

NOI METODE DE SINTEZĂ A NANOMATERIALELOR PE BAZĂ DE $M^{II}Cr_2O_4$

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

Ing. Mirela Ionela Barbu

Conducător științific: prof.dr.chim. Mircea Ștefănescu
Referenți științifici: prof.dr.ing. Adrian Chiriac
CP I.dr.ing. Cecilia Savii
prof.dr.ing. Petru Negrea

Ziua susținerii tezei: 28.09.2012

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 prestate în perioada stagiului de doctorat cu frecvență la Facultatea 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 prof.dr.chim. Mircea Ștefănescu.

Teza de doctorat aparține unui domeniu de vârf al științei nanomaterialelor. Problema aleasă pentru cercetare se încadrează în preocupările de actualitate privind chimia oxizilor micști, preocupări cu implicații teoretice precum și cu numeroase aplicații ce interesează în mod special industriile cu ramificații în domeniul catalizatorilor heterogeni, și cel al pigmentilor și coloranților ceramici.

Obiectivul tezei a fost elaborarea de metode și precursori pentru obținerea nanomaterialelor pe bază de $M^{II}Cr_2O_4$ ($M = Zn, Mg, Ni$) nedispersate și dispersate în matrice de silice.

Prin tipul de precursori sintetizați și studiați, teza se racordează la tradiția școlii de chimie a Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului a Universității Politehnica din Timișoara, școală care a generat contribuții importante la chimia combinațiilor complexe carboxilice și a motivat elaborarea câtorva teze de doctorat foarte bine apreciate.

În urma cercetărilor efectuate s-au evidențiat o serie de elemente originale care au condus la interpretarea rezultatelor cât mai precise și complete privind obținerea cromiților metalici studiați.

Problematika abordată nu poate fi considerată un capitol închis, teza de față deschizând perspectiva unor cercetări ulterioare privind aplicațiile cromiților metalici sintetizați, atât grupului nostru de cercetare cât și celor interesați în domeniu.

Timișoara, septembrie 2012

ing. Mirela Ionela Barbu

Mulțumiri deosebite, pentru realizarea acestei lucrări, se cuvin conducătorului de doctorat, domnului Prof.dr.chim. Mircea Ștefănescu, pentru îndrumarea competentă și ajutorul acordat pe parcursul întregii perioade de stagiul.

De asemenea, doresc să aduc mulțumiri doamnei Marcela Stoia, d-soarei Oana Ștefănescu și domnului Paul Barvinschi pentru entuziasmul constant cu care m-au îndrumat și sfătuit dar și pentru sprijinul moral acordat pe perioada stagiului.

Îmi exprim întreaga considerație față de membrii comisiei de doctorat, domnul președinte al comisiei, Prof.dr.ing. Nicolae Vaszilcsin, de la Universitatea „Politehnica” din Timișoara și domnii Prof.dr.ing. Adrian Chiriac de la Universitatea de Vest din Timișoara, doamna CP I dr.ing. Cecilia Savii de la Institutul de Chimie al Academiei Romane Timișoara, domnului Prof.dr.ing. Petru Negrea de la Universitatea „Politehnica” din Timișoara, care au răspuns solicitării de a face parte din comisia de analiză a tezei și pentru timpul acordat lucrării.

Mulțumiri deosebite trebuie acordate d-lui dr.ing. Viorel Sasca de la Institutul de Chimie al Academiei Romane Timișoara, pentru îndrumarea și entuziasmul dovedit în cercetările legate de testarea activității catalitice a cromiților sintetizați. Totodată, adresez mulțumiri colegilor mei, din cadrul catedrei de Chimie Analitică Instrumentală de la Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului și grupului de cercetare de la Cataliză din cadrul Institutului de Chimie al Academiei Romane Timișoara pentru sprijinul acordat.

Nu în ultimul rând, mulțumesc întregii familii, care mi-au fost alături și m-au susținut în toți acești ani.

Barbu, Mirela Ionela

Noi metode de sinteză a nanomaterialelor pe bază de $M^{II}Cr_2O_4$

Teze de doctorat ale UPT, Seria 2, Nr. 19, Editura Politehnica, 2012, 176 pagini, 139 figuri, 20 tabele

ISSN: 1842-8444

ISBN: 978-606-554-536-6

Cuvinte cheie:

cromiți metalici, carboxilat, precursori organo-metalici, nanocompozite, catalizatori

Rezumat:

Obiectivul principal al tezei a fost elaborarea de metode și precursori pentru obținerea nanomaterialelor pe bază de $M^{II}Cr_2O_4$ (M= Zn, Mg, Ni) nedispersate și dispersate în matrice de silice. În vederea îndeplinirii obiectivului urmărit, cercetările experimentale s-au cristalizat pe următoarele direcții:

- sinteza și caracterizarea $ZnCr_2O_4$, $MgCr_2O_4$ și $NiCr_2O_4$ 'bulk' prin diferite metode;
- sinteza și caracterizarea nanocompozitelor MCr_2O_4/SiO_2 în geluri hibride TEOS-diol;
- obținerea nanocompozitelor MCr_2O_4/SiO_2 din precursori organo-metalici înglobați în geluri hibride TEOS-PVA;
- testarea activității catalitice a $ZnCr_2O_4$ și $MgCr_2O_4$ pentru conversia etanolului.

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijin partial din grantul strategic POSDRU/88/1.5/S/50783 (2009), cofinanțat din Fondul Social European "Investește în oameni", în cadrul Programului Sectorial Dezvoltare Resurse Umane 2007-2013.

CUPRINS

INTRODUCERE		9
	A. STUDIU DE LITERATURA	12
I.	Generalități	12
I.1.	Structuri spinelice de tipul $A^{II}B_2^{III}O_4$	12
I.2.	Cromul și compușii săi oxidici	14
	I.2.1. Cromul	14
	I.2.2. Cromatii (CrO_4^{2-})	16
	I.2.3. Cromiții ($Cr_2O_4^{2-}$)	17
	I.2.3.1. Cromitul de zinc	18
	I.2.3.2. Cromitul de magneziu	21
	I.2.3.3. Cromitul de nichel	23
I.3.	Metode și procedee generale de obținere a cromiților	24
	I.3.1. Metoda ceramică	25
	I.3.2. Procedeele prin difuzie	25
	I.3.3. Metoda coprecipitării	26
	I.3.4. Metoda hidrotermală	26
	I.3.5. Metoda combustiei	27
	I.3.6. Metoda Pechini	27
	I.3.7. Metoda microemulsiei	28
	I.3.8. Metoda sol-gel	28
	I.3.9. Metoda prin spray piroliza	29
	I.3.10. Metoda descompunerii termice a precursorilor organo-metalici	29
I.4.	Nanocompozite $M^{II}Cr_2O_4$ în matrici anorganice	30
	I.4.1. Factorii care influențează procesul de gelificare a gelurilor de silice	32
	I.4.1.1. Natura precursorilor	32
	I.4.1.2. Natura solventului	32
	I.4.1.3. Raportul molar de hidoliză	32
	I.4.1.4. Natura catalizatorului	32
	I.4.1.5. Influența temperaturii	33
	I.4.2. Factori care influențează structura gelurilor	33
	I.4.2.1. Procesul de maturare a gelului	33
	I.4.2.2. Uscarea gelului	33
	I.4.3. Porozitatea gelurilor și tratamentul termic	34
	I.4.4. Sinterizarea gelurilor	34
I.5.	Metode de investigare și aplicații ale cromiților	34
	I.5.1. Metode de investigare	34
	I.5.1.1. Analiza termică	34
	I.5.1.2. Spectroscopia FT-IR	35
	I.5.1.3. Difractometria de raze X	36
	I.5.1.4. Microscopie electronică de baleiaj (SEM) și spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDX)	36
	I.5.1.5. Microscopie electronică prin transmisie (TEM)	37
	I.5.1.6. Spectroscopie de absorbție UV-VIS	37
	I.5.2. Aplicații ale cromiților	37

	I.5.2.1. Cataliza. Generalități	39
	I.5.2.1.1. Catalizatori industriali	40
	I.5.2.1.2. Alegerea catalizatorilor	41
	I.5.2.1.3. Metode de determinare a activității catalitice	42
	B. PARTEA EXPERIMENTALĂ	43
II.	Sinteza combinațiilor complexe carboxilice utilizate ca precursori la obținerea cromiților de zinc, magneziu și nichel	43
	II.1. Obținerea combinațiilor complexe de tip carboxilat/hidroxicarboxilat prin reacția redox dintre ionul NO_3^- și dioli	43
	II.1.1. Metoda de sinteză a combinațiilor complexe de tip carboxilat	44
	II.1.2. Sinteza combinațiilor complexe de tip carboxilat de Cr(III)	44
	I.1.2.1. Determinarea spectrofotometrică a conținutului de CrVI (CrO_3) în producții de descompunere termică a carboxilaților	53
	II.2. Sinteza și caracterizarea combinațiilor complexe de tip carboxilat de Cr(III), M(II)	55
	II.3. Concluzii	60
III.	Obținerea cromiților de zinc, magneziu și nichel din combinații complexe carboxilice	61
	III.1. Obținerea cromitului de zinc din combinații complexe de Cr(III), Zn(II)	61
	III.2. Obținerea cromitului de magneziu din combinații complexe de Cr(III), Mg(II)	63
	III.3. Obținerea cromitului de nichel din combinații complexe de Cr(III), Ni(II)	66
	III.4. Influența cationului metalic asupra formării $\text{M(II)Cr}_2\text{O}_4$ în timpul tratamentului termic a amestecului de carboxilați metalici	69
	III.5. Concluzii	76
IV	Obținerea cromiților metalici din amestecuri de azotați Cr(III), M(II) și alcool polivinilic	77
	IV.1. Metoda de sinteză a precursorilor, compuși coordinativi de tip organo-metalici	77
	IV.2. Caracterizarea termică și FT-IR a polimerului alcool polivinilic (PVA)	78
	IV.3. Sinteza și caracterizarea cromiților de zinc, magneziu și nichel din compuși coordinativi obținuți din amestec PVA-azotați metalici	80
	IV.4. Concluzii	91
V	Obținerea cromiților metalici din amestecuri de azotați de M(II) și bicromat de amoniu	92
	V.1. Sinteza și caracterizarea cromitului de nichel	92
	V.2. Sinteza și caracterizarea cromitului de magneziu	96
	V.3. Sinteza și caracterizarea cromitului de zinc	99
	V.4. Concluzii	101
VI	Nanocompozite $\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ din precursori combinații	102

	complexe de tip carboxilați metalici formați in situ și în interiorul gelului hibrid (TEOS-diol)	
VI.1.	Sinteza și caracterizarea gelului hibrid TEOS-1,3-propandiol	102
VI.2.	Formarea și caracterizarea combinațiilor complexe în interiorul gelului hibrid TEOS-1,3-propandiol	106
	VI.2.1. Sinteza combinațiilor complexe de tip carboxilat în porii gelului de silice	106
VI.3.	Obținerea nanocompozitei $ZnCr_2O_4/SiO_2$ din combinații complexe carboxilice înglobate în gelul hibrid TEOS-1,3-propandiol	110
VI.4.	Obținerea nanocompozitei $MgCr_2O_4/SiO_2$ din combinații complexe carboxilice înglobate în gelul hibrid TEOS-1,3-propandiol	114
VI.5.	Obținerea nanocompozitei $NiCr_2O_4/SiO_2$ din combinații complexe carboxilice înglobate în gelul TEOS-1,3-propandiol	117
VI.6.	Schema de obținere a nanocompozitelor de tip MCr_2O_4	120
VI.7.	Concluzii	122
VII	Nanocompozite $M^{II}Cr_2O_4/SiO_2$ din precursori organo-metalici înglobați în porii gelului hibrid TEOS-PVA	123
VII.1.	Formarea și caracterizarea gelului hibrid PVA-Diol-TEOS	123
VII.2.	Obținerea nanocompozitelor MCr_2O_4/SiO_2 din precursori organo-metalici înglobați în geluri hibride TEOS- PVA	133
	VII.2.1. Obținerea și caracterizarea precursorilor organo-metalici în geluri hibride TEOS-PVA	134
	VII.2.2. Obținerea nanocompozitelor $ZnCr_2O_4/SiO_2$ din precursori organo-metalici înglobați în geluri hibride TEOS- PVA	141
	VII.2.3. Obținerea nanocompozitei $MgCr_2O_4/SiO_2$ din precursori organo-metalici înglobați în geluri hibride TEOS- PVA	143
	VII.2.4. Obținerea nanocompozitei $NiCr_2O_4/SiO_2$ din precursori organo-metalici înglobați în geluri hibride TEOS- PVA	146
VII.3.	Concluzii	148
VIII	Activitatea catalitică a cromiților de zinc și magneziu	149
VIII.1.	Studiul activității catalitice în reacția de conversie a etanolului prin tehnica reacției în pulsuri de reactant (TRP)	149
	VIII.1.1 Descrierea instalației și a metodei de testare	149
VIII.2.	Studiul activității catalitice în reacția de conversie a etanolului prin metoda în flux continuu de reactanți (MFC)	154
	CONCLUZII GENERALE	157
	CONTRIBUȚII ORIGINALE	160
	BIBLIOGRAFIE	161

INTRODUCERE

Sistemele oxidice sub formă de nanoparticule sunt intens studiate la ora actuală, datorită proprietăților lor magnetice, electrice, optice, catalitice, senzoriale, mult diferite de cele ale materialului masiv, precum și datorită potențialelor aplicații în electronică, cataliză, biologie, medicină, protecția mediului, etc. [1-3].

Cercetările în domeniu au demonstrat că nanomaterialele trebuie să prezinte o serie de caracteristici morfo-funcționale și structurale - compoziție chimică, puritate, structură cristalină, formă a nanoparticulelor, volum și distribuție dimensională - importante, atât pentru studiile teoretice cât și pentru cele aplicative [4- 6].

Până în prezent, elaborarea unor principii științifice legate de formarea și controlul structurilor (fazelor) compușilor oxidici a fost una din problemele cele mai complexe și importante ale științei moderne a materialelor. Progresele recente în domeniul sintezei nanomaterialelor oxidice au demonstrat în mod convingător că posibilitățile de obținere de noi nanomateriale pe bază de oxizi și compușii lor sunt inepuizabile [7].

Nanomaterialele oferă o arie extrem de largă de aplicații practice, cu mari perspective în ceea ce privește diversificarea sau creșterea performanțelor tehnice ale dispozitivelor. În același timp au apărut noi probleme teoretice, tehnologice și aplicative legate de proiectarea proceselor de sinteză a acestora deoarece, fiecare aplicație reclamă o serie de caracteristici morfo-structurale bine precizate ale materialului la scară nanometrică. De aici și necesitatea dezvoltării și dobândirii de cunoștințe avansate în elaborarea unor metode adecvate de sinteză, care să faciliteze un control riguros al dimensiunilor, structurii și proprietăților acestora.

Obiectivul principal al tezei este obținerea nanomaterialelor pe bază de $M^{II}Cr_2O_4$ (M= Zn, Mg, Ni) la temperaturi cât mai scăzute față de cele raportate în literatură.

Teza este structurată din două părți și 8 capitole, urmate de 245 surse bibliografice.

Capitolul I prezintă un studiu riguros de literatură în care se urmărește importanța temei, nivelul actual al cercetării în domeniul abordat, atât din punct de vedere fundamental cât și aplicativ. O parte importantă a acestui capitol o constituie studiul critic extrem de documentat referitor la metodele de obținere ale cromiților metalici nedispersați și dispersați în matrice de silice.

Capitolul II prezintă rezultatele unei strategii originale de sinteză a MCr_2O_4 , folosind ca precursori combinații complexe de tip hidroxycarboxilat de Cr(III) și M(II). În acest capitol s-au urmărit două obiective:

- obținerea precursorilor de tip carboxilat de Cr(III);
- obținerea precursorilor de tip carboxilat de Cr(III), M(II).

Capitolul III cuprinde un studiu original asupra formării cromiților de zinc, magneziu și nichel. Evoluția termică a sistemelor oxidice rezultate în urma

descompunerii precursorilor sintetizați în vederea formării $ZnCr_2O_4$, $MgCr_2O_4$ și $NiCr_2O_4$, s-a studiat prin spectroscopie FT-IR, difractometrie RX și microscopie electronică SEM și TEM, din care s-a constatat că:

- $ZnCr_2O_4$ se formează direct din reacția oxizilor Cr_2O_3 și ZnO la temperatura de $400^\circ C$, lucru confirmat prin spectroscopie FT-IR și difractometrie de raze X;

- $MgCr_2O_4$ se formează prin descompunerea fazei intermediare de $MgCrO_4$ (pusă în evidență prin spectroscopia FT-IR), când $MgCr_2O_4$ începe să cristalizeze la temperatura de $500^\circ C$.

$NiCr_2O_4$ cristalizează la $\sim 600^\circ C$ datorită prezenței Ni metalic, ce se oxidează la NiO și care intră în reacție cu Cr_2O_3 .

În **capitolul IV** s-a urmărit obținerea cromiților metalici din amestecuri de azotați de crom (III) și metale divalente (Zn, Mg, Ni) și alcool polivinilic. Metoda are la bază reacția redox dintre azotații metalici și alcoolul polivinilic, prin încălzire în intervalul $70-150^\circ C$. Producții de descompunere au fost supuși tratamentului termic, în vederea obținerii cromiților corespunzători, și analizați prin diferite tehnici fizico-chimice.

Capitolul V prezintă cercetările privind obținerea cromiților metalici din amestecuri de azotați ai metalelor divalente (Zn, Mg, Ni) și dicromat de amoniu. Rezultatele obținute prin analiză termică, spectroscopie FT-IR și difractometrie RX arată că prin amestecul mecanic de bicromat de amoniu și azotați metalici, în toate cele trei cazuri cromiții se formează numai după temperatura de $400^\circ C$, când oxidul de crom nestoechiometric, Cr_2O_{3+x} , trece în oxid de crom $\alpha-Cr_2O_3$ care reacționează cu oxizii bazici bivalenți MO (M= Zn, Mg și Ni). Un element de noutate îl constituie formarea $NiCr_2O_4$ printr-o fază intermediară de $NiCrO_4$, începând cu temperatura de $500^\circ C$, mecanism care nu a fost evidențiat în cazul celorlalți precursori prezentați în cadrul tezei.

În cadrul **capitolului VI** s-a urmărit obținerea nanocompozitelor $M^{II}Cr_2O_4/SiO_2$ din combinații complexe de tip carboxilați metalici înglobați în gelul hibrid (TEOS-diol).

Prin analiza termică a gelurilor s-a urmărit desfășurarea reacției redox $1,3PG - NO_3^-$ cu formarea unui amestec de combinații complexe de Cr(III) și M(II) în porii gelurilor hibride și s-a propus ca temperatură de sinteză a precursorilor cromitici în porii gelului, temperatura de $150^\circ C$.

Spectroscopie FT-IR a pus în evidență că în porii gelurilor se formează combinații complexe de Cr(III) și M(II). Prin analiza termică a gelurilor s-a constatat că, combinațiile complexe carboxilice se descompun unitar în porii gelului hibrid la $\sim 300^\circ C$, cu formarea oxizilor Cr_2O_{3+x} și MO. Prin tratamente termice adecvate, s-au obținut $ZnCr_2O_4$ la $\sim 500^\circ C$, $MgCr_2O_4$ la $\sim 600^\circ C$ (prin descompunerea fazei intermediare de $MgCrO_4$) și $NiCr_2O_4$ începând cu $600^\circ C$.

În cadrul **capitolului VII** s-a urmărit obținerea nanocompozitelor $MII Cr_2O_4/SiO_2$ din combinații complexe de tip carboxilați metalici formați în interiorul gelului hibrid (TEOS-alcool polivinilic).

În prima parte a acestui capitol s-a făcut un studiu privind formarea gelului hibrid TEOS-PVA, când s-a constatat că prezența PVA-ului prezintă influență favorabilă asupra porozității matricii de silice.

În cea de a doua parte a acestui capitol s-a pus în evidență faptul că interacția redox PVA-azotați metalici are loc și în porii gelului de silice, când se obțin compuși coordinativi metal-organici. Descompunerea termică a acestor precursori urmată de calcinări ulterioare conduce la obținerea sistemului oxidic mixt urmărit

$M\text{Cr}_2\text{O}_4$ ca fază cristalină în matricea amorfă de silice sau impurificat cu oxizi individuali în funcție de natura ionului metalic $M(\text{II})$.

