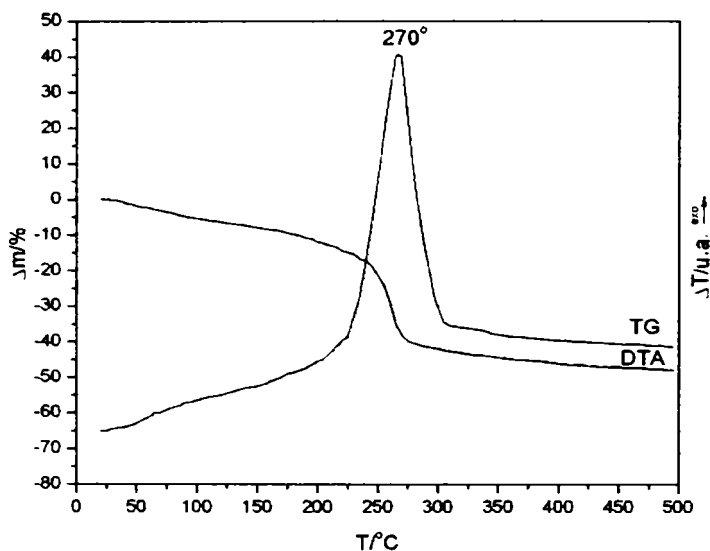


Fig.III.41. Curbele termice TG și DTA pentru gelul E<sub>5</sub> tratat la 130°C.

În figura III.41. sunt prezentate curbele termice TG și DTA înregistrate pentru gelul E<sub>5</sub> (TEOS-EG-AM) tratat termic la 130°C timp de 6 ore, când în porii matricii s-a format combinația complexă precursoră a feritei de Ni,Zn. Până la 200°C, se înregistrează o pierdere de masă ce corespunde eliminării produșilor volatili ai reacției de policondensare a matricii precum și a apei din combinația complexă. Pierderea de masă din intervalul 200-300°C însoțită de efect exoterm se datorează descompunerii oxidative a combinației complexe cu formarea în matrice a amestecului de oxizi metalici. În acest interval de temperatură au loc și procese cu pierdere de masă caracteristice evoluției termice a matricii de silice. Până la 500°C se mai înregistrează o pierdere ușoară de masă ce se datorează avansării procesului de policondensare a matricii de silice.

În figura III.42 sunt prezentate curbele TG înregistrate la încălzirea în aer, până la 500°C a gelurilor: E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, E<sub>3</sub>, E<sub>4</sub>, E<sub>5</sub>, E<sub>6</sub> (TEOS-EG-AM) (vezi tabelul III.11) tratate termic la 130°C, timp de 6 ore. Pentru toate gelurile se înregistrează aceleași procese termice (discutate pentru gelul E<sub>5</sub> – fig. III.41). Pierderile de masă din domeniul 200-300°C, în care are loc descompunerea combinației complexe din porii matricii sunt dependente în mare măsură de concentrația complexului în matrice.

Conform studiului efectuat asupra sistemului TEOS-EG-H<sub>2</sub>O (cap.III.1.1), în procesul de formare a matricii de silice, EG interacționează chimic cu grupările funcționale ale matricii, încă din faza de gelifiere, ducând la formarea unei matrici hibride ce conține lanțuri organice de tipul ≡Si-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-Si≡, care prin tratament termic se descompun oxidativ, exoterm, în intervalul 250-300°C.

Pe baza acestor constatări, considerăm că la sinteza gelurilor E<sub>i</sub> (TEOS-EG-AM) etilenglicolul poate să participe, atât la reacția redox de formare a complexului cât și în reacția cu grupările funcționale ale matricii.

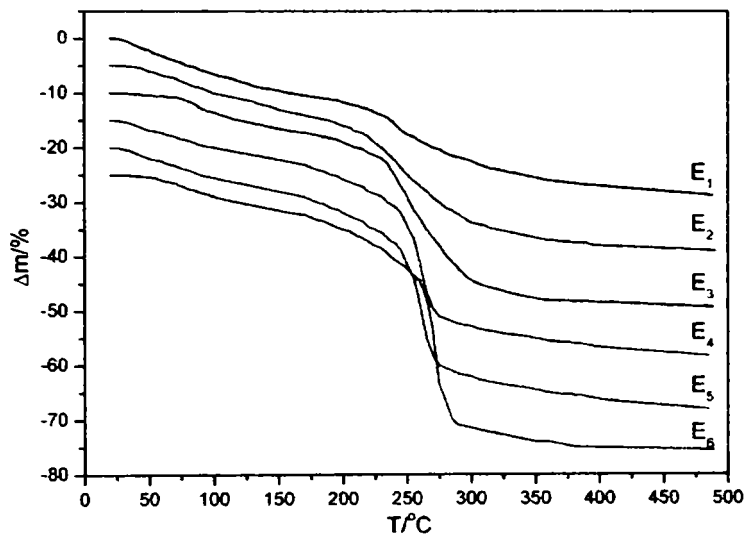


Fig.III.42. Curbele TG ale gelurilor E, (TEOS-AM-EG) de compoziții diferite tratate termic la 130°C

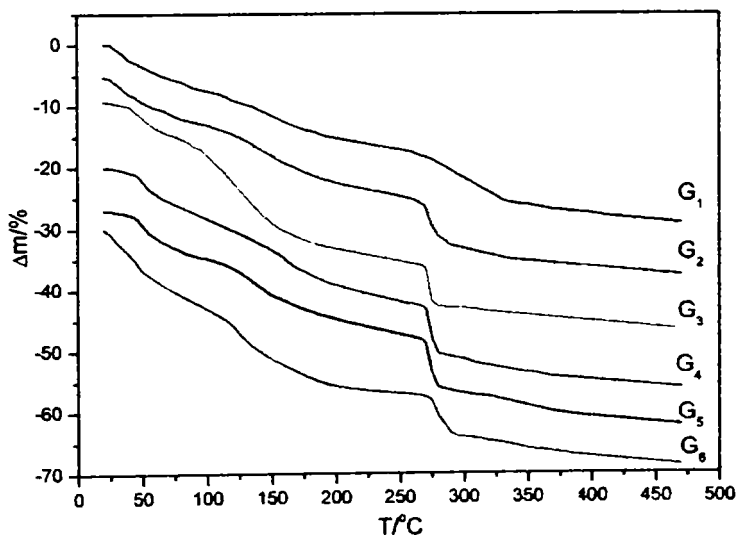


Fig.III.43. Curbele TG ale gelurilor G, (TEOS-EG-H<sub>2</sub>O) de compoziții diferite tratate termic la 130°C

Pentru a pune în evidență legarea chimică a EG în procesul de formare a matricii, au fost sintetizate geluri G<sub>i</sub> (fără azotați metalici) în rapoarte molare

(TEOS:EG:H<sub>2</sub>O) corespunzătoare celor utilizate în gelurile E<sub>i</sub>. Aceste geluri, obținute la 130°C (6 ore) au fost supuse analizei termice în aer, până la 500°C (fig.III.43).

Se constată că toate gelurile studiate prezintă pierdere de masă în intervalul 250-300°C, corespunzătoare descompunerii părții organice rezultate prin legarea chimică a EG în matrice. Aceste pierderi sunt funcție de raportul TEOS:EG introdus în sinteză.

Din cele prezentate, rezultă că la sinteza gelurilor E<sub>i</sub> (TEOS-EG-AM) o parte din etilenglicolul introdus în sinteză se consumă în procesul de formare a matricii, astfel încât poate afecta formarea cantitativă a combinației complexe de tip glioxilat.

Pentru a evita acest neajuns am sintetizat geluri M<sub>i</sub> (TEOS-EG-AM-H<sub>2</sub>O) de compoziții corespunzătoare gelurilor E<sub>i</sub>, dar cu adaus suplimentar de EG (corespunzător unui raport TEOS: EG de 1:1), față de cel utilizat în sinteza combinațiilor complexe (EG:AM = 1:1) care asigură formarea cantitativă a complexului.

Toate gelurile M<sub>i</sub> au fost supuse analizei termice până la 500°C în aer, înregistrându-se aceleași procese termice ca și în cazul gelurilor E<sub>i</sub>.

Din rezultatele prezentate în tabelul III.12, se constată că în domeniul 200-300°C în care are loc procesul de descompunere exotermă a combinației complexe pierderile de masă nu sunt proporționale cu concentrația complexului în matrice. Aceasta se explică prin suprapunerea în acest domeniu de temperatură a celor două procese: descompunerea combinației complexe și descompunerea lanțurilor organice din matricea hibridă. Peste 350°C masa probelor se menține aproximativ constantă, reziduu conținând amestecul de oxizi metalici în matricea de silice.

Tabel.III.12 Rezultatele analizei termice a gelurilor M<sub>i</sub> tratate termic la 130°C

Pierdere (% masa)	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>	M <sub>4</sub>	M <sub>5</sub>	M <sub>6</sub>
Δm [%] 20-200°C	19	23	19	16	19	17
Δm [%] 200-300°C	21	15	22	23	27	28
Δm [%] 300-500°C	5	5	3	5	3	3
m <sub>rez</sub> [%] (500°C)	55	57	56	56	51	52

Din studiul de analiză termică, cu privire la interacția EG cu TEOS-ul în prezența azotaților metalici (AM) s-a constatat că EG -ul se leagă chimic în matricea de silice în porii căreia se formează combinația complexă de tip carboxilat de Fe(III), Ni(II), Zn(II).

Astfel, combinația complexă precursoră a feritei de Ni,Zn este înglobată într-o matrice hibridă. În urma tratamentului termic al gelurilor, rezultă o matrice de silice cu morfologie modificată (mărimea și distribuția porilor), ce are influență asupra mărimii și formei nanoparticulelor de ferită înglobate.

**III.2.1.3.1 Analiza FT-IR**

Prin analiza FT-IR am pus în evidență formarea în matricea de silice a combinației complexe de tip carboxilat a Fe(III), Ni(II), Zn(II).

În figura III.44 sunt prezentate spectrele FT-IR ale gelurilor E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, E<sub>3</sub>, E<sub>4</sub>, E<sub>5</sub>, E<sub>6</sub> uscate la 40°C.

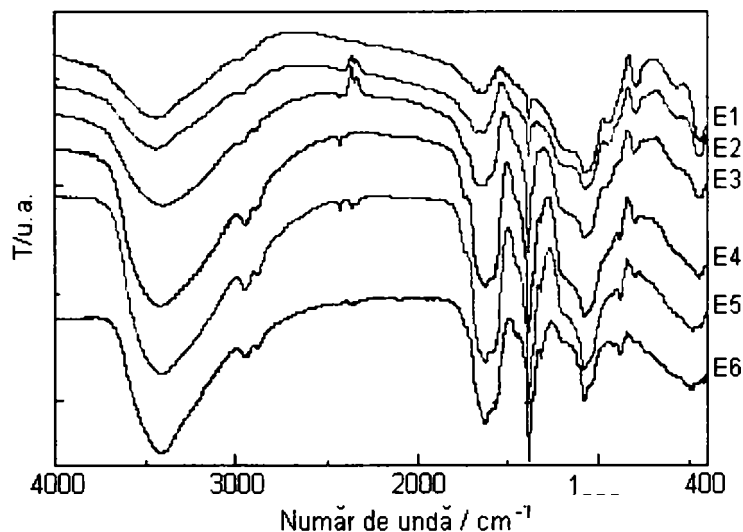


Fig. III.44. Spectrele FT-IR ale gelurilor E (TEOS-AM-EG), de compoziții diferite, uscate la 40°C.

Spectrele corespunzătoare prezintă toate benzile caracteristice matricii ( $3460\text{ cm}^{-1}$ ,  $1640\text{ cm}^{-1}$ ,  $1075\text{ cm}^{-1}$  cu umăr la  $1200\text{ cm}^{-1}$ ,  $960\text{ cm}^{-1}$ ,  $800\text{ cm}^{-1}$ ,  $580\text{ cm}^{-1}$  și  $475\text{ cm}^{-1}$ ) [100] precum și benzi caracteristice ionului azotat (la  $1380\text{ cm}^{-1}$  – bandă intensă) și etilenglicolului (la  $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  și la  $880\text{ cm}^{-1}$ ) prezenți în porii matricii ca reactanți pentru formarea combinației complexe [289].

În fig. III.45 sunt prezentate spectrele FT-IR ale gelurilor tratate termic la  $130^\circ\text{C}$ , când are loc în porii matricii reacția redox dintre ionii azotat și etilenglicol, cu formarea combinațiilor complexe de tip carboxilat. În spectrele prezentate se observă, în primul rând dispariția benzii de la  $1380\text{ cm}^{-1}$  caracteristică ionului  $\text{NO}_3^-$ , ca urmare a consumării acestuia în reacția redox.

De asemenea, în zona  $1320\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$  apar benzi caracteristice combinațiilor complexe de tip carboxilat [223, 246] :  $\nu_s(\text{C-O}) + \delta(\text{OCO})$  la  $1311\text{ cm}^{-1}$ , respectiv  $\nu_s(\text{COO}^-)$  la  $1360\text{ cm}^{-1}$ , cu excepția spectrelor corespunzătoare probelor E<sub>1</sub> și E<sub>2</sub> (în care concentrația complexului este foarte mică). Banda caracteristică vibrației asimetrice  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  de la  $1620\text{ cm}^{-1}$  se suprapune peste cea caracteristică vibrațiilor  $\text{H}_2\text{O}$ , iar banda caracteristică vibrației  $\nu(\text{C-OH})$  din gruparea carboxilică, care apare la  $1060\text{ cm}^{-1}$ , se suprapune peste banda caracteristică  $\nu(\text{Si-O-Si})$ , ducând la creșterea în intensitate a acestor benzi.



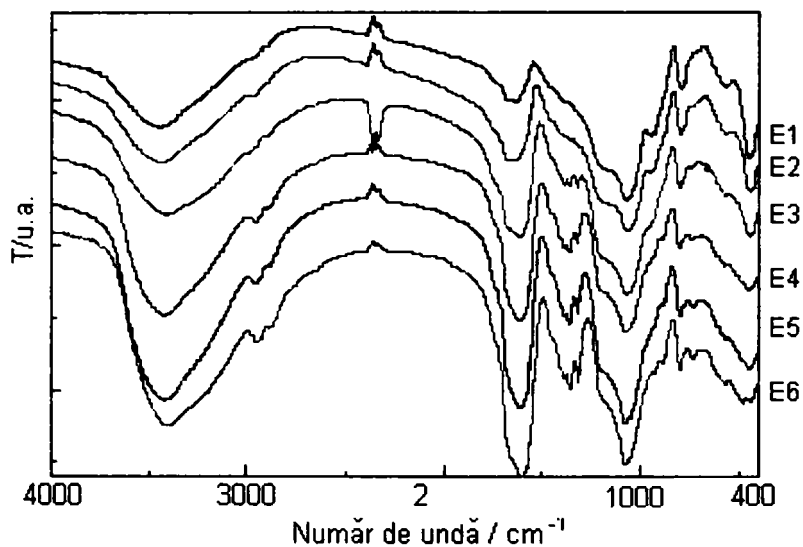


Fig. III.45. Spectrele FT-IR ale gelurilor E<sub>i</sub> (TEOS-AM-EG), de compoziții diferite, tratate termic la 130°C.

Din spectrele gelurilor N<sub>i</sub>, uscate la 40°C, respectiv 130°C, prezentate în fig. III.46, respectiv III.47, se observă în ambele situații prezența benzii de la 1380 cm<sup>-1</sup>, caracteristică ionului azotat, ceea ce arată că acesta nu se descompune prin tratare termică la 130°C.

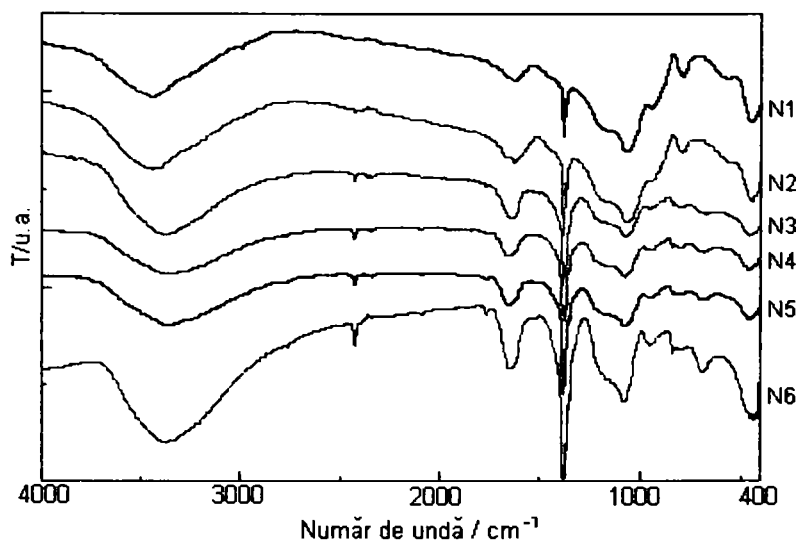


Fig. III.46. Spectrele FT-IR ale gelurilor N<sub>i</sub> (TEOS-AM), de compoziții diferite, uscate la 40°C.

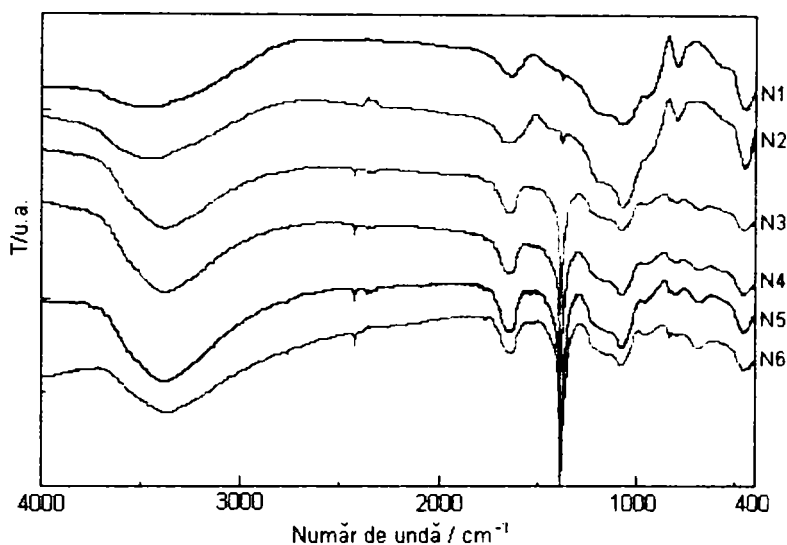


Fig. III.47. Spectrele FT-IR ale gelurilor  $N_i$  (TEOS-AM), de compoziții diferite, uscate la  $130^\circ\text{C}$ .

În concluzie, analiza FT-IR a pus în evidență (i) formarea gelului de silice, (ii) prezența azotaților metalici și a EG în porii gelului, (iii) desfășurarea reacției redox în pori, și (iv) formarea combinațiilor complexe de tip carboxilat înglobate în porii matricii.

#### III.2.1.4. Obținerea nanocompozitelor $x(\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4)/(100-x)\text{SiO}_2$

În vederea obținerii nanocompozitelor  $x(\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4)/(100-x)(\text{SiO}_2)$  ( $x = 10, 20, 30, 40, 50, 60\%$ , procente de masă), gelurile  $E_i$  (TEOS:EG:AM), respectiv  $M_i$  (TEOS:EG:AM:H<sub>2</sub>O, cu exces mai mare de EG) obținute la  $130^\circ\text{C}$ , ce conțin precursorii feritici de tip carboxilat de Fe(III), Ni(II), Zn(II), înglobați în matrice de silice, au fost supuse tratamentului termic la temperaturile de  $600^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ , timp de 3 ore.

Probele obținute au fost analizate prin difractometrie de raze X pentru a pune în evidență fazele cristaline ce apar în sistem.

##### III.2.1.4.1. Analiza prin difracție de raze X a nanocompozitelor obținute prin calcinarea gelurilor

Spectrele RX (utilizând radiația Cu-K $\alpha$ ) ale probelor E1-E6, respectiv M1-M6, calcinate la  $600^\circ\text{C}$ , nu au pus în evidență prezența fazelor cristaline, decât în cazul probelor E6 și M6 (cu concentrație mare de oxizi metalici în  $\text{SiO}_2$ ), unde se evidențiază o tendință de cristalizare a fazei spinelice. În figura III.48 este prezentat spectrul RX al probei E6, calcinată la  $600^\circ\text{C}$ .

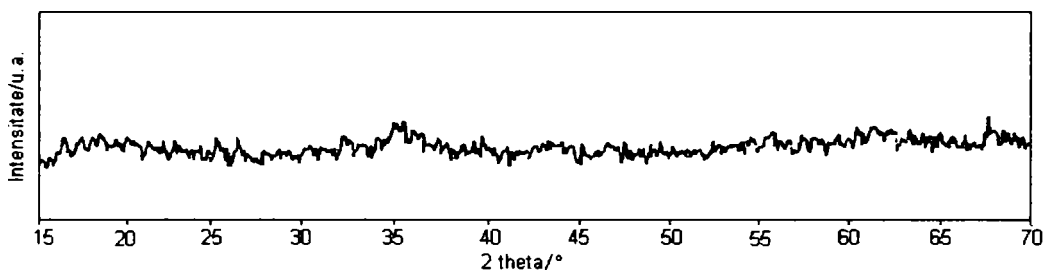


Fig.III.48. Spectrul RX (radiație Cu-K $\alpha$ ) al probei E6 calcinată la 600°C

În cazul probelor E<sub>i</sub>, respectiv M<sub>i</sub> de compoziții diferite (vezi tabelul III.11) calcinate direct la 800°C, spectrele RX înregistrate (utilizând radiația Cu-K $\alpha$ ) pun în evidență prezența în matricea de silice a mai multor faze cristaline.

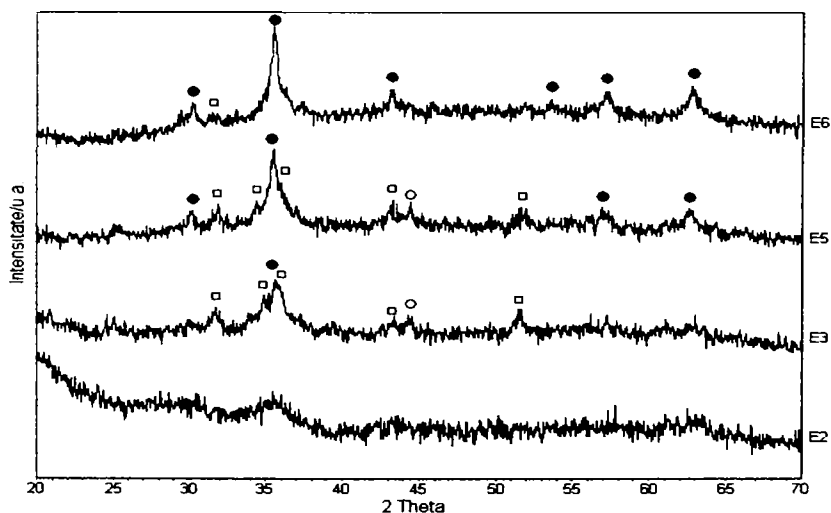


Fig.III.49. Spectrele RX ale probelor E2, E3, E5, E6, calcinate la 800°C (3 ore), (radiația Cu-K $\alpha$ )  
 • (Ni,Zn) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>    □ Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> - fayalite    ▼ cuarț    \* Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>H

Astfel, în spectrele probelor E<sub>i</sub> (E2, E3, E5, E6) – fig. III.49, respectiv M<sub>i</sub> (M<sub>3</sub>, M<sub>5</sub>, M<sub>6</sub>) – fig. III.50, pe lângă maximele caracteristice feritei de Ni,Zn, se înregistrează și maxime ale altor faze, identificate ca fiind Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (fayalite)[292,293] respectiv Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>H (nickel oxide hidroxide)[294].

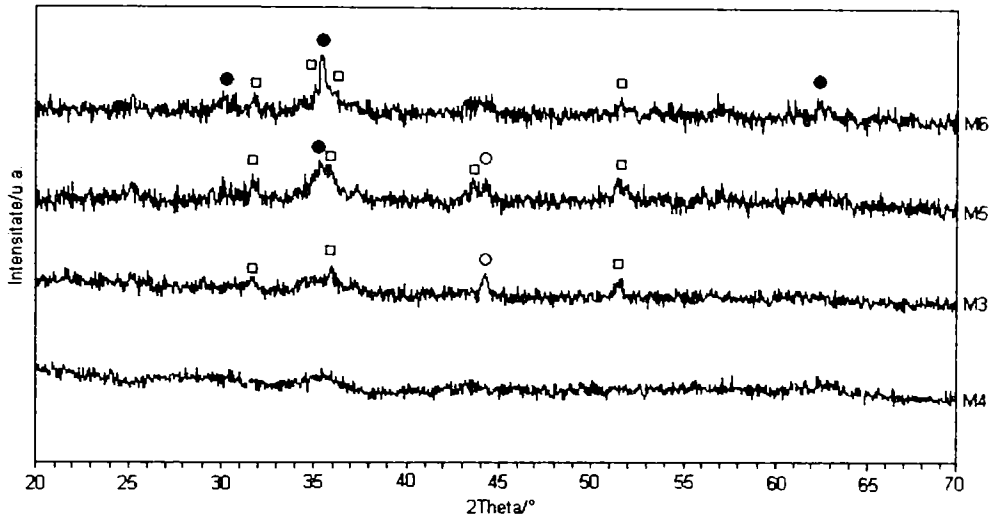


Fig.III.50. Spectrele RX (radiație CuK $\alpha$ ) ale probelor M3, M5, M6, calcinate la 800°C (3 ore)  
 •  $(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$     □  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  - fayalite    ▼ cuarț    \*  $\text{Ni}_2\text{O}_3\text{H}$

În fig. III.51. sunt prezentate spectrele RX (radiație Cu-K $\alpha$ ) obținute pentru probele  $M_i$  ( $M1 \div M6$ ) calcinate la 1000°C. Și în acest caz fazele secundare ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  și  $\text{Ni}_2\text{O}_3\text{H}$ ) sunt evidențiate în spectre, alături de faza spinelică, mai bine cristalizată.

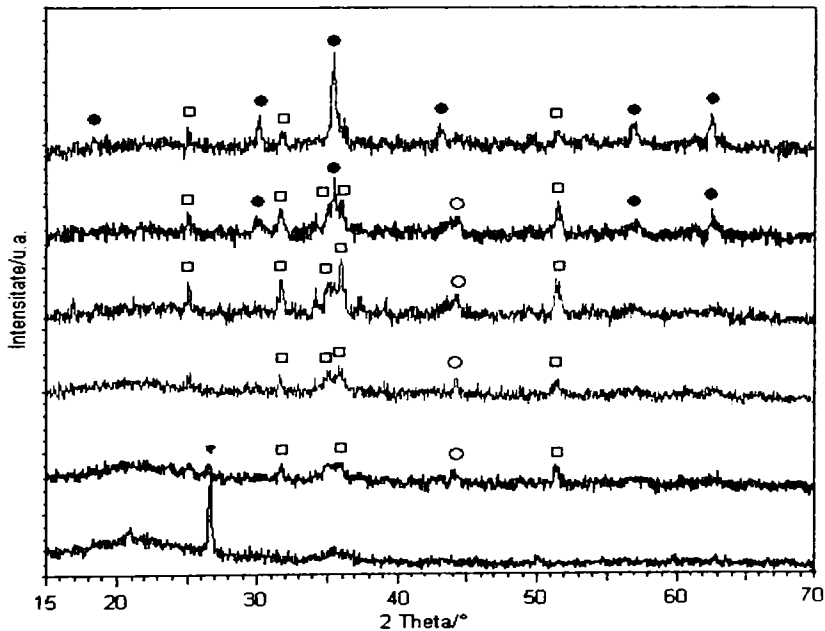


Fig.III.51 Spectrele RX (radiația Cu-K $\alpha$ ) ale pulberilor obținute prin calcinarea gelurilor  $M_i$  la 1000°C,  
 •  $(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$     □  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  - fayalite    ▼ cuarț    \*  $\text{Ni}_2\text{O}_3\text{H}$

Deși spectrele probelor M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>, nu evidențiază clar liniile feritei de Ni,Zn, probele corespunzătoare prezintă proprietăți magnetice. În spectrul probei M<sub>1</sub> (cu conținut de 10% oxizi metalici în matrice) se înregistrează linii caracteristice cuarțului ca urmare a cristalizării SiO<sub>2</sub>, în aceste condiții.

Prezența fazelor secundare Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> și Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>H în probele E<sub>i</sub> respectiv M<sub>i</sub> se explică prin particularitatea metodei de obținere (descompunerea termică a combinațiilor complexe de tip carboxilat în porii matricii de silice) și a tratamentului termic aplicat.

Conform celor arătate în capitolul II, la descompunerea termică a combinațiilor complexe de tip carboxilat ale Fe(III), Ni(II), Zn(II), datorită atmosferei reductoare (CO) generată in situ, Fe(III) și Ni(II) se reduc parțial la Fe(II), respectiv Ni(0). Acestea se reoxidează cu O<sub>2</sub> din atmosferă la γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [263] și NiO, cu reactivitate ridicată, care interacționează cu ZnO, conducând la formarea feritei de Ni,Zn chiar din timpul descompunerii termice.

La tratarea termică directă a gelurilor (TEOS-EG-AM) obținute la 130°C, când descompunerea termică a combinațiilor complexe de tip carboxilat are loc în porii matricii de silice, procesul de reoxidare a Fe(II) la Fe(III), respectiv Ni(0) la Ni(II) este îngreunat (datorită difuziei lente a O<sub>2</sub> în pori). FeO format interacționează în aceste condiții cu SiO<sub>2</sub> din matrice cu formarea fazei Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

Prezența excesului mare de EG în probele M<sub>i</sub>, poate favoriza procesul de reducere a ionilor metalici în timpul descompunerii combinațiilor complexe de tip carboxilat, favorizând formarea fazelor secundare (fig. III.50, III.51).

Pentru a evita apariția fazelor secundare, probele E<sub>1</sub> ÷ E<sub>6</sub>, respectiv M<sub>1</sub> ÷ M<sub>6</sub> au fost pretratate termic la 400°C, timp de 3 ore, când FeO și Ni(0), formate la descompunerea combinațiilor complexe de tip carboxilat în porii matricii, se reoxidează la γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectiv NiO, care reacționează cu ZnO cu formarea la această temperatură a feritei (Ni,Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Prin tratarea termică ulterioară, la diferite temperaturi, se obține ca unică fază ferita de Ni,Zn sub formă de nanocristalite în matricea de silice.

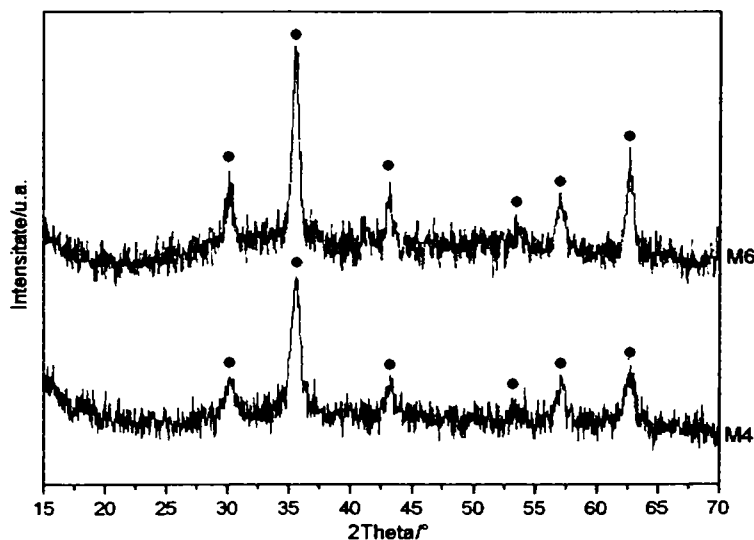


Fig.III.52. Spectrele RX (radiație Cu-K<sub>α</sub>) ale probelor M<sub>4</sub> și M<sub>6</sub>, pretratate termic la 400°C și calcinate la 1000°C.

Astfel, spectrele RX au pus în evidență prezența feritei de Ni,Zn ca unica fază încă de la  $600^\circ C$  în probele cu concentrație mare de ferită, mai bine cristalizată la  $800^\circ C$ .

În figura III.52, sunt prezentate spectrele RX (utilizând radiație Cu- $K_\alpha$ ), ale probelor  $M_4$  și  $M_6$  calcinate la  $1000^\circ C$  timp de trei ore, după pretratare termică la  $400^\circ C$ , timp de 3 ore. În aceste spectre a fost pusă în evidență ca unică fază cristalizată, ferita de Ni,Zn.

Semilărgimea mare a picurilor de difracție, arată că diametrul mediu a cristalitelor din probă este de ordinul nanometrilor. O estimare a diametrului mediu al nanoparticulelor, pe baza formulei lui Scherrer [295], arată că acestea se înscriu în domeniul  $5 \div 25$  nm, funcție de concentrația feritei în matrice, diametrul micșorându-se sensibil cu scăderea concentrației feritei în  $SiO_2$ .

Pentru a pune în evidență formarea feritei de Ni,Zn în probele  $M_i$  de compoziții diferite ( $M_1$ -10%;  $M_2$ -20%;  $M_3$ -30%;  $M_4$ -40%;  $M_5$ -50%;  $M_6$ -60%), în special la concentrații mici de ferită în  $SiO_2$ , au fost înregistrate spectrele RX ale probelor  $M_i$  utilizând radiația Mo- $K_\alpha$ . Toate spectrele obținute pun în evidență prezența feritei de Ni,Zn ca unică fază în matricea de  $SiO_2$ , indiferent de concentrație.

În figura III.53 sunt prezentate spectrele (înregistrate cu radiație Mo- $K_\alpha$ ) probelor  $M_3$ ,  $M_4$  și  $M_6$  obținute prin descompunere termică la  $400^\circ C$ , urmată de calcinare la  $1000^\circ C$ , comparativ cu spectrul probei  $M_4$  calcinată direct la  $1000^\circ C$ .

Ferita de Ni, Zn este evidențiată în spectrele RX (înregistrate cu radiație Mo- $K_\alpha$ ) ale probelor  $M_i$ , încă de la  $600^\circ C$  începând cu proba  $M_3$  (30%ferită în  $SiO_2$ ). În figurile III.54 și III.55 sunt prezentate spectrele RX ale probelor  $M_1$  (fig. III.54), respectiv  $M_3$  (fig. III.55) pretratate termic la  $400^\circ C$ , apoi recaldate la  $600^\circ C$ ,  $800^\circ C$ ,  $1000^\circ C$ .

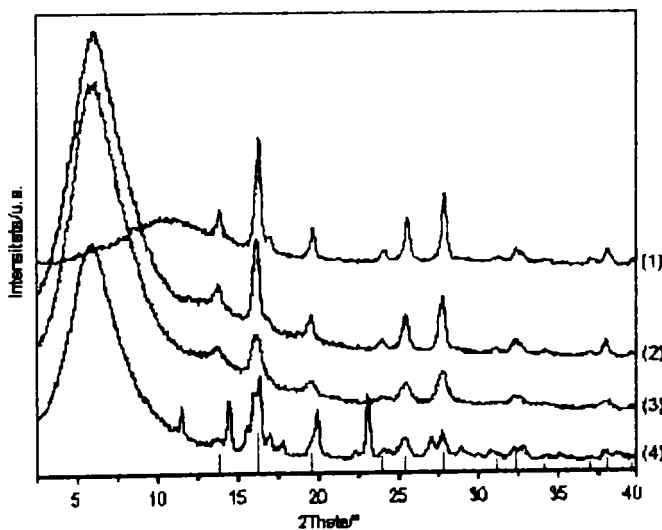


Fig.III.53. Spectrele RX (radiație Mo- $K_\alpha$ ) ale probelor descompuse termic la  $400^\circ C$  și calcinate la  $1000^\circ C$ : (1)  $M_6$ ; (2)  $M_5$ ; (3)  $M_4$ , comparativ cu (4) spectrul probei  $M_4$  tratat direct la  $1000^\circ C$

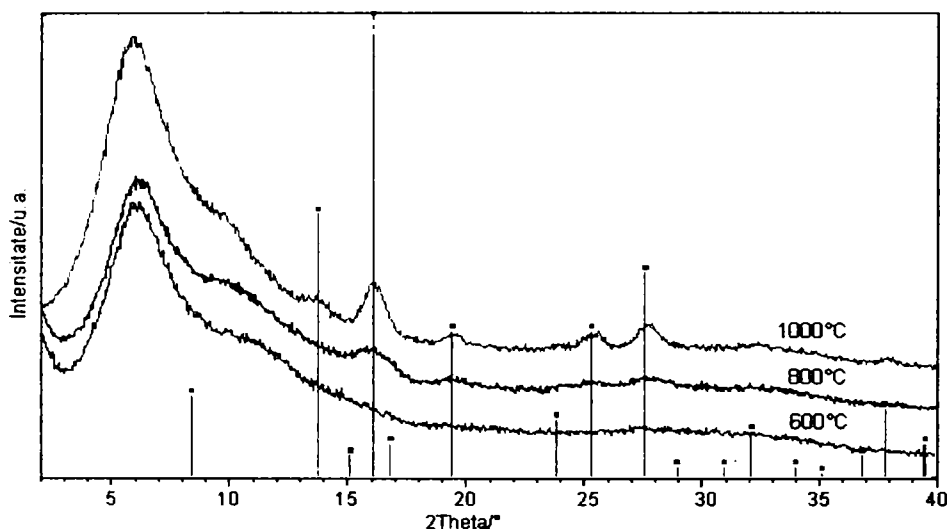


Fig. III.54. Spectrele RX ale probei M1 (10% ferită) pretrată termic la 400°C și recalcinată la diferite temperaturi

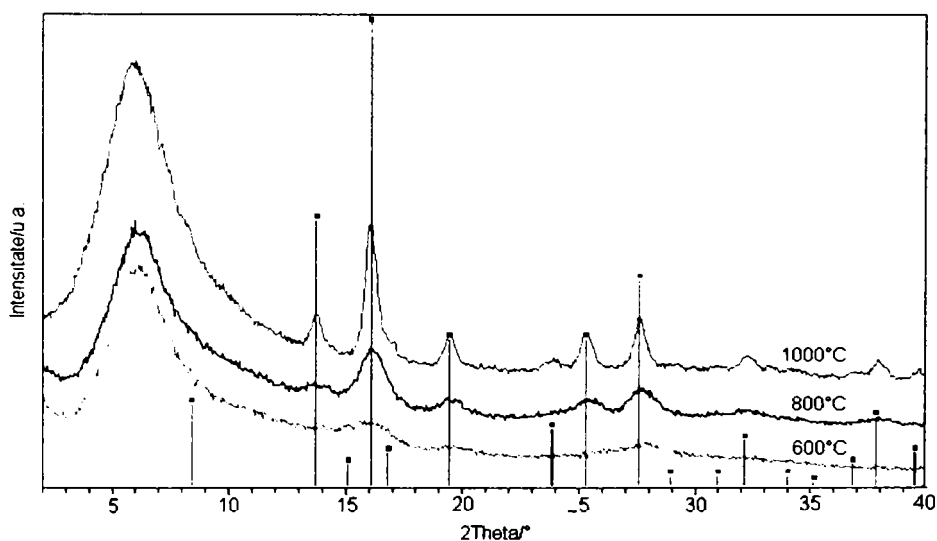


Fig. III.55. Spectrele RX ale probei M3 (30% ferită) pretrată termic la 400°C și calcinată la diferite temperaturi

Studiul RX a pus în evidență evoluția fazelor cristaline în probele E<sub>i</sub>, respectiv M<sub>i</sub>, funcție de tratamentul termic aplicat.

Prin tratamentul termic controlat (pretratare termică la 400°C, urmată de calcinare la diferite temperaturi) al gelurilor M<sub>i</sub> obținute la 130°C, ce conțin combinațiile complexe de tip carboxilat ale Fe(III), Ni(II), Zn(II) înglobate în matrice

de silice, se obține ferita  $(Ni, Zn)Fe_2O_4$ , sub formă de nanocristalite, indiferent de concentrația ei în matrice.

### III.2.1.4.2. Studiu de microscopie electronică TEM

Prin microscopia electronică de transmisie (TEM) a fost pusă în evidență formarea feritei de Ni, Zn sub formă de nanoparticule, în toate probele  $M_i$ , obținute prin pretratare termică la  $400^\circ C$ , urmată de calcinare la diferite temperaturi.

Pe baza imaginilor TEM obținute pentru probele  $M_1$  (10% ferită în  $SiO_2$ ),  $M_2$  (20% ferită în  $SiO_2$ ) și  $M_3$  (30% ferită în  $SiO_2$ ) prezentate în figurile III.56, III.58, III.60, s-au obținut histogramele diametrelor nanoparticulelor, prezentate în fig. III.57, III.59, III.61.



Fig. III.56 Imaginea TEM a probei obținută pentru proba  $M_1$  descompusă la  $400^\circ C$  și calcinată la  $1000^\circ C$

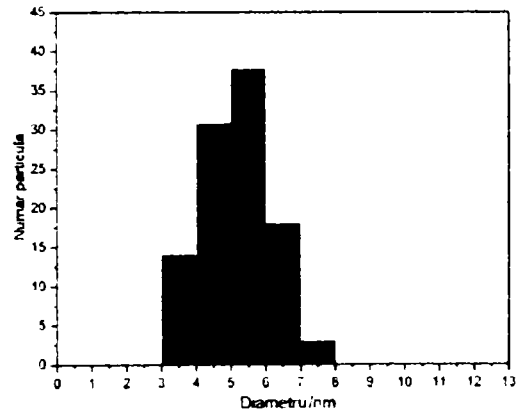


Fig. III.57. Histograma numărului de particule în funcție de diametru pentru proba  $M_1$  ( $400^\circ C$ – $1000^\circ C$ )



Fig. III.58 Imaginea TEM a probei obținută pentru proba  $M_2$  descompusă la  $400^\circ C$  și calcinată la  $1000^\circ C$

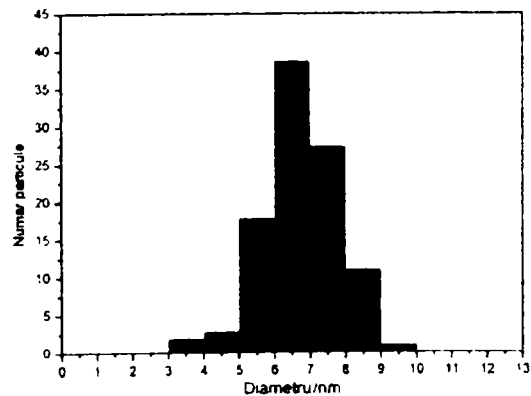


Fig. III.59. Histograma numărului de particule în funcție de diametru pentru proba  $M_2$  ( $400^\circ C$  –  $1000^\circ C$ )



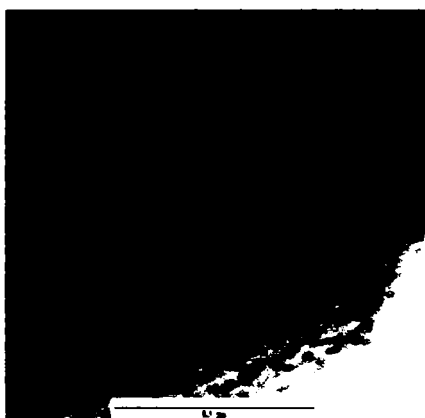


Fig.III.60 Imaginea TEM a probei obținută pentru proba M3 descompusă la 400°C și calcinată la 1000°C

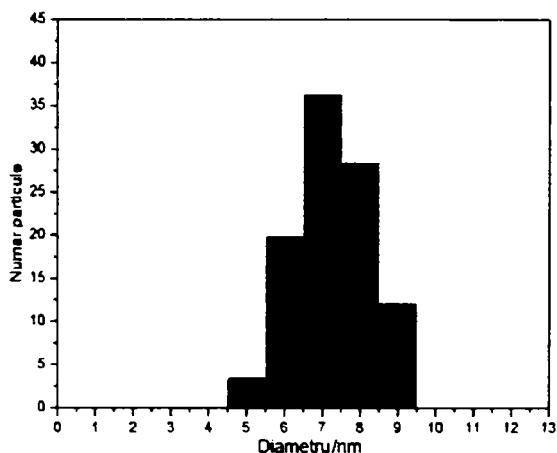


Fig. III.61. Histograma numărului de particule în funcție de diametru pentru proba M3 (400°C - 1000°C)



Fig.III.62. Imaginea TEM a probei obținută pentru proba M3 descompusă la 400°C și calcinată la 800°C



Fig.III.63. Imaginea TEM a probei obținută pentru proba M3 descompusă la 400°C și calcinată la 600°C

Dimensiunea nanoparticulelor de ferită depinde de temperatura tratamentului termic și de concentrația feritei în matrice. Din histogramele prezentate, realizate pe baza imaginilor TEM, se observă că, diametrul mediu al nanoparticulelor de ferită crește ușor cu concentrația feritei în matricea de SiO<sub>2</sub>, diametrele fiind distribuite, în general, într-un interval de ~ 5nm. În cazul probei M6 cu concentrație maximă, 60% ferită în SiO<sub>2</sub>, diametrul nanoparticulelor este cuprins între 10 și 15 nm.