În **capitolul VIII** s-au făcut studii preliminare privind activitatea catalitică a cromiților de zinc și magneziu obținuți la 600°C prin metoda descompunerii combinațiilor complexe carboxilice.

Activitatea catalitică a vizat conversia etanolului la 350°C , experimentările făcându-se prin două metode: tehnica reacției în pulsuri (TRP) și prin metoda în flux continuu (MFC), din care s-a constatat că MgCr_2O_4 prezintă o activitate catalitică mai mare decât ZnCr_2O_4 , lucru confirmat de rezultatele obținute la testarea acestora prin cele două metode.

A. STUDIU DE LITERATURA

Capitolul I. Generalități

I.1. Structuri spinelice de tipul $A^{II}B_2^{III}O_4$

O clasă importantă a materialelor oxidice este cea a spinelilor care pot fi tratați ca oxizi dubli cu compoziția $A^{2+}B_2^{3+}O_4$. Compușii spinelici cristalizează în sistem cubic cu fețe centrate cu grupul de simetrie O_h , $Fd-3m$, care prezintă două tipuri de interstii: tetraedrice și octaedrice. În această structură, anionii de oxigen (O^{2-}) formează o rețea cristalină cubică compactă cu fețe centrate, în care cationii metalici ocupă pozițiile interstițiale din aranjamentul celor două rețele (tetraedrice și octaedrice) (Fig. 1) [9].

În ciuda structurii lor aparent simple, mulți spineli manifestă fenomenul complex de dezordine structurală ce implică cele două poziții cationice și care au consecințe importante asupra proprietăților lor termochimice și fizice.

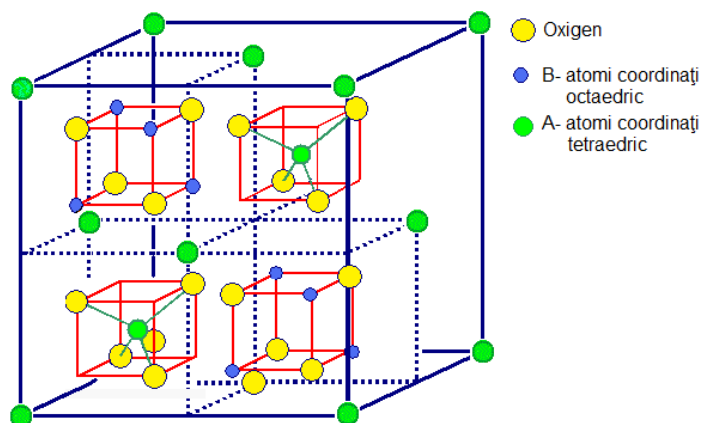


Fig. 1. Schema a patru octanți din celula elementară a unui spinel AB_2O_4 [9]

Trebuie reținut faptul că spinel este denumirea mineralului $MgAl_2O_4$. Acesta prezintă același aranjament structural ca mulți alți oxizi ai metalelor tranziționale având formula AB_2O_4 . Acest aranjament structural este al unui spinel normal care poate fi descris pe scurt astfel: atomii de oxigen (roșu) sunt așezați într-o structură cubică compactă (ABCABC sau cu fețe centrate), iar atomii de $Mg(II)$ (verde) și $Al(III)$ (gri) ocupă $1/8$ din pozițiile tetraedrice respectiv $1/2$ din pozițiile octaedrice ale rețelei conducând la o celulă cu 8 atomi de Mg , 16 Al și 32 O (Fig. 2) [10].

Spinelul invers prezintă un aranjament modificat în care ionii divalenti se schimbă cu jumătate din ionii trivalenți astfel încât $A(II)$ ocupă golurile octaedrice (Fig. 3) [10].

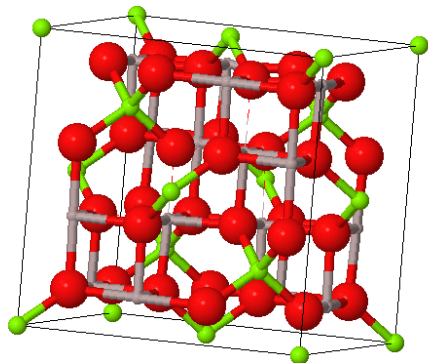


Fig.2 Structura unui spinel normal [10]

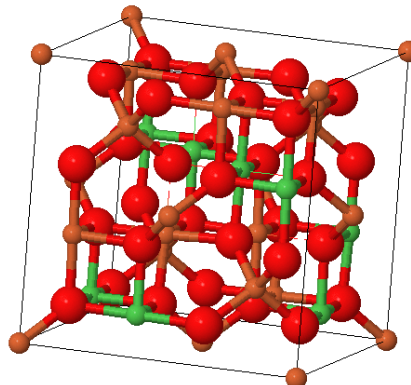


Fig.3 Structura unui spinel invers [10]

Generalizând pentru compuşii cu structura $A^{2+}B_2^{3+}O_4$, aranjarea atomilor în rețea poate fi formulată astfel:

-în cazul spinelului normal, toți ionii B^{3+} sunt coordinați octaedric, având o simetrie D_{3d} locală, în timp ce ionii A^{2+} se găsesc într-o coordinare tetraedrică cu simetrie locală T_d . Octaedrii BO_6 prezintă muchii comune, formând lanțuri dispuse paralel cu diagonalele fețelor de cub. Lanțurile octaedrice sunt conectate între ele prin tetraedrii AO_4 , astfel încât fiecare atom de oxigen este comun la trei octaedri și un tetraedru. Cationii de tip A din pozițiile tetraedrice au o stare de oxidare mai mică și pot fi mai voluminoși decât cationii de tip B, care au o stare de oxidare mai mare. Ocuparea interstițiilor într-un spinel depinde de mai mulți parametri, între care (u , a și i) [11] în vederea realizării unei energii de rețea de echilibru. Cei trei parametri se pot defini:

- u reflectă raportul dintre razele cationilor;
- a reflectă media razelor cationilor;
- i este parametrul de inversiune al rețelei ce variază între 0 și 1.

Structura de spinel este foarte flexibilă, în ceea ce privește încorporarea cationilor în cele două poziții. Există peste 100 de compuși cunoscuți cu acest tip de structuri cristaline.

Cele două tipuri de cationi A și B pot fi astfel aranjați încât compoziția celulei unitare să devină în mod regulat $A_8B_{16}O_{32}$ sau $A_8[A_8B_8]O_{32} = A[AB]O_4$ sau $(A_{8/3}B_{8/3})[A_{16/3}B_{32/3}]O_{32}$ [12].

Structura spinelică include o mare familie de compuși cu proprietăți fizico-chimice de interes practic [13, 14]. Petric și Jacob [15] au afirmat că spinelii sunt produși stabili la coroziune atunci când sunt expuși la o atmosferă oxidantă, astfel încât sunt benefici la utilizarea ca strat de protecție între aliaj și gaze, inhibând coroziunea. În plus, datorită proprietăților electrice favorabile anumitor spineli au fost utilizați ca magnetoelectrozi hidrodinamici și ca materiale (catozi de $LiMn_2O_4$) pentru baterii [16].

Din multitudinea de sisteme oxidice simple și mixte studiate în literatură, sistemul $M(II)-Cr-O$ oferă un câmp larg de cercetare fundamentală și aplicativă, datorită proprietăților performante pe care le prezintă, având utilizări în numeroase domenii. Acest tip de spinel este un oxid binar cu importante aplicații tehnologice

sub forma de materiale catalitice, extra-dure, în ceramică, precum și senzori de presiune ridicată prin dopare cu Cr^{3+} .

Cromiții, în special, beneficiază de o atenție deosebită datorită varietății acestora și diversității domeniilor în care pot fi aplicați: cataliză (ZnCr_2O_4 , MnCr_2O_4 și CuCr_2O_4), materiale refractare (CaCr_2O_4 și MgCr_2O_4) și pigmenți (CoCr_2O_4). În plus, aceste materiale au aplicații la obținerea de filme subțiri, ca senzori de umiditate sau ca materiale feromagnetice. Cu toate acestea, cromiții pot conduce la formare de crom hexavalent în structura sa, formă nocivă a cromului pentru mediul înconjurător.

Pentru a înțelege mai bine influența structurii electronice a cromului asupra compuşilor săi de tip spinelic, se impune un studiu aprofundat asupra acestuia.

I.2. Cromul și compușii săi oxidici

I.2.1. Cromul

Cromul, datorită abundenței sale în scoarța terestră, este unul dintre cele mai utilizate metale la obținerea de pigmenți de culoare verde sau ca material anticoroziv. Cromul a fost descoperit în Rusia în 1765 de către P.S. Pallas, dar elementul a fost izolat în 1797 de către chimistul francez Louis-Nicolas Vauquelin, care a obținut cromul metalic pornind de la tratamentul crocoitei (PbCrO_4) cu acid clorhidric diluat. Numele său provine de la cuvântul grecesc khroma (culoare) și se datorează puterii lui de colorare. Deși nu este singura sa proprietate, cromul este tot mai des utilizat în diferite industrii datorită caracteristicilor lui de metal precum și a compuşilor săi. Astfel, utilizarea acestuia în industrie (galvanizare, vopsirea pieilor, obținerea vopselelor, industria coloranților, călirea oțelului, obținerea fungicidelor, rezistența la coroziune, industria ceramică și a sticlei, obținerea fotografiilor, a aliajelor pe bază de crom, etc.) duce la eliberarea lui în mediul înconjurător [17]. Cromul se poate întâlni la diferite stări de oxidare (tabel 1) [18], cele mai comune fiind Cr (0), Cr (II), Cr (III) și Cr (VI).

Tabel 1. Stările de oxidare și stereochemia cromului

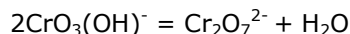
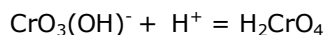
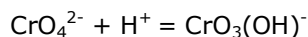
Starea de oxidare	Număr de coordinare	Geometrie
Cr^0	6	Octaedrică
Cr^I, d^5	6	Octaedrică
Cr^{II}, d^4	6	Octaedrică deformată
Cr^{III}, d^3	4	Tetraedrică deformată
Cr^{III}, d^3	6	Octaedrică
Cr^{IV}, d^2	4	Tetraedrică
Cr^{IV}, d^2	6	Octaedrică
Cr^V, d^1	4	Tetraedrică
Cr^V, d^1	6	Octaedrică
Cr^V, d^1	8	Cvasi-dodecaedrică
Cr^{VI}, d^0	4	Tetraedrică

Toxicitatea lui depinde de starea de oxidare, cromul (VI) prezentând cea mai mare toxicitate. Deși cromul este toxic și cancerigen, rareori apare în mod natural, deoarece are capacitatea de reducere la crom (III), în special în interiorul organismului.

Cromul (III) reprezintă cea mai stabilă și importantă stare de oxidare a cromului care se manifestă în particular în soluții apoase. O primă caracteristică a acestei stări este formarea unui număr mare de complecși relativ inerti din punct de vedere cinetic. Cr_2O_3 este un oxid verde care are structură de corindon. Acesta se poate obține prin arderea cromului metalic în oxigen, prin descompunerea termică a Cr(VI) sau prin încălzirea oxidului hidratat, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. O alta metodă de sinteză a Cr_2O_3 este prin descompunerea exotermă autocatalitică a bicromatului de amoniu. Utilizarea acestei sări, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, prezintă avantaje majore față de utilizarea azotatului de crom: descompunerea începe la temperaturi mult mai joase (170°C) și este exotermă ($\Delta H = -476,4 \pm 0,4 \text{ kJ/mol}$) [19]. Dacă este încălzit prea puternic, Cr_2O_3 , devine inert atât la acizi cât și la baze, însă în stare hidratată este amfoter dizolvându-se ușor în acid și formând aquaionii $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, iar în prezența unor soluții concentrate de alcaii formează cromiți. Speciile prezente în aceste soluții de cromiți nu au fost identificate cu certitudine, dar cel mai probabil conțin $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ și $[\text{Cr}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$. Din amestecul Cr_2O_3 cu oxizi ai unor metale bivalente cristalizează compuși cu compoziția $\text{M}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ cu structură spinelică, în care ionii Cr^{3+} ocupă interstițiile octaedrice [20].

Pentru a se obține funcțiile termodinamice și a determina domeniile de stabilitate ale Cr_2O_3 este necesar să se determine experimental capacitatea calorică, $C_{p0}(T)$, într-un interval larg de temperatură. Cele mai vechi determinări ale capacității calorice ale eskolaitului (Cr_2O_3) au fost determinate sistematic într-un interval larg de temperatură 56,3-335,6 K de Anderson în 1937 [21], care a descoperit o anomalie cu maximum la $\sim 305 \text{ K}$ pe curba capacității calorice. Valoarea entropiei la temperatura de 298,15 K a fost $S_0(298,15 \text{ K}) = 81,17 \pm 0,84 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ulterior, studiile termodinamice s-au concentrat mai ales pe regiunea cu anomalie [22], care descrie tranziția Cr_2O_3 de la starea antiferomagnetică la cea paramagnetică cu o temperatură Neel de 306,93 K [23]. În anul 2000, Klemme și colaboratorii [24] au măsurat capacitatea calorică a eskolaitului în domeniul de temperatură 1,5-340 K utilizând un calorimetru izoperibolic de temperatură scăzută, însă aceasta a fost studiată și la temperaturi înalte de 450-1373 K de către Ziemniak [25] cu ajutorul unui calorimetru de scanare diferențial.

Cromul (VI) există în soluții bazice sub formă de ioni cromat CrO_4^{2-} tetraedrici, de culoare galbenă. Dacă pH-ul soluției ce conține ionul cromat scade, atunci acesta se transformă în ionul dicromat, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Această transformare implică în primul rând protonarea pentru a obține HCrO_4^- și apoi dimerizarea conform reacțiilor [26]:



CrO_3 poate fi obținut sub forma unui precipitat roșu-portocaliu prin adaos de H_2SO_4 în soluții apoase de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sau $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Acest oxid este ușor solubil în apă și este foarte toxic, nu este stabil termic peste temperatura sa de topire (197°C), când pierde oxigen în favoarea altor compuși în stări intermediare (Cr_2O_3) [19].

În literatură apar numeroase studii cu privire la proprietățile termodinamice ale oxidului de crom (VI) cristalin, a cărui entalpie de formare la temperatura de 298,15 K s-a stabilit a avea valoarea de $\Delta_f H_m = 589,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [27].

La aceste stări de oxidare înalte, cromul formează compuși, care cu excepția CrF_6 , sunt toți oxocompuși (compuși oxidativi) și potențiali agenți de oxidare. Adaosul de metale bivalente cu structură de oxid la compoziția Cr_2O_3 poate duce la formare de cromiți cu structura spinelică [18].

I.2.2. Cromații (CrO_4^{2-})

Cromații sunt oxianioni ai cromului având starea de oxidare +6. Ei sunt agenți de oxidare de tărie moderată.

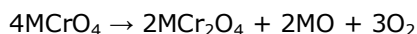
Cea mai utilizată metodă de obținere a cromaților este metoda Briggs [28], urmată de anumite calcinări în funcție de cationul metallic. Se cunosc diferite procedee de obținere a cromaților metalici din cromați alcalini, de exemplu pentru cromatul de calciu folosind numai soluții saturate în sare de calciu (CaCl_2). Aceste procedee prezintă dezavantajul folosirii de cromați alcalini sub formă de cristale, a căror obținere prealabilă necesită un proces tehnologic separat, cu faze suplimentare: sinteză, concentrare, cristalizare, uscare.

Cazan și colaboratorii [29] au introdus un nou procedeu de obținere a cromatului de calciu monohidrat, de calitate reactiv, prin reacția dintre acetatul de calciu și o soluție apoasă de NaOH și $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, bicromatul de sodiu fiind anterior purificat prin recristalizare. Acest procedeu prezintă avantajul că se asigură obținerea cromatului de calciu monohidrat printr-o metodă simplă, eficientă, care elimină obținerea prealabilă a cromatului de sodiu micșorând consumul de manoperă, energie și timp.

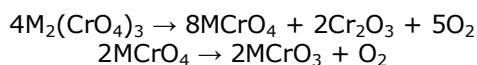
Zou și echipa sa de cercetare [30] au sintetizat cromatul de zinc utilizând ca precursor hidroxidul dublu de Zn și Cr, pe care l-au calcinat în aer la 500 și 700°C, iar pulberea obținută au tratat-o cu soluție de hidroxid de sodiu 10 M.

Cromații (MCrO_4) pot reacționa cu apa oxigenată, reacție în care unul sau mai mulți atomi de oxigen din cromat sunt înlocuiți cu ionul peroxid, O_2^{2-} . În soluții acide, duce la formarea peroxo-complexului instabil $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$, însă prin adaos de piridină se formează un complex mult mai stabil cu formula chimică $\text{CrO}(\text{O}_2)_2\text{py}$ [18].

În literatură sunt raportate date cu privire la descompunerea termică a cromaților, în vederea stabilirii în ce măsură valorile energiei de activare determinate de aceste procese ar putea fi corelate cu orice caracteristică a structurii solidului, investigate prin metode spectrale de analiză [31, 32]. În timpul descompunerii cromaților (în care cromul are valența +6), starea de oxidare a cromului scade la +3. Prin compararea energiilor de activare, obținute prin măsurători gravimetrice, cu transferul de energie determinat spectroscopic, s-a ajuns la concluzia că etapa de activare implică transferul unui electron de la oxigen la crom. Exemplu:



De asemenea au mai fost studiați și cromați ai unor săruri trivalente, a căror descompunere termică are loc în doua etape [17]:



Studii asupra reacțiilor unor cromiți de lantanide (în care cromul are valența +5), au arătat că reducerea LaCrO_4 și a PrCrO_4 implică un transfer de energie între grupările CrO_4 [33]. În cazul altor cromiți de lantanide energia a fost transferată de la gruparea CrO_4 la un cation adiacent [11].

I.2.3 Cromiții ($\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$)

Cromiții au formula chimică ACr_2O_4 , în care cromul joacă rol de formator de rețea, fiind amplasat în siturile octaedrice, iar metalul joacă rolul de modificador de rețea, amplasat în locurile tetraedrice. Cromiții sunt considerați spineli importanți, cu potențiale aplicații în diverse domenii ale fizicii, științei materialelor și geofizicii. Modificările proprietăților diferitelor tipuri de spineli pot fi cauzate de natura ionului metalic A. Elementul A este un ion metalic bivalent iar B reprezintă un ion metalic trivalent. Siturile A pot fi ocupate de ioni precum: magneziu, cobalt, fier, nichel, mangan, zinc, cupru sau plumb, în timp ce siturile B, pot fi ocupate de elemente ca: aluminiu, fier, crom și mangan. Multe metale tranzitionale (Fe, Cr și Mn) sunt multivalente și, ca atare, ar putea ocupa atât siturile din poziția A cât și pe cele din poziția B [12].

Structura cristalină spinelică a fost determinată pentru prima dată de către Bragg și Nishikawa [34, 35]. Aceștia susțineau că spinelii sunt oxizi cu o structură regulată în care oxigenul ocupă locul central al rețelei, iar celula elementară constă din 8 cuburi, ceea ce înseamnă 32 de anioni și 24 de cationi, în total de 56 atomi. Între anionii celelei unitare cubice se găsesc 96 de interstiții dintre care 64 sunt tetraedrice și 32 octaedrice, însă numai 24 sunt ocupate de cationi, iar acestea sunt 8 tetraedrice și 16 octaedrice. Astfel, rămân 56 de goluri tetraedrice și 16 octaedrice în structura interstițială care, conceptual, ar putea conține cationi. Ocuparea simultană a acestor goluri nu este permisă datorită distanțelor scurte și a interacțiunilor dintre ioni [36, 37]. Acest aranjament este sub formă de "rețea cristalină de tip piroclorit" a ionilor de crom și constă într-o rețea tridimensională în care atomii de Cr au o hexacoordinare cu atomii de oxigen (Fig. 4) [36]. Cele mai întâlnite interacții magnetice de schimb sunt de natură antiferomagnetică datorită suprapunerii directe a orbitalilor t_{2g} ai celor mai apropiați ioni vecini de Cr^{3+} ($3d^3$) (Fig. 5) [36].

În structura coliniară de spinel, unghiurile de legătură A-O-B și B-O-B sunt de 125, respectiv 90 grade. Pentru alte configurații, distanța dintre ionii de oxigen și cationi este prea mare pentru a da naștere unei interacțiuni puternice de supersimb de tip J_{AB} .