*Influența temperaturii asupra dimensiunii nanoparticulelor de ferită este semnificativă, dimensiunea nanoparticulelor crescând cu creșterea temperaturii. Astfel, în cazul probei M3 (30% ferită în SiO<sub>2</sub>), în funcție de temperatura de*

calcinare, diametrul nanoparticulelor este cuprins: între 5 și 9 nm la 1000°C (fig. III.60, III.61), între 3 și 6 nm la 800°C (fig. III.62), iar la 600°C (fig. III.63), sub 3 nm.

### III.2.1.5. Proprietăți magnetice ale nanocompozitelor $x(\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4)/(100-x)\text{SiO}_2$ obținute

Nanocompozitele  $M_i$  de compoziții diferite, obținute prin calcinarea la 1000°C a gelurilor tratate la 130°C, au fost caracterizate din punct de vedere a proprietăților magnetice, urmărind comportarea acestora în câmp magnetic exterior. Curbele de magnetizare înregistrate confirmă prezența fazei ferimagnetice în toate probele  $M_i$ .

În figura III.64 sunt prezentate curbele de magnetizare obținute pentru probele  $M_1$ ,  $M_4$ ,  $M_6$ . Dependența valorilor magnetizării specifice de saturație și ale câmpului coercitiv de concentrația feritei în matrice este redată grafic în fig. III.65, respectiv fig. III.66.

Valorile înregistrate pentru magnetizarea specifică de saturație (Fig. III.64) corespund fazei ferimagnetice (feritei) ca sistem de nanoparticule, valorile fiind mai reduse decât la ferita masivă (78 uem/g [296,297]). Această scădere a magnetizării de saturație, în cazul nanoparticulelor, se datorează unor efecte de suprafață, cunoscute în literatură [226]. S-a constatat că, cu cât nanoparticulele sunt mai mici, cu atât acest efect este mai pronunțat, după cum se observă și în cazul probelor  $M_i$  (tabelul III.13).

Tabel III.13. Valorile magnetizării specifice de saturație și a câmpului coercitiv, în funcție de procentul de ferită de Ni,Zn în  $\text{SiO}_2$ , obținută la 1000°C

Proba	$M_1$	$M_2$	$M_3$	$M_4$	$M_5$	$M_6$
% ferită în $\text{SiO}_2$	10%	20%	30%	40%	50%	60%
$\sigma_s$ (uem/g)	14.1	19.5	21.0	23.	29.9	34.6
$H_c$ (Oe)	0	2	6	23	39	49

Rezultatul este în acord atât cu datele analizei XRD (fig. III.53. în care se observă modificarea semilărgimii picului de difracție corespunzător planului (311) determinată de variația dimensiunii nanocristalitelor, conform formulei lui Scherrer) și a imaginilor TEM, care pun în evidență creșterea diametrului nanoparticulelor de ferită cu creșterea conținutului procentual al feritei de Ni-Zn în  $\text{SiO}_2$  ( $M_1 - M_6$ ).

Magnetizarea specifică de saturație (înregistrată la câmpul de magnetizare de ~2KOe) este puternic dependentă de conținutul de ferită în matrice, fiind cu atât mai mică cu cât conținutul procentual de ferită este mai redus.

Totuși, deși cu creșterea conținutului procentual de ferită în matrice de la 10% la 60%, magnetizarea crește de ~ 2,5 ori (de la 14.1 uem/g la 34.6 uem/g) comportarea magnetică a nanocompozitelor se modifică semnificativ. Comportarea în câmp magnetic exterior este dependentă de conținutul procentual al feritei în matrice (Fig.III.64), aceasta modificându-se de la o comportare de tip

superparamagnetică ( $H_c = 0$ ) pentru  $c = 10\%$ , până la cea ferimagnetică ( $H_c \neq 0$ ), pentru celelalte concentrații.

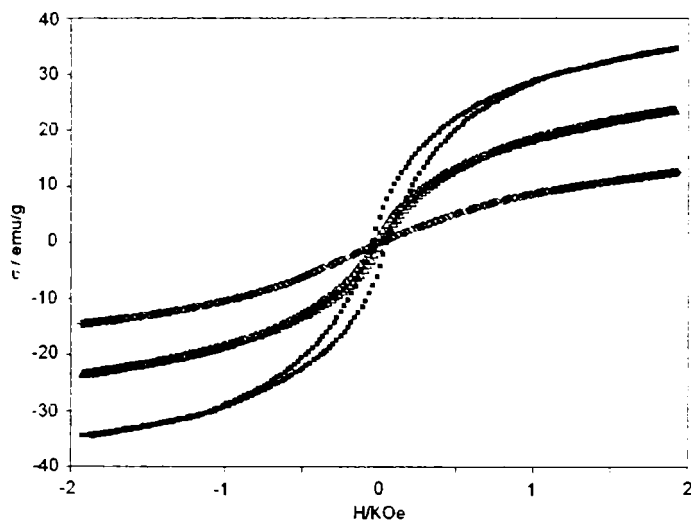


Fig.III.64. Curbele de magnetizare ale probelor obținute prin calcinare la 1000°C a gelurilor M<sub>1</sub>, M<sub>4</sub>, M<sub>6</sub>.

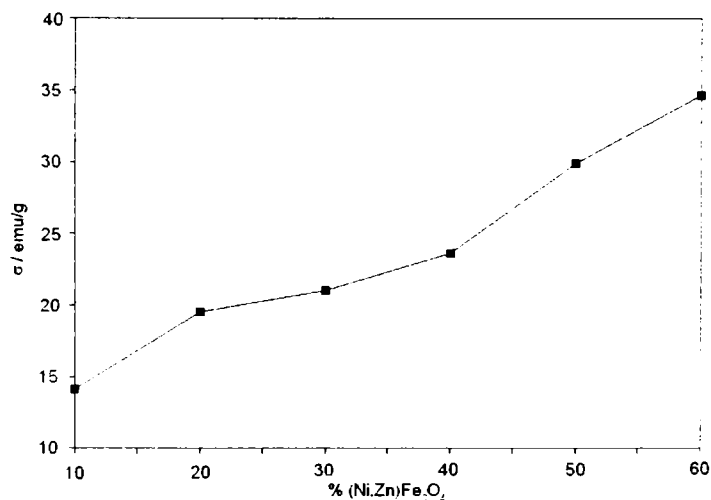


Fig.III.65. Variația magnetizării specifice de saturație ( $\sigma$ ) cu concentrația feritei de Ni,Zn .

Valorile și variația câmpului coercitiv (Fig. III.66, tablul III.13) confirmă încă odată prezența nanoparticulelor ferimagnetice în matricea de silice. Prezența fazei paramagnetice de fayalite [292,293] nu influențează comportarea magnetică la temperatura camerei a nanoparticulelor de ferită Ni-Zn din matricea de silice, deoarece proprietățile magnetice ale feritei (ferimagnetică) diferă cu două, trei ordine de mărime în plus.

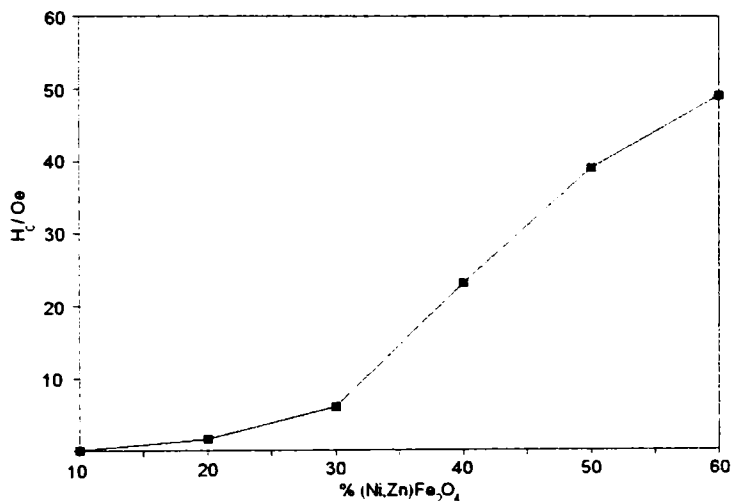


Fig.III.66. Variatia câmpului coercitiv ( $H_c$ ) cu concentrația feritei de Ni,Zn .

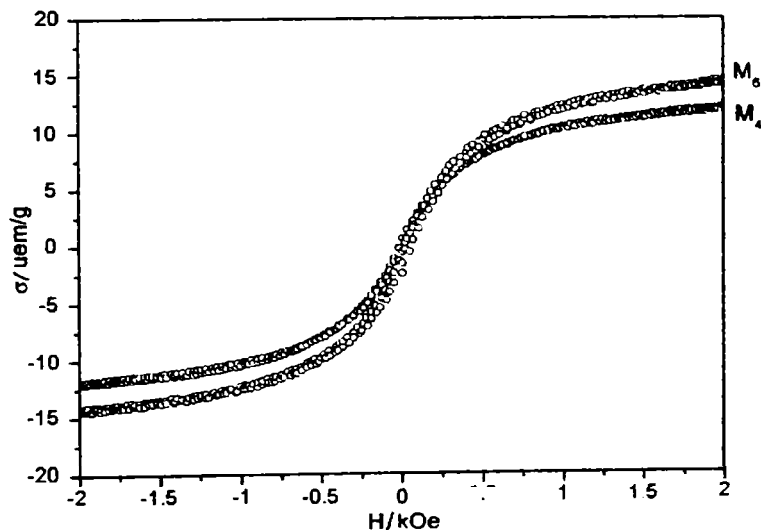


Fig.III.67. Curbele de magnetizare ale probelor M4, M6 pretratate la 400°C și calcinate la 1000°C

O comportare asemănătoare se obține și la temperaturile de 600°C și 800°C, cu mențiunea că valorile  $\sigma_s$  și  $H_c$  scad progresiv cu temperatura, la 600°C proprietățile magnetice fiind sensibil reduse față de 1000°C.

În cazul probelor  $M_1 \div M_6$  pretratate termic la 400°C și apoi calcinate la 1000°C, când în spectru RX apare ca fază unică doar ferita de Ni-Zn, curbele de magnetizare nu mai prezintă ciclu de histereză. În fig. III.67. se prezintă curbele de magnetizare pentru probele M4, respectiv M6. Comportarea superparamagnetică

( $H_c=0$ ), corelată cu valoarea sensibil mai mică a magnetizării de saturație confirmă formarea, în aceste condiții de tratament termic, a nanoparticulilor de ferită foarte fine ( $d < 10\text{nm}$ ), în acord și cu spectrele RX din fig. III.52.

În fig. III.68 și fig. III.69 sunt redată curbele de magnetizare înregistrate în cazul probelor  $M_1$  (10% ferită în SiO<sub>2</sub>), respectiv  $M_3$  (30% ferită în SiO<sub>2</sub>) pretratate termic la 400°C și calcinate la temperaturile de 600°C, 800°C, 1000°C.

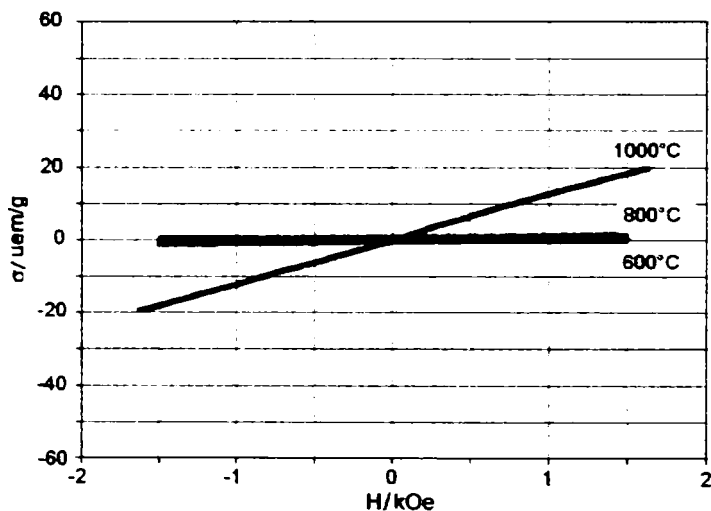


Fig. III.68. Curbele de magnetizare pentru proba  $M_1$  (10% ferită în SiO<sub>2</sub>) pretrată termic la 400°C și calcinată la diferite temperaturi

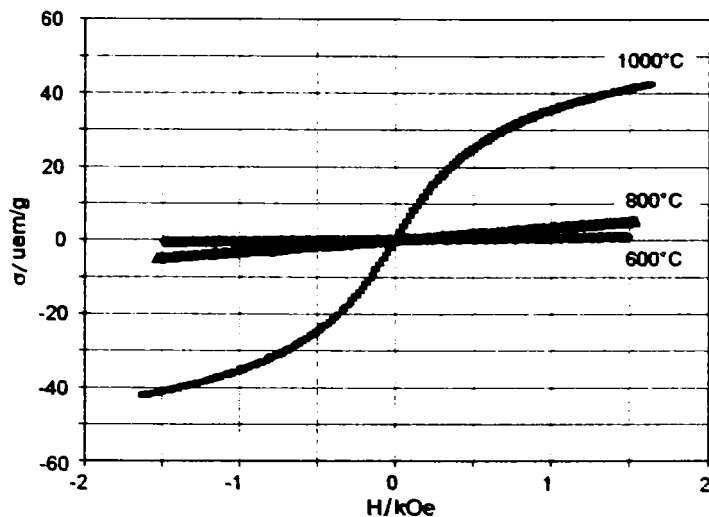


Fig. III.69. Curbele de magnetizare pentru proba  $M_3$  (30% ferită în SiO<sub>2</sub>) pretrată termic la 400°C și calcinată la diferite temperaturi

Așa cum se constată, comportarea magnetică în aceste cazuri este total diferită de cea înregistrată în cazul probelor tratate direct la temperaturi ridicate

(fig. III.64). Astfel se observă că, la câmpul de magnetizare utilizat, nu există ciclu de histereză, magnetizările sunt destul de reduse, iar forma curbelor variază de la superparamagnetică (temperaturi mari, conținut de ferită mare în matrice) până la aproximativ liniară, la temperaturi joase și conținut procentual mic de ferită în matrice.

Această comportare neobișnuită a nanocompozitelor obținute se poate atribui dimensiunilor foarte mici ( $2 \div 9$  nm) ale nanoparticulelor de ferită de Ni-Zn formate în matricea de silice, confirmată de analiza XRD (fig. III.54, fig. III.55) cât și de imaginile de microscopie electronică de transmisie (fig. III.58. ÷ III.63). La asemenea dimensiuni, nanoparticulele sunt în totalitate monodomeniale (din punct de vedere a structurii magnetice) situându-se în domeniul superparamagnetic ceea ce duce la lipsa histerezei, respectiv a câmpului coercitiv. De asemenea, în intervalul de temperatură  $800^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$  au loc procese de restructurare a matricii de silice, care influențează comportamentul magnetic al nanoparticulelor de ferită, contribuind la modificarea semnificativă a proprietăților magnetice ale nanocompozitelor în acest interval de temperatură.

*Comportarea magnetică a nanocompozitelor obținute este așadar influențată semnificativ atât de conținutul procentual al feritei de Ni-Zn în matrice, cât și de temperatura de tratament termic, proprietățile magnetice ale nanoparticulelor intensificându-se cu creșterea acestor parametri.*

### III.2.1.6. Concluzii

Studiul prezentat a pus în evidență obținerea nanocompozitelor  $x(\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4)_x/(100-x)(\text{SiO}_2)$ , prin metoda sol-gel modificată, bazată pe descompunerea termică a combinațiilor complexe de tip carboxilat care se formează în porii matricii, în urma reacției redox dintre EG și azotații metalici.

A fost pusă în evidență formarea gelurilor (TEOS-EG-AM) pentru toate compozițiile studiate (prezentate în tabelul III.13) Interacția etilenglicolului cu tetraetilortosilicatul și produșii de hidroliză ai acestuia favorizează formarea gelurilor (TEOS-AM-EG), influențând și formarea precursorilor de tip carboxilat, precum și morfologia (forma și dimensiunea) nanoparticulelor de ferită obținute în porii matricii de silice.

Prin tratarea termică a gelurilor (TEOS-AM-EG) la  $130^\circ\text{C}$ , are loc în porii matricii reacția redox dintre etilenglicol și azotații metalici, cu formarea combinațiilor complexe de tip carboxilat ale Fe(III), Ni(II), Zn(II), ce constituie precursori ai feritei de Ni,Zn înglobată în  $\text{SiO}_2$ .

La tratarea termică directă a gelurilor obținute la  $130^\circ\text{C}$ , ce conțin precursorii de tip carboxilat înglobați în matrice de silice, se obține ferita de Ni-Zn alături de  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  și  $\text{Ni}_2\text{O}_3\text{H}$  ca faze secundare.

*Tratamentul termic controlat, prin pretratarea termică la  $400^\circ\text{C}$  a gelurilor ce conțin precursorul feritic, urmată de calcinare la diferite temperaturi, conduce la obținerea feritei de Ni, Zn ca unică fază în matricea de  $\text{SiO}_2$ , indiferent de concentrația acesteia în  $\text{SiO}_2$ .* Prin microscopie electronică de transmisie a fost pusă în evidență prezența feritei de Ni,Zn sub forma de *nanoparticule* în toate probele sintetizate, cu dimensiuni cuprinse între  $5$  și  $25$  nm, în funcție de temperatura tratamentului termic și de concentrația feritei în matrice. S-a constatat că dimensiunea nanoparticulelor crește atât cu temperatura tratamentului termic, cât și cu concentrația feritei.

Nanocompozitele obținute  $x(\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4)_x/(100-x)(\text{SiO}_2)$  ( $x=10\%$  - M1, 20% - M2, 30% - M3, 40% - M4, 50% - M5, 60% - M6) prezintă proprietăți magnetice caracteristice sistemelor sub formă de nanoparticule, dependente de concentrația feritei de Ni,Zn în matricea de SiO<sub>2</sub> și de dimensiunea nanoparticulelor, putând fi controlate și optimizate prin intermediul parametrilor de sinteză.

Modificând conținutul procentual al feritei în matrice de la 10% la 60%, magnetizarea specifică de saturație crește de ~2,5 ori, iar câmpul coercitiv de ~49 ori. Corespunzător, *comportarea magnetică a nanocompozitelor se modifică și ea de la o comportare superparamagnetică (fără ciclu de histereză) asemănător fluidelor magnetice, la o comportare ferimagnetică, asemănătoare feritei masive.*

Temperatura de tratament termic schimbă mult proprietățile magnetice, acestea accentuându-se cu creșterea temperaturii. Modul în care se realizează tratamentul termic este de asemenea foarte important. Astfel, în cazul în care probele sunt pretratate termic la 400°C și calcinate la temperaturi mai ridicate, comportarea magnetică a nanoparticulelor este de tip superparamagnetic în toate cazurile (atât la concentrații mari de ferită în matrice, cât și la temperaturi ridicate), cu o variație  $\sigma = f(H)$  aproximativ liniară la concentrații și temperaturi de calcinare mici (sub 15% ferită, respectiv sub 1000°C).

Această comportare se datorează metodei de sinteză utilizată, care permite obținerea de nanoparticule de ferită ultrafine, de formă ~sferică, uniform dispersate în matricea de silice. Rezultatele obținute prezintă importanță practică, întrucât proprietățile magnetice pot fi ușor controlate și optimizate prin condițiile de tratament termic și modificarea raportului ferită/ matrice.

### III.2.2. Extinderea gamei de polioli utilizați la obținerea nanocompozitelor Ni<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> prin metoda sol-gel modificată

Pe baza studiului prezentat în capitolul III.2.1. cu privire la *obținerea nanocompozitelor Ni<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> prin metoda sol-gel modificată*, respectiv prin descompunerea termică a combinațiilor complexe de tip carboxilat ale Fe(III), Ni(II), Zn(II), formate în porii matricii în reacția redox dintre azotații metalici și etilenglicol, *s-a urmărit extinderea gamei de polioli utilizați.*

Tinând cont de cele prezentate în capitolul II, referitor la obținerea feritei de Ni,Zn pornind de la azotații metalici de Fe(III), Ni(II), Zn(II), și polioli: 1,2 etandiol, 1,2-propandiolul, 1,3-propandiolul și glicerina, am studiat obținerea feritei de Ni,Zn înglobată în matrice de silice, prin metoda sol-gel modificată, utilizând aceleași reactanți (azotați metalici - polioli).

Întrucât concentrația feritei în matrice (respectiv compoziția gelurilor inițiale) influențează formarea nanoparticulelor înglobate și proprietățile acestora, s-a studiat obținerea prin metoda sol-gel modificată a nanocompozitelor Ni<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> la două compoziții diferite: 35% ferită în SiO<sub>2</sub>, respectiv 65% ferită în SiO<sub>2</sub>.

#### III.2.2.1. Prepararea gelurilor

Pentru sinteză am utilizat tetraetilortosilicat (TEOS) (Merk, 98%), azotații metalici (AM) (Fluka (p.a.)): Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, etilenglicol (EG), 1,2-propandiol (1,2 PG), 1,3-propandiol (1,3 PG) și glicerina (GL) (Merk,98%) și etanol (EtOH) (98%).

Apa necesară sintezei a fost cea introdusă prin azotații metalici, ca apa de cristalizare. Mediul de reacție este unul acid realizat prin hidroliza acvacationilor metalici. Au fost sintetizate probe corespunzătoare obținerii unui produs final Ni<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> pentru compoziție procentuală de 35% ferită, respectiv 65% ferită în SiO<sub>2</sub> (procente de masă). Compoziția probelor sintetizate este prezentată în tabelul 1.

*Modul de lucru.* În soluția azotați metalici-poliol-etanol se adaugă în picături, sub agitare, soluția etanolică de tetraetilortosilicat. Dacă este cazul se mai adaugă în picături etanol până la omogenizare. După agitare magnetică timp de 30 de minute, pentru omogenizare, soluțiile au fost lăsate să gelificeze la temperatura camerei. După gelifiere, gelurile obținute au fost uscate la temperatura de 40°C, timp de 10 ore, apoi au fost tratate termic la temperatura de 140°C, 5 ore, când are loc reacția redox dintre azotații metalici și polioli, cu formarea în porii matricii a precursorilor de tip carboxilat.

Pulberile astfel obținute au fost studiate prin analiză termică diferențială (DTA), termogravimetrică (TG) și spectroscopie FT-IR, pentru a urmări formarea în porii matricii a combinațiilor complexe de tip carboxilat și comportarea termică a gelurilor sintetizate. În vederea obținerii nanocompozitelor Ni<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, probele au fost apoi tratate termic la diferite temperaturi: 600°C, 800°C, 1000°C. Formarea feritei de Ni-Zn în matricea de silice, morfologia acesteia și proprietățile magnetice, au fost studiate prin difractometrie de raze X (XRD), microscopie electronica prin transmisie (TEM), respectiv măsurători magnetice cvasi-statice (50 Hz).

Tabel.III.13. Compoziția probelor sintetizate.

Proba	Poliol	Cantitatea (moli)							Raport molar	
		TEOS	poliol	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	EtOH	H <sub>2</sub> O	TEOS:Pol:NO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O	
F65-1	EG	0.030	0.120	0.030	0.009	0.005	0.120	-	1 : 4 : 4 : 12	
F65-2	1,2PG	0.030	0.120	0.030	0.009	0.005	0.120	-	1 : 4 : 4 : 12	
F65-3	1,3PG	0.030	0.120	0.030	0.009	0.005	0.120	-	1 : 4 : 4 : 12	
F65-4	GL	0.030	0.120	0.030	0.009	0.005	0.120	-	1 : 4 : 4 : 12	
F35-1	EG	0.110	0.120	0.030	0.009	0.005	0.100	-	1 : 1 : 1 : 3	
F35-2	1,2PG	0.110	0.120	0.030	0.009	0.005	0.100	-	1 : 1 : 1 : 3	
F35-3	1,3PG	0.110	0.120	0.030	0.009	0.005	0.100	-	1 : 1 : 1 : 3	
F35-4	GL	0.110	0.120	0.030	0.009	0.005	0.100	-	1 : 1 : 1 : 3	



### III.2.2.2. Caracterizarea gelurilor (tetraetilortosilicat – azotați metalici – polioli)

În vederea obținerii feritei de Ni,Zn înglobată în matrice de silice, prin descompunerea termică a precursorilor de tip carboxilat formați în porii matricii, în prima etapă am obținut gelurile tetraetilortosilicat – azotați metalici – polioli pentru cele două compoziții.

Aceste geluri, uscate la 40°C, au fost supuse analizei termice (TG și DTA) pentru a urmări desfășurarea reacției redox dintre azotații metalici de Fe (III), de Ni(II), de Zn(II) și polioli, cu oxidarea acestora la anioni de tip carboxilat (glioxilic, lactat, hidroxipropionat sau malonat, glicerat) ce formează cu ionii metalici existenți în porii matricii combinații complexe ce constituie precursori ai feritei [284].

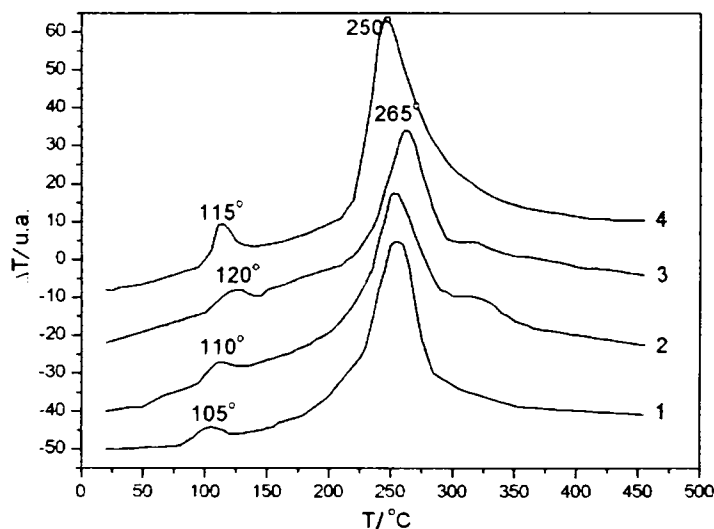


Fig. III.70. Curbele termice DTA corespunzătoare gelurilor F-35 cu diferiți polioli, uscate la 40°C : 1) EG; 2) 1,2PG; 3) 1,3PG; 4) GL

În figura III.70 sunt prezentate curbele termice DTA pentru gelurile F35 sintetizate cu EG (curba 1), 1,2 PG (curba 2), 1,3PG (curba 3) respectiv GL (curba 4), uscate la 40°C. Se observă că în toate cele patru cazuri, pe curba termică DTA se înregistrează un efect exoterm în intervalul 100-120°C, ce corespunde reacției redox dintre polioli și azotații metalici de Fe(III), Ni(II) și Zn(II) cu formarea în porii matricii a combinațiilor complexe polinucleare de tip carboxilat, care se descompun în intervalul 220-350°C, cu efect exoterm.

Și în cazul gelurilor F-65, uscate la 40°C, s-au obținut efecte termice similare pe curbele DTA, corespunzătoare celor două procese: reacția redox azotat -polioli cu formarea combinațiilor complexe de tip carboxilat și descompunerea termică a acestora.

Pe baza datelor de analiză termică pentru gelurile uscate la 40°C, s-a stabilit temperatura optimă de obținere a precursorilor feritici de tip carboxilat, ca fiind 130°C.

Formarea în interiorul matricii a combinațiilor complexe cu liganzi de tip carboxilat a fost confirmată și prin analiza FT-IR a gelurilor sintetizate, uscate la  $40^\circ\text{C}$  – figurile III.71 (probele F-35) și fig.III.72 (probele F-65), respectiv tratate termic la  $130^\circ\text{C}$ : fig. III.73 (probele F-35) și fig.III.74 (probele F-65).

Spectrele FT-IR prezentate în figurile III.71 și III.72 pun în evidență prezența ionilor  $\text{NO}_3^-$  în toate gelurile sintetizate, uscate la  $40^\circ\text{C}$ , confirmată de banda pronunțată de la  $1380\text{ cm}^{-1}$ , caracteristică vibrației ionilor azotați.

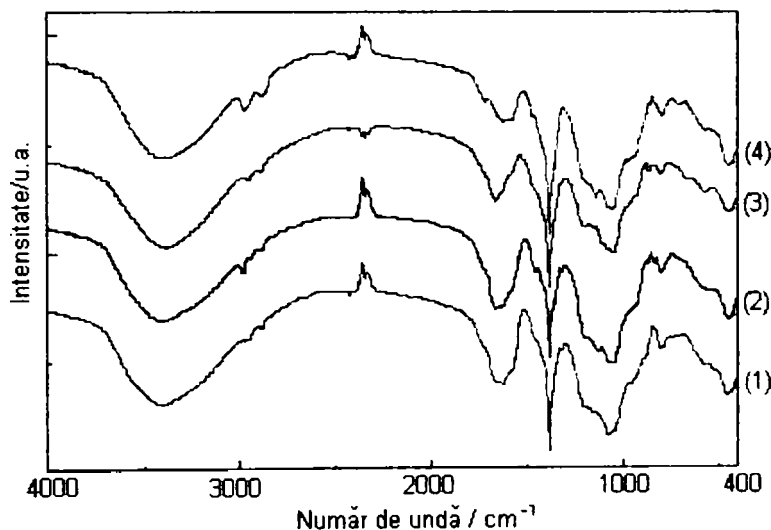


Fig.III.71. Spectrele FT-IR ale gelurilor F35 uscate la  $40^\circ\text{C}$ :  
(1) F35-1, (2) F35-2, (3) F35-3, (4) F35-4.

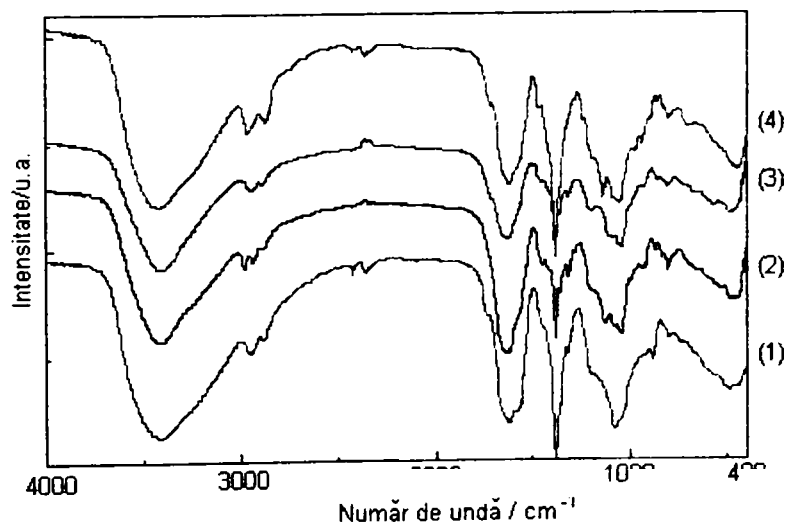


Fig.III.72. Spectrele FT-IR ale gelurilor F65 uscate la  $40^\circ\text{C}$ :  
(1) F65-1, (2) F65-2, (3) F65-3, (4) F65-4.

De asemenea toate spectrele prezintă benzile caracteristice matricii de silice (la 580, 800, 960, 1000-1200, și 3420 cm<sup>-1</sup> [100]) precum și o serie de benzi caracteristice polioliilor (880 cm<sup>-1</sup>, 1100cm<sup>-1</sup>, 2800-3000 cm<sup>-1</sup>).

Din spectrele prezentate în figura III.73, corespunzătoare gelurilor tratate termic la 130°C, se observă în primul rând dispariția benzii de la 1380 cm<sup>-1</sup> caracteristică ionilor azotat, ca urmare a consumării integrale a acestora în reacția redox cu polioliul. Totodată, datorită formării în porii matricii a combinațiilor complexe de tip carboxilat, se constată apariția în spectru a unor benzi caracteristice grupării carboxilat coordonate:  $\nu_s(\text{CO})+\delta(\text{OCO})$  la 1311 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(\text{COO}^-)$  la 1360 cm<sup>-1</sup>, (sau la 1400 cm<sup>-1</sup>) [224, 251].

Banda caracteristică vibrației asimetrice  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  de la 1620 cm<sup>-1</sup> se suprapune peste cea caracteristică vibrațiilor legăturii H-OH, iar banda caracteristică vibrației  $\nu(\text{C-OH})$  din gruparea carboxilică, care apare la 1060 cm<sup>-1</sup>, se suprapune peste banda caracteristică  $\nu(\text{Si-O-Si})$ , ducând la creșterea în intensitate a acestor benzi.

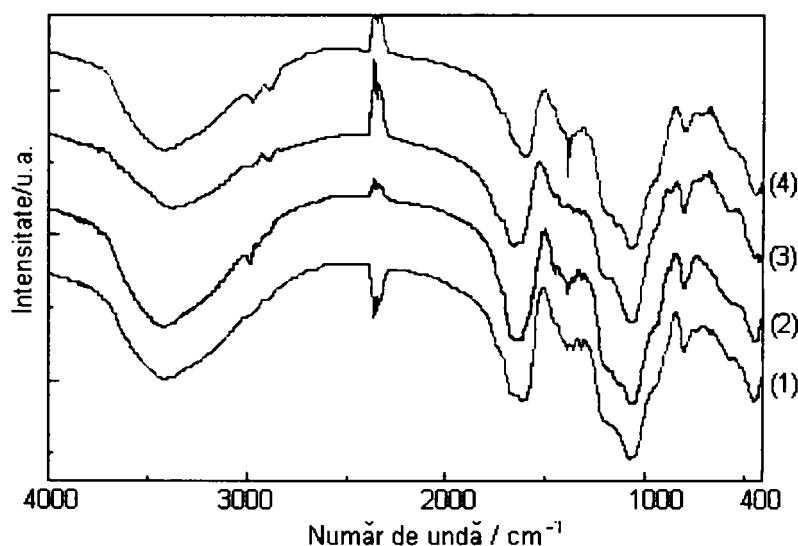


Fig.III.73. Spectrele FT-IR ale gelurilor F35 tratate termic la 130°C:  
(1) F35-1, (2) F35-2, (3) F35-3, (4) F35-4.

Aceste benzi caracteristice grupării carboxilat coordonate apar mai clar în spectrele FT-IR ale probelor F-65, cu concentrație mai mare a precursorilor în matrice, prezentate în figura III.74.

*Datele de analiză termică și spectrometrie FT-IR confirmă desfășurarea în porii matricii de silice a reacției redox dintre polioliul studiat (EG, 1,2PG, 1,3PG, GL) și azotatii metalici de Fe(III), Ni(II), Zn(II) cu formarea combinațiilor complexe de tip carboxilat ale Fe(III), Ni(II), Zn(II) înglobate în matrice, ce constituie precursorii ai feritei de Ni,Zn.*

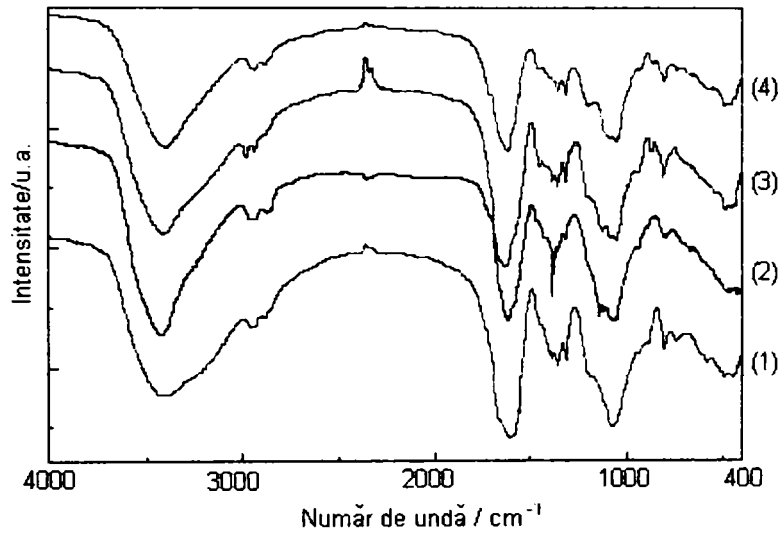


Fig.III.74. Spectrele FT-IR ale gelurilor F65 tratate termic la 130°C:  
(1) F65-1, (2) F65-2, (3) F65-3, (4) F65-4.

### III.2.2.3. Caracterizarea precursorilor feritici

Comportarea la încălzire a gelurilor F-35 și F-65, tratate termic la 130°C, ce conțin combinațiile complexe de tip carboxilat ale Fe(III), Ni(II), Zn(II), au fost studiate prin analiză termică, pentru a urmări descompunerea termică a acestora în vederea stabilirii condițiilor optime de obținere a feritei de Ni,Zn în matrice de silice.

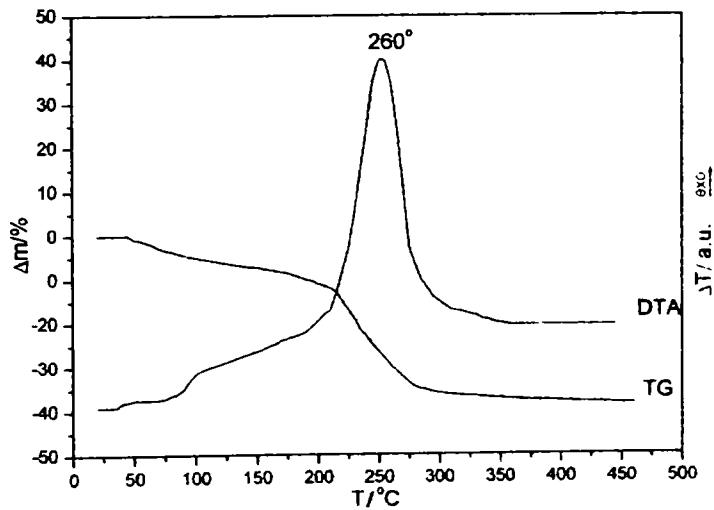


Fig.III.75. Curbele termice TG și DTA ale gelului F35-1 (cu EG) tratat termic la 130°C

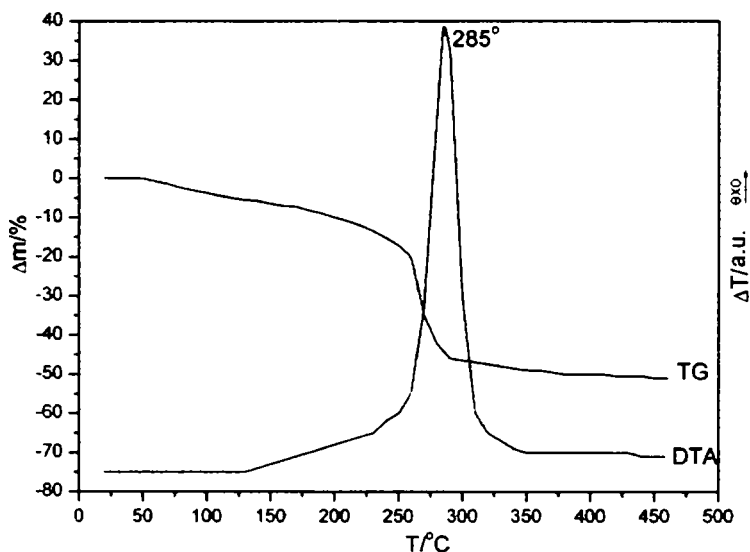


Fig.III.76. Curbele termice TG și DTA ale gelului F65-1 (cu EG) tratat termic la 130°C

În figurile III.75 și III.76 sunt prezentate curbele TG și DTA pentru gelurile sintetizate cu etilenglicol, de compoziții diferite F35-1, respectiv F65-1 tratate termic la 130°C.

Din evoluția curbelor termice, se constată că cele două geluri se comportă asemănător. Pierderea de masă înregistrată până la 200°C se datorează evoluției termice a matricii de silice, eliminării apei adsorbite la suprafață, eventual pierderii unor cantități de apă din complex. Pierderea de masă din intervalul 200-300°C, careia îi corespunde efectul exoterm pronunțat de pe curba DTA, se poate atribui descompunerii termice oxidative a combinațiilor complexe de tip carboxilat înglobată în porii matricii, peste care se suprapune descompunerea lanțurilor organice conținute în matrice. Se constată că în cazul probei cu concentrație mai mare în complex, procesul de descompunere se desfășoară cu viteză mai mare, într-un interval îngust (50°C), efectul exoterm asociat fiind mai intens.

În figurile III.77, III.78, sunt prezentate curbele termice TG și DTA ale gelurilor F35-2, respectiv F65-2, cu 1,2-propandiol, tratate termic la 130°C. Din evoluția curbelor termice ale probei F35-2, prezentate în figura III.75, se observă că etapa de descompunere a combinațiilor complexe de tip carboxilat se desfășoară într-un interval mai larg de temperatură (175 -350°C), pe curba DTA înregistrându-se două efecte exoterme largi.

În cazul gelului F65-2, cu concentrație mai mare de complex în matrice, pe curba DTA (fig.III.78) apar mai multe efecte exoterme, individualizate. Acest comportament precum și pierderea de masă în etape, din intervalul 175-350°C, se poate datora (ca și în cazul combinațiilor complexe nedispersate în matrice – cap. II) formării unui amestec de combinații complexe homopolinucleare de Fe(III), de Ni(II), respectiv de Zn(II).

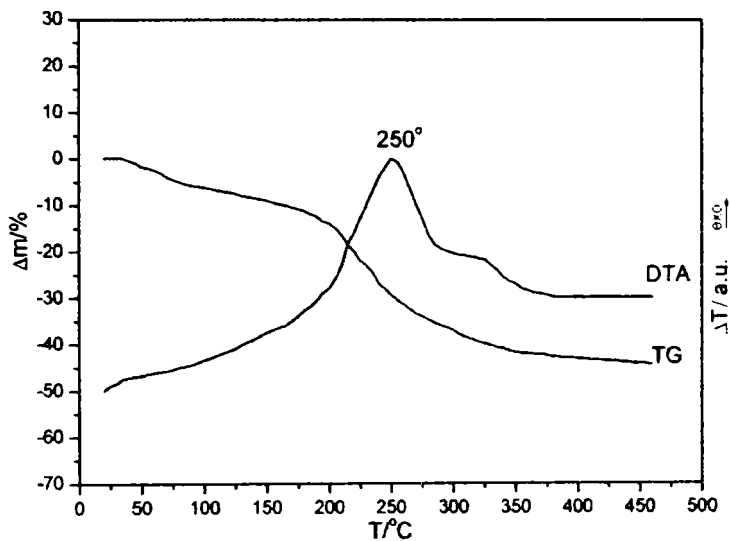


Fig.III.77. Curbele termice TG și DTA ale gelului F35-2 (cu 12PG) tratat termic la  $130^{\circ}\text{C}$

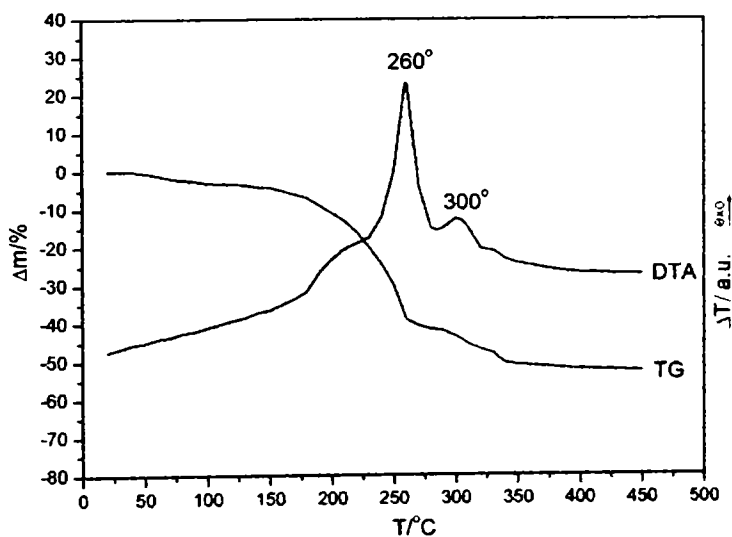


Fig.III.78. Curbele termice TG și DTA ale gelului F65-2 (cu 12PG) tratat termic la  $130^{\circ}\text{C}$

Curbele termice corespunzătoare gelurilor cu 1,3-propandiol: F35-3 (fig.III.79), F65-3 (fig.III.80), respectiv cu glicerină: F35-4 (fig.III.81), F65-4 (fig. III.82) tratate termic la  $130^{\circ}\text{C}$ , prezintă un comportament similar gelurilor cu 1,2-

propandiol, descompunerea oxidativă are loc în etape, în intervalul 200-350°C. Descompunerea în etape este mai puțin evidențiată pe curba DTA, datorită suprapunerii în acest interval a procesului de descompunere oxidativă a lanțurilor organice din matrice, puternic exoterm (vezi cap. III.1)