În cromiți, interacțiunile negative J_{BB} (Cr-O-Cr) sunt puternice și controlează proprietățile magnetice ale acestora. Astfel, CoCr_2O_4 arată atât o comportare ferimagnetică, cât și de spirală magnetică sub temperatura Curie ($T_c = 97$ K) [38], însă la temperaturi mai mici apar unele anomalii pe diagrama fazei magnetice.

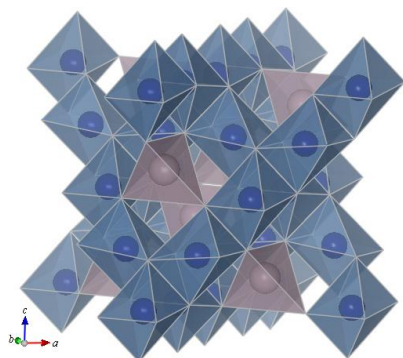


Fig. 4 Structura cristalină a ACr_2O_4

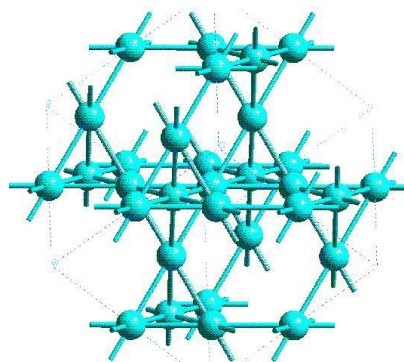


Fig. 5 Rețeaua tetraedrică formată din ionii Cr^{3+} în ACr_2O_4

Cromitul de cobalt este un spinel ferimagnetic cu ionii de Co^{2+} situați în siturile A și ionii de Cr^{3+} în siturile B ale structurii spinelice. Atât ionii de Co^{2+} cât și cei de Cr^{3+} sunt de natură magnetică. Tomiyasu și colaboratorii [39] au studiat structura cromitului de cobalt prin măsurători magnetice și neutronice.

Un cromit important este cel de cupru, $CuCr_2O_4$ căruia Bertaut și Delrome [40] i-au studiat în anul 1954 pentru prima dată structura constatând că este o structură cristalină derivată din structura spinelului $MgAl_2O_4$ obținută prin comprimarea uneia dintre axele cubului, deci cu celulă unitară tetragonală. Ei au observat că distribuția cationilor este normală, ionul divalent de Cu^{2+} ocupând pozițiile A, fiind înconjurat de 4 ioni de oxigen, iar ionul trivalent de Cr^{3+} ocupând pozițiile B fiind înconjurat de 6 ioni de oxigen. Structura $CuCr_2O_4$ a fost de asemenea studiată de Prince [41], care a afirmat că, deoarece acest compus are temperatura Curie (~ 135 K) mai mică decât temperatura camerei, distribuția cationilor este normală și aparține celui mai simetric subgrup spațial de spineli cu structură cubică.

În cadrul tezei, cercetările experimentale se bazează pe obținerea și caracterizarea cromiților de zinc, magneziu și nichel de aceea se impune un studiu de literatură mai avansat asupra acestor materiale.

I.2.3.1. Cromitul de zinc

➤ **Structură și proprietăți**

Cromitul de zinc este un compus inert din punct de vedere chimic, este un material antiferomagnetic (având temperatura Neel egală cu 15 K și temperatura asimptotică Curie -350 K), iar culoarea sa este verde-măslinie [42, 43].

Deoarece conține ionii unui metal tranzițional (Zn), $ZnCr_2O_4$ poate acționa în calitate de catalizator eficient în numeroase procese chimice heterogene [44-46]: oxidarea CO [47], arderea catalitică de hidrocarburi [48], reducerea unor molecule organice [49], însă prezintă și proprietatea de senzor de umiditate [50, 51].

Structura și proprietățile magnetice ale acestor materiale sub temperatura Neel (T_N) nu a fost încă pe deplin explicată, chiar dacă ele se comportă normal în

regiunea paramagnetică ($T > T_N$) [52]. În ceea ce privește proprietățile sale electrice, cromitul de zinc este un semiconductor de tip oxidant, aproape un izolator la temperatura camerei.

Cromitul de zinc prezintă o structură cristalină cubică (Fig. 6), fiind un spinel normal, în care ionii Cr^{3+} ocupă golurile octaedrice, iar ionii Zn^{2+} ocupă golurile tetraedrice. În cadrul structurii cromitului de zinc, în care câmpul cristalin este aproape cubic, au loc treceri ale celor 5 orbitali 3d ai ionului Cr^{3+} într-un triplet t_{2g} și un dublet e_g , ca și în cazul FeCr_2O_4 și FeIn_2O_4 [42].

Prezența electronilor d aproape de nivelul Fermi ai ionilor magnetici Cr^{3+} , în acest compus sugerează că, corelațiile efectelor electronice au o importanță deosebită în acest caz.

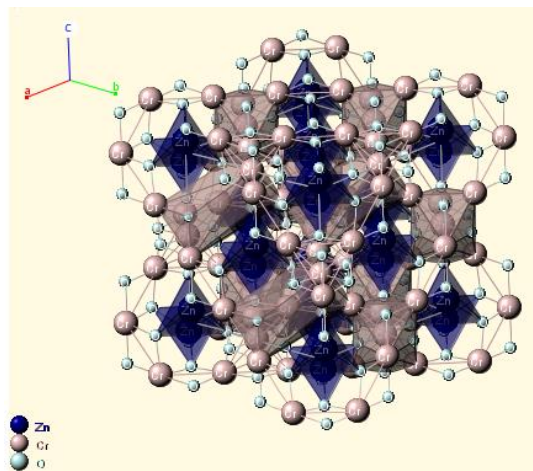


Fig. 6 Structura ZnCr_2O_4 [10]

Spinelul normal ZnCr_2O_4 prezintă o structură cristalină cubică (Fig. 7) în zona $\text{Fd-}3\text{m}$ (zonă numită în literatură zona numărul 227), cu ionii de Zn, Cr și O ocupând pozițiile 8a, 16d respectiv 32e [42].

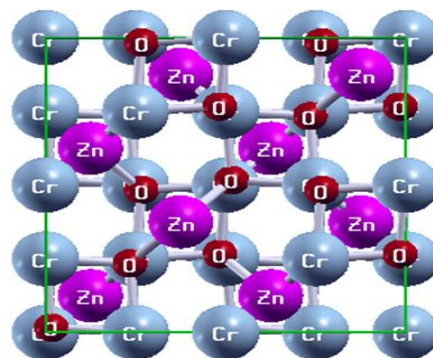


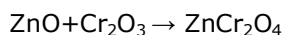
Fig. 7 Structura cristalină a spinelului ZnCr_2O_4 [10]

Structura spinelică a acestui compus este determinantă pentru o varietate de proprietăți interesante. Determinarea distribuției cationilor are o relevanță deosebită deoarece interpretarea teoretică a proprietăților chimice și fizice ale acestor compuși depinde de această distribuție [43].

➤ **Metode de obținere**

Cromitul de zinc a fost obținut pentru prima dată de către Jander [53] în anul 1935. Huttig și colaboratorii [54] au obținut acest tip de cromit pornind de la oxidul de crom și oxidul de zinc obținuți sub formă de pastile. Aceștia au arătat că, în cursul combinării celor doi oxizi, are loc mai întâi o reacție superficială înainte de apariția unei pelicule de cromit. Această peliculă se îngroașă și dă încetul cu încetul cristale regulate definite. Jander și Weitendorf [53] au presupus că această reacție s-ar desfășura în prezența oxigenului, prin formarea intermediară a cromatului care se descompune treptat în cromit, însă nu au continuat studiul acestui fenomen.

Bielanski și colaboratorii [55] au studiat cinetica reacțiilor de formare a cromiților pornind de la amestecul de oxizi metalici corespunzători și au propus următorul mecanism de formare a $ZnCr_2O_4$:



Marinkovic și colaboratorii [56, 57] au obținut cromitul de zinc pornind de la un amestec mecanic de ZnO și Cr_2O_3 sub formă de pulberi, într-o moară cu bile de oxid de zirconiu cu diametre de aproximativ 10 mm, cu o viteză a discului de 325 rotații/min. După un timp de amestecare de 320 minute, în amestec, pe lângă o cantitate de $ZnCr_2O_4$ deja formată, s-a constatat că mai există ZnO și Cr_2O_3 care nu reacționaseră încă. Aceeași autori au mai sintetizat cromitul de zinc prin spray piroliză [58], însă produsul final avea impurități de azot. Acest inconvenient a apărut datorită utilizării ca reactanți a azotaților care au dus la încorporarea azotului în materialul ceramic.

Manivannan și Parhi [59] au sintetizat $ZnCr_2O_4$ utilizând metoda cu microunde, mult mai rapidă, obținând un compus pur, de stoechiometrie dorită, cu un procent de 90 %. În sinteză au folosit ca reactanți bicromatul de sodiu, $NaCr_2O_7$, și clorură de zinc, $ZnCl_2$ conform reacției:



Niu și colaboratorii [60] au sintetizat cromitul de zinc prin metoda coprecipitării și prin metoda sol-gel, evaluând proprietățile produsului final ca senzor de gaze și remarcând faptul că acesta se comportă ca un semiconductor de tip p.

Peng și Gao [61] au obținut acest tip de cromit prin metoda hidrotermală pornind de la un amestec de azotați de zinc și crom în raport molar $Zn:Cr = 1 : 2,7$ peste care au adăugat apă distilată și soluție de $NaOH$ pentru ajustarea pH-ului, iar suspensia obținută au introdus-o în autoclavă. În acest caz cromiții au fost obținuți prin încălzirea în etuvă la temperatura de 220 °C timp de 48 de ore.

Yazdanbakhsh și colaboratorii [62] au sintetizat $ZnCr_2O_4$, la o temperatură relativ scăzută (450 °C), prin descompunerea termică a unui gel de Zn-Cr obținut prin metoda sol-gel în prezență de acid oxalic ca agent de chelatare.

Wang a observat că temperatura și presiunea la care cromitul a fost sintetizat poate influența structura materialului, cauzând defecte de difuzie și modificarea siturilor tetraedrice și octaedrice ocupate de Zn și Cr în structura spinelică [63].

Se constată că, dintre metodele de preparare a cromitului de zinc policristalin raportate în literatura de specialitate, cele mai utilizate sunt cele ce pornesc de la

amestec de oxizi, metodele de descompunere a sărurilor respective, și de asemenea, metodele de co-precipitare. Potrivit lui Sianou [64], sinteza acestor cromiți policristalini prin diferite metode, necesită un control strict al conținutului de oxigen în atmosferă pe tot parcursul procesului de încălzire, pentru a evita formarea ionilor Cr^{4+} și Cr^{6+} .

I.2.3.2. Cromitul de magneziu

➤ **Structură și proprietăți**

MgCr_2O_4 este un oxid dublu cu importante aplicații tehnologice, incluzând utilizarea lui ca material refractar, datorită temperaturii de topire ridicate (~ 2350 °C) precum și a rezistenței foarte bune la atacul cu zgură [65], ca agent de întărire [66], material de interconectare pentru pilele de combustie [67], catalizator [68, 69] și suport catalitic [70]. Cromitul de magneziu este un spinel normal cu structură cubică, aparținând grupului $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (O_h^7) cu 56 de atomi în celula elementară ($Z = 8$) [70], în care ionii de Mg^{2+} ocupă locurile tetraedrice, iar ionii de Cr^{3+} pe cele octaedrice (Fig.8) [10].

MgCr_2O_4 este un compus stabil din punct de vedere chimic și nu se descompune în oxizi până la temperatura de topire și reacționează cu acizii minerali concentrați.

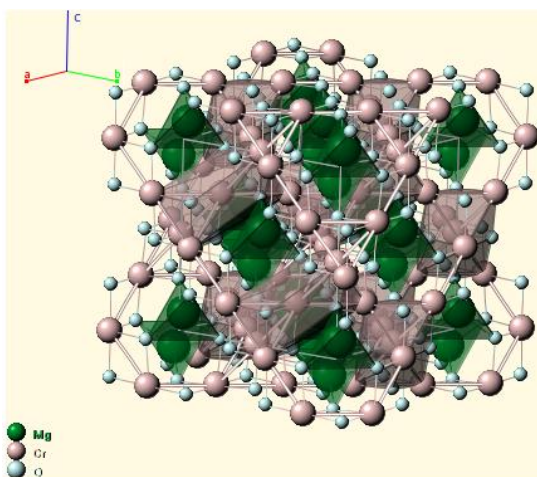


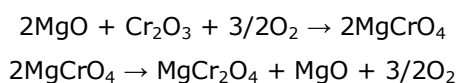
Fig. 8 Structura cristalină a MgCr_2O_4 [10]

➤ **Metode de obținere**

Primul care a sintetizat cromitul de magneziu a fost Ebelmen [71], prin combinarea oxizilor de crom și magneziu în prezența anhidridei borice ca solvent, însă la temperaturi ridicate (~ 1400 °C). Meyer și Huttig [72] ca și Szabo și Solymosi [73] au studiat prin măsurători de densitate, susceptibilitate magnetică, activitate catalitică, fazele intermediare care apar succesiv când amestecul de reacție este încălzit la temperaturi din ce în ce mai ridicate.

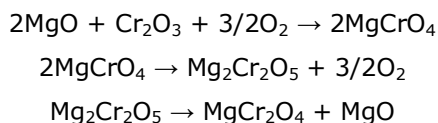
Hamelion [74] a arătat prin difracție de raze X, că singurul produs susceptibil de a se forma peste 1000°C este cromitul de magneziu, a cărui structură cristalină a fost stabilită de Holgersson [75].

Parravano [76] a urmărit variația greutateii la temperatură ridicată a două pastile de oxid de crom și magneziu sprijinite una pe alta. Se pare că, cromitul de magneziu se formează pe pastila de oxid de magneziu, autorul deducând că cinetica procesului este controlată de difuzia oxidului de crom care traversează stratul de spinel. Henrich [77] și Bielanski [55] au făcut să reacționeze un amestec intim de oxid cromic și oxid de magneziu în prealabil pastilat. Henrich [77] a pus în evidență un efect accelerator foarte intens al oxigenului ambiant, a cărui presiune de cațiva zeci de milimetri este suficientă pentru a dubla randamentul reacției observate în vid, în timp ce prezența aceluiași gaz este fără influență asupra reactivității amestecului. El a formulat o schemă de reacție în două etape în prezența oxigenului, cu formarea intermediară a cromatului prin reacția dintre MgO și Cr₂O₃, care se descompune treptat și formează cromitul de magneziu conform reacțiilor:



Acest mecanism a fost admis de către Bielanski și colaboratorii [55] care au confirmat rolul MgCrO₄ prin determinarea unor cantități mici de cromat prezent în mediul de reacție în cursul desfășurării procesului.

Ryss [78] și colaboratorii au propus un alt mecanism de formare a cromitului de magneziu:



în care ultima reacție nu ar fi completă decât peste 1000 °C.

În literatura de specialitate se găsește un număr redus de lucrări științifice ce au la bază studiul obținerii cromitului de magneziu la temperaturi joase.

Bobkova și colaboratorii [79, 80] au preparat MgCr₂O₄ prin metoda coprecipitării la temperaturi relativ joase. Totuși metoda folosită este laborioasă, necesită mult timp și impune investigații speciale pentru a alege corect condițiile pentru coprecipitarea reactanților în fiecare caz. Principalul dezavantaj al metodei utilizate este gradul mare de aglomerare a pulberilor coprecipitate.

Andrade și colaboratorii [70] au sintetizat MgCr₂O₄ prin metoda combustiei la 400 °C utilizând ca precursori soluții apoase ce conțin bicromat de amoniu, azotat de magneziu, glicină, uree și azotat de amoniu. Prin aceeași metodă Patil [81] a obținut acest cromit pornind de la un amestec de azotați de crom, azotat de magneziu și uree la temperatura de 350 °C.

Rida și colaboratorii [82] au preparat cromitul de magneziu prin trei metode diferite de sinteză: metoda ceramică, metoda sol-gel și coprecipitare cu microemulsie inversă, și a constatat că în cazul cromiților obținuți prin metoda ceramică încă mai conțin în compoziția lor Cr₂O₃. Pulberile obținute prin metoda coprecipitării cu microemulsie inversă au cele mai mici dimensiuni ale particulelor, însă cu suprafața specifică cea mai mare, comparativ cu celelalte două metode.

Morozova [83] a sintetizat acest cromit prin co-cristalizarea unor săruri de azotat de magneziu și azotat de crom la temperatura de 700 °C.

Yoshida și colaboratorii [84] au sintetizat cromiții prin metoda cu hidrazină pornind de la un amestec de MgCl₂·6H₂O, CrCl₃·6H₂O și hidrazină monohidrată. MgCr₂O₄ a fost obținut la temperaturi scăzute, chiar dacă la sinteză s-au utilizat

presiuni mai mari decât cea atmosferică, iar pulberile obținute au densitate mare datorită stabilizării cromului la forma trivalentă.

I.2.3.3. Cromitul de nichel

➤ *Structură și proprietăți*

Cromitul de nichel este un spinel normal care prezintă o structură cristalină cubică, în care ionii Cr^{3+} ocupă locurile octaedrice, iar ionii Ni^{2+} ocupă locurile tetraedrice [85]. În NiCr_2O_4 , în care câmpul cristalin este aproape cubic, au loc treceri ale celor 5 orbitali 3d ai ionului Cr^{3+} într-un triplet t_{2g} și un dublet.

NiCr_2O_4 are o structură de tip $I4_1/amd$ cu 4 ioni Ni^{2+} în poziția 4 (a), 8 ioni de Cr^{3+} în poziția 8 (d) și 16 ioni de O^{2-} în poziția 16 (h) [86] (Fig. 9).

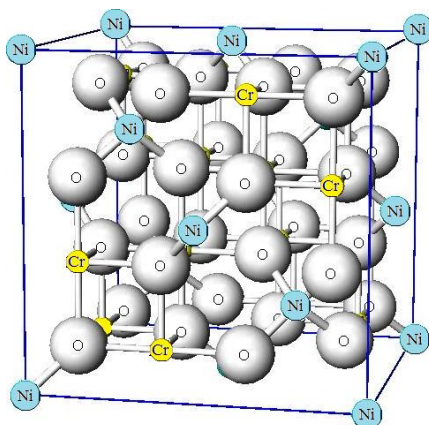
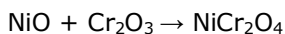


Fig. 9 Structura cristalină a NiCr_2O_4 [9]

Acest cromit este cunoscut deoarece în jurul temperaturii de 310 K prezintă o tranziție de fază structurală de la cea cubică la una tetragonală datorită efectului Jahn-Teller. Klemme și colaboratorii au raportat și alte tranziții ale acestuia la 30 K prin măsurarea capacității calorice [87]. Tomiyasu și colaboratorii au demonstrat prin măsurători magnetice, că această tranziție se datorează schimbării structurii magnetice [88].

Cromitul de nichel este un compus inert din punct de vedere chimic, este un material ferimagnetic (având temperatura Neel egală cu 80 K), iar culoarea sa este verde-olive. În ceea ce privește proprietățile sale electrice, cromitul de nichel este un semiconductor de tip oxidant, aproape un izolator la temperatura camerei [86]. Spinelii (în cazul nostru NiCr_2O_4) care conțin ioni ai metalelor tranzitionale, pot acționa în calitate de catalizatori eficienți în numeroase procese chimice heterogene, cum ar fi oxidarea CO, la arderea catalitică de hidrocarburi, reducerea de mai multe molecule organice, însă prezintă și proprietatea de senzor.

Thomassen [89] a găsit că singurul produs al reacției între Cr_2O_3 și NiO , atât în aer cât și sub vid, este cromitul NiCr_2O_4 , căruia Holgersson [90] i-a studiat structura prin difracție de raze X. După unii cercetători, mecanismul lui Wagner [91] se aplică la această reacție, în timp ce după alții, vaporizarea oxidului de crom este etapa determinantă a cineticii fenomenului.



Prince [92] a obținut NiCr_2O_4 prin încălzirea unui amestec stoechiometric de NiO și Cr_2O_3 la 1200°C în aer, însă cromitul obținut avea o structură tertragonală și nu octaedrică cum se obține prin alte metode de sinteză.

Klemme și Miltenburg [87] au obținut cromitul de nichel tot prin amestecul NiO și Cr_2O_3 , în proporții corespunzătoare într-un mojar de agat în acetonă, presat în pastile (cu diametrul de 1 cm) și puse la sinterizat într-un cuptor vertical convențional la presiune atmosferică și la temperatură de 1200°C , timp de 24 de ore, în aer.

Kochurani și Sugunan [93] au obținut acest cromit prin metoda coprecipitării pornind de la azotații metalici respectivi, pe care i-au încălzit la $616\text{-}626^\circ\text{C}$, iar peste amestecul fierbinte au adăugat soluție de amoniac 15 % pentru a obține și a menține un pH constant cu valori între 6,5-8,0. Precipitatul astfel obținut a fost menținut la această temperatură timp de 24 de ore, după care a fost filtrat, spălat, uscat la 626°C și apoi calcinat la 1200°C timp de 8 ore.

Mantlikova și echipa sa de cercetare au sintetizat cromitul de nichel prin două metode: metoda Pechini, utilizând acidul citric, și metoda sol-gel modificată, în vederea determinării și comparării proprietăților magnetice ale compusului obținut prin cele două metode de sinteză [94].

Cele mai importante aplicații ale acestui tip de cromit sunt cele de catalizatori în care se utilizează frecvent mai ales pentru reacțiile de oxidare ale unor substanțe organice, precum și de suporturi catalitice sub formă de filme pentru unele reacții în stare gazoasă [93].

I.3. Metode și procedee generale de obținere a cromiților

Cercetările anterioare în 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 amorfe, coprecipitare, procesare sol-gel, procesare în plasmă, procesare sonochimică, piroliză hidrotermală, procesare mecanochimică – măcinare de energie ridicată) în vederea sintetizării de materiale nanostructurate cu proprietăți controlate [94, 95], însă multe dintre ele nu asigură un control riguros asupra distribuției și formei particulelor, ceea ce este esențial pentru aplicațiile acestora [96].

Obținerea sistemelor oxidice sub formă de nanoparticule care să îndeplinească anumite caracteristici morfologice a impus selectarea metodelor adecvate. Astfel, dimensiunea și forma nanoparticulelor, care determină anumite proprietăți ale sistemului [96-99], sunt decisive în alegerea metodei de obținere. Mai mult, distribuția dimensională și interacțiunile dintre nanoparticule, sunt alți parametri la fel de importanți. Posibilitatea de izolare perfectă a nanoparticulelor și imobilizarea acestora, precum și posibilitatea unui control al dimensiunilor nanoparticulelor încă din faza de preparare, deschid noi direcții ale cunoașterii și aplicațiilor practice. În general, obținerea nanoparticulelor 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.

Obiectivul tezei fiind obținerea de nanomateriale pe baza de MCr_2O_4 ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ni}$) studiul de literatură s-a axat pe metodele utilizate până la ora actuală la obținerea acestor compuși.

Literatura de specialitate semnalează o serie de metode tradiționale folosite în obținerea oxizilor micști, dintre care: reacția în fază solidă a oxizilor componenți și descompunerea termică a coprecipitatelor de hidroxizi, carbonați, oxalați. Necesitatea obținerii de materiale oxidice cu structură și proprietăți reproductibile, a condus la elaborarea unor metode noi de sinteză neconvenționale.

Pentru cromiții metalici se cunosc mai multe metode de sinteză cum ar fi: metoda ceramică, cristalizarea sărurilor, coprecipitare, metoda hidrotermală, metoda combustiei, microemulsie, metoda sol-gel, spray piroliza, etc..

I.3.1. Metoda ceramică

Pentru prima dată cromiții au fost obținuți prin **metoda ceramică** [89] pornind de la un amestec de oxizi $M^{II}O$ și Cr_2O_3 sub formă de pulberi, care au fost bine mojarate și tratate termic la temperaturi suficient de ridicate, astfel încât reacțiile să se desfășoare cu o viteză cât mai mare. În general, sinteza acestor compuși prin reacții în faza solidă este condiționată de difuzia reactanților prin stratul de produs de reacție format. Deoarece difuzia în solide se realizează foarte greu, este absolut necesară utilizarea unor amestecuri de materii prime aflate în stare cât mai fin dispersată, cu suprafața specifică cât mai ridicată și cât mai bine omogenizate, tocmai pentru a asigura o suprafață de contact cât mai mare între granulele de reactanți. Dezavantajul acestei metode este că presupune încălzirea amestecului de oxizi la temperaturi ridicate și intervale mari de timp, ceea ce duce la creșterea costurilor de producție și deci la scăderea eficienței economice. Operațiile de amestecare și mărunțire implicate în proces, conduc la pierderi de material și impurificarea acestuia. Un alt dezavantaj major al pulberilor rezultate prin această metodă se referă la dificultățile legate de omogenitatea compozițională și respectarea stoechiometriei stabilite inițial a produsului de reacție, datorită conversiei incomplete a reactanților în produși de reacție, sau formării unor compuși intermediari cu stabilitate chimică ridicată. Totuși, avantajul metodei este că se obțin cromiți bine cristalizați [89].

I.3.2. Procedeele prin difuzie

Pornind tot de la oxizii metalici și oxidul de crom, se pot obține cromiți prin **procedeele prin difuzie**, când reactanții se află sub formă de pastile. Acest procedeele depinde de temperatura de reacție, de gradul de dezvoltare a interfeței de reacție, deci de suprafața de contact dintre granulele de reactanți, și nu în ultimul rând de concentrația defectelor de structură prezente în pastilele de reactanți [101]. Prin acest procedeele se obțin cromiți bine cristalizați, dar totodată acest procedeele prezintă și unele dezavantaje. În primul rând acest procedeele necesită o granulație foarte fină (greu de realizat la oxizii duri), un amestec mecanic cât mai perfect, o temperatură ridicată și timp îndelungat de calcinare pentru a ajunge la reacții complete. La temperatura de difuzie apar fenomene complexe formându-se compuși cu compoziții foarte variate, de aceea aceste fenomene secundare și modul de pregătire a probelor, tratamentul termic, etc., fac uneori ca rezultatele cercetărilor pe același sistem de oxizi să difere foarte mult de la autor la autor și chiar la același autor [53].

De asemenea, cromiții se mai pot sintetiza prin **cristalizarea** unei topituri a unui amestec echimolar a oxidului metalic și oxidului de crom cu adaos de oxid de bismut. Bi_2O_3 se adaugă în vederea scăderii punctului de topire a amestecului la 1000-1200 °C. Când amestecul este încălzit în aer la temperaturi de aproximativ

1200 °C în vase de platină, din topitură cresc cristale fine de cromit. După răcire, Bi_2O_3 se transformă într-o sare solubilă prin tratarea cu acizi anorganici [102].

Tot prin metoda de cristalizare a unei topituri se pot obține cromiții doriți pornind de la un amestec de azotați metalici la 1200 °C în aer sau din amestec de clorură de M(II) și cromat de potasiu [102].

Principalele dezavantaje ale metodelor descrise mai sus sunt multitudinea pașilor utilizați pentru obținerea produsilor finali, timp relativ mare și productivitate scăzută [99].

O metodă mai eficientă de sinteză a cromiților este aceea în care se utilizează *un cuptor cu arc electric*. Această metodă constă în **topirea** unei părți dintr-un amestec echimolar de MO și Cr_2O_3 comprimată într-un arc electric. Dezavantajul acesteia este însă obținerea cromiților doriți impurificați cu materialul din care sunt confecționați electrozii [102].

De asemenea se pot obține cromiți prin **topirea** unui amestec de oxizi într-un cuptor cu reglaj electric. În acest caz fluxul de căldură este dat de un reflector sferic cu un spot de 5-10 mm, iar temperatura spotului poate atinge 3000 °C sau chiar mai mult. Amestecul de oxizi metalici și oxid de crom este așezat într-un recipient rotund. Focalizarea reflectorului se situează pe centrul recipientului, astfel încât topirea amestecului oxidic începe din partea centrală și se propagă spre părțile periferice cu încălzirea amestecului până când temperatura atinge punctul de topire la care se sintetizează cromiții respectivi. Datorită cerințelor impuse privind condițiile de lucru și diametrul reflectorului, această metodă este în principiu dificilă, ca și metoda ce implică topirea într-un cuptor cu arc electric, în măsura în care energia necesară topirii este furnizată prin intermediul unei suprafețe indirecte de încălzire, prin urmare rezultă o sinteză incompletă și imposibilitatea de încălzire a unor volume mari de amestec [102].

I.3.3. Metoda coprecipitării

Cromiții se mai pot sintetiza prin precipitarea unui amestec echimolar de hidroxizi metalici din soluție, urmată de calcinarea precipitatului obținut la 800-1000 °C. Prezintă avantajul că prin descompunerea termică a precipitatelor se obține un amestec intim de oxizi simpli în stare amorfă, omogeni și cu un grad mare de dispersie. Precipitarea sub formă de hidroxizi se poate realiza utilizând ca agent de precipitare fie NH_3 [103] sau NaOH [104] când se obțin coprecipitate de hidroxizi metalici. Aceste coprecipitate sunt formate din nanoparticule, însă aglomerate, ceea ce împiedică manifestarea proprietăților unice ale acestora. Coprecipitarea cu soluție de NaOH se poate face în prezența unor polimeri solubili în apă (alcool polivinilic, acid poliacrilic, poli(N-vinil)pirolidona), care împiedică coagularea particulelor. Dezavantajul metodei constă în necesitatea unui control riguros al pH-ului, apărând fenomenul de impurificare prin adsorbția altor ioni existenți în soluție [105].

I.3.4. Metoda hidrotermală constă în tratarea termică la temperaturi de aproximativ 200 °C și presiune ridicată a suspensiilor de hidroxizi metalici, obținute prin tratarea cu soluție de bază alcalină sau NH_3 până la un anumit pH a soluțiilor sărurilor ce conțin ionii metalici corespunzători cromitului urmărit. 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 (250-300 °C) [106]. Metoda hidrotermala cuprinde o gamă largă de procese fizice și chimice (solubilizări, cristalizări, deshidratări, hidratări, reacții chimice specifice, etc.) care au loc în mediu umed, sub acțiunea combinată a temperaturii și presiunii vaporilor saturați de apă [107]. Condițiile

hidrotermale au permis o accelerare puternică a proceselor, urmărirea factorilor care influențează procesul și propunerea unor mecanisme. Frecvent, procesele hidrotermale sunt considerate reacții cristalo-chimice [108]. Această metodă a atras atenția prin aceea că permite obținerea de pulberi bine cristalizate, slab aglomerate, cu distribuție îngustă a dimensiunilor.

I.3.5. Metoda combustiei reprezintă o tehnică importantă pentru obținerea de sisteme oxidice sub formă de cromiți cu proprietăți performante. Aceasta are la bază exotermicitatea unei reacții chimice pentru obținerea materialului dorit.

În funcție de starea de agregare a reactanților și de exotermicitatea reacției se disting:

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

b) combustia 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) [109].

Avantajele acestei metode sunt: simplitatea procesului, rapiditatea (toate reacțiile decurg în doar câteva minute) și echipamentul simplu (nu sunt necesare echipamente sofisticate iar materialele utilizate sunt relativ ieftine comparativ cu alte metode).

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

I.3.6. Metoda Pechini. Cromiții mai pot fi sintetizați prin metoda Pechini [110, 111] denumită și metoda precursorilor polimerici, care are la bază obținerea unui precursor polimeric (rășină polimerică), dintr-un acid hidroxicarboxilic (acidul citric) care cu ionii metalici introduși în sistem (azotați metalici dizolvați într-o soluție apoasă) formează chelați metalici (citrați) și un alcool polihidroxic (etilen glicol). Metoda poate fi utilizată pentru obținerea sistemelor spinelice, prezentând o serie de avantaje :

- necesită temperaturi mult mai mici decât celelalte metode convenționale de sinteză (reacțiile în stare solidă);
- asigură o omogenitate la scară moleculară a componentelor și condiții de maximă reactivitate între aceștia ;
- asigură un control direct și o stoechiometrie precisă a sistemelor oxidice complexe ;
- prin această metodă se obțin pulberi ceramice cu particule foarte fine și ușor de prelucrat, cu suprafața specifică și porozitate mare, caracteristici importante pentru proprietățile catalitice ale acestora ;
- este o metodă simplă care se bazează foarte mult pe interacțiunile chimice dintre cationi și precursori, prezentând reproductibilitate mare;
- este flexibilă, deoarece se poate folosi la obținerea a diverși oxizi cu diferite structuri prin schimbarea (stabilirea) variabilelor [111].

I.3.7. Metoda microemulsiei se bazează pe dispersia a două faze nemiscibile (apă și ulei), în prezența unui surfactant, a cărui molecule pot forma un strat la interfața dintre ulei și apă. Părțile hidrofobe ale moleculei de surfactant sunt dizolvate în faza uleioasă iar grupele hidrofile sunt dizolvate în faza apoasă. În sistemele binare (apă/surfactant sau ulei/surfactant) se pot forma structuri de diferite tipuri, care pot coexista cu faze predominant uleioase sau apoase [112]. Astfel, metoda microemulsiei poate fi utilizată la obținerea de cromiți metalici cu dimensiuni controlate.

Niu și colaboratorii [113] au raportat sinteza nanoparticulelor de $ZnCr_2O_4$ monodispersate prin metoda microemulsiei într-o singură etapă. Particulele obținute au fost sferice cu o distribuție uniformă a dimensiunilor, bine cristalizate și mărimea lor nu depășea 60 nm.

I.3.8. Metoda sol-gel este una dintre cele mai potrivite metode pentru obținerea cromiților metalici sub formă de nanocompozite. Ea presupune utilizarea cel puțin a unui precursor sub formă de alcoxid. Prin metoda sol-gel are loc înglobarea de nanoparticule de MCr_2O_4 într-o matrice de silice inertă, anorganic-organică, transparentă și rezistentă din punct de vedere termic cu caracteristici optice excelente. Natura poroasă a matricii formate prin sol-gel, furnizează siturile pentru nucleație ale particulelor de oxizi și limitează agregarea și dimensiunile acestora.

Metoda sol-gel are la bază dizolvarea ionilor metalici fie sub formă de alcoxizi sau alte combinații metal-organice în solvenți alcoolici potriviți, fie sub formă de 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. Gelul obținut prezintă proprietăți mecanice intermediare între cele ale fluidelor și solidelor, datorită dezvoltării unei structuri spațiale organizate într-o rețea rigidă, interconectată, cu pori de dimensiuni submicronice și lanțuri polimerice ale căror lungime medie este mai mare de $1\mu m$. După uscarea gelului în condiții bine stabilite, produsul final mono- sau polioxic se obține printr-un tratament termic în cadrul căruia se ard substanțele organice, au loc descompuneri și formări de noi compuși oxidici [114].

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 [115]:

- posibilitatea obținerii unor materiale foarte pure și omogene cât și a unor compoziții care nu pot fi preparate prin metode convenționale;
- posibilitatea de a induce din condițiile de sinteză o porozitate uniformă, stabilitate precum și forme și dimensiuni controlate ale particulelor produsului finit;
- 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 obținerii de materiale hibride organic-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 [116].

I.3.9. Metoda prin spray piroliza este o tehnică potrivită în sintetizarea unor compuși de puritate și omogenitate ridicate și cu dimensiuni mai mici de 100 nm. Aceasta se poate realiza prin două metode:

- prin pulverizarea unei soluții sub forma unei pelicule/filme subțiri pe o suprafață încălzită, pe care componentii reacționează formând un compus chimic. Reactanții chimici sunt selectați astfel încât produșii nedorți să fie volatili la temperatura la care are loc depunerea [117];

- prin introducerea precursorului sub formă de soluție apoasă într-un cuptor rotativ printr-o duză. În zona încălzită soluția este uscată și sărurile metalice se descompun și formează un amestec intim de oxizi metalici. Pulberile obținute sunt colectate cu ajutorul unui jet de aer și supuse tratamentului termic necesar obținerii produsului dorit [117].

Această metodă reprezintă o procedură convenabilă pentru obținerea particulelor fin dispersate de formă și dimensiune dorită și compoziție variabilă. Pulberile rezultate constă în general în particule sferice, a căror diametru final poate fi predeterminat din cel al picăturilor originale. Metoda oferă anumite avantaje spre deosebire de alte metode (precipitarea din soluții omogene) deoarece este simplă, rapidă și continuă.

Marinkovic și colaboratorii [58] au obținut cromitul de zinc folosind procesul de spray piroliză prin dizolvarea unor cantități corespunzătoare de oxizi metalici ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ și $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) în apă distilată, astfel încât raportul Zn:Cr = 1:2. Amestecul obținut a fost introdus într-un reactor tubular dublu, compartimentat cu aer comprimat încălzit la temperatura de 700 °C, obținându-se particule de dimensiuni mai mici de 70 nm.

I.3.10. Metoda descompunerii termice a precursorilor organo-metalici. În ultimii ani au fost evidențiate aspecte care deosebesc fundamental nanoparticulele de materialul masiv din care acestea provin. Dintre metodele neconvenționale de obținere a sistemelor oxidice nanoparticule nedispersate se poate menționa, cu succes, **metoda descompunerii termice a precursorilor organo-metalici** [118, 119]. Obținerea materialelor oxidice prin descompunerea termică a compușilor metalici cu liganzi organici reprezintă un domeniu de mare interes întrucât permite formarea unor oxizi foarte fini cu suprafață specifică și porozitate mare, proprietăți importante în activitatea catalitică a acestora [119].

În literatură, metoda descompunerii combinațiilor complexe este tot mai frecvent citată fiind una dintre metodele neconvenționale avantajoase pentru obținerea de sisteme oxidice simple și mixte.

Această metodă implică două etape:

- obținerea precursorului prin reacția redox dintre ionii metalici corespunzători și compusul organic respectiv;
- descompunerea termică a precursorului.

Principalele avantaje ale acestei metode sunt: descompunerea precursorilor 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). Natura precursorului (a combinației

complexe) joacă un rol foarte important în sinteza sistemelor oxidice sub formă de nanoparticule. Pe lângă natura precursorului un rol important îl are modul în care se realizează descompunerea termică a acestuia, acest proces realizând legătura între precursor și sistemul oxidic. Modul în care se realizează descompunerea termică a precursorului (viteza de încălzire, temperatura și timpul de calcinare, atmosfera din cuptor) permite controlul caracteristicilor structurale și morfologice ale produșilor de descompunere (oxizi simpli sau micști) [120, 121].

I.4. Nanocompozite $M^{II}Cr_2O_4$ în matrici anorganice

Nanocompozitele au generat un interes profund datorită numeroaselor potențiale aplicații bazate pe proprietățile fizice și mecanice superioare. În plus, materialele compuse din particule de metal dispersate în matrice ceramică sau sticloasă sunt bine cunoscute și datorită aplicațiilor în cataliza eterogenă. Nanocompozitele au un potențial bun pentru diferite domenii industriale, datorită proprietăților lor excelente, cum ar fi duritate mare, punct de topire ridicat, densitate scăzută, coeficient redus de dilatare termică, conductivitate termică ridicată, stabilitate chimică bună și proprietăți mecanice îmbunătățite [122].

Nanocompozitele constau în cel puțin două faze (de compoziții chimice și structuri diferite. Nanocompozitele presupun existența așa numitei matrici care formează o rețea polimerică tridimensională, în care materialele (de obicei active) sunt dispersate sub formă de nanoparticule monofazice și policristaline [123]. Sistemele compozite care conțin nanoparticule de oxid metalic încorporat într-o matrice polimerică mezoporoasă prezintă o importanță în domeniul nanoștiinței și nanotehnologiei. Dacă matricea polimerică este nanostructurată, cu pori de dimensiuni și forme controlate înainte de formarea de nanoparticule, atunci matricea conține domenii de natură chimică diferită divizate prin interfețe, care reflectă un grad ridicat de organizare nanostructurală. Prezența acestui tip de interfețe în sistemele polimerice permite un control amănunțit al creșterii nanoparticulelor, al mărimii și al formelor de distribuție a acestora [124].

Nanoparticulele pot fi înglobate utilizând matrici organice, anorganice sau hibride. Matricea organică este de obicei un polimer. Matricea anorganică (cea mai utilizată fiind silicea) este compusă din oxizi și preparată printr-o reacție hidrolitică de policondensare de tip sol-gel. Alegerea matricii corespunzătoare este dată de domeniul de aplicație al compusului respectiv. Rolul matricii este foarte important deoarece în această matrice nanoparticulele se transformă în nanomaterial ce permite exploatarea proprietăților speciale ale acestora [125].

Una dintre actualele preocupări pentru obținerea nanocompozitelor cu proprietăți controlate este înglobarea nanoparticulelor oxidice sau a precursorilor sub formă de nanoparticule în matrici hibride organic-anorganice. Tratamentul termic necesar pentru descompunerea precursorilor oxidici înglobați în matrici hibride induce simultan conversia matricii hibride organic-anorganice într-o matrice anorganică cu morfologie dependentă de natura componentului organic.