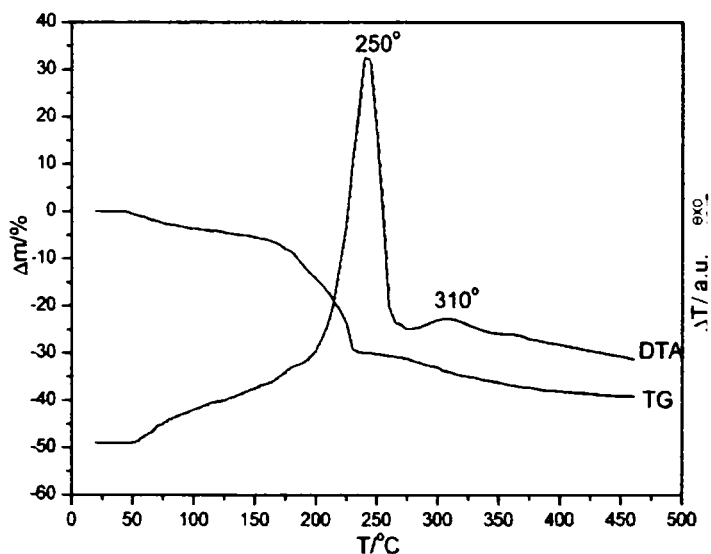


Fig.III.79. Curbele termice TG și DTA ale gelului F35-3 (cu 1,3 PG) tratat termic la 130°C

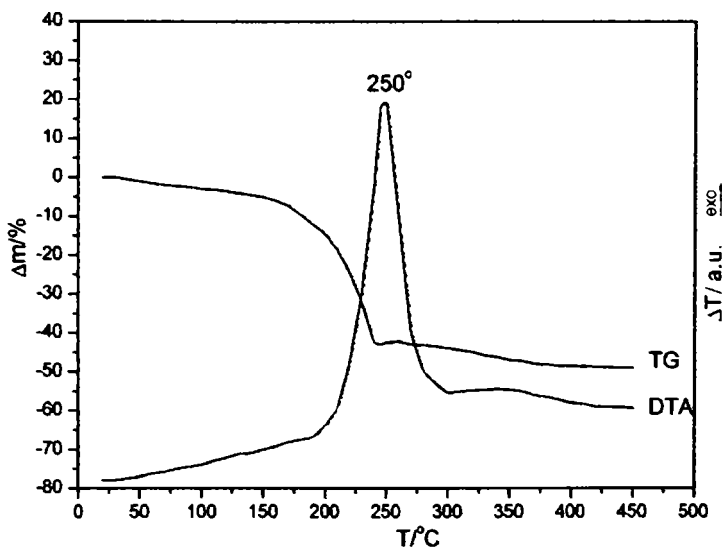


Fig.III.80. Curbele termice TG și DTA ale gelului F65-3 (cu 13PG) tratat termic la 130°C

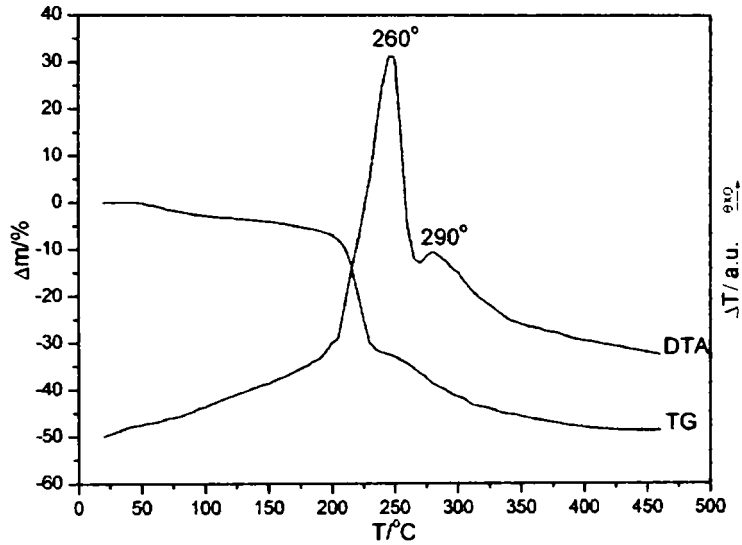


Fig.III.81. Curbele termice TG și DTA ale gelului F35-4 (cu GL) tratat termic la 130°C

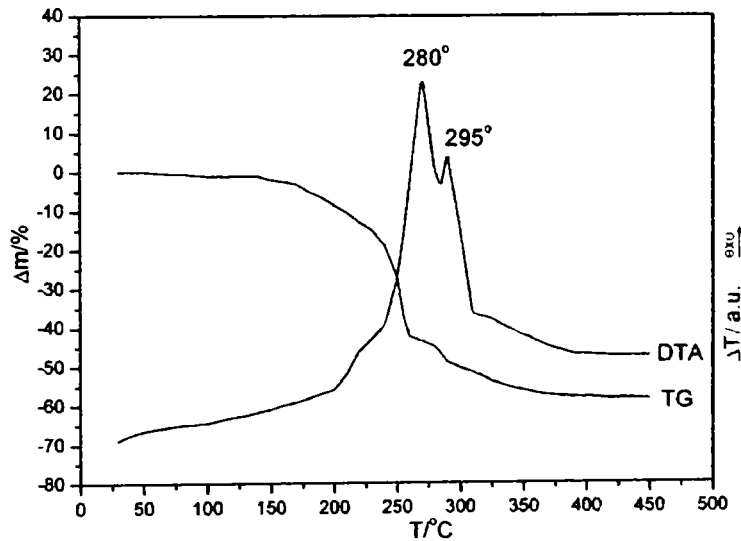


Fig.III.82. Curbele termice TG și DTA ale gelului F65-2 (cu 1,2PG) tratat termic la 130°C

Comportamentul termic al gelurilor obținute la 130°C, ce conțin combinațiile complexe de tip carboxilat înglobate în matrice, susțin posibilitatea formării unui amestec de compuși homonucleari de Fe(III), de Ni(II), respectiv de Zn(II), în



concordanță cu cele stabilite la studiul termic al precursorilor nedispersați în matrice (cap. II).

Se poate observa din curbele termice prezentate că, indiferent de natura precursorilor descompunerea oxidativă a acestora în interiorul matricii se finalizează la ~350°C, cu formarea în porii matricii a amestecului de oxizi corespunzători. Până la 500°C mai are loc o ușoară pierdere de masă datorată eliminării grupărilor -OH ale matricii de silice.

#### III.2.2.4. Obținerea nanocompozitelor $x(\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4)/(100-x)\text{SiO}_2$ ( $x = 35, 65\%$ , procente de masă)

S-a studiat obținerea feritei  $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  înglobată în matrice de  $\text{SiO}_2$ , pentru compozitii diferite: 35% ferită în  $\text{SiO}_2$ , respectiv 65% ferită în  $\text{SiO}_2$ , prin tratarea termică a gelurilor obținute la 130°C, ce conțin precursorii feritici (combinații complexe de tip carboxilat) sintetizați cu cei patru polioli (etilenglicol, 1,2 PG, 1,3 PG, GL).

În vederea obținerii feritei de Ni,Zn înglobată în matrice de silice, xerogelurile F35-1÷F35-4 tratate la 130°C, au fost *calcinate direct* la 600°C, 800°C și 1000°C pentru a urmări formarea feritei de Ni,Zn. Spectrele RX ale probelor F35 (1-4) calcinate la 600°C nu au pus în evidență prezența feritei de Ni,Zn, acestea prezentând un aspect caracteristic stării amorfe.

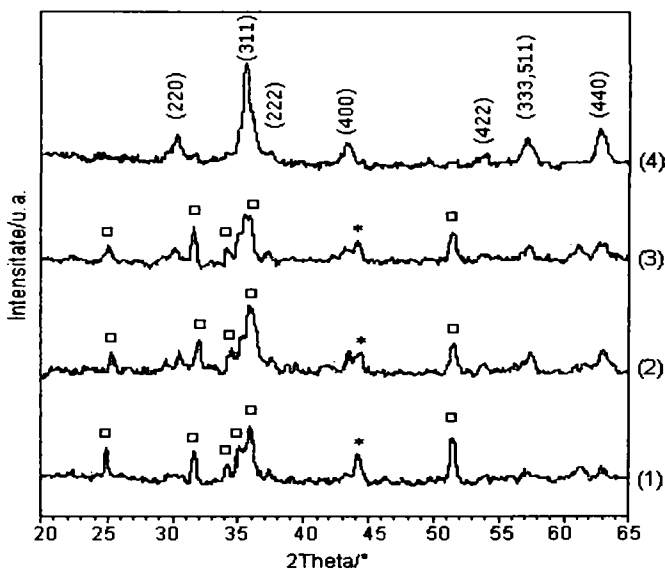


Fig.III.83. Spectrele RX ale probelor obținute prin calcinarea la 1000°C a gelurilor F35(130°C): (1) F35-1; (2) F35-2; (3) F35-3; (4) F35-4

În cazul probelor F35-1÷F35-4 calcinate la 1000°C (fig.III.83), spectrele RX (1), (2), (3) ale probelor F35-1 (cu EG), F35-2 (cu 12PG) și F35-3 (cu 1,3PG), evidențiază prezența pe lângă ferita de Ni,Zn și a celor două faze cristaline secundare:  $Fe_2SiO_4$  (fayalite) și  $Ni_2O_3H$ , a căror formare a fost explicată în subcapitolul III.2.1.4. Spectrul (4) din fig.III.83, corespunzător probei F35-4 (cu GL) prezintă numai liniile caracteristice feritei de Ni, Zn. Absența fazelor secundare în acest caz se datorează formării în prezența glicerinei (poliol voluminos cu volatilitate scăzută) a unei matrici de silice cu porozitate mai mare, ceea ce facilitează difuzia  $O_2$  în pori și reoxidarea  $FeO$ , respectiv  $Ni(0)$  la  $Fe_2O_3$  și  $NiO$ .

În acest caz, pentru a obține ferita de Ni,Zn ca fază unică în matricea de silice, probele F35-1÷F35-4 au fost supuse tratamentului termic controlat (pretratare termică la 400°C, urmată de calcinare), conform condițiilor stabilite în capitolul III.2.1.4.

În figura III.84, sunt prezentate spectrele RX ale probelor F35 pretratate termic la 400°C timp de 3 ore, apoi calcinate la 1000°C, timp de 3 ore, care prezintă doar liniile caracteristice feritei de Ni,Zn.

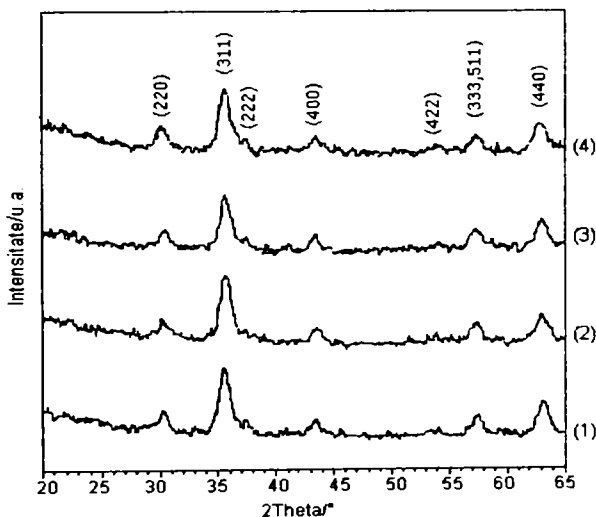


Fig.III.84. Spectrele RX ale probelor obținute prin pretratare termică și calcinare la 1000°C a gelurilor F35(130°C):  
(1) F35-1; (2) F35-2; (3) F35-3; (4) F35-4

În urma acestor constatări, că la tratarea termică directă a gelurilor ce conțin precursorii obținuți cu cei patru polioli, se formează, alături de ferita de Ni-Zn și faze secundare, probele F65-1÷F65-4 au fost de asemenea pretratate termic la 400°C, apoi calcinate la temperaturile de 600°C, 800°C și 1000°C.

În cazul probelor F65 calcinate la 600°C (fig.III.85.), se constată apariția în spectrele RX a unor linii caracteristice fazei spinelice. Gradul de cristalizare este influențat de mărimea particulelor rezultate în urma descompunerii celor patru precursori.

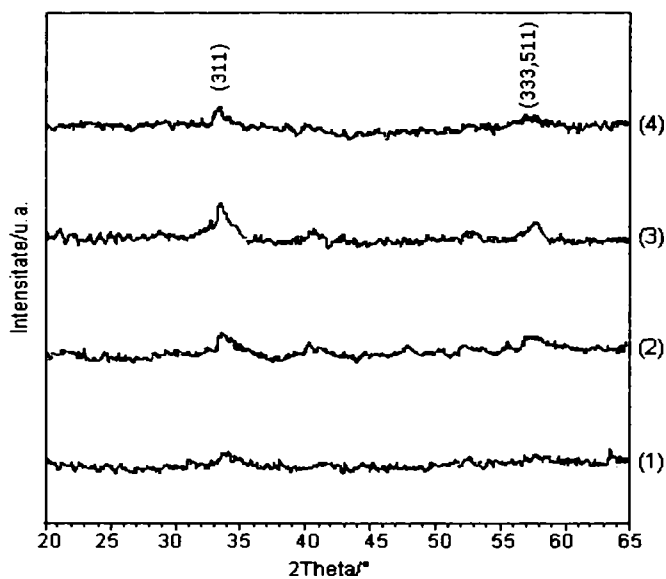


Fig.III.85. Spectrele RX ale probelor obținute prin calcinarea la 600°C a gelurilor F65(130°C): (1) F65-1; (2) F65-2; (3) F65-3; (4) F65-4

Prin calcinarea la 800°C (fig.III.86), respectiv 1000°C (fig. III.87) a probelor F65(1-4) pretratate termic, se obține ferita de Ni, Zn cristalizată ca fază unică în sistem.

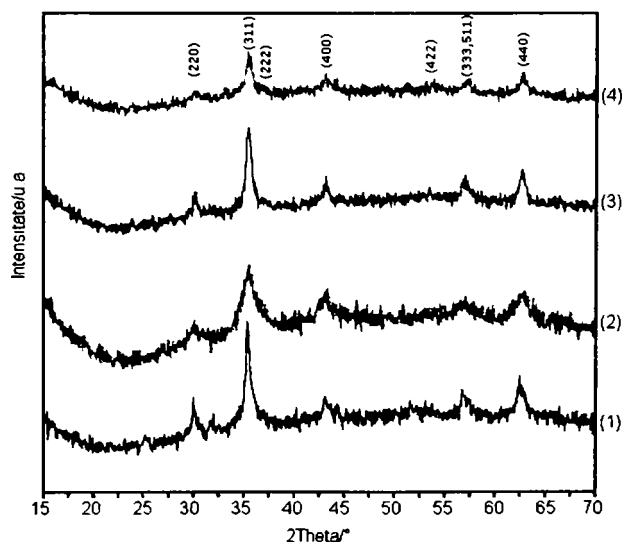


Fig.III.86. Spectrele RX ale probelor F65 pretratate termic și calcinate la 800°C: (1) F65-1; (2) F65-2; (3) F65-3; (4) F65-4

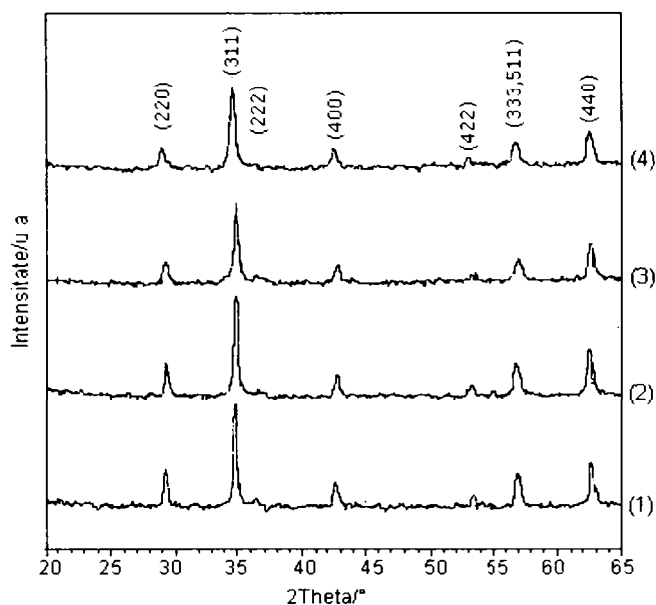


Fig.III.87. Spectrele RX ale probelor F65 pretratate termic și caldate la  $1000^\circ\text{C}$ : (1) F65-1; (2) F65-2; (3) F65-3; (4) F65-4

Pentru probele F65 caldate la  $800^\circ\text{C}$ , au fost determinate din spectrele RX (fig.III.86), diametrul mediu al cristalitelor (utilizând relația lui Scherrer) și constanta de rețea ( $a$ ) (utilizând legea lui Bragg). Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul III.14.

Tabel III.14. Diametrul mediu al particulelor și constanta de rețea determinate din date de difracție RX, pentru probele F65 pretratate termic și caldate la  $800^\circ\text{C}$

Parametrul	Denumire probă			
	F65-1	F65-2	F65-3	F65-4
d / nm	19	7	15	14
a	8.390	8.385	8.379	8.378

Valorile constantelor de rețea (tabelul III.14), în bun acord cu datele existente în literatură pentru ferita de Ni,Zn înglobată în matrice de silice [], confirmă formarea structurii cristaline corespunzătoare feritei de Ni-Zn, pentru toți polioliile utilizați în experiment. De aici rezultă că pentru obținerea feritei de Ni,Zn înglobată în  $\text{SiO}_2$  prin metoda propusă, cea a descompunerii termice a combinațiilor complexe de tip carboxilat, se pot folosi, pe lângă etilenglicol (EG), și 1,2-propandiolul (1,2 PG), 1,3-propandiolul (1,3 PG), respectiv glicerina (GL).

Influența poliolilor utilizați se reflectă asupra dimensiunii medii a nanocristalitelor de ferită Ni-Zn din matricea de silice (tabelul III.14) și implicit asupra proprietăților magnetice ale acestor nanocompozite. Astfel, la temperatura de 800°C, diametrul mediu cel mai mic (~7 nm) se obține în cazul utilizării ca polioli a 1,2-propandiolului.

La temperaturi de tratament mai ridicate (1000°C), diametrul nanocristalitelor de ferită crește în toate cele patru cazuri, diferențele fiind nesemnificative, după cum rezultă din tabelul III.15.

Tabel III.15. Diametrul mediu aproximativ al cristalitelor de ferită, determinat din date de difracție RX, după calcinare la 1000°C

Proba	Diametrul mediu			
	1(EG)	2 (1,2 PG)	3 (1,3 PG)	4 (GL)
F35 (1000°C)	15	15	15	12
F65 (1000°C)	39	40	41	36

În figurile III.88 și III.89 sunt prezentate imaginile TEM pentru nanocompozitele sintetizate pornind de la 1,2PG, cu conținut de ferită în SiO<sub>2</sub> de 35% - F35-2 (fig.III.88), respectiv 65% - F65-2 (fig.III.89), tratate termic la 800°C, timp de 3 ore. Se observă că în cazul probei F35-2 (35% ferită în SiO<sub>2</sub>) nanoparticulele de ferită sunt sferice, uniform dispersate în matricea de silice, cu diametre cuprinse între 4 și 8 nm. În cazul probei cu conținut de 65% ferită în SiO<sub>2</sub>, nanoparticulele sunt mai dense de formă aproximativ sferică, cu diametre cuprinse între 6-10 nm. De remarcat că mărimea nanoparticulelor stabilită din imaginile TEM este mai mică decât cea obținută pe baza datelor RXD.



Fig. III.88 Imaginea TEM a probei F35-2 (800°C)



Fig. III.89 Imaginea TEM a probei F65-2 (800°C)

### III.2.2.5. Proprietăți magnetice ale nanocompozitelor Ni<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> obținute cu cei patru polioli [298]

Dimensiunea nanoparticulelor de ferită de Ni-Zn înglobate în matricea de silice influențează comportarea magnetică a nanocompozitelor, după cum reiese și din curbele de magnetizare ale probelor F65(1-4) calcinate la 800°C (Fig.III.90). Astfel, comportarea magnetică se modifică, de la cea de tip superparamagnetică (SPM), în cazul probei F65-4 (cu GL), până la cea ferimagnetică (FM) în cazul probei F65-1 (cu EG).

Tabel.III.16. Valorile magnetizării specifice și câmpului coercitiv, ale probelor, corespunzătoare câmpului de magnetizare de 1.7 kOe

Proba	EG	1,2 PG	1,3 PG	GL
$\sigma$ (emu/g)	23.40	19.76	24.34	17.49
Hc (Oe)	32	20	0	0

Comportare magnetică obținută la 800°C se poate explica în felul următor. La diametre mari (ex~19 nm (EG)) magnetizarea nu mai poate urmări cvasiinstantaneu câmpul, datorită timpului de relaxare ( $\tau$ ) relativ mare, timp care este proporțional, la aceeași temperatură, cu volumul nanoparticulei (V), după legea exponențială [298, 299]

$$\tau \sim \exp(V/q) \quad (\text{III.5})$$

În ecuația de mai sus q este o constantă ce depinde de natura materialului și temperatură. Pe lângă acesta, dar într-o proporție mai mică, și posibilele interacțiuni dintre nanoparticule, care pot exista în sistem datorită concentrației relativ mare a feritei (65%) în matricea de silice, pot conduce la largirea histerezei [300]. La diametre mai mici, cum este cazul GL, timpul de relaxare va scădea rapid (exponențial) ceea ce va face ca întârzierea dintre magnetizare și câmp să scadă mult, aceasta conducând la lipsa histerezei ( $H_c = 0$ ). Cu toate acestea, proba F65-2 are o comportare mai aparte față de cele prezentate, în sensul că, deși diametrul mediu este destul de redus (~7 nm) și, ca atare, proba ar trebui să se comporte superparamagnetic, ea prezintă totuși o mică histereză (Fig. III.86 (b)). Această comportare atipică se poate explica prin existența unei anizotropii de suprafață pronunțată, care există în cazul nanoparticulelor mici [302], pe lângă anizotropia magnetocristalină. Anizotropia de suprafață va contribui în mod semnificativ la creșterea timpului de relaxare deoarece constanta q, din Eq. (III.5), depinde de aceasta,

$$q = K/k_B T. \quad (\text{III.6})$$

Constanta K poate fi privită ca o constantă de anizotropie efectivă a nanoparticulei, ce o include și pe cea de suprafață. Cu cât diametrul nanoparticulelor este mai mic

cu atât aceasta va fi mai mare [301], depășind cu 1 sau chiar 2 ordine de mărime constanta de anizotropie magnetocrystalină, ceea ce va duce la creșterea accentuată a timpului de relaxare și implicit a histerezei ( $H_c = 20$  Oe, vezi tabelul III.16).