Sistemele compozite cu particule foarte mici prezintă proprietăți speciale în comparație cu materialele masive (bulk), ceea ce ar putea duce la noi căi de utilizare în tehnologie. Aceste proprietăți sunt puternic dependente de dimensiunea particulelor, de interacțiile particulă-matrice și de gradul de dispersie al nanoparticulelor în matrice [126].

Abilitatea de a controla acești parametri care depind în principal de metodele de obținere este importantă din punct de vedere fundamental și industrial.

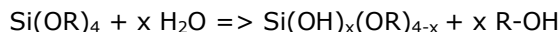
Tehnica sol-gel a fost utilizată pentru prima dată de către Ebelman și Graham între anii 1846-1864 pentru obținerea unor geluri prin intermediul unor alcoxizi și prin condensarea acestora. În timpul determinărilor experimentale ei au constatat că alcoxizii pot fi stabiliizați prin controlul schimbului electric dintre particulele sol-ului, care în general au diametre de câțiva nanometri. Formarea acestor entități sub formă de particule macromoleculare urmăresc regulile stabilite pentru procesul de nucleație și creștere, iar suprafața rezultată reduce interacțiunea dintre particule la un nivel destul de ridicat astfel încât să nu poată avea loc o posibilă agregare sau aglomerare a acestora [127].

Structura finală a materialului depinde de metoda și tratamentul termic aplicat la uscarea gelului. Deoarece structura finală a gelului depinde de procesul de sinteză și metoda de uscare a gelului, este foarte importantă cunoașterea chimismului și factorilor care influențează aceste procese precum și a tehnicilor de analiză disponibile pentru urmărirea unei bune desfășurări a procesului [128].

Gelurile de silice sunt ideale pentru obținerea nanocompozitelor datorită inerției acestora, suprafeței specifice mari, porozității ridicate precum și transparenței. Obținerea de geluri de silice constă în formarea unei rețele anorganice amorfe pornind de la un precursor molecular ($\equiv Si-OR$, R-grupare alchil), prin reacții de hidroliză-policondensare, în soluție, la temperaturi mai mici de 100 °C, când are loc tranziția de la faza lichidă (sol) la faza de gel.

Reacția de gelificare se bazează pe două tipuri de reacții chimice ale unor precursori adecvați:

-*reacția de hidroliză* în care precursorul de tip $Si(OR)_4$ reacționează cu apa conform reacției:



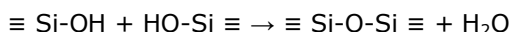
În cazul în care această reacție are loc cu o cantitate mai mică de apă decât cea stoechiometric necesară, reacția de condensare are loc înainte ca hidroliza să fie completă și apare procesul de condensare între speciile parțial hidrolizate [122].

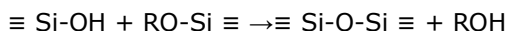
În urma reacției de hidroliză se obțin „soli” (de la latinescu solutio = soluție coloidală). Solii sunt sisteme coloidale cu grad mare de dispersie în care faza dispersată este formată din particule solide cu dimensiuni cuprinse între 1 și 1000 nanometri [129]. Reacția de hidroliză poate fi totală sau parțială în funcție de cantitatea de apă utilizată. Se deosebesc următoarele situații:

a) Pentru $r < n$ (r - raportul molar de H_2O), reacția de hidroliză este incompletă iar polimerul rezultat în reacția de policondensare este liniar [130]. În aceste condiții înainte ca reacția să fie completă, între speciile parțial hidrolizate au loc și reacții de condensare.

b) Pentru $r > n$, reacția de hidroliză este completă astfel încât reacția de policondensare poate evolua în toate direcțiile rezultând polimeri tridimensionali (deoarece procesul de condensare, cu formare de apă, va avea loc cu viteză mai mică decât hidroliza, astfel încât se va obține o hidroliză completă a radicalilor) ce conduc la obținerea de pulberi monodisperse a căror dimensiune și formă poate fi controlată prin alegerea corespunzătoare a condițiilor de reacție.

-*reacția de condensare* ce are ca rezultat formarea unităților $Si-O-Si$, iar produșii de reacție sunt apa sau alcoolul:





I.4.1. Factorii care influențează procesul de gelifiere a gelurilor de silice

Dintre cei mai importanți factori care influențează procesul sol-gel sunt: natura precursorilor, natura solventului, raportul molar de hidroliză, catalizatorul, pH-ul, temperatura și modul de uscare a gelului.

I.4.1.1. Natura precursorilor. Un rol important în alegerea precursorului (alcoxidului) adecvat unei sinteze este viteza de hidroliză a acestuia. De obicei hidroliza alcoxizilor are loc cu viteze diferite, astfel încât acești compuși nu sunt indicați pentru prepararea de geluri multicomponente. Unii cationi metalici se introduc sub formă de alcoxizi, alții sub formă de săruri, sau combinații complexe. Reactivitatea chimică a alcoxidului metalic în cursul reacției de hidroliză și condensare depinde în principal de densitatea de sarcină pozitivă a atomului central și de posibilitatea de a-și mări numărul de coordinare.

În cazul alcoxizilor de siliciu s-a demonstrat [122] că viteza reacției de hidroliză scade cu creșterea lungimii lanțului alchil precum și cu gradul de ramificare al acestuia.

I.4.1.2. Natura solventului. Alegerea solventului în care are loc dizolvarea alcoxidului prezintă o importanță foarte mare. Atât structura produșilor rezultați cât și cinetica procesului poate fi controlată prin alegerea corespunzătoare a solventului. Cei mai utilizați solvenți în procesul sol-gel sunt alcoolii. Dacă alcoolul în care are loc solvatarea este același cu ligandul alcoxidului, are loc o creștere a numărului de coordinare a metalului. Stabilitatea unui astfel de sol crește odată cu creșterea caracterului electropozitiv al metalului. Brinker [122] a demonstrat că utilizarea unor aditivi chimici împreună cu solventul poate reduce fisurarea gelului asigurând pori mai uniformi. Acești aditivi sunt cunoscuți sub denumirea de aditivi chimici de control al uscării, aceștia permițând o uscare mai rapidă cu obținerea unor geluri cu structură controlată a porilor.

I.4.1.3. Raportul molar de hidroliză. Raportul molar al reactanților influențează gradul de hidroliză al alcoxidului, timpul de gelifiere și caracteristicile produsului rezultat. Pentru rapoarte molare $\text{H}_2\text{O}/\text{M}(\text{OR})_n$ mici, când cantitatea de apă este mai mare decât cea cerută de stoechiometria reacției de hidroliză, rezultă în urma condensării polimeri liniari sau slab ramificați și radicali alcoxizi nehidrolizați. Radicalii nehidrolizați se descompun în timpul tratamentului termic lăsând în urma lor goluri care dau porozitate produsului final. La rapoarte molare mari, dimensiunea particulelor și implicit a porilor formați precum și distribuția lor depinde de condițiile de reacție [123].

I.4.1.4. Natura catalizatorului. Catalizatorul influențează atât viteza procesului de hidroliză-condensare cât și structura și proprietățile finale ale gelului rezultat. În funcție de pH-ul la care are loc hidroliza, mecanismul de reacție și cinetica acestuia se desfășoară diferit. În cataliză acidă, reacția de hidroliză are loc ca urmare a protonării unei grupări $-\text{OR}$ din alcoxid. În aceste condiții reacția de hidroliză este rapidă comparativ cu reacția de condensare a monomerilor rezultați în urma hidrolizei, ceea ce determină obținerea de polimeri liniari. În cataliză bazică, reacția de hidroliză este condiționată de atacul nucleofil al ionilor hidroxil asupra ionului metalic din alcoxid [122], cele două reacții de hidroliză și condensare au loc în paralel.

I.4.1.5. Influența temperaturii. Temperatura este un parametru care influențează puternic viteza reacției de hidroliză și condensare și implicit timpul de

gelifiere. Creșterea temperaturii duce la scurtarea timpului de gelifiere, însă aceasta nu poate depăși o valoare peste care agitația termică a particulelor împiedică formarea rețelei [127].

I.4.2. Factori care influențează structura gelurilor

În urma gelifierii rețeaua este flexibilă și rămâne posibilitatea realizării unor reacții ulterioare de condensare. În plus, în interiorul porilor există încă sol, iar oligomerii corespunzători continuă să fie atașați la rețea, producând întărirea, rigidizarea și contractia (prin sinereză) a rețelei, în cadrul procesului de maturare. Aceste modificări pot continua luni de zile în masa gelului. Procesele care au loc nu sunt însoțite de efecte termice, iar evoluția chimică a sistemului este practic nemodificată [131,132].

I.4.2.1. Procesul de maturare a gelului. Maturarea gelului înainte de uscare duce la consolidarea structurii rețelei și reduce riscul apariției fisurilor și crăpăturilor. În timpul maturării au loc procese de polimerizare, sintereză și transformări de fază [122].

Polimerizarea se manifestă prin reacții de condensare și duce la creșterea numărului de ramificații spațiale în masă de gel. În timpul maturării, pe lângă condensare au loc și procese de hidroliză și re-esterificare, care dau naștere la noi grupări care prin condensare conduc la creșterea numărului de legături de tip M-O-M în structura gelului.

Sinereza se manifestă printr-un proces de contracție a gelului datorită expulzării lichidului din pori. În majoritatea gelurilor anorganice, procesul este ireversibil, volumul acestora nu revine la cel inițial indiferent de cantitatea de lichid adăugată. Prin substituirea lichidului din pori cu un alt lichid și prin variația temperaturii de maturare se poate diminua contractia gelului, dar nu se poate elimina în totalitate.

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

Schimbările structurale care apar în timpul maturării gelurilor influențează procesul de uscare. Presiunea capilară care se formează în timpul maturării și uscării este proporțională cu suprafața interfacială din gel [123].

I.4.2.2. Uscarea gelului. Uscarea este unul din factorii importanți în procesul sol-gel. Aceasta începe cu evaporarea mediului de dispersie care constă în general din apă și solvenți. Atunci când interfața se apropie de suprafața monolitului, începe uscarea propriu-zisă a gelului [132].

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

Datorită transferului de căldură și de masă, se realizează la un moment dat o stare de echilibru, astfel încât umiditatea materialului și agentului de uscare rămân constante, în condițiile unei temperaturi constante în sistem.

Viteza de uscare se definește prin variația umidității în raport cu timpul, dW/dt . Factorii mai importanți care influențează viteza de uscare [128] sunt:

- *natura materialului* supus uscării, care influențează atât prin structura și compoziția chimică, cât și prin modul în care lichidul este legat în material;

- *forma materialului* care se usucă, influențează viteza de uscare, după cum suprafața expusă agentului de uscare este mai mare sau mai mică;
- *umiditatea inițială și finală* a materialului, precum și valoarea umidității critice sunt factori care pot determina micșorarea în timp a vitezei de uscare;
- *umiditatea, temperatura și viteza agentului de uscare* - corelația ce există între temperatura și umiditatea relativă a aerului determină o uscare mai rapidă la temperaturi mai mari;
- *suprafața de contact* dintre materialul umed și agentul de uscare are importanță în realizarea atât a schimbului de masă, cât și a schimbului de caldură, în sensul creșterii acestora cu mărirea suprafeței.

I.4.3. Porozitatea gelurilor și tratamentul termic

Gelul are o structură poroasă cu nano, micro și/sau macropori, care conțin o soluție diluată. Lichidul prezent în porii rețelei solide este în echilibru termodinamic cu acesta. Dacă lichidul conținut în gel este apa, gelul se numește *hidrogel*, iar dacă lichidul conținut este un alcool, gelul se numește *alcogel* [132]. Când lichidul se evacuează din rețea prin evaporare, materialul obținut este un solid fragil numit *xerogel*, iar când lichidul se extrage în condiții supercritice se numește *aerogel*, în acest caz lichidul din pori este înlocuit de aer sau alt gaz [122]. Comparativ cu xerogelurile, aerogelurile sunt structuri expandate mult mai asemănătoare sau apropiate structurii gelului inițial. Macroporii sunt de obicei prezenți în aerogeluri și absenți în xerogeluri

I.4.4. 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 500-550°C la dimensiuni ale porilor de 10 nm). Gelurile silicace cu suprafețe specifice în jur de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ și mai mici sinterizează complet la temperaturi $> 1400^\circ\text{C}$ [122].

Toate aspectele teoretice prezentate în acest capitol au fost studiate și în cadrul cercetărilor experimentale. S-a urmărit influența reactanților specifici (dioli) asupra procesului de gelificare și a morfologiei matricii de silice [133-135].

I.5. Metode de investigare și aplicații ale cromiților

I.5.1. Metode de investigare

I.5.1.1. Analiza termică

Termenul de analiză termică (AT) este frecvent utilizat pentru a descrie tehnici analitice experimentale care investighează comportamentul unei probe în funcție de temperatură. Tehnicile convenționale sunt calorimetria diferențială (DSC), analiza termică diferențială (DTA), termogravimetria (TG), analiza termomecanică (TMA) și analiza mecanică dinamică (DMA) [136]. Aceste metode se utilizează fie separat, fie într-un ansamblu unitar, în care în aceeași unitate de timp, pe aceeași probă și la aceeași temperatură se înregistrează curbele respective pe un aparat numit derivatograf.

Avantajele analizei termice față de alte metode analitice pot fi rezumate astfel: proba poate fi studiată într-un interval larg de temperatură, aproape orice fel de probă (solid, lichid sau gel) poate fi adaptată folosind o varietate de creuzete și dispozitive, se folosește o cantitate mică de probă (0,1 μg - 10 mg), atmosfera din vecinătatea probei poate fi standardizată, iar timpul necesar pentru a finaliza un experiment variază de la câteva minute la câteva ore [137-140] .

În cercetările din cadrul tezei analiza termică s-a utilizat la stabilirea condițiilor optime de sinteză a precursorilor, combinații complexe de tip carboxilat, în special analizele TG și DTA (analiza termică simultană). Cu ajutorul analizei termice se pot urmări și tranzițiile de fază ce au loc în timpul încălzirii, iar prin studiul comportării termice a precursorilor se poate confirma compoziția acestora și se pot obține informații asupra structurii.

Studiul mecanismului de formare a precursorilor sintetizați s-a realizat prin analiză termogravimetrică (TG) și analiză termică diferențială (DTA), în atmosferă statică de aer, pe un derivatograf 1500 D MOM Budapesta, utilizând creuzete sub formă de talere de platină și $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ca material de referință. Măsurătorile au fost făcute în domeniul de temperatură 20 - 500 $^{\circ}\text{C}$, cu o viteză de încălzire de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, utilizând ~ 100 mg probă. Comportarea termică a precursorilor sintetizați a fost studiată pe o termobalanță Diamond Perkin Elmer, toate experimentele fiind realizate în condiții identice: domeniul de temperatură 20 - 500 $^{\circ}\text{C}$, viteza de încălzire 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, masa de probă ~ 20 mg.

1.5.1.2. Spectroscopia FT-IR

Principala metodă spectroscopică utilizată pentru detectarea vibrațiilor atomilor din molecule se bazează pe procesul de absorbție a radiațiilor din domeniul infraroșu. Spectroscopia de absorbție în infraroșu este una din cele mai importante tehnici utilizate în investigarea materiei (aflată atât în stare cristalină cât și în stare amorfă), fiind aplicabilă sistemelor moleculare în orice stare de agregare. Această metodă este larg folosită în practică pentru a furniza informații despre structura moleculară, în scopul de a identifica substanțe pe baza unor „amprente” spectrale caracteristice și pentru a determina cantitativ sau semicantitativ cantitatea de analit dintr-o probă. Probele pot fi examinate într-o gamă largă de stări fizice precum ar fi în stare solidă, lichidă sau de vapori, la temperaturi ridicate sau scăzute, ca particule microscopice sau în straturi de suprafață, etc. [140].

Spectroscopia în infraroșu se bazează pe faptul că moleculele posedă frecvențe specifice la care se pot roti sau vibra, corespunzătoare unor nivele discrete de energie (modurile vibraționale). Aceste frecvențe rezonante sunt în strânsă legătură cu tăria legăturii chimice și masa atomilor situați la capetele acestei legături, frecvența vibrațiilor putând fi astfel asociată unui tip de legătură particular.

Spectrul FT-IR conține informații privind prezența unor grupări funcționale/tipuri de legături în moleculele probei studiate [141].

Spectroscopia FT-IR poate fi utilizată pentru:

- identificarea tuturor tipurilor de compuși organici și anorganici
- determinarea grupărilor funcționale în materiale organice
- determinarea compoziției suprafețelor moleculare
- identificarea elementelor cromatografice
- determinarea cantitativă a compușilor în amestecuri
- determinarea de structuri moleculare (izomeri structurali) și stereochimie (geometria izomerilor) [140].

Spectrometria FT-IR a fost utilizată în cadrul tezei la punerea în evidență a consumării ionilor azotați în reacția azotați metalici-polioli, pentru a confirma

compuşii sintetizați de tip carboxilat și a obține informații cu privire la funcția liganzilor coordinați la legăturile din complex.

Măsurătorile spectroscopice în infraroșu cu transformată Fourier au fost realizate utilizând un spectrometru Shimadzu Prestige-21. Probele au fost măsurate sub formă de pastile în KBr. Spectrele au fost înregistrate în domeniul 400 - 4000 cm^{-1} .

I.5.1.3. Difractometria de raze X

Difrakția de raze X (XRD) constituie o tehnică nedistructivă și eficientă, cu ajutorul căreia se pot obține informații detaliate despre compoziția chimică și structura cristalografică a materialelor. Este utilizată pentru determinarea de proprietăți structurale (starea de deformare, dimensiuni de grăunți, compoziții de fază, orientare preferențială și defecte) ca și pentru determinarea grosimii filmelor subțiri sau multistrat ori pentru determinarea aranjamentului atomic în materialele amorfe. Metoda permite stabilirea structurii unui solid și se bazează pe proprietățile ondulatorii ale razelor X, în condițiile în care acestea au lungimi de undă în domeniul distanțelor interatomice din cristale [140]. Pe baza principiului difracției de raze X se pot obține informații privind structura și proprietățile fizico-chimice ale materialului investigat [142].

Identificarea fazelor se face comparând difractograma de raze X (o "urme" a substanței) sau difractograma obținută pentru o probă necunoscută cu una din difractogramele de referință a unei baze de date internațional recunoscută, baza de date care conține mai mult de 70.000 de faze de referință (JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Difractometrele moderne controlate de calculator, folosesc rutine automate de măsurare și înregistrare respectiv interpretare a difractogramelor produse de constituenții individuali [143].

Difractometria de raze X a fost utilizată în teză pentru punerea în evidență a cromiților metalici cristalizați sub forma de nanoparticule, iar din datele furnizate de această metodă s-au estimat diametrele medii ale nanocristalitelor de cromiți. De asemenea difractometria de raze X a oferit informații despre gradul de avansare a reacțiilor, despre mecanismul acestora și a pus în evidență fazele intermediare apărute în timpul procesului de obținere a produșilor finali.

Difractogramele au fost înregistrate cu ajutorul unui difractometru BRUKER D8 Advance. Geometria goniometrului este Bragg – Brentano (Theta – 2 Theta), cu fascicul incident divergent. Pe partea fasciculului primar (incident) s-a folosit o fantă Soller și o fantă dreptunghiulară verticală, pe partea fasciculului secundar (diffractat) s-au folosit două fante dreptunghiulare verticale. Detecția radiației X difractate s-a realizat cu un detector cu scintilație (NaI). S-a folosit radiația caracteristică $K\alpha = 0,7093 \text{ \AA}$ a molibdenului (50 kV, 40 mA, filtru $K\beta$ din Zr pe fasciculul secundar).

I.5.1.4. Microscopie electronică de baleiaj (SEM) și spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDX)

Microscopia electronică de baleiaj este cea mai utilizată în studiul materialelor, pentru observarea morfologiei probelor, oferind informații legate de topografia suprafeței, compoziția fizică a suprafeței, până la date calitative și cantitative asupra compoziției globale a probei. Microscopul electronic este capabil să producă imagini cu rezoluție foarte înaltă ale suprafeței unei probe. Microscopul electronic prin scanare (SEM) este un microscop care utilizează electronii în locul luminii pentru a forma o imagine, studiindu-se direct suprafețele probelor solide. Un SEM poate furniza mai multe tipuri de imagini, în funcție de semnalul utilizat pentru construirea

imaginii. Se poate vorbi astfel de imagini de electroni secundari, imagini de electroni retroîmprăștiați, de electroni Auger și chiar radiație X caracteristică [144].

Spre deosebire de microscopul optic sau cele electronice în transmisie, microscopul cu baleiaj nu produce imagini în sensul strict al cuvântului, prin faptul că nu există raze care să lege punctele imaginii de punctele obiectului. Imaginea SEM nu este decât o reprezentare a obiectului în spațiul ecranului fluorescent cu ajutorul diverselor semnale emise de probă [145, 146]. Imaginile SEM au fost realizate cu ajutorul unui Microscop Quanta 3D FEG (FEI), în vid înalt, cu valoarea spotului 1,5 – 3 și distanța de lucru pentru imagistică 10 – 18 mm.

Tehnica EDX constă în iradierea probei aflate într-un spațiu cu vid ultraînalt cu radiații X, fotoelectronii emiși sunt apoi separați în funcție de energiile lor cinetice într-un spectrometru fotoelectronic. Identificarea elementelor se face în funcție de valorile nivelelor energetice ale fotoelectronilor emiși.

I.5.1.5. Microscopie electronică prin transmisie (TEM)

Microscopia electronică prin transmisie investighează structura internă a solidelor cu ajutorul electronilor transmiși prin secțiuni subțiri ale unor probe și oferă posibilitatea obținerii unor detalii structurale sau ultrastructurale inaccesibile cu microscopia optică. Utilizarea tehnicii microscopiei electronice la examinarea și investigarea ultramicrostructurii materialelor a devenit în prezent atât de frecventă încât este practic imposibil de găsit un sector în domeniul noilor materiale nanostructurate în care această tehnică de mare eficiență să nu aibă un rol extrem de important [147].

Prin microscopia electronică de transmisie s-au pus în evidență nanoparticulele de cromiți neînglobați și înglobați în matrice de silice. Imaginile TEM au fost înregistrate cu un microscop JEOL JEM 1010. Probele sub formă foarte fină au fost dispersate în toluen și aplicate pe microgrile de cupru cu film de carbon.

I.5.1.6. Spectroscopie de absorbție UV-VIS

Tehnica este utilizată în mod obișnuit pentru determinarea cantitativă a ionilor de metale tranzitionale aflați în soluție și a compușilor organici puternic conjugați.

Una din primele metode instrumentale apărute și utilizate frecvent în practica laboratoarelor de analize chimice este metoda bazată pe absorbția luminii din domeniul vizibil. Absorbția reprezintă transferul energiei electromagnetice de la sursă, la atom sau moleculă. Prin împrăștiere, lumina este redirecționată ca rezultat al interacțiunii acesteia cu materialul, iar emisia constă în schimbarea energiei electromagnetice de la un nivel energetic la altul. Cu ajutorul spectroscopiei se măsoară absorbția, transmisia, împrăștierea sau emisia radiației electromagnetice prin interacțiunea cu atomi sau molecule.

Prin spectroscopie de absorbție UV-VIS s-a pus în evidență prezența cromului (VI) în compușii sintetizați prin metoda cu difenilcarbazonă. Măsurătorile au fost efectuate pe spectrometrul UV-VIS Lambda 25 Perkin Elmer.

1.5.2. Aplicații ale cromiților

Spineli pe bază de crom sunt foarte des întâlniți în crusta și mantaua Pamântului. Mai mult, ei au o varietate de aplicații. Datorită proprietăților pe care le prezintă acești spineli, în special atunci când sunt dispersați la scară nanometrică, aplicațiile lor s-au extins pe noi direcții: conductori de temperatură, materiale feroși și piezoelectrice, materiale magnetorezistive, conducători de ioni, de protoni,

catalizatori, etc. În special cromitul de cobalt a atras atenția fiind un material multiferoic, iar cromitul de nichel datorită proprietăților catalitice [148] și senzoriale.

Cromitul de cupru este considerat un important catalizator industrial datorită abilității de a hidrogena grupările funcționale din compuși alifatici și aromatici. Acesta se poate utiliza atât pentru faza de vapori (de exemplu hidrogenarea nitrobenzenului și nitrotoluenului la aminele lor corespunzătoare) cât și pentru faza lichidă (de exemplu hidrogenarea grupării carbonil din aldehide, cetone și esteri la alcoolii corespunzători) [149].

Adkins și colaboratorii [150] au utilizat pentru prima dată CuCr_2O_4 ca și catalizator pentru hidrogenarea unui grup de 21 de compuși organici în stare lichidă, la temperaturi variind între 150-220 °C și presiune de 100-150 atm, obținând pentru aproximativ toți compușii un randament de practic 100 %.

În literatură există de asemenea numeroase lucrări cu privire la activitatea catalitică a cromitului de cupru, în care s-a constatat că acesta are o selectivitate foarte ridicată (98-100%) mai ales la sinteza pirazinei din etilendiamine [151], hidrogenarea unor uleiuri, a unor alcooli, aldehydelor, cetonelor, dehidrogenarea unor alcooli, etc. [152].

Pirogova și echipa sa de cercetare [153] au studiat proprietățile catalitice ale unor cromiți de cupru, cobalt, magneziu, zinc și mangan atât bulk cât și pe suport de alumina, pentru oxidarea CO, C_3H_6 , o-xilan-ului și pentru reducerea NO_x . Aceștia au observat că, activitatea catalitică a cromiților depinde de natura cationului și au constatat că la cei bulk comportarea catalitică la oxidarea CO și C_3H_6 descrește în ordinea: $\text{CuCr}_2\text{O}_4 > \text{CoCr}_2\text{O}_4 > \text{MnCr}_2\text{O}_4 > \text{ZnCr}_2\text{O}_4$. În cazul catalizatorilor pe suport ordinea a fost: $\text{CuCr}_2\text{O}_4 > \text{MnCr}_2\text{O}_4 > \text{CoCr}_2\text{O}_4 > \text{ZnCr}_2\text{O}_4 > \text{MgCr}_2\text{O}_4$, iar la oxidarea o-xilanului și reducerea oxizilor de azot cel mai activ a fost tot cromitul de cupru. Activitatea catalitică a cromiților a fost de asemenea studiată de către El-Awad [154] cu privire la descompunerea neizotermă a KClO_4 . În acest caz s-au cercetat două grupe de cromiți:

- ai metalelor alcalino-pământoase (MgCr_2O_4 , CaCr_2O_4 , SrCr_2O_4 și BaCr_2O_4) constatându-se că activitatea acestora scade în ordinea $\text{MgCr}_2\text{O}_4 > \text{CaCr}_2\text{O}_4 > \text{SrCr}_2\text{O}_4 > \text{BaCr}_2\text{O}_4$;

- ai metalelor tranziționale a căror activitate catalitică crește $\text{ZnCr}_2\text{O}_4 < \text{CuCr}_2\text{O}_4 < \text{NiCr}_2\text{O}_4 < \text{CoCr}_2\text{O}_4$.

O mare clasă de cromiți, ca MgCr_2O_4 dopat cu TiO_2 [155], ZnCr_2O_4 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ [156], filme de ZnCr_2O_4 - LiZnVO_4 dopate cu CuO [157], a fost studiată pentru sensibilitatea la umiditate. Nitta și colaboratorii [158] și Terada [159] au studiat MnCr_2O_4 , FeCr_2O_4 , CoCr_2O_4 , NiCr_2O_4 și CuCr_2O_4 dopați cu Al_2O_3 , TiO_2 și SiO_2 , și au arătat că prezintă o bună sensibilitate și reproductibilitate la umiditatea din atmosfera studiată.

Honeybourne și colaboratorii au făcut un studiu asupra proprietăților senzoriale ale cromiților de cupru, zinc și nichel pentru detectarea NO_2 , CH_3SH și $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, iar în urma rezultatelor obținute au constatat că acești spineli pot detecta cu succes prezența acestor gaze [160].

Materialele pe bază de ZnO au fost intens studiate pentru aplicațiile lor electrice și senzoriale. Cromitul de zinc, care este un spinel ce conține și oxid de zinc, a fost mult timp utilizat la sinteza unor alcooli superiori și ca material senzorial pentru diferite medii de reacție. Cu toate acestea, senzorii de umiditate pe bază de cromit de zinc pur au o performanță destul de slabă. În acest sens Kavasoglu și Bayhan în cercetările lor au încercat să combine ZnCr_2O_4 cu K_2CrO_4 pentru a îmbunătăți capacitatea senzorială a acestora asupra umidității aerului, obținând

rezultate foarte bune și precizând că rezistența senzorului variază în funcție de umiditatea relativă a aerului [161, 162].

Niu și colaboratorii au testat de asemenea proprietatea de senzor de gaz a cromitului de zinc pentru Cl_2 , NO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2S și acetonă. În urma experimentelor efectuate ei au constatat ca cel mai bun rezultat s-a obținut pentru detectarea $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ și a Cl_2 , iar cel mai slab pentru detecția H_2S [60].

O altă utilizare a cromitului de zinc a fost raportată în literatură de către Speer, sub formă de pigment de culoare maro, obținut prin amestecarea oxidului de zinc cu oxidul de crom, urmată de calcinarea produsului (cromit) la $1300\text{ }^\circ\text{C}$ pentru a pune în evidență proprietatea de pigmentare a acestuia [163].

Conform cercetărilor lui Youssefi, cromitul de zinc a fost utilizat cu succes și la îndepărtarea colorantului azoic din soluții apoase la valori diferite de pH, diferite temperaturi și diferiți timpi de contact, obținându-se rezultate foarte bune [62].

O importantă aplicație a cromiților este utilizarea acestora ca materiale de conectare și interconectare pentru diferite instalații. Dintre cromiți, în acest domeniu, cel mai utilizat este cel de lantan, ca material ceramic de interconectare la pilele de combustie, datorită faptului că este un conducător electric de tip p în condiții de oxidare și este stabil la presiuni joase de oxigen [164], stabil din punct de vedere chimic atât în atmosferă reducătoare cât și în atmosferă oxidantă [165] și inert la depunerea carbonului și la reformarea cu aburi [166]. În acest sens mulți cercetători [167-169] au studiat pilele de combustie folosind ca element de conectare cromitul de lantan, din care au concluzionat că în stare pură acesta nu este suficient de bun de aceea au recurs la dopare cu diferite metale alcalino-pământoase, obținând rezultatele dorite.

Dintre aplicațiile potențiale ale cromiților ne propunem testarea acestora în cataliză, de aceea se impune un studiu aprofundat asupra acestei aplicații.

I.5.2.1. Cataliza. Generalități

Pentru prima dată termenul de **cataliză** a fost introdus de către suedezul Berzelius în 1835 [170], pentru a descrie o serie de fapte acumulate care atestau că unele reacții chimice se desfășoară doar în prezența anumitor substanțe care nu-și modifică natura chimică în urma transformării reactanților în produși, iar de atunci acest termen are foarte multe semnificații. Chiar și astăzi se întâlnesc discrepante importante în definițiile catalizei. Astfel, cataliza poate fi definită ca un schimb al vitezei unor reacții chimice sub acțiunea unor anumite substanțe, numite **catalizatori**, care acționează asupra interacțiunilor chimice ale reactanților, restabilind compoziția chimică a acestora după fiecare ciclu de interacțiuni intermediare. O particularitate foarte importantă a acestui procedeu (cataliza) este faptul că, catalizatorul își păstrează compoziția sa în interacțiunile chimice intermediare pe care le are cu reactanții, deci un catalizator nu este irosit în timpul catalizei, iar cantitatea de reactant capabil de transformare nu este limitată de nicio reacție stoichiometrică și poate fi foarte mare [152]. Aceasta a subliniat esența unui catalizator chimic și prezintă o graniță clară între fenomenele de cataliză și cele de schimbare a ratei de reacție chimică sub influența diferiților factori fizici sau a materialelor inerte. Principalul rol al interacțiunii chimice cu catalizatorul rezultă din specificitatea și acțiunea acestuia. Activitatea catalitică nu poate fi privită ca o proprietate universală a unei substanțe și poate fi doar estimată în raport cu o anumită reacție.

După numărul de faze ale sistemului reactant-catalizator, procesul de cataliză se clasifică în:

a) **cataliza omogenă** (o singură fază) ce poate avea loc în fază gazoasă sau lichidă;

b) **cataliza eterogenă** (cel puțin două faze), când reactanții sunt în fază separată față de catalizator. În acest caz putem întâlni mai multe variante: gaz-lichid, lichid-solid și gaz-solid (cea mai frecvent utilizată);

c) **cataliza enzimatică**, specifică proceselor biochimice.

În cercetările din cadrul tezei s-a utilizat cataliza eterogenă, iar pentru ca reacția să se desfășoare pe suprafața solidului (cromitului), reactanții au trebuit să parcurgă mai multe etape:

- difuzia din faza gazoasă spre suprafața solidului,
- concentrarea și fixarea reactantului pe suprafață (procesul de adsorbție),
- transformarea chimică a reactanților în produși,
- desprinderea produșilor de pe suprafață (procesul de desorbție).

- difuzia produșilor de reacție de pe suprafață spre faza gazoasă [171].

Procesul catalitic este un proces de suprafață care are loc la interfața gaz-solid sau lichid-solid, ceea ce înseamnă că proprietățile stratului superficial al catalizatorului sunt responsabile de evoluția actului catalitic. Acest strat superficial se găsește în permanență într-un echilibru dinamic ce se datorează pe de o parte contactului direct cu reactanții și pe de altă parte contactului cu materialul solid.

Apresiasi activității catalitice se face prin intermediul vitezei de reacție determinată la o anumită temperatură sau al constantelor de viteză dacă se cunoaște legea cinetică.

O altă caracteristică importantă a procesului catalitic este selectivitatea catalizatorului.

Selectivitatea este o măsură a acțiunii de accelerare a vitezei de formare a unui sau mai multor produși de reacție doriți. Aceasta variază cu presiunea, temperatura, compoziția amestecului reactant și gradul de conversie [172].

Selectivitatea este definită ca procentul de reactant consumat, care trece în produsul dorit:

$$S = \frac{n_u}{n_t} \cdot 100 = \frac{n_u}{n_i - n_f} \cdot 100$$

unde:

n_u - numărul de moli din produsul dorit,

n_t - numărul de moli de reactant transformați în produși de reacție.

Atât activitatea cât și selectivitatea unui catalizator depind de condițiile de desfășurare a reacției (temperatură, concentrația reactanților, fenomene de transfer) și de aceea reprezintă o caracteristică importantă a întregului proces catalitic, nu numai a catalizatorului [173, 174].

I.5.2.1.1. Catalizatori industriali

Catalizatorii sunt substanțe chimice care accelerează anumite reacții, care condiționează specificul transformărilor catalitice și care nu variază cantitativ în cursul reacțiilor.

Un catalizator nu poate favoriza desfășurarea unor procese imposibile din punct de vedere termodinamic, însă poate mări considerabil viteza de reacție. În absența unui catalizator unele reacții decurg extrem de lent, ceea ce înseamnă că la scala de timp uzuală se consideră că acestea practic nu au loc [114]. În prezența

unui catalizator adecvat, viteza de reacție poate fi mărită de foarte multe ori, fiind facilitate unele trepte intermediare ce reprezintă căi favorabile din punct de vedere energetic și a formării produșilor de reacție [152]. În unele situații, catalizatorul este direct implicat în anumite etape ale reacției suferind uneori modificări importante sub influența condițiilor de lucru (temperatura, raport molar al reactanților) [175].

Mulți catalizatori sunt activi doar pentru o anumită reacție sau un anumit grup restrâns de reacții. Astfel, de exemplu catalizatorii de natură acidă sunt activi pentru o gamă largă de reacții de hidroliză, izomerizare, deshidratare, alchilare, etc.; catalizatorii pe bază de nichel metalic accelerează diferite reacții de hidrogenare. Trebuie reținut faptul că între tipurile de catalizatori menționate, activi pentru grupuri mari de reacții, pot fi observate diferențe considerabile în ceea ce privește unele transformări ale unor substanțe diferite, de aceea compoziția și structura chimică a catalizatorilor este foarte variată [176].

Catalizatorii industriali sunt sisteme policomponente și polifazice complexe, la care s-a ajuns în urma unor cercetări îndelungate privind nevoia de perfecționare a catalizatorilor. Complexitatea compoziției catalizatorilor se poate datora activării (adaosului de promotor), întrebuintării ca și catalizator a unui amestec din mai multe substanțe, și întrebuintării catalizatorilor pe suport [173]. Acești catalizatori trebuie să satisfacă anumite cerințe:

- capacitatea de producție a catalizatorului să nu fie prea mică,
- selectivitatea acestuia să fie suficient de ridicată,
- catalizatorul să nu fie prea sensibil față de otrăvurile și impuritățile conținute în reactanți; este foarte important să nu apară pierderi ireversibile de activitate a catalizatorului,
- catalizatorul nu trebuie să fie prea sensibil la supraîncălziri, atât în ceea ce privește activitatea chimică, cât și rezistența mecanică,
- granulele de catalizator nu trebuie să se sfărâme sub greutatea stratului de catalizator și nici să se distrugă la cădere liberă de la o înălțime care depășește în oarecare măsură înălțimea reactorului,
- durata totală de funcționare a catalizatorului, independent de cauzele ce o determină, nu trebuie să fie prea mică.

I.5.2.1.2. Alegerea catalizatorilor. Alegerea catalizatorului constituie o problemă foarte importantă în procesul de cataliză, iar dintre condițiile de care trebuie să se țină cont la alegerea tehnologiei de fabricație a acestora se amintesc:

- a) puritatea necesară produsului final;
- b) suprafață specifică și structură poroasă optimă a catalizatorului;
- c) concentrația prevăzută și distribuția impusă a componentelor active ale catalizatorului;
- d) rezistența mecanică, care nu trebuie să fie mai mică decât cea impusă;
- e) stabilitatea termică a catalizatorului;
- f) dimensiunea și forma necesară a granulelor;
- g) omogenitatea întregii mase a catalizatorului și a fiecărei granule.

Decizia asupra alegerii unui anumit catalizator se bazează pe interacția dintre activitatea teoretică de prevedere și cea experimentală de testare. Una dintre cele mai folosite proceduri de selectare a catalizatorilor se bazează pe considerațiile geometrice, deoarece datele sunt accesibile, ușor de aplicat și prevederile sunt destul de bune [172].

Pentru obținerea (fabricarea) catalizatorilor se parcurg mai multe etape: dizolvare, precipitare, filtrare impregnare, spălarea precipitatului, uscare și calcinare, însă cele mai utilizate sunt precipitarea părții active a catalizatorului sub

formă de precipitat cristalin sau de gel și impregnarea unei substanțe inactice din punct de vedere catalitic cu ajutorul unei soluții de combinații active [173].

I.5.2.1.3. Metode de determinare a activității catalitice. În cadrul tezei s-a determinat activitatea catalitică a cromitului de zinc și a cromitului de magneziu obținuți la temperatura de 600°C, după o calcinare de 18 ore (pentru a avea o puritate cât mai ridicată a catalizatorului testat). În determinările experimentale s-au folosit două metode de determinare a activității catalitice:

Metoda de determinare a activității catalitice în microreactor cu puls cromatografic de reactant. Determinarea activității catalitice se realizează cu ajutorul unui microreactor cu strat fix de catalizator, prevăzut cu un sistem de control al temperaturii și o coloană cromatografică. La intrarea în reactor se injectează cu ajutorul unei microseringi o cantitate mică de reactant (câțiva mililitri de gaz sau microlitri de lichid). Drumul pe care îl străbate proba, din momentul în care este introdusă până când ajunge în stratul de catalizator, trebuie să fie suficient de lung, astfel încât să se asigure amestecarea reactanților și stabilizarea profilului de concentrații [177]. După separarea pe coloana cromatografică produșii de reacție trec în celula de detecție. Detectorul utilizat, în cadrul tezei, pentru a determina concentrația amestecului de reacție este detectorul de conductibilitate termică (TCD).

Metoda în flux continuu. Determinarea activității catalitice se face în interiorul unui reactor tubular, este similară cu cea în pulsuri, singura diferență fiind dată de faptul că injectarea probei se face în flux continuu [177].

B. PARTEA EXPERIMENTALĂ

II. Sinteza combinațiilor complexe carboxilice utilizate ca precursori la obținerea cromiților de zinc, magneziu și nichel

II.1. Obținerea combinațiilor complexe de tip carboxilat/hidroxicarboxilat prin reacția redox dintre ionul NO_3^- și dioli

În literatură, metoda descompunerii termice a unor combinații complexe carboxilice este tot mai frecvent utilizată, fiind una dintre metodele neconvenționale avantajoase pentru obținerea de sisteme oxidice simple și mixte. Dintre combinațiile complexe, care prin conversie termică la temperaturi relativ scăzute, generează oxizi metalici simpli sau micști cu reactivitate ridicată, cele mai utilizate sunt cele care conțin ca liganzi anioni ai acizilor carboxilici.