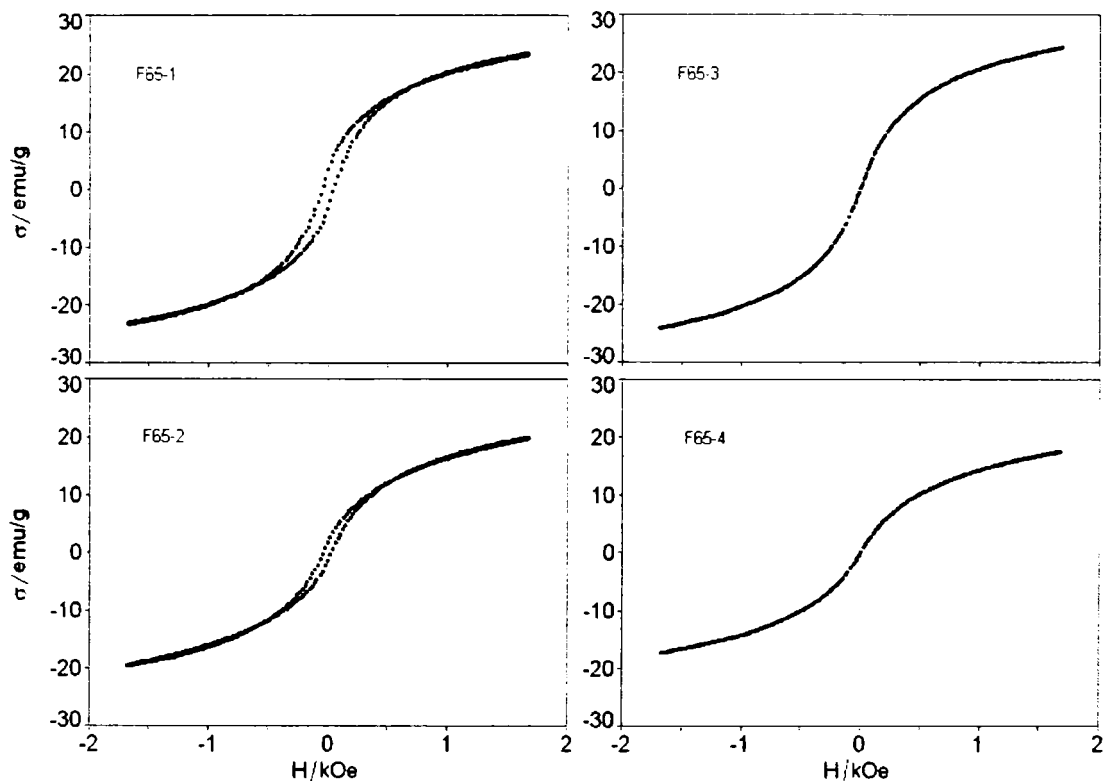


Fig. III.90. Curbele de magnetizare pentru probele F65 calcinate la 800°C

Magnetizarea specifică de saturație, de 50-65 emu/g la câmpul de 1,7 kOe (Tabelul III.16), se înscrie în domeniul nanoparticulelor ferimagnetice, aceasta fiind sensibil mai mică decât în cazul feritei masive de Ni-Zn (78 emu/g [296]), datorită efectelor de suprafață [303]. Variațiile în magnetizare (Tabelul III.16) se pot datora atât a dimensiunilor nanoparticulelor, magnetizarea de saturație fiind cu atât mai redusă cu cât nanoparticulele sunt mai mici, cât și metodei de obținere. În general se confirmă valorile ce se obțin în cazul sistemelor de nanoparticule.

Cu creșterea temperaturii de tratament termic la 1000°C, ciclul de histereză se lărgțește în toate cazurile, iar valorile magnetizării de saturație cresc semnificativ, datorită creșterii dimensiunilor nanoparticulelor de ferită de Ni,Zn.

La temperaturi mai mari (1000°C) toate probele se comportă ferimagnetic, iar la temperaturi mai mici (600°C) comportarea este superparamagnetică (F65-3, F65-4) sau apropiată de cea superparamagnetică (F65-1, F65-2). În figurile de mai jos sunt prezentate curbele de magnetizare înregistrate pentru probele F65-2 (cu

1,2PG) (fig. III.91), respectiv F65-4 (cu GL) (fig. III.92) pretratate termic la 400°C, apoi calcinate la temperaturile de 600°C, 800°C și 1000°C

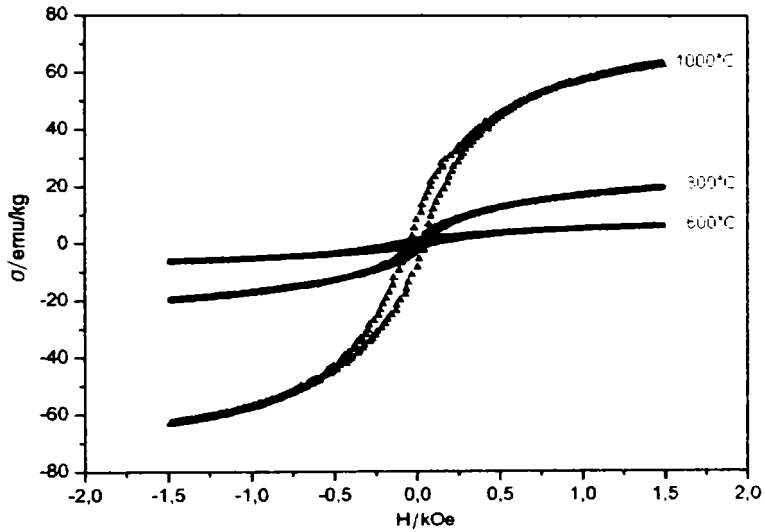


Fig. III.91. Curbele de magnetizare ale probei F65-2 (1,2 PG) pretrată termic și calcinată la diferite temperaturi

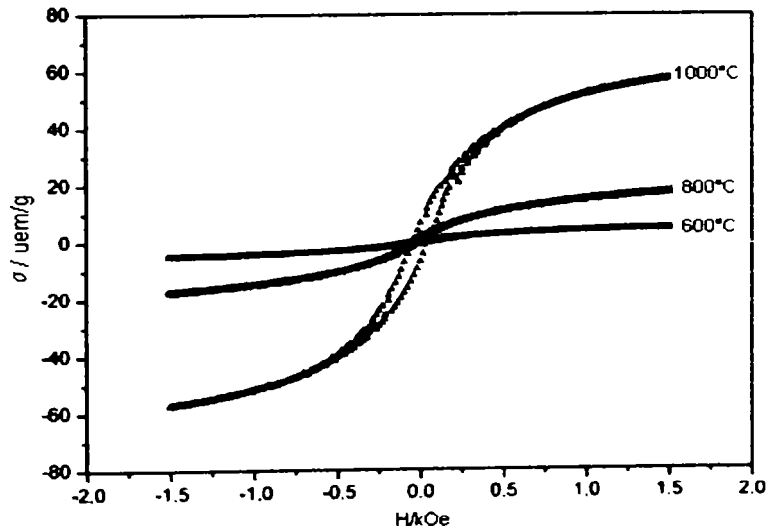


Fig. III.92. Curbele de magnetizare ale probei F65-4 (GL) pretrată termic și calcinată la diferite temperaturi



Din curbele înregistrate s-a constatat că temperatura influențează semnificativ comportarea magnetică a nanocompozitelor obținute din toți precursorii sintetizați. În tabelul III.17. sunt prezentate valorile magnetizării specifice de saturație ( $\sigma_s$ ), pentru nanocompozitele obținute din cei patru precursori, prin pretratare și calcinare la 600°C, 800°C, respectiv 1000°C.

Tabel III.17. Valorile magnetizării specifice de saturație, funcție de temperatura de calcinare, pentru probele F65

Proba	Poliolul utilizat	Magnetizarea specifică de saturație $\sigma_s$ [uem/g]		
		600°C	800°C	1000°C
F65-1	EG	5,3	23,3	50,9
F65-2	1,2 PG	6,2	19,6	63,0
F65-3	1,3 PG	9,3	24,3	56,3
F65-4	GL	4,8	17,4	57,2

Din valorile magnetizării specifice de saturație, prezentate în tabelul III.17, se observă că acest parametru depinde atât de natura precursorului, respectiv a polioliului utilizat în sinteză, cât mai ales de temperatura tratamentului termic. Creșterea magnetizării specifice de saturație cu temperatura, se datorează, în primul rând variației dimensiunilor nanoparticulelor de ferită de Ni-Zn înglobate în matrice, care la 1000°C sunt mai mari (aglomerate). Conform datelor prezentate în tabelele III.14, III.15, în intervalul de temperatura 800-1000°C, nanoparticulele trec de la o structură magnetică unidomenială ( $d < 20\text{nm}$ ) la o structură multidomenială ( $d > 30\text{ nm}$ ), ceea ce explică saltul semnificativ al valorilor magnetizării de saturație.

### III.2.2.6. Concluzii

Studiul prezentat a arătat că la obținerea feritei  $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$  sub formă de nanoparticule înglobate în matrice de silice prin metoda sol-gel modificată, se pot utiliza, pe lângă EG și polioli 1,2 PG, 1,3 PG, respectiv GL. Acești polioli formează în porii gelurilor de silice combinații complexe de tip carboxilat, prin reacția redox cu azotații de Fe(III), Ni(II), Zn(II).

Formarea și descompunerea termică a combinațiilor complexe de tip carboxilat, în porii matricii de silice a fost urmărită prin analiză termică și spectrometrie FT-IR. Analiza termică a pus în evidență faptul că, în matricea de silice se formează un amestec de compuși de tip carboxilat de Fe(III), de Ni(II), respectiv de Zn, care se descompun până la 400°C, cu formarea amestecului de oxizi înglobați în matrice.

Prin *calcinarea directă* la diferite temperaturi a gelurilor ce conțin precursorii de tip carboxilat, se obține alături de ferita de Ni-Zn, fazele secundare  $Fe_2SiO_4$ , respectiv  $Ni_2O_3H$ .

Prin tratament termic controlat, respectiv *pretratare termică la 400°C* urmată de calcinare la diferite temperaturi, s-a obținut în toate cazurile ferita de Ni-Zn sub formă de nanoparticule înglobate în matrice de silice.

Dimensiunea nanoparticulelor de ferită depinde de natura poliului (respectiv a precursorului feritic format în porii matricii), de temperatura de calcinare și de concentrația feritei în  $SiO_2$ .

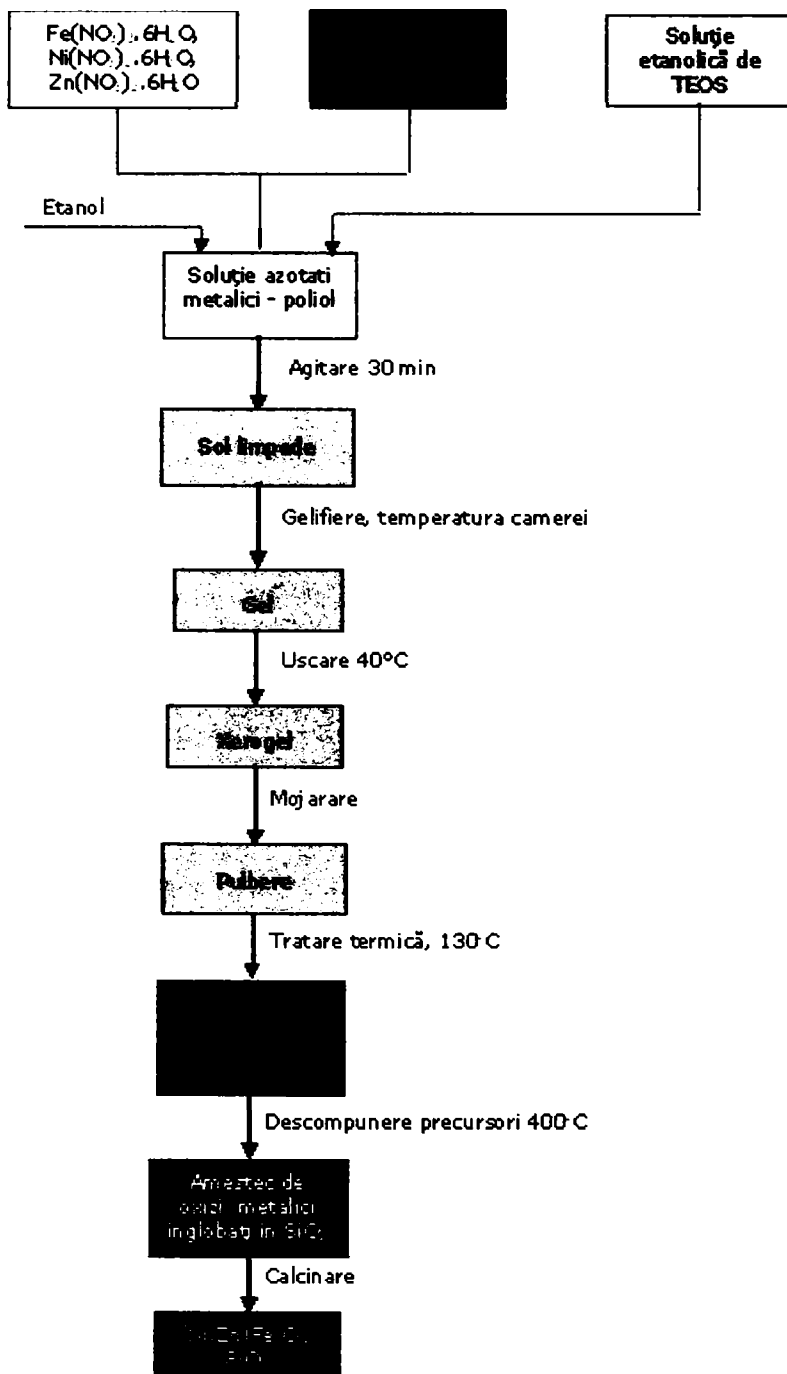
Comportarea magnetică a nanocompozitelor obținute în câmp magnetic exterior variază de la superparamagnetică (la temperaturi scăzute, respectiv dimensiuni mici ale nanoparticulelor) la o comportare ferimagnetică (la temperaturi ridicate și concentrații mari de ferită) în funcție de poliul utilizat.

Toate nanocompozitele studiate au prezentat valori ale magnetizării specifice de saturație mai mici decât la ferita masivă, evidențiindu-se prin aceasta existența efectelor de suprafață în cazul nanoparticulelor.

Din studiile efectuate rezultă posibilitatea de control a diametrelor nanoparticulelor de ferită de Ni-Zn înglobate în matrice prin: *natura poliului utilizat, temperatura de tratament termic și concentrația feritei în matrice.*

*Acest aspect este de mare importanță, atât teoretică cât și practică, permițând obținerea de nanoparticule care să aiba diametrele într-un domeniu larg de valori, dar și din punct de vedere al eficienței energetice (temperaturi mai scăzute de obținere).*

*Pe baza studiilor prezentate propunem schema tehnologică a procesului de obținere a nanocompozitelor de tipul  $x\%(Ni_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4)/(1-x)\%SiO_2$  prin metoda sol-gel modificată, pornind de la azotați metalici, polioli și TEOS, prezentată în schema 1.*



Schema 1.

# CAPITOLUL IV

## Concluzii generale

Studiul prezentat în teză a urmărit obținerea feritei de Ni-Zn sub formă de nanoparticule, nedispersate și dispersate în matrice de SiO<sub>2</sub> prin două metode de obținere ce au la bază descompunerea termică a unor precursori de tip carboxilat:

- ❖ **Metoda descompunerii termice a combinațiilor complexe de tip carboxilat** obținute prin reacția redox dintre azotații metalici de Fe(III), Ni(II), Zn(II) și o serie de polioli care conțin grupări -OH primare: 1,2 etandiol (EG) și 1,2 propandiol (12PG), 1,3 propandiol (13PG) și glicerină (GL);
- ❖ **Metoda sol-gel modificată, variantă nouă** a metodei sol-gel, care constă în obținerea și descompunerea termică în porii matricii de silice, a combinațiilor complexe de tip carboxilat ale Fe(III), Ni(II), Zn(II).

Aceste metode de sinteză permit obținerea de nanoparticule de ferită de Ni,Zn atât în stare nedispersată, cât, mai ales, în stare dispersată, în matrice amorfă de SiO<sub>2</sub>. Proprietățile magnetice ale nanoparticulelor de ferită (magnetizare, câmp coercitiv) sunt puternic influențate de aglomerarea acestora în cazul materialului nedispersat.

Dispersarea nanoparticulelor ferimagnetice în interiorul matricii de silice, generează proprietăți magnetice deosebite ale acestor nanocompozite, care constituie baza potențialelor aplicații practice.

### Rezultatele cercetării

#### ❖ **Obținerea Ni<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prin metoda descompunerii combinațiilor complexe de tip carboxilat**

- ◆ Au fost stabilite condițiile optime de desfășurare a reacției redox dintre ionul azotat și polioli, în amestecul de azotați metalici: Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> și polioli: 1,2 etandiol, 1,2 propandiol, 1,3 propandiol, respectiv glicerină, în vederea obținerii *combinațiilor complexe de tip carboxilat*;
- ◆ A fost pusă în evidență prin analiza termică și spectrometrie FT-IR, formarea de combinații complexe de tip carboxilat de Fe(III), de Ni(II), de Zn(II) (amestec omogen) *funcție de polioliul utilizat în sinteză*;
- ◆ Din analiza FT-IR a precursorilor sintetizați, s-a constatat că, indiferent de polioliul utilizat, de numărul și natura cationilor metalici (Fe<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, sau Zn<sup>2+</sup>), spectrele obținute sunt similare, prezentând *benzile*  $\nu_s(\text{COO}^-)$  și  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  *caracteristice grupării*

*carboxilat coordnată la ionii metalici, aproximativ la aceleasi numere de undă;*

- ◆ Rezultatele calitative si cantitative ale analizei termice a precursorilor sintetizați, arată că, în condițiile de lucru stabilite, se formează un *amestec omogen de combinații complexe de tip carboxilat ale Fe(III), Ni(II), Zn(II)*, care se descompun până la 350°C;
- ◆ Studiul proprietăților acido-bazice ale precursorilor sintetizați a pus în evidență prezența grupărilor de tip carboxilat și a grupărilor hidroxil, ceea ce sugerează faptul că precursorii obținuți sunt de tip *hidroxocarboxilat*;
- ◆ Rezultatele analizei elementale, analizei chimice, analizei termice și FT-IR confirmă formarea cu EG, 1,2 PG și 1,3 PG a unor precursori de tip hidroxocarboxilat;
- ◆ Prin difractometrie RX și spectrometria FT-IR s-a pus în evidență *formarea fazei spinelice ca produs direct de descompunere la 350°C* a precursorilor sintetizați;
- ◆ Prin tratarea termică a precursorilor feritici la temperaturi de 400°C, 600°C, respectiv 800°C, s-a obtinut ca *fază unică ferita de Ni,Zn bine cristalizată*, sub formă de nanoparticule cu diametre cuprinse între 10 - 50 nm, în funcție de temperatură si de natura poliului utilizat;
- ◆ Proprietatile magnetice ale feritei de Ni-Zn nanocristaline obținută prin descompunerea termică a celor patru precursori sintetizați, sunt caracteristice sistemelor de nanoparticule ferimagnetice, comportamentul modificându-se de la cel *ferimagnetic*, până la comportament *superparamagnetic*, funcție de dimensiunea particulelor, determinată de temperatura de tratament termic și poliulul utilizat în sinteză.
- ◆ *metoda descompunerii termice a combinațiilor complexe de tip carboxilat obținute prin reacția redox dintre azotații metalici și polioli, este o metodă adecvată pentru obținerea la temperaturi joase a feritei de Ni,Zn sub formă de nanoparticule cu proprietăți magnetice specifice*

❖ **Obținerea nanocompozitelor (Ni,Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, printr-o nouă variantă a metodei sol-gel de sinteză:**

- ◆ S-a introdus o *variantă nouă de sinteză* a nanocompozitelor (Ni,Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, prin combinarea metodei sol gel cu metoda descompunerii termice a combinațiilor complexe de tip carboxilat;
- ◆ *Metoda sol-gel modificată* presupune:
  - obținerea gelurilor de silice in sistemul (TEOS-AM-Poliol);
  - formarea in porii matricii a combinațiilor complexe de tip carboxilat (precursori ai feritei) prin reacția redox dintre azotații metalici si polioli;
  - obținerea sistemului oxidic dispersat in matrice de SiO<sub>2</sub>, prin descompunerea termică a precursorilor inglobati in matrice;
  - obținerea nanocompozitelor Ni<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, prin

tratamente termice ulterioare

- ◆ S-a constatat ca prezența polioliului în faza de gelifiere favorizează formarea gelurilor în sistemul (*TEOS - AM - Polioli*), la concentrații ale azotaților metalici la care în sistemul (*TEOS - AM*) nu se obțin geluri.

#### ■ **Studiul interacției TEOS-Polioli, în procesul de formare a matricii de silice**

- ◆ Pe baza studiilor de analiza termica si spectrometrie FT-IR, s-a stabilit că în condițiile de lucru (raport molar Polioli:TEOS mare), *polioliul interacționează cu TEOS-ul si produșii de hidroliză ai acestuia;*
- ◆ S-a stabilit că, în procesul de gelifiere, polioliul interacționează cu grupările Si-OH prin *legături de hidrogen si chimic* (legături  $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{C} \equiv$ ), cu formarea unei *matrici hibride organic-anorganice;*
- ◆ Comportamentul matricilor hibride la descompunere termică în aer (250-300°C), respectiv în azot (400-600°C) a pus în evidență existența în matricea de silice a *lanțurilor organice, legate chimic, coresponsator* fiecărui polioli;
- ◆ Pe baza datelor de analiza termica si spectrometrie FT-IR au fost propuse *scheme posibile de interactie chimică* ale fiecărui polioli cu grupările Si-OH ale gelului;
- ◆ Prin descompunerea oxidativa (în aer) a partii organice din matricile hibride în intervalul 250-300°C, s-au obținut *matrici de silice cu morfologie modificată* funcție de natura polioliului;
- ◆ *Studiul realizat cu privire la formarea matricii de silice în prezența polioliilor are implicații semnificative la obtinerea feritei de Ni,Zn înglobata în matrice de SiO<sub>2</sub>.*

#### ❖ **Obținerea nanocompozitelor Ni<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> prin metoda sol-gel modificată**

- ◆ Au fost stabilite condițiile de obținere a unor geluri perfect omogene în sistemul (*TEOS - azotați metalici - polioli*), timpul de gelifiere fiind influențat de natura polioliului utilizat;
- ◆ A fost stabilit raportul optim *TEOS : Polioli*, respectiv *NO<sub>3</sub><sup>-</sup> : Polioli*, pentru care reacția redox azotați metalici - polioli se desfășoară cantitativ, în condițiile interacției polioliului cu TEOS-ul;
- ◆ S-au stabilit condițiile optime de desfășurare *în porii gelului* a reacției redox dintre azotații de Fe(III), Ni(II), Zn(II) și polioli (EG, 1,2 PG, 1,3 PG, respectiv GL) cu *formarea combinațiilor complexe de tip carboxilat înglobate în matrice;*
- ◆ Studiul descompunerii termice, în porii matricii, a combinațiilor complexe de tip carboxilat ale Fe(III), Ni(II) și Zn(II), a evidențiat că aceasta *are loc în etape*, în intervalul 200-350°C, indiferent de concentrația acestora în matrice, respectiv de natura polioliului;
- ◆ S-a stabilit că *prin tratare termică directă* a gelurilor obținute la 130°C, ce contin precursorii feritici înglobați în matrice de silice, *nu se poate obține ferita de Ni,Zn ca fază unică în matricea de silice*, aceasta fiind impurificată cu Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> și Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>H
- ◆ Prezența fazelor Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> și Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>H a confirmat *reducerea Fe(III) la*

*Fe(II)*, respectiv a *Ni(II)* la *Ni(O)*, în timpul descompunerii termice a combinațiilor complexe de tip carboxilat;

- ◆ Prin pretratarea termică la 400°C a gelurilor, urmată de calcinare, conduce la obținerea feritei de Ni, Zn ca unică fază indiferent de concentrația acesteia în matricea de SiO<sub>2</sub>.
- ◆ În condițiile optime stabilite au fost obținute nanocompozite Ni<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> în care ferita de Ni-Zn se obține sub formă de nanoparticule sferice, uniform dispersate în matrice, cu dimensiuni cuprinse între 3 – 25 nm, în funcție de temperatură, respectiv de concentrația feritei în matrice;
- ◆ S-a constatat că natura poliului influențează dimensiunea nanoparticulelor de ferită atât prin natura precursorului format, cât și prin modificarea morfologiei matricii;
- ◆ S-a stabilit că dimensiunea nanoparticulelor de ferita Ni<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> înglobate în matrice de silice poate fi controlată prin:
  - (i) natura poliului utilizat,
  - (ii) temperatura de tratament termic și
  - (iii) concentrația feritei în matrice.

aspect important, atât din punct de vedere teoretic cât și practic; comportarea magnetică a nanocompozitelor obținute în câmp magnetic exterior este de la *superparamagnetic* la *ferimagnetic*, în funcție de poliul utilizat, concentrația feritei în matrice și temperatura de tratament termic.

❖ Rezultatele cercetărilor efectuate au fost valorificate parțial prin publicarea a 9 lucrări științifice dintre care 6 în reviste cotate ISI (cu factor de impact cuprins între 1.1 și 3.5), 2 în reviste recunoscute CNCSIS și o lucrare în proceedingul unei manifestări științifice.

❖ O parte din rezultatele prezentate în această teză constituie rezultatele cercetărilor realizate în cadrul a două granturi CNCSIS:

- i. Grant CNCSIS tip A 648, derulat pe durata a doi ani 2005-2006, cu titlul: Nanocompozite de tip Ni<sub>x</sub>Zn<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cu proprietăți magnetice dirijate, obținute prin două metode neconventionale de sinteză, originale;

Grant CNCSIS tip A 728/2006 cu titlul: Cercetări fundamentale și fundamental-aplicative privind sistemele de nanoparticule ferimagnetice, spinelice, disperse.

## Bibliografie

- [1] Const. Gh. Macarovici – Dan Macarovici „*Chimia oxizilor dubli și utilizările lor*”, Editura Academiei Republicii Socialiste România, București, 1975.
- [2] Maria Brezeanu, Luminita Patron, Marius Andruh, *Combinatii complexe polinucleare și aplicațiile lor*, Editura Academiei RSR, București, 1996, p. 191,192.
- [3] C.R. Vestal, Z.J. Zhang, *Int. J. Nanotechn.*, **1(1/2)** (2004) 240.
- [4] Y.J. Kwon, K.H. Kim,, C.S. Lim, K. B. Him,, *J. Ceram. Proc.*, **3(3)** (2002) 146.
- [5] M.C. Roco, Nanoparticles and Nanotechnology Research, *J. Nanop. Res.*, **1** (1999) 1.
- [6] Gan – Moog Chow, Lynn K. Kurihara, *Chemical Synthesis and Processing of Nanostructured Powders and Films; Nanostructured Materials, Processing, Properties and Potential Applications*, Edited by Carl C. Koch, William Andrew Publishing, New York, U.S.A.
- [7] F. C. Fonseca, G. F. Goya, R. F. Jardim, N.L. V. Carreño, E. Longo, E. R. Leite, R. Muccillo, *Appl. Phys. A* **76** (2003) 621.
- [8] C. J. O’Connor, V. Kolesnichenkoa, E. Carpenterb, C. Sangregorioc, *Synthetic met*, **122** (2004) 547.
- [9] H. Igarash, K. Ohazaki, *J. Am. Ceram. Soc.* **60** (1997) 51.
- [10] D. Stoppels, *J. Magn. Magn. Mater.* **160** (1996) 323.
- [11] K.H. Lee, D.H. Cho, S.S. Jeung, *J. Mater. Sci. Lett.* **16** (1997) 83.
- [12] C.S. Kim, Y.S. Yi, K.T. Park, H. Namgung, J.G. Lee, *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 5223.
- [13] D. Segal, *J. Mater.Chem.*, **7(8)** (1997) 1297.
- [14] T. Nakamura, *J. Magn. Magn. Mater.* **168** (1997) 285.
- [15] R.G. Squires, G. Paravano, *J. Catal.* **2** (1963) 324.
- [16] H. Charcosset, P. Turlier, Y. Trambouze, *J. Chem. Phys.* **61** (1964) 1249.
- [17] A. Verma, T.C. Goel, R.G. Mendiratta, R.G. Gupta, *J. Magn. Magn. Mater.* **192** (1999) 271.
- [18] A. Verma, T.C. Goel, R.G. Mendiratta, *J. Magn. Magn. Mater.* **210** (2000) 274.
- [19] D. Segal, *J.Mater.Chem*, **7(8)**, (1997), 1297.
- [20] A.Ye. Baranchikov, V.K.Ivanov, Y.D. Tretyakov, *Ultrason. Sonochem.* **14** (2007) 131.
- [21] T. Pannaparayil, S. Komarneni, R. Marande, M. Zadarko, *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 5509.
- [22] P.C. Fanin, S. W. Charles, J. L. Dormann, *J. Magn. Magn. Mater.* **201** (1999) 98.
- [23] Z. Yue, J. Zhou, L. Li, H. Zhang, Z. Gui, *J. Magn. Magn. Mater.* **208** (2000) 55.
- [24] S. Arajs, L. C. Nanna, D. H. Rasmussen, R. L. Bush, *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 4499.
- [25] J. Jiang, L. Gao, X. L. Yang, J.K. Guo, H. L. Shen, *J. Mater. Sci. Lett.* **18** (1999) 1781.
- [26] M. U. Islam, T. Abbas, S. B. Niazi, Z. Ahmad, S. Sabeen, M. Ashraf Chaudhry, *Solid State Commun.* **130(5)** (2004) 353.



- [27] R.K. Sharma, O. Suwalka, N. Lakshmi, K. Venugopalan, A. Banerje, P.A. Joy, *Mater. Lett.*, **59** (2005) 3402.
- [28] Y.I.Kim, D. Kim, C.S. Lee, *Physica B* **337** (2003) 42.
- [29] D-H. Chen, Y.-Y. Chen, *Mater. Res. Bull.*, **37** (2002) 801-810.
- [30] A. Kundu, C. Upadhyay, H.C. Verma, *Phys. Lett. A* **311** (2003) 410.
- [31] R.L. Mancera, G. Ridlova, Y. Wang, H.K.D.H. Bhadeshia, *Mater. Sci. Tech.*, **21(9)** (2005) 1059.
- [32] J.H. Lee, D.Y. Maeng, Y.S. Kim, C.W. Won, *J. Mater.Sci. Lett.* **18** (1999) 1029.
- [33] M. Bucko, K. Haberkov, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** (2007) 723.
- [34] S. Verma, Y. B. Kholam, H.S. Potdar, S.B. Deshpande, *Mater. Lett.*, **58** (2004) 1092.
- [35] A. Kosak, D. Makovec, A. Znidarsic, M. Drofenik, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (2004) 959.
- [36] N. Das, R. Majumdar, A. Sen, H.S. Maiti, *Mater. Lett.*, (2006) doi: 10. 1016/j. matlet. 2006.08.026.
- [37] A.Franco Júnior, E.C. de Oliveira Lima, Miguel A. Novak, Paulo R. Wells Jr, *J. Magn. Magn. Mater.*, **308** (2007) 198.
- [38] M.A. Ahmed, N. Okasha, M.M. El-Sayed, *Ceram. Int.*, **33** (2007) 49.
- [39] I.P.Fu, Y.-D. Yao, C.-S. Hsu, *J. Alloy.Compnd*, **421** (2006) 136.
- [40] R. V. Mangalaraja, S. Ananthakumar, P. Manohar, F. D. Gnanam, M. Awano, *Mat. Lett.* **58** (2004) 1593.
- [41] K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani, *Curr. Opin. Solid St. Mat. Sci.* **6** (2002) 507.
- [42] M. Epifani, E. Melissano, G. Pace, M. Schippa, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27** (2007) 115-123, doi:10.1016/j.jeurceramsoc. 2006.04.084.
- [43] M. Brezeanu, E. Tatu, S. Bocai, O. Brezeanu, E. Segal, L. Patron, *Thermochim. Acta*, **78** (1994) 351.
- [44] M. Brezeanu, L. Patron, E. Cvisturean, O. Carp, A. Antoniu, M. Andruh, *Rev. Roum. Chim.*, **38** (1993) 1291.
- [45] M. Mouallem-Bahout, S. Bertrand, O.Pena, *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 1080.
- [46] Z. Wang, H.J. Li, *Appl. Phys. A*, **74** (2002) 201
- [47] P.Mendonca Pimentel, A.E. Martinelli, D.M. de Arauja Melo, A.M. Garrido Pedrosa, J. Dantas Cunha, C.N. da Silva Junior, *Mater. Res.* **8(2)** (2005) 221.
- [48] G. Marinescu, L. Patron, O. Carp, L. Diamandescu, N. Stanica, A. Meghea, M. Brezeanu, J. C. Grenier, J. Etourneau, *J. Mater. Chem.*, **12** (2002) 3458.
- [49] D. Gingasu, L. Patron, I. Mindru, N. Stanica, I. Balint, *Rev. Roum. Chim.*, **49** (2004) 669.
- [50] J.J. Kingsley, K.C.Patil, *Mater .Lett.* **6 (11-12)** (1998) 427.
- [51] S Deka, P.A. Joy, *Mat. Chem. Phys.* **100** (2006) 98.
- [52] B.S. Randhava, K. Gandotra, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2005, 1.
- [53] M.M. Rahman and A. Venkataraman, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **68**(2002) 91.
- [54] D. Gingașu, I. Mandru, L. Patron, O. Carp, D. Matei, C. Neagoe, I. Balint, *J. Alloy Compd*, **425** (2006) 357.
- [55] D. Cullita, L. Patron, V. Teodorescu, I. Balint, *J. Alloy Compd*, (2006), doi: 10.1016/j.jallcom.2006.05.104.
- [56] J. Paris, R. Paris, *Bull. Soc. Chim. France*, **4** (1965) 1138.
- [57] M. Bîrzescu, M. Cristea, M. Ștefănescu, Ghe. Constantin, *Rom. Pat. 102501*, Sept. 27, (1990).
- [58] M. Bîrzescu, *Teză de doctorat*, București, 1998.

- [59] M. Ștefănescu, V. Sasca, M. Bîrzescu, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **56** (1999) 579.
- [60] N. Vaszilcsin, M. Bîrzescu, M. Ștefănescu, M. Niculescu, *Bulg. Chem. Commun.*, **29(2)** (1996/97) 293.
- [61] C. Păcurariu, M. Ștefănescu, I. Lazău, M. Bîrzescu, *Key Eng. Mater.*, **132-136** (1997) 113-116.
- [62] C. Caizer, M. Ștefănescu, C. Muntean, I. Hrianca, *J. Optoelectron. Adv. Mat.*, **3** (2001).
- [63] R.A. Roy, R. Roy, *Mater. Res. Bull.* **19** (1984) 169.
- [64] E.J.A. Pope, J. Mackenzie, *Non-Cryst. Solid* **87** (1986) 185.
- [65] C. Cannas, D. Gatteschi, A. Musinu, G. Piccaluga, C. Sangregorio, *J. Phys. Chem. B.*, **102** (1998) 7721.
- [66] F. del Monte, M. P. Morales, D. Levy, A. Fernandez, M. Ocana, M.A. Roig, E. Molins, K. O'Grady, C.I. Serna, *Langmuir*, **13** (1997) 3627.
- [67] J.H. Paterson, R. Devine, A.D.R. Phelps, *J. Magn. Mater.* **196** (1999) 394.
- [68] T. Tsutaoka, T. Kasagi, K. Hatakeyama, *J. Eur. Ceram. Soc.* **19** (1999) 1531.
- [69] T.J. Fiske, H.S. Gokturk, D.M. Kalyon, *J. Mater. Sci.* **32** (1997) 5551.
- [70] C. Caizer, C. Savii, M. Popovici, *Mater. Sci. Eng.*, **B 97** (2003) 129.
- [71] R. Mathur, D.R. Sharma, S.R. Vadera, S.R. Gupta, B.B. Sharma, N. Kumar, *Nanostruct. Mater.* **11** (1999) 677.
- [72] R. Mathur, M. Parihar, S.R. Vadera, N. Kumar, *J. Magn. Soc.* **22** (1998) 273.
- [73] R.V. Mangalaraja, P. Manohar, F.D. Gnanam, M. Awano, *J. Mater. Sci.* **39** (2004) 2037.
- [74] A.S. de Albuquerque, J.D. Ardisson, E. Bittencourt, W.A. de Almeida Macedo, *Mat. Res.* **2(3)** (1999) 235.
- [75] M. Zaharescu, M. Crișan, A. Jitianu, D. Crișan, *Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timisoara)*, **44 (58)**, (1999) 53.
- [76] Shifeng Yan, Jianxin Geng, Jianfeng Chen, Li Yin, Yunchun Zhou, Enle Zhou, *J. Cryst. Growth* **262** (2004) 415.
- [77] T. Giannakopoulou, L. Kompotiatis, A. Kontogiorgakos, G. Kordas, *J. Magn. Mater.* **246** (2002) 360.
- [78] M. Sedlář, V. Matějček, T. Grygar, J. Kadlecová, *Ceram Int*, **26** (2000) 507.
- [79] X. He, Q. Zhang, Z. Ling, *Mater. Lett.*, **57** (2003) 3031.
- [80] C. Caizer, M. Popovici, C. Savii, *Acta Mater*, **51** (2003) 3607.
- [81] C.D.E. Lakeman and D.A. Payne, *Mater. Chem. Phys.*, **38** (1994) 305.
- [82] J. D. MacKenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **48** (1982) 1.
- [83] H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **100** (1988) 51.
- [84] H. Schmidt, H. Scholze, A. Kaizer, *J. Non-Cryst. Solids*, **63** (1984) 1.
- [85] Brinker, C.J. Scherrer, G. W., *Sol-Gel Science. The physics and Chemistry of sol-gel processing.*, Academic Press, Boston, 1990.
- [86] N.N. Khimich, *Glass Phys. Chem.*, **30, 5**, 2004, 430.
- [87] L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.* **90** (1990) 33.
- [88] S.P. Mukherjee, *J. Non-Cryst. Solids*, **63** (1984) 45.
- [89] E.J. Nassar, C.R. Neri, P.S. Calefi, O.A. Serra, *J. Non-Cryst. Solids* **247** (1999) 124.
- [90] C. Alie, R. Pirard, J-P Pirard, *J. Non-Cryst. Solids*, **311** (2002) 304.
- [91] M. Asomoza, M.P. Domingues, S. Solis, T. Lopez, *Mat. Lett.*, **33** (1997) 153.
- [92] P.B. Wagh, A. Venkateswara Rao, D. Haranath, *Mat. Chem. Phys.* **53** (1998) 41.
- [93] J. Sefcik, A.V. McCormick, *Catal. Today*, **35** (1997) 205.

- [94] I. Lazău, C. Păcurariu, Z. Ecsedi, R. Ianos, *Metode neconvenționale utilizate în sinteza compușilor oxidici*, Ed Politehnica, Timișoara, 2006, p.127.
- [95] D.A. Donatti, A.I.Ruiz, D.R. Vollet, *Mater. Res.* **2(1)** (1999) 81.
- [96] G.M. Pajonk, M. Repellin-Lacroix, S. Abournadasse, J. Chauki, D. Klvana, *J. Non.-Cryst. Solids*, **121** (1990) 66
- [97] C. Alie, R. Pirard, A.J. Lecloux, J.P. Pirard, *J. Non-Cryst. Solids*, **246** (1999) 216
- [98] G.W. Scherer, J. Gross, L.W. Hrubesh, P.R. Coronado, *J. Non-Cryst. Solids*, **311** (2002) 259.
- [99] A. Pirson, A. Monsine, P. Marchot, B. Michaux, O. van Cantfort, J.P. Pirard, A.J. Lecloux, *J.Sol-Gel Sci. Technol.*, **4** (1995), 179.
- [100] R.F.S. Lenza, W.L.Vasconcelos, *J. Non-Cryst. Solids*, **330** (2003) 216.
- [101] R.F.S. Lenza, W.L. Vasconcelos, *Mater. Res.*, **4 (3)** (2001) 175.
- [102] J. F. Sediri, N. Gharbi, *J. Sol-Gel Sci Technol.* **33** (2005) 33.
- [103] W.M. Jones, D.B. Fischbach, *J. Non-Cryst. Solids*, **101** (1988) 123.
- [104] A. Campero, J. Cardoso, S. Pacheco, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **8** (1997) 535.
- [105] K.G. Sharp, *J. Sol-Gel Sci. Tehnol.*, **2** (1994) 35.
- [106] S. Ponce Castaneda, J.R. martinez, F. Ruiz, S. Palomares Sanchez, O. Dominguez, *J. Sol-Gel sci. Technol.* **25** (2002) 29-36.
- [107] L.Zhang, G.C. Papaefthymiou, R.F.Ziolo, *Nanostruct. Mater.* **9** (1997) 185.
- [108] H. Schmidt, G. Jonscher, S. Goedicke, M. Menning, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **19** (2000) 39.
- [109] R. Pena-Alonso, F. Rubio, J. Rubio, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **36** (2005) 77.
- [110] D. Ravanie, A. Seminel, V. Charbonillat, M. Vincent, *J. Non-Cryst. Solids*, **82** (1986) 210.
- [111] H. Schmidt, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1** (1994) 217.
- [112] C.L. Beaudry, L.C. Klein, R.A. McCauley, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **46** (1996), 55.
- [113] H.Y. Chang, R. Thangamuthu, C.W. Lin, *J. Membrane Sci.*, **228** (2004) 217.
- [114] P. Ågren, J.B. Rosenhohn, *J. Collid Interf. Sci.*, **204** (1998) 45.
- [115] M. Zaharescu, A. Jitianu, A. Brăileanu, V. Bădescu, G. Pokol, J. Madarasz, Cs. Novak, *J. Therm. Anal. Calorim.* **56** (1999) 191-198.
- [116] V. Castelvetro, C. De Vita, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **108-109** (2004) 167.
- [117] D. Avenitz, S. Braun, O. Lev, D. Levy, M. Ottolenghi, *Sol-Gel Optics Processing and Applications*, edited by Klein, L., C., Kluwer Academic Publisher, Boston, 1994, 539
- [118] M. Zaharescu, A. Jitianu, A. Braileanu, J. Madarasz, Cs. Novak, G. Pokol, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **71(2)** (2003) 421.
- [119] H.K. Schmidt, E. Geiter, M. Mennig, H. Krug, C. Becker, R.P. Winkler, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* **13(1-3)** (1998) 394.
- [120] M. Zaharescu, A. Jitianu, A. Braileanu, J. Madarasz G. Pokol, *J. Thermal. Anal. Calorim.*, **64(2)** (2001) 689.
- [121] A. B. Wojcik, L. C. Klein, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **5(2)** (1995) 77.
- [122] I.A. David, G.W. Scherrer, *Chem. Mater.*, **7** (1995) 1957.
- [123] Y. Wei, D. Jing, C. Yang, M.C. Kels, K.Y. Qiu, *Mater. Sci. Eng.* **C6** (1998), 91.
- [124] A.N. Murashkevich, V.G. Vashina, I.M. Zharskii, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **20** (2001) 7.
- [125] M. Kursawe, R. Anselman, V. Hilarius, G. Pfaff, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **33**(2005)19.