Obținerea de materiale oxidice mixte cu structură și proprietăți reproductibile a condus la necesitatea sintezei de combinații complexe polinucleare în care să se poată realiza rapoarte de combinare variabile între elementele reactante. O metodă particulară de sinteză a sistemelor oxidice atât simple cât și mixte este **metoda descompunerii termice a unor combinații complexe** cu anioni ai acizilor carboxilici, obținute în reacția redox dintre amestecurile de azotați metalici (M (III), M' (II)) și diferiți dioli [178].

Anionii de tip carboxilat reprezintă una din clasele de liganzi cel mai frecvent utilizate pentru sinteza precursorilor oxidici, datorită posibilităților diverse de coordinare la ionii metalici, precum și descompunerea termică la temperaturi scăzute a combinațiilor complexe sintetizate [179]. Conform datelor bibliografice s-a stabilit că, în anumite condiții, diolii sunt oxidați în mod diferit de ionii NO_3^- , în funcție de structura lor:

- 1,2-etandiol la anionii glicolat ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^-$), oxalat ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), sau glioxilat ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$) [180, 181];

- 1,2-propandiol la anionul lactat ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$) [182];

- 1,3-propandiolul la anionul 3-hidroxi-propionat ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$), când oxidarea are loc numai la una dintre grupările -OH primare [183], la anionul oxopropionat (forma hidratată) ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$) [184] sau la anionul malonat ($\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$) [185], când oxidarea are loc la ambele grupări -OH primare;

- 1,4-butandiolul se oxidează la anionul 4-hidroxi-butanat, când oxidarea are loc numai la una dintre grupările -OH primare sau la anionul succinat ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$) [186], când oxidarea are loc la ambele grupări -OH primare.

În studiile anterioare ale grupului de cercetare s-au stabilit condițiile în care oxidarea diolilor are loc la grupările -OH ale C primar cu formarea anionilor (dianionilor) carboxilat (COO^-) [187-189].

II.1.1. Metoda de sinteză a combinațiilor complexe de tip carboxilat

Metoda are la bază oxidarea diolului de către ionul azotat, NO_3^- , în timpul încălzirii, simultan cu izolarea din sistemul de reacție a combinațiilor complexe, în stare solidă. Un rol important în desfășurarea reacției redox cu formarea combinației complexe îl are efectul catalitic al ionilor metalici din sistem. Temperatura de declanșare a reacției redox este influențată de aciditatea acvacationului metalic (pKa), aceasta fiind cu atât mai scăzută cu cât caracterul acid al acvacationului este mai pronunțat.

Declanșarea reacției redox este exotermă și are loc cu degajare masivă de gaze (NO_x , H_2O), încălzirea făcându-se până la o temperatură la care nu se mai constată eliminarea vaporilor de NO_2 . Produsul solid obținut atribuit combinației complexe carboxilice este mojarat și spălat cu un amestec de acetonă-apă pentru eliminarea excesului de diol.

II.1.2. Sinteza combinațiilor complexe de tip carboxilat de Cr(III)

Deoarece ionul determinant în sinteza cromiților este ionul de Cr(III) s-a realizat un studiu amănunțit asupra obținerii combinațiilor complexe de tip carboxilat de Cr(III) prin metoda de sinteză propusă și rolul acestuia în mecanismul de formare a cromiților studiați.

Pentru obținerea Cr_2O_3 au fost sintetizati trei precursori de tip carboxilat de Cr(III), utilizând ca reactanți $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ca sursă de crom și diolii: 1,2-propandiol (1,2 PG), 1,3-propandiol (1,3 PG), respectiv 1,4-butandiol (1,4 BG), de puritate analitică (Merck). Metoda are la bază oxidarea diolilor de către ionul azotat simultan cu izolarea din sistemul de reacție a combinațiilor complexe de Cr(III), în stare solidă.

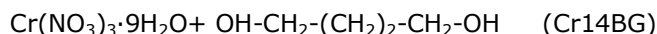
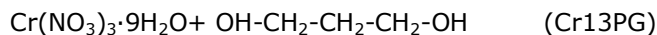
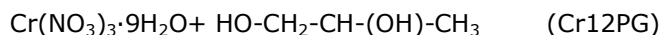
Conform datelor experimentale din literatura de specialitate s-a ajuns la concluzia că oxidarea diolilor cu azotați metalici are loc numai la gruparea $-\text{OH}$ legată la atomul de C primar [190, 191]. În general, grupările hidroxil ale diolilor situate la atomul de C primar pot reacționa individual sau simultan în reacția redox cu ionul azotat, rezultând produși de oxidare unitari sau în amestec. De exemplu, oxidarea 1,3 PG și 1,4 BG poate avea loc la ambele grupări $-\text{OH}$ primare, când se obțin produșii de oxidare dicarboxilici ($^-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$, dianionul malonat, respectiv $^-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$, dianionul succinat). În cazul 1,2 PG oxidarea la gruparea $-\text{OH}$ primară conduce la anionul carboxilic $\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{OH})-\text{COO}^-$ (lactat).

Prezența în sistem a unui cation capabil să formeze compuși coordinativi cu unul din produșii de oxidare, poate favoriza formarea unui anumit produs de oxidare [190]. În tabelul 1 se prezintă compozițiile amestecurilor $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -diol, calculate pentru obținerea a 3,0 g Cr_2O_3 cu un exces de 50% diol față de cantitatea stoichiometric necesară desfășurării reacției redox.

Tabel 1. Compoziția soluțiilor azotat de Cr(III) – dioli

Proba	Diol	Cantități (moli)		Raport Molar NO_3^- : Diol
		$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Diol	
Cr12PG	1,2 PG	0,0394	0,1329	1: 1,125
Cr13PG	1,3 PG	0,0394	0,0664	1: 0,562
Cr14BG	1,4 BG	0,0394	0,0664	1: 0,562

Soluțiile preparate:



au fost depuse sub formă de film (peliculă) pe talere de platină și încălzite cu o viteză de 5°C/minut până la 400°C în atmosferă statică de aer, pe un derivatograf 1500 D MOM Budapest.

Figura 1 prezintă curbele TG și DTA corespunzătoare încălzirii termice a soluției $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -1,4 BG. Pe curba DTA se înregistrează un efect exoterm la ~80 °C, atribuit reacției redox dintre ionul NO_3^- și diol, când se formează combinația complexă de Cr(III). Pierderea de masă corespunzătoare acestui proces, înregistrată pe curba TG, se datorează evaporării apei, eliminării oxizilor de azot rezultați în urma reacției redox și evaporării excesului de diol. Al doilea efect exoterm localizat în intervalul 250-300°C, însoțit de o pierdere de masă pe curba TG, corespunde descompunerii termice oxidative a combinației complexe de Cr(III) formate în reacția redox. Amestecurile cu 1,2 PG și 1,3 PG au o comportare similară prezentând curbe termice asemănătoare.

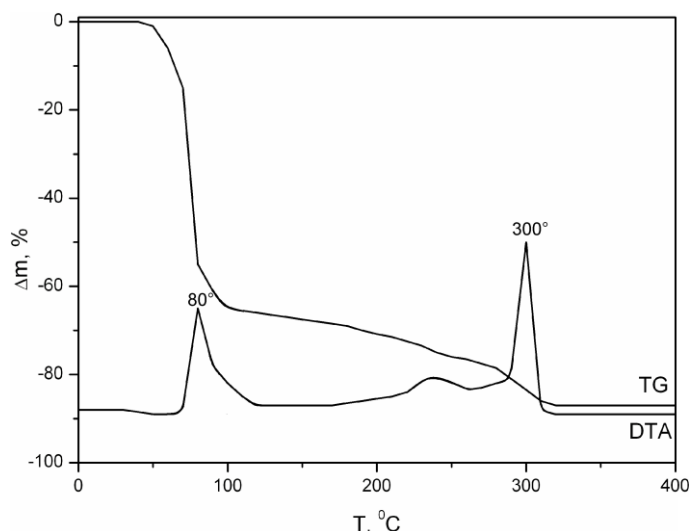


Fig. 1 Curbele TG și DTA ale soluției $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ - 1,4BG

Din evoluția curbelor termice s-a stabilit ca temperatură de sinteză a combinațiilor complexe, temperatura de 130 °C, când reacția redox este finalizată.

Astfel, amestecurile $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ - diol (Tabel 1) au fost încălzite cu o viteză de 10°C/min în etuvă în pahare Berzelius, când la ~ 80 °C a avut loc reacția redox dintre ionul NO_3^- și diol cu degajare de oxizi de azot (NO_x), iar încălzirea a continuat până la temperatura de 130 °C, unde a fost menținute timp de 3 ore. Producții obținuți, de culoare negru-verzui, au fost mojarăți și spălați cu acetonă pentru

îndepărtarea excesului de diol nereacționat. Pulberile au fost caracterizate prin spectrometrie FT-IR, iar spectrele obținute sunt prezentate în figura 2.

Toate cele trei spectre FT-IR ale precursorilor sintetizați la temperatura de 130°C prezintă o bandă în jurul valorii de 3500 cm^{-1} care poate fi atribuită apei adsorbite, apei de coordinare sau grupării -OH asociate prin legături de hidrogen [192], ceea ce demonstrează că în acest caz se poate vorbi de compuși de tip hidroxicarboxilat, conform datelor raportate în literatură privind produșii obținuți în urma reacției redox dintre azotatul de crom și etilenglicol [191].

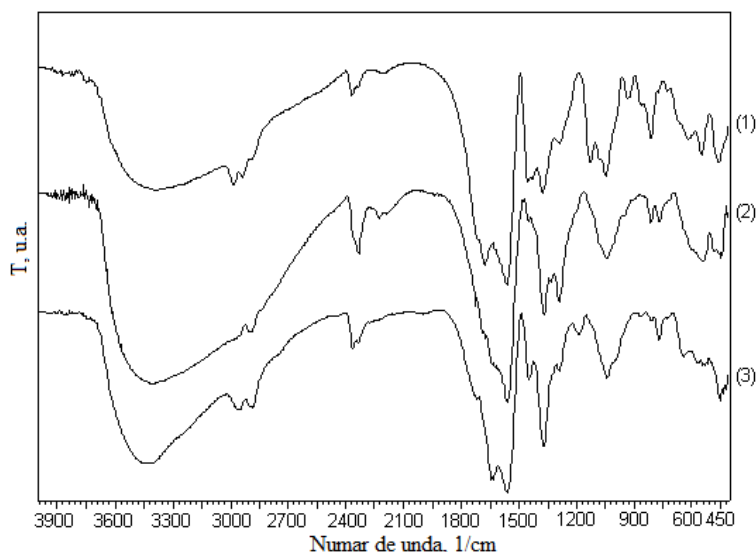


Fig. 2 Spectrele FT-IR ale precursorilor Cr12PG(1), Cr13PG(2) și Cr14BG (3) obținuți la 130°C

Benzile din domeniul 3000-2800 cm^{-1} aparțin legăturilor C-H din grupările -CH₂ [192]. De asemenea toate cele trei spectre prezintă benzile caracteristice grupării COO⁻ coordinate la ionii metalici: $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ [192] în domeniul 1500-1700 cm^{-1} respectiv $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ [193] în domeniul 1300-1400 cm^{-1} , ceea ce evidențiază formarea compușilor coordinativi de tip carboxilat ai cromului în toate probele sintetizate. Banda de la ~1100 cm^{-1} , caracteristică grupărilor -OH primare, prezintă în toate spectrele, evidențiază faptul că există grupări -OH coordinate la atomii de Cr(III); în cazul probei sintetizate cu 1,2PG, apare o bandă suplimentară la ~1190 cm^{-1} , caracteristică grupării -OH secundare, rămasă neoxidată [182]. Rezultă, în urma studiului FT-IR că s-au format în toate cazurile complecși de tip hidroxocarboxilat de Cr(III).

Conform studiului bibliografic [189, 194] și rezultatelor obținute în cadrul cercetării s-a propus o formulă de structură (figura 3) în cazul sintezei cu 1,3 PG, când Cr(III) coordonează la dianionul malonat.

Comportarea termică a carboxilaților de Cr(III) sintetizați la 130°C cu cei trei dioli 1,2-propandiol (Cr12PG), 1,3-propandiol (Cr13PG) și 1,4-butandiol (Cr14BG) a fost studiată prin analiza termică, în atmosferă de aer până la 500°C, cu o viteză de încălzire de 10°C/minut.

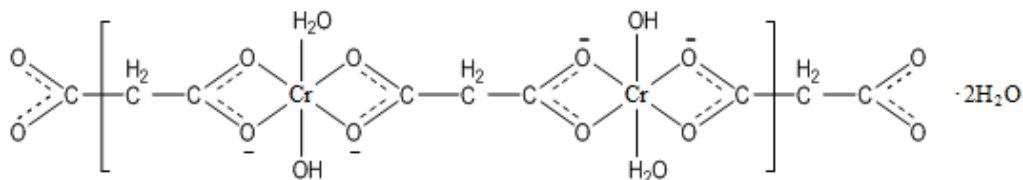


Fig.3 Formula de structură a combinației complexe de tip malonat de Cr(III)

În figurile 4, 5 și 6 sunt redată curbele termice (TG și DTA) înregistrate pentru cei trei precursori, în condiții identice. Toate cele trei curbe TG prezintă o ușoară pierdere de masă până la 200 °C atribuită apei de constituție și apei coordonate. În domeniul de temperatură 250-300° C are loc o pierdere semnificativă de masă cu un puternic efect exoterm pe curba DTA ce corespunde descompunerii oxidative a ligandului organic cu formarea unui oxid de crom nestoechiometric, $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$, care conține pe lângă Cr(III) și Cr(VI) [194, 195]. La aproximativ 400°C, se înregistrează un efect slab exoterm pe curba DTA, însoțit de o pierdere de masă ce este atribuită eliminării oxigenului din oxidul de crom nestoechiometric, care trece în Cr_2O_3 conform reacției:

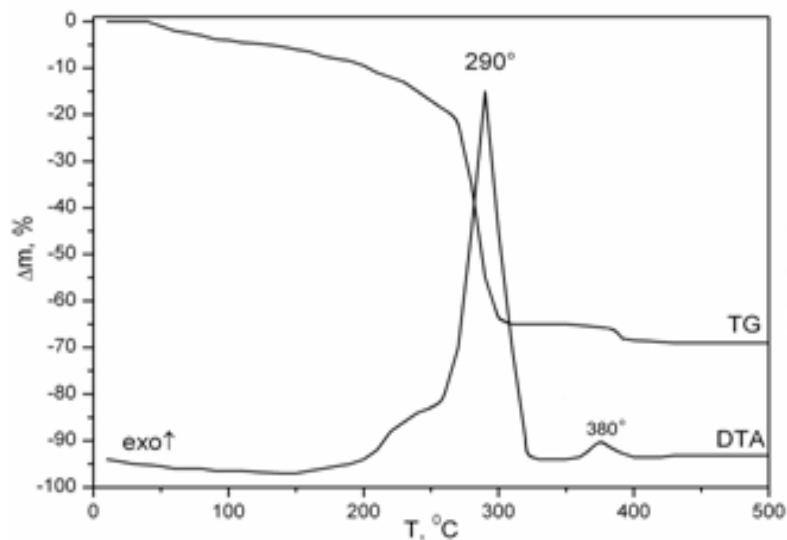
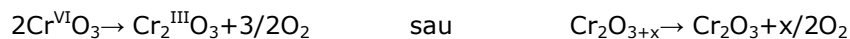


Fig. 4 Analiza termică a precursorului Cr12PG obținut la 130°C

Până la 500 °C, masa rămâne constantă și corespunde oxidului de crom (Cr_2O_3).

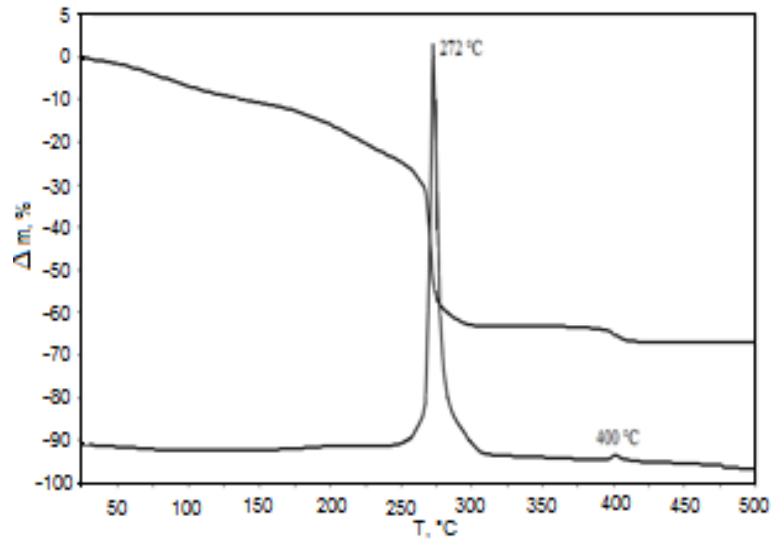


Fig. 5 Analiza termică a precursorului Cr13PG obținut la 130°C

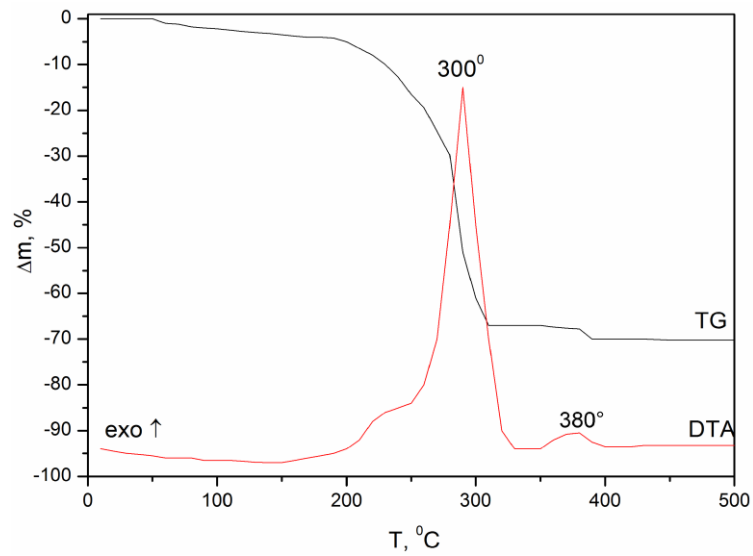


Fig. 6 Analiza termică a precursorului Cr14BG obținut la 130°C

În tabelul 2 sunt redată rezultatele obținute din analiza termică pentru cei trei precursori studiați Cr12PG, Cr13PG și Cr14BG.

Tabel 2. Rezultatele analizei termice pentru cei trei componenți

Proba	$\Delta m_t/\%$ 20-500°C	$\Delta m/\%$ 20- 250°C	$\Delta m/\%$ 250- 300°C	$\Delta m/\%$ 350- 420°C	$m_{CrO_3}/\%$ 330 °C	$m_{resCr_2O_3},$ % 500°C
Cr12PG	70	14	52	4	17	30
Cr13PG	71	15	52	4	17	29
Cr14BG	69	17	48	4	17	31

Pentru a confirma formarea din precursorii studiați a Cr_2O_{3+x} și transformarea acestuia în Cr_2O_3 , s-a realizat un studiu termogravimetric detaliat asupra produșilor obținuți la descompunerea parțială a precursorilor la diferite temperaturi stabilite pe baza evoluției curbelor TG din figurile 4-6.