- [126] Y.W. Sun, Y. J. Wang, W. Guo, T. Wang, G.S. Luo, *Microporous Mesoporous Mater.*, **88** (2006) 31.
- [127] J. Zhang, A. Palaniappan, X. Su, F. E.H. Tay, *Appl. Surf. Sci.* **245** (2005)304.
- [128] P. Proposito, M. Casalboni, F.D. Matteis, R. Pizzoferrato, *Thin Solid Films*, **373** (1-2) (2000) 150.
- [129] F.M. Shiu, H.M. Chem, R.F. Tang, Y.J. Jeng, M.I.Chang, H.J. Perng, Luminiscent study of quinine and its derivatives in the sol-gel system, *J. Non-Cryst. Solids*, **209(1)** (1997), 61.
- [130] R.H. Lee, G.H. Hsiue, R.H. Jeng, *Polymer*, **40(23)** (1999) 6417.
- [131] L.L. Hench, F.G. Araujo, G.P. La Torre, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2(1-3)** (1994) 647.
- [132] Y. Zhang, D. Wu, Y. Sun, S. Peng. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **33** (2005) 19.
- [133] C. West, E. Lesellier, *J. Chromatografy A*, **1110** (2006) 200.
- [134] Yu.L. Zub, H.W. Roesky, M.M. Malyar, A.A. Chuiko, M. Jaroniec, R.M. Murugavel, *Solid State Sci.* **3** (2001) 169.
- [135] F. Touati, N. Gharbi, H. Zarrouk, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **8** (1997) 595.
- [136] F. Mizukami, Y. Kiyozumi, T. Sano, S.I Niwa, M. Toba, S. Shin, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **13** (1998) 1027.
- [137] Y. Yamada, K. Yano, *Microporous Mesoporous Mater.*, **93** (2006) 190.
- [138] A. Jain, S. Rogojevic, S. Ponoth, N. Agarwal, Y. Matthew, W.N. Gill, P. Persaus, M. Tomozawa, J.L. Plawsley, E. Simomyi, *Thin Solid films*, **398-399** (2001) 513.
- [139] P. Agren, J. Counter, P. Laggner, *J. Non-Cryst. Solids*, **261** (1994) 2317.
- [140] Higgibotham,C.,P., Browner,R.,F., Jerekins,J.,D., Rice, J.,K., *Mat. Lett.* **57** (2003) 3970.
- [141] V.K. Parashar, V. Ramon, O.P. Bahl, *J. Mat.Sci.Let.* **15** (1996) 1403.
- [142] V.A. Rao, M.M. Kulkarni, *Mat. Chem. Phys.* **77** (2002) 819-825.
- [143] O.A. Shilova, E.V. Terasyuk, V.V. Shevchenko, N.S. Klimentko, T.G. Movelean, S.V. Hashkovsy, V.V. Ihilov, *Glass Phys. Chem.* **29** (2003), 378.
- [144] A. Michel, *Phenomenes magnetiques et structure*, Masson & CIE Editeurs Paris, 1966, pag. 106-107, 109, 113, 121.
- [145] V. Chiriac, Teză de doctorat, Timișoara, 1983.
- [146] [http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def\\_en/kap\\_2/basics/b2\\_1\\_6.html](http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_2/basics/b2_1_6.html).
- [147] Bruce M., Moskowitz, Hitchhiker's Guide to Magnetism, <http://www.geo.umn.edu/orgs/irm/hg2m/hg2m.pdf>
- [148] <http://www.aacg.bham.ac.uk/magnetic materials/type.htm#Ferromagnetism>
- [149] J.H. Liu, L. Wang, F.S.Li, *J. Mat. Sci.*, **40** (2005) 2573.
- [150] M. Hoffman, S.J. Campbell, H. Ehrhardt, . Feyerherm, *J. Mat. Sci.* **39** (2004) 5057.
- [151] H. Ehrhardt, S.J. Campbell, M. Hofmann, *Scripta Mater.* **48** (2003) 1141.
- [152] R.H. Kodama, *J.Magn.Magn.Mat.* **200**(1999) 359.
- [153] O.Caltun, M. Feder, A. Sava, *An. St. Univ. "Al.I.Cuza" Iasi*, Tom XLV-XLVI, s. Fizica Starii Condensate, 1999-2000, 51.
- [154] L.Wang, F.S.Li, *J.Magn. Magn. Mater.* **223** (2001) 233.
- [155] M. Sorescu, L.Diamandescu, R.Peelamedu, R.Roy, P.Yadoji, *J.Magn. Magn. Mater.* **279** (2004) 195.
- [156] P.S. Anil Kumar, J.J. Shrotri, S.D. Kulkarni, *Mater. Lett.* **27** (1996) 293-296.
- [157] J.B. da Silva, N.D.S. Mohallem, *J. Magn. Magn. Mater.***226-230** (2001) 1393.
- [158] K.H.Wu, Y.C. Chang, T.C.Chang, *J.Magn. Magn. Mater.* **283** (2004) 380.
- [159] A.M. Abdeen *J.Magn. Magn. Mater.* **185** (1998) 199.
- [160] K.I. Arshak, A.Ajina, D.Egan, *Microelectron.J.*, **32** (2001) 113.

- [161] B.V. Bhise, M.B. Dongare, S.A.Patil, *J.Mater.Sci.Lett.* **10** (1991) 922-924.
- [162] A.Verma, T.C. Goel, R.G. Mendiratta, *Mater. Sci.Eng.* **B 60** (1999) 156-162.
- [163] A.C.F.M. Costa, E. Tortellab, M.R. Morellib, R.H.G.A. Kiminamib, *J.Magn. Magn. Mater* **256** (2003) 174.
- [164] S. Bid, S.K. Pradhan, *Mat Chem Phys.* **84** (2004)291.
- [165] J.M.Daniels, A.Rosenewaig, *Can. J.Phys.* **48** (1970) 381.
- [166] C. Upadhyay, H.C.Verma, S. Anand, *J. Appl. Phys.* **95(10)** (2004) 5746.
- [167] D. Anderson, L.M. Robert, *J. Magn. Magn. Mater.* **172** (1997) 29.
- [168] A.M. Abdeen *J.Magn. Magn. Mater.* **192** (1999) 121.
- [169] M.Guyot, *J.Magn. Magn. Mater.* **18** (1980) 925.
- [170] N.S. Satya Murthy, M.G.Natera, S.I. Youssef, *Phys. Rev.* **181 (2)** (1969) 969.
- [171] J.F. Dionne, R.G. West, *J.Appl. Phys.* **61 (8)** (1987) 3868.
- [172] K.Iwauchi, *J.Appl. Phys.* **10 (11)** (1971) 1520.
- [173] B. Parvatheeswara Rao, K.H. Rao, *J.Mater.Sci.* **32** (1997) 6049.
- [174] C.G. Koops, *Phys. Rev.* **83** (1951) 121.
- [175] S. Jankowski, *J.Am.Ceram.Soc.* **71** (1988).
- [176] F.G. Brockman, R.P. White, *J.Am.Ceram.Soc.* **54** (1971) 183.
- [177] C.Upadhyay, D.Mishra, H.C.Verma,S. Amand, P.P.Das *J.Magn. Magn. Mater.* **260** (2003) 188.
- [178] V. Sepelak, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **27(6)** (2002) 61.
- [179] A. Verma, R. Chatterjee, *J. Magn.Magn.Mat.* 306 (2006) 313.
- [180] C. McCrory-Joy, D.C.Joy, *Talanta*, **30(5)** (1983) 299-315.
- [181] S. Cedighian, *Materiale magnetice*, Editura Tehnica Bucuresti, 1974.
- [182] I.Hrianca, M. Cristea, A. Zamfir, M. Gangal, M. Stefanescu, *Bul. St. Univ. "Politehnica" Timisoara, Matematica - Fizica*, **46 (60) 2** (2001) 94.
- [183] P.G. Bercoff, H.R. Bertorello, *J. Magn. Magn. Mat.* **213** (2000) 56.
- [184] S. Cedighian, *Ferite*, Editura Tehnica, Bucuresti 1966.
- [185] A.S. Albuquerque, J.D. Ardison, W.A.A. Macedo, *J.Magn. Magn. Mater.* **192** (1999) 277.
- [186] R.S.Patil, N.D. Chaudhari, S.R. Sawant, *J.Magn. Magn. Mater.* **186** (1998) 349.
- [187] Y.Choi, H.S.Shim, J.S.Lee, *J.Alloys Comp.*, **326** (2001) 56.
- [188] C.Caizer, *Mater.Sci.Eng.* B, 100 (2003) 63.
- [189] C. Caizer, *Sisteme de nanoparticule ferimagnetice disperse*, Editura Universitatii de Vest, Timisoara, 2004, p. 40.
- [190] C. L. Chien, *Ann.Rev.Mater.Sci.* **25** (1995) 129.
- [191] K. H. Wu, Y. C. Chang, G.P.Wang, *J.Magn. Magn. Mater.* **269** (2004) 150.
- [192] C.Estournes, T.Lutz, J.Happich, T.Quaranta, *J.Magn. Magn. Mater.* **173** (1997) 83.
- [193] M. Arshed, M.Siddique, M.Anwar-ul-Islam, N.M.Butt, T.Abbas, M.Ahmed, *Solid State Commun.* **93** (1995) 599.
- [194] C.N.Chinnasamy, A.Narayanasamy, *J.Phys.Condens.Matter*, **12** (2000) 7795.
- [195] M.H.Khedrr, A.A. Omar, M.I. Nasr, E.K. Sedeek, *J.Anal. Appl. Pyrol.* **76** (2006) 203.
- [196] A.S. Albuquerque, J.S.Ardisson, W.A.A.Macedo, *J.Appl. Phys.* **87** (2000) 4352.
- [197] T. Abraham, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **73** (1994) 62.
- [198] C.J.Chen, K.Bridger, S.R.Winzer, V. Paivernekar, *J.Appl. Phys.* **63** (1988) 3786.
- [199] T.T. Srinivasan, P. Ravindranatan, *J. Appl. Phys.* **63** (1988)3789.

- [200] A.Chatterjee, D.Das, S.K.Pradhan, D.Chakravorty, *J.Magn. Magn. Mater.* **127** (1993), 214.
- [201] C.Rath, K.K.Sahu, S.Anand, *J.Magn. Magn. Mater.* **202** (1999) 77
- [202] J.-H. Lee, C.-K. Kim, S. Katoh, R. Murakami, *J. Alloys Comp.*, **325 (1-2)** (2001) 270.
- [203] B. Jeyadevan, K.Tothji, K. Nakatsuka, *J.Appl. Phys.* **76** (1994) 6325.
- [204] L.K. Leung, B.J.Evans, A.H. Morrish, *Phys.Rev.* **B 8** (1973) 29.
- [205] T.T. Srinivasan, S.G. Sankar, K.C.Patil, *J.Appl. Phys.* **63 (8)** (1988) 3789.
- [206] T. Panaparayal, R, Marande, S. Komarneni, *J.Appl. Phys.* **64 (10)** (1988) 5641.
- [207] B.P.Rao, *J.Mater.Sci.Lett.* **15 (9)** (1996) 781.
- [208] T.A. Dooling D.C. Cook, *J.Appl. Phys.* **69 (8)** (1991) 5255.
- [209] R.Venezuela, J.T.S. Irvine, *J.Magn. Magn. Mater.* **160** (1996) 386.
- [210] P.J. Vanderzaag, P.J. Vandervalk, *Appl. Phys. Lett.* **69 (19)** (1996) 292.
- [211] X.Y.Li, G.X.Lu, S.B.Li, *J. Alloy. Compd.*, **235** (1996) 150.
- [212] V.V. Pankov, M.Pernet, P.Germi, P.Mollard, *J.Magn. Magn. Mater.* **120** (1993) 69.
- [213] P.S. Anil Kumar, J.J. Shrotri, C.E. Deshpande, *J.Appl. Phys.* **81** (1997) 4788.
- [214] A.Dias, R.L.Moreira, NDS Mohallen, *J.Magn. Magn. Mater.* **172** (1997) L9-L14.
- [215] M.Pal, P.Brahma, D.Chakravorty, *J.Magn. Magn. Mater.* **164** (1996) 256-260
- [216] R.P. Rao, O. Caltun, W.S.Cho, C-O Kim, CG Kim, *J. Magn. Magn. Mater.* **310(2)** (2007) 812, doi:10.1016/j.jmmm.2006.10.771
- [217] V. Uskokovic, M. Drogenik, I. Ban, *J. Magn.Magn. Mat.* **284** (2004)294-302.
- [218] H-W. Wang, S-C. Kung, *J. Magn.Magn.Mat.* **270(1-2)**(2004) 230-236.
- [219] B.R. Churagulov, A.A. Burukhin, N.N. Oleynikov, P.E. Meskin, *Proceedings of the Joint Sixth International Symposium on Hydrothermal Reactions and Fourth Conference on Solvo-Thermal Reactions, Kochi, Japan, 25-28 July, 2000, pp.553-556*
- [220] S. Verma, P.A. Joy, Y.B. Kholam, H.S. Potdar, S.B. Desphande, *Mater. Lett.* **58** (1092) 2004.
- [221] E.E. Sileo, R. Rotelo, S. E. Jacobo, *Physica B* **320** (2002) 257.
- [222] T.T. Srinivasan, P. Ravindranatan, *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 3789.
- [223] X.M. Liu, G. Yang, S.Y.Fu, *Mat. Sci. Eng. C* **27(4)** (2007) 750, doi
- [224] M. Ștefănescu, C. Caizer, C. Muntean, **M. Stoia**, M. Bîrzescu, *Chem. Bull. „Politehnica Univ”. (Timisoara)*, **45** (2000),59.
- [225] C. Caizer, M. Ștefănescu, C. Muntean, I. Hrianca, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **3**, (2001) 919.
- [226] C. Caizer, M. Ștefănescu, *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, **35**, (2002) 1.
- [227] C. Caizer, M. Ștefănescu, *Physica B*, **327** (2003), 129.
- [228] C-C. Hwang, J.-S. Tsai, T.-H. Huang, *Mat.chem.Phys.* **93** (2005) 330.
- [229] Y. Li, J. Zhao, J. Han, *Mat. Res. Bull.*, **37** (2002) 583-592
- [230] D.H. Chen, X.R. He, *Mat. Res. Bull.*, **36** (2001) 1369-1377
- [231] H.Fe. Zhang, B.F.Zhang, G.F. Wang, X.H. Dong, Y. Gao, *J. Magn.Magn.Mater.* **312( 1)** (2007) 126, doi: 10.1016/j.jmmm.2006.09.016
- [232] S.Zahi, M. Hashim., A.R.Daud, *J. Magn. Magn. Mater.* 308 (2007) 177, doi:10.1016/j.jmmm.2006.05.033
- [233] A. Chatterjee, DDD Chakravorty, *Appl. Phys. Lett.* , **57** (1990) 1360
- [234] S.R. Mekala, J. Ding, *J. Alloy. Compd.* **296** (2000)152.
- [235] O.Cintora-Gonzalez, C.Estournes, M.Richard-Plouet, J.L. Guille, *Mater. Sci. Eng. C* **15** (2001) 179.
- [236] S. Sindhu, S. Jegadesan, A. Porthiban, S. Valiyaveetil, *J. Magn. Magn. Mater.* **296** (2006) 104.



- [237] A.C. Razzitte, W.G. Fano, S.E. Jacobo, *Physica B*, **335** (2004) 228.
- [238] S.Ponce Castaneda, J.R.Martinez, S.A.P. Sanchez, *J.Sci.Tech.*, **25** (2002) 37.
- [239] S.K.Saha, P.Pramanik, *Br. Ceram.Trans* **95** (1997) 21.
- [240] K.H. Wu, T.H. Ting, C.C. Yang, G.P. Wang, *Mat. Sci. Eng. B* **123** (2005) 227.
- [241] K.H. Wu, W.C. Huang, C.C. Yang, J.S. Hsu, *Mat. Res. Bull.* **40** (2005) 239.
- [242] Mircea Stefanescu, *Metode fizico-chimice aplicate in chimia analitică*, editura politehnica 1998, Timisoara.
- [243] Constantin Gheorghies, *Controlul structurii fine a metalelor cu radiatii X*, Edit. Tehnica, Bucuresti 1990.
- [244] F.Boboneau, C.Bonhonie, C.Gervaiy, J.Maquet, *J. Sol-Gel Sci. Tehnol.*, **31** (2004) 9.
- [245] D.F. Schriver, P.W. Atkins, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, pag. 683
- [246] B. Malecka, E-D Ciesla, A. Malecki, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **68**(2002)819.
- [247] O.Carp, L. Patron, G. Marinescu, G. Pascu, P. Budrugeac, M. Brezeanu, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **72** (2003) 263.
- [248] B.S. Randhawa, K.J. Sweety, M. Kaur, J.M. Greneche, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **75** (2004)101.
- [249] A. Horvath, J. Kristof, *J. Therm. Anal. Calorim.* **36** (1990) 1471.
- [250] I. Dranca, T. Lupascu, V. Sofransky, V. Poapa, M. Vass, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **46** (1996) 1403.
- [251] R. Prasad, Sulaxna and A. Kumar, *J. Therm. Anal. Calorim.* **81** (2005) 44
- [252] M. Bîrzescu, M. Niculescu, M. Ștefănescu, N. Vaszilcsin, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ.Timisoara*, 1995, **40**, **54**, 83.
- [253] M. Niculescu, N. Vaszilcsin, M. Bîrzescu, P. Budrugeac, E. Segal, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **63** (2001) 181.
- [254] M. Niculescu, A. Kellenberger, R. Dumitru, L. C. Mureșan, M. Dan, N. Vaszilcsin, M. Bîrzescu, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timișoara*, **47(61)** (2002) 25.
- [255] M. Niculescu, N. Vaszilcsin, M. Bîrzescu, P. Budrugeac, E. Segal, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **65** (2001) 881.
- [256] M. Bîrzescu, C. Pacurariu, M. Stefanescu, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timisoara*, **41** (1996) 80.
- [257] <http://www.chemistry.montana.edu/~szilagyi/PDF/lecture18.pdf>
- [258] M. Niculescu, N. Vaszilcsin, C.M. Davidescu, M. Barzescu, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timisoara*, **43(57)**(1998) 259.
- [259] McMorn P, Roberts G; Hutchings G..J., *Catal. Lett.*, **63** (3-4) (1999) 193-197
- [260] I. Rădoi, M. Bîrzescu, F. Golumbioschi, A. Ferencz, M. Ștefănescu, *Rev. Chim.*, **36** (9) (1985) 832.
- [261] M. Stefanescu, O. Stefanescu, **M. Stoia**, M. Simon, *Proceedings RICCE XIV*, 2005, Vol 1, Section 8, pg. S08-29-37.
- [262] M. Ștefănescu, **M. Stoia**, O. Stefanescu, P. Barvinschi, date nepublicate.
- [263] K. Nakamoto, *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, John Wiley and Sons, New York, 1970, p.201, 199,159,217.
- [264] V. Zelenak, Z. Vargova, K. Gyoryova, *Spectrochim. Acta Part A*, **66(2)** (2006) 262-272 doi: 10.1016/j.saa.2006.02.050
- [265] [http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi?lang=eng](http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/direct_frame_top.cgi?lang=eng)
- [266] JCPDS – International Center for Diffraction Data

- [267] M. Stefănescu, O. Stefănescu, **M. Stoia**, C. Lazău, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **88** (2007) 27.
- [268] M. Stefănescu, O. Stefanescu, **M. Stoia**, C. Lazău, *Comunicare, 9-th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry*, Krakovia, Polonia, 27-31.08.2006
- [269] C. Suryanarayana, M. Grant Norton, *X-Ray Diffraction. A Practical Approach*, Plenum Press, New York & London (1998)
- [270] A. Verma, T.C. Goel, R.C. Mendiratta, P. Kishan, *J. Magn. Magn. Mat.* **208** (2000) 13.
- [271] M. Stefanescu, C. Caizer, **M. Stoia**, O. Stefanescu, *7-th International Conference on Physics of Advanced Materials*, 10-12 june, 2004, Iasi, Romania.
- [272] M. Stefănescu, **M. Stoia**, O. Stefanescu, A. Popa, *Comunicare, 9-th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry*, Krakovia, Polonia, 27-31.08.2006
- [273] **M. Stoia**, C. Caizer, M. Stefanescu, P. Barvinschi, *Comunicare, 9-th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry*, Krakovia, Polonia, 27-31.08.2006
- [274] I. Hinic, G. Stanisic, Z. Popovic, *J. Serb. Chem. Soc.* **68(12)** (2003) 953.
- [275] N. Uchida, N. Ishiyama, Z. Kato, K. Uematsu, *J. Mater. Sci. Lett.* **29** (1994) 5108.
- [276] M. Stefanescu, **M. Stoia**, O. Stefanescu *J. Sol-Gel Sci. Tehnol.*, **41** (2007), 71.
- [277] F. Schlottig, M. Textor, U. Georgi, G. Roewer, *J. Mater. Sci. Lett.* **18**, (1999). 599
- [278] M. Mondragon, V.M. Castano, J. Garcia M., CA Tellez S., *Vibr. Spectrosc.*, **9**, (1995) 293
- [279] Ch. Voulgaris, E. Amanetide, D. Mataras, DE Rapakoulies, *J. Phys.: Conference Series* **10**, (2005). 206
- [280] D.C.L. Vasconcelos, W.R. Campos, V. Vasconcelos, W.L. Vasconcelos *Mat. Sci. Eng. A* **334**, (2002) 53
- [281] B. Ksapabutr, E. Gulari, S. Wongkasemjit, *Mat. Chem. Phys* **83**, (2004).34
- [282] M. Stefanescu, **M. Stoia**, O. Stefanescu, A. Popa, M. Simon, C. Ionescu, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **88** (2007) 19.
- [283] **M. Stoia**, C. Caizer, M. Stefanescu, P. Barvinschi, I. Julean *J. Therm. Anal. Calorim.*, **88** (2007) 193.
- [284] M. Stefănescu, **M. Stoia**, O. Stefănescu, C. Caizer, *Mat. Chem. Phys.*, sub recenzie.
- [285] V.A. Maroni, S. J. Epperson, *Vibr. Spectrosc.* **27** (2001) 43.
- [286] V. Jitchum, S. Chivin, S. Wongkasemjit, H. Ishida, *Tetrahedr.*, **57** (2001) 3997.
- [287] R.F.S. Lenza, Vasconcelos, *Mat. Res.* **4(3)** (2001) 189.
- [288] G.M. Neves, R.F.S. Lenza, W.L. Vasconcelos, *Mat. Res.* **5(4)** (2002) 447.
- [289] M. Stefanescu, C. Caizer, **M. Stoia**, O. Stefanescu, *Acta Mater.* **54** (2006) 1248.
- [290] M. Stefanescu, C. Caizer, **M. Stoia**, O. Stefanescu, *J. Optoelect. Adv. Mat.*, **7(2)** (2005), 607.
- [291] X. Yang, Q. He, X. He, L. Huang, *Mater. Lett.* **58** (2004) 757.
- [292] H. Fuess, O. Ballet and W. Lottermoser, *Structural and Magnetic Phase Transitions in Minerals*, S. Ghose, I. M. D. Coey and E. Salje, Berlin, 1988.
- [293] M. Cococcioni, A. D. Corso and S. Gironcoli, *Phys. Rev.*, **67** (2003) 94.
- [294] A. M. Malsbury and C. Greaves, *J. Solid State Chem.*, **71** (1987) 418.



- [295] H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedure*, Wiley, New York 1974.
- [296] J. Smit and H. P. J. Wijn, *Les ferrites*, Bibl. Tech. Philips, Paris, 1961.
- [297] C. Caizer, M. Stefanescu, **M. Stoia**, O. Stefanescu, *Annals West Univ. Timisoara*, ser. Fiz. **XLV**, (2005), p.21.
- [298] L. Néel, *Ann. Geophys.* 5 (1949) 99.
- [299] A. Aharoni, *Phys. Rev.* **A 135** (1964) 447.
- [300] A. Lyberatos, E. P. Wohlfarth, *J. Magn. Magn. Mater.* **59** (1986) L1.
- [301] C. Caizer, I. Hrianca, *Eur. Phys. J. B* **31** (2003) 391.
- [302] C. Papusoi jr., *J. Magn. Magn. Mater.* **195** (1999) 708.
- [303] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff Jr., S. Foner, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 394.