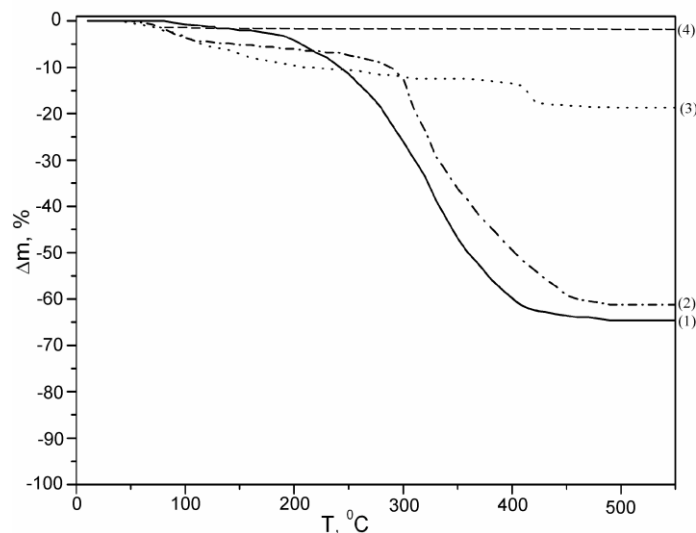


Fig. 7 Curbele TG ale probei Cr12PG tratată termic la:
(1)130°C, (2) 250°C, (3) 300°C, (4) 500°C

Precursorii inițiali (130°C) au fost încălziți în regim neizoterm până la 250°C, 300°C și 500°C (figurile 7-9), unde au fost menținuți timp de 15 minute. Curbele (3) ale precursorilor tratați termic la 300°C evidențiază faptul că aceștia s-au descompus la această temperatură până la Cr_2O_{3+x} , după cum rezultă din pierderea de masă înregistrată la 400°C (pierderea de oxigen).

Curbele (4) înregistrate pentru probele tratate la 500°C nu evidențiază nici o pierdere de masă, confirmând formarea oxidului α - Cr_2O_3 stabil.

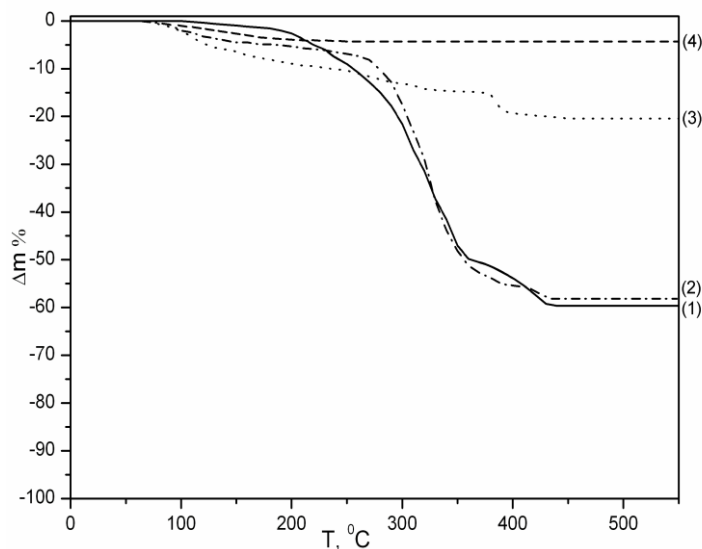


Fig. 8 Curbele TG ale probei Cr13PG tratată termic la: (1)130°C, (2) 250°C, (3) 300°C, (4) 500°C

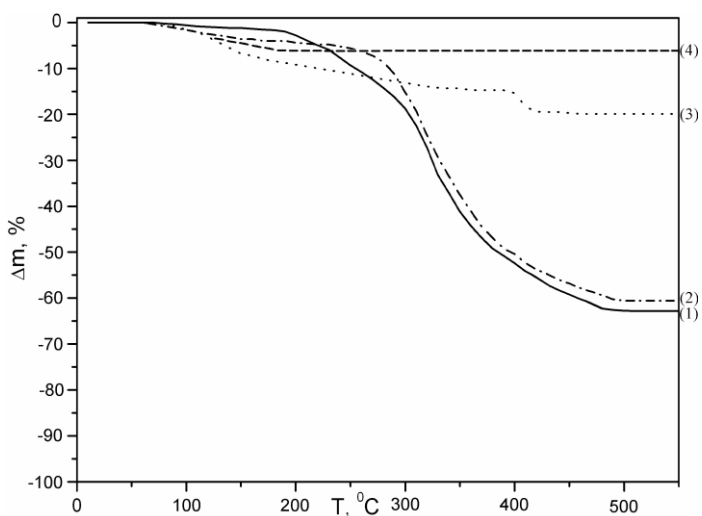


Fig. 9 Curbele TG ale probei Cr14BG tratată termic la (1)130°C, (2) 250°C, (3) 300°C, (4) 500°C

Spectrele FT-IR ale produșilor de descompunere sunt prezentate în figurile 10-12.

În spectrele FT-IR (2) ale produșilor de descompunere la 300°C se înregistrează clar o bandă la 940 cm^{-1} caracteristică legăturii $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{-O}$ din CrO_3 [195], alături de o bandă mai largă în domeniul $450\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ atribuită legăturilor Cr-O [192].

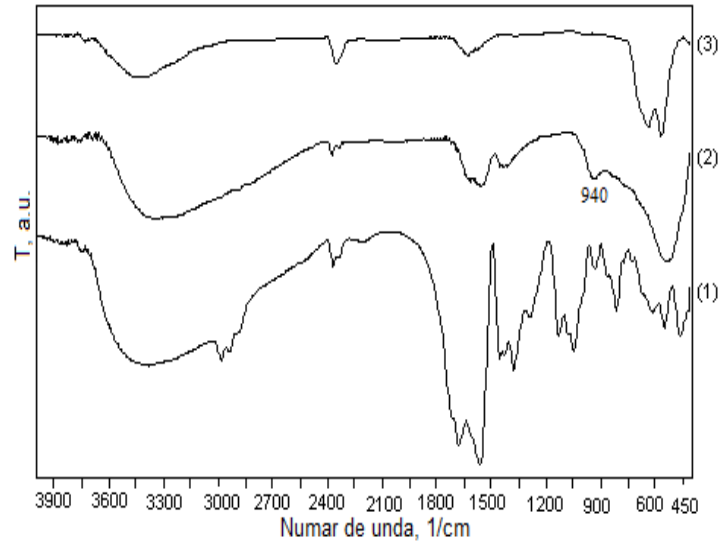


Fig. 10 Spectrele FT-IR ale probei Cr12PG calcinată la:
(1) 130°C, (2) 300°C, (3) 500°C

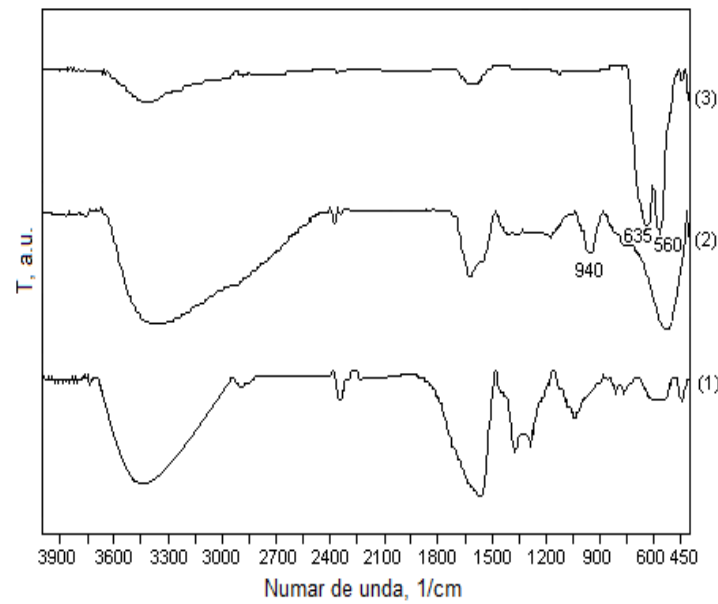


Fig. 11 Spectrele FT-IR ale probei Cr13PG calcinată la:
(1) 130°C, (2) 300°C, (3) 500°C

În toate spectrele (3) corespunzătoare probelor încălzite la 500°C, se înregistrează două benzi la $\sim 560 \text{ cm}^{-1}$ și 635 cm^{-1} atribuite oxidului de crom trivalent (Cr_2O_3), confirmând transformarea completă a $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$ în Cr_2O_3 [195].

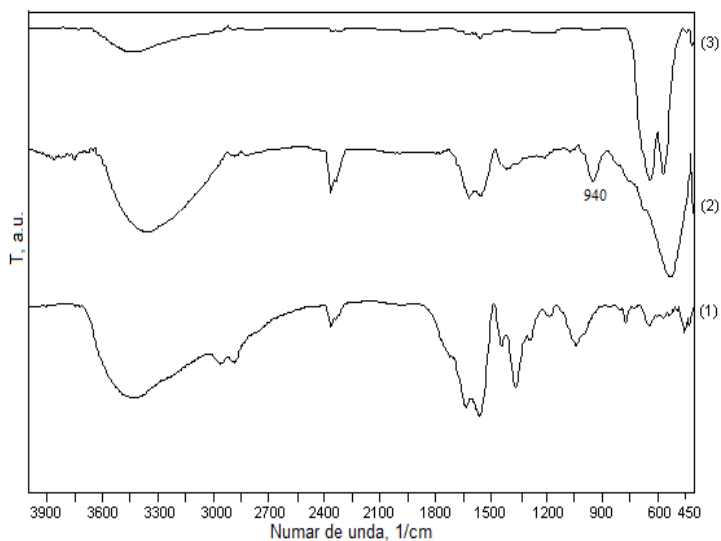


Fig.12 Spectrele FT-IR ale probei Cr14BG calcinată la:
(1) 130°C, (2) 300°C, (3) 500°C

Produce de descompunere obținute la 300°C și 500°C au fost caracterizate prin difracție de raze X. S-a constatat în toate cele 3 cazuri că produce de descompunere la 300°C, care conțin oxidul de crom nestoechiometric, sunt amorfi, în timp ce produce de descompunere la 500°C conțin ca unică fază cristalină α -Cr₂O₃. În figura 13 sunt prezentate difractogramele corespunzătoare produșilor de descompunere ai precursorului Cr13PG.

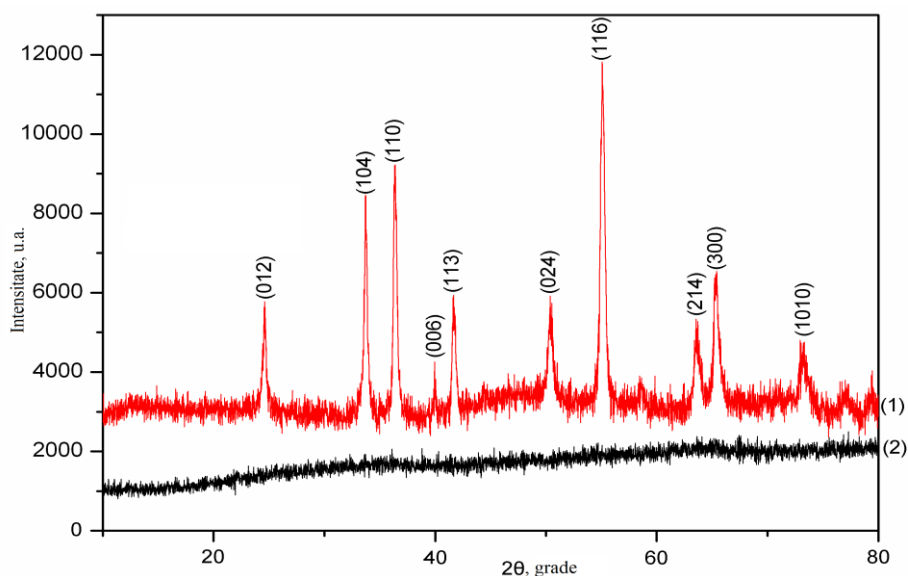


Fig. 13 Difractogramele RX ale probei Cr13PG calcinată la 320°C (2) și 500°C (1)

Difractogramele RX ale probei Cr13PG calcinată la 320°C evidențiază o fază amorfă corespunzătoare oxidului de crom nestoechiometric. Prin calcinarea precursorului la 500°C, apare ca singură fază cristalină Cr₂O₃ după cum reiese din difractograma (1).

Diametrul mediu al cristalitelor de Cr₂O₃ calculat cu formula lui Scherrer [196] din datele RX a fost < 25 nm.

II.1.2.1. Determinarea spectrofotometrică a conținutului de Cr^{VI} (CrO₃) în produșii de descompunere termică a carboxilaților

Prezența Cr(VI) în probele obținute în urma descompunerii termice (la 300°C) a celor trei precursori a fost confirmată calitativ prin reacția cu difenilcarbazona [197]; prin această metodă s-a determinat cantitativ spectrofotometric conținutul de Cr(VI) din produșii parțiali de descompunere.

Reacția dintre Cr(VI) și difenilcarbazonă (DFC) este utilizată la determinarea spectrofotometrică a cromului prezentând sensibilitate și selectivitate ridicată. De-a lungul timpului au fost făcute numeroase studii privind reacția dintre crom și DFC. Feigl [198] și Pflaum [199] în urma studiilor efectuate au ajuns la concluzia că, compusul colorat rezultat în urma reacției dintre cei doi componenți (Cr(VI) și DFC) este un complex (figura 14) [200].

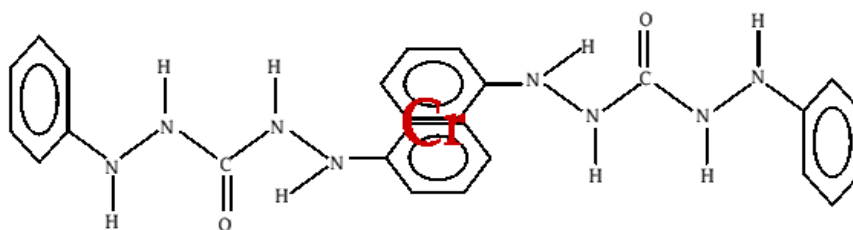


Fig. 14 Formula complexului obținut în urma reacției dintre Cr(VI) și difenilcarbazona [200]

Soluția acestui complex este violetă, prezentând o bandă de absorbție la lungimea de undă $\lambda_{\max} = 540$ nm. Metoda permite determinări ale concentrației cromului de 0,02-0,05 $\mu\text{g/mL}$ [199].

Cr⁶⁺ conținut în probele calcinate la 300 și 500°C a fost determinat cantitativ pentru toți cei trei precursori sintetizați: Cr12PG, Cr13PG și Cr14BG.

În acest scop s-au construit drept de etalonare pentru concentrații ale Cr(VI) în domeniile $2 \cdot 10^{-6}$ mol/L, respectiv $4 \cdot 20 \cdot 10^{-6}$ mol/L, utilizând o soluție standard de K₂Cr₂O₇ 0,1 mol/L (figurile 15 și 16).

În vederea determinării experimentale, pulberile solide au fost tratate cu soluție de HCl 10%, iar suspensia s-a adus la balon cotat de 100 cm³. După 24 de ore soluțiile obținute au fost filtrate și analizate spectrofotometric, conform metodologiei indicate în literatură [197].

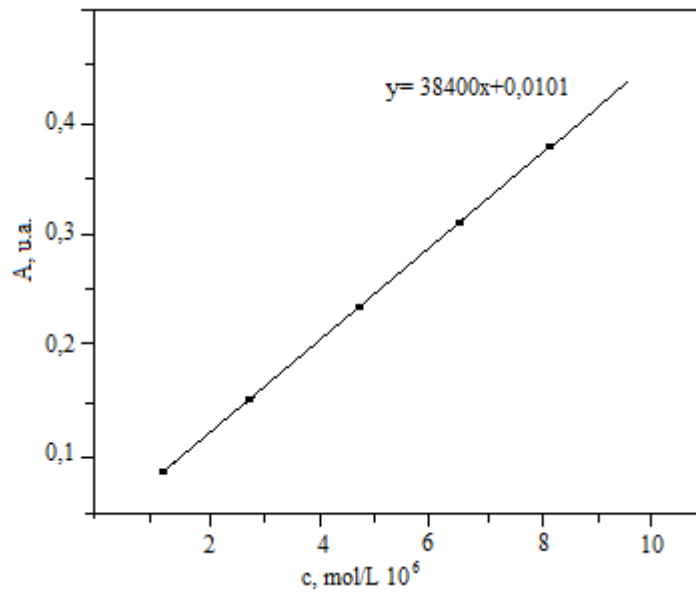


Fig. 15 Dreapta de etalonare pentru concentrații ale Cr^{6+} în domeniul $1-10 \cdot 10^{-6}$ mol/L

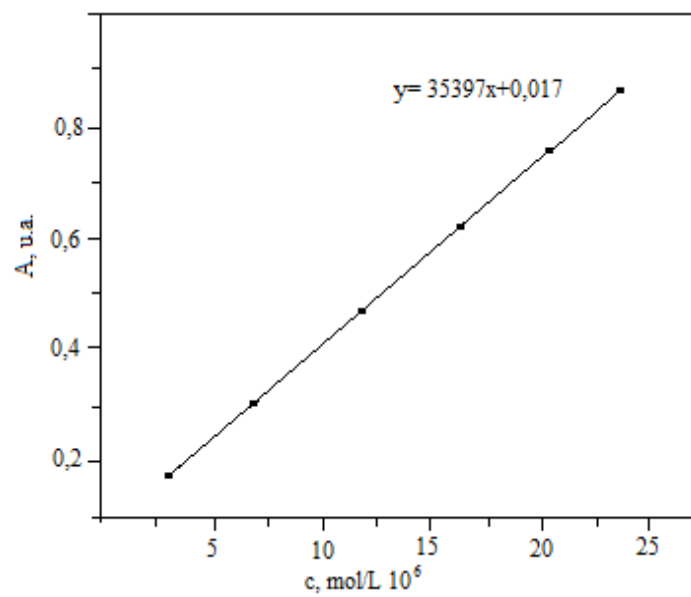


Fig. 16 Dreapta de etalonare pentru concentrații ale Cr^{6+} în domeniul $3-24 \cdot 10^{-6}$ mol/L

În tabelul 3 se prezintă rezultatele analizei spectrofotometrice pentru pulberile analizate.

Tabel 3. Rezultate obținute din analiza spectrometrică a Cr⁶⁺

Nr crt.	Proba	Temperatura de descompunere, °C	Absorbanța, A ^{540 nm}	C _{Cr⁶⁺} , [mol/L]	C _{Cr⁶⁺} , [%] în oxid
1	Cr12PG	320	0,5243	2,86·10 ⁻³	14,3%
2	Cr12PG	500	0,0595	0,24·10 ⁻³	1,2%
3	Cr13PG	320	0,5648	3,08·10 ⁻³	15,4%
4	Cr13PG	500	0,0797	0,35·10 ⁻³	1,75%
5	Cr14BG	320	0,4488	2,4·10 ⁻³	12%
6	Cr14BG	500	0,0466	0,16·10 ⁻³	0,8%

Determinările spectrofotometrice confirmă clar că în probele tratate termic la 320°C conținutul de Cr(VI) se găsește într-un procent de aproximativ 15%, în timp ce la 500°C, când a avut loc transformarea Cr(VI) la Cr(III), procentul de Cr(VI) este nesemnificativ.

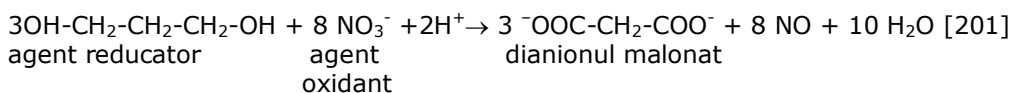
Din studiile efectuate s-a stabilit că din precursorii sintetizați, combinații complexe de tip carboxilat de Cr(III), prin descompunere la ~300°C se obține oxidul de crom Cr₂O_{3+x} practic amorf (pulbere foarte fină), care la 400°C se transformă în α-Cr₂O₃ (cristalite nanometrice), ce constituie reactantul de bază în formarea cromiților metalici.

II.2. Sinteza și caracterizarea combinațiilor complexe de tip carboxilat de Cr(III), M(II)

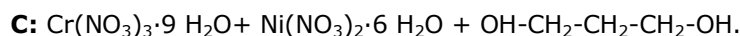
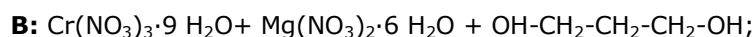
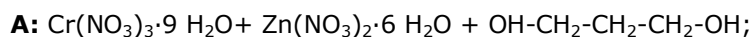
Pentru obținerea precursorilor de tip combinații complexe de tip carboxilat de Cr(III), M(II) s-a ales ca sursă de diol: 1,3-propandiolul.

Combinațiile complexe de tip carboxilați de Cr(III), M(II) utilizate în sinteza cromiților de zinc, magneziu și nichel, au fost obținute în reacția redox dintre **azotații metalici și 1,3-propandiol (1,3PG)**.

Reacția redox dintre ionul NO₃⁻ și 1,3-propandiol are loc conform ecuației:



În vederea sintezei precursorilor carboxilați pentru obținerea cromiților de zinc (ZnCr₂O₄), magneziu (MgCr₂O₄) și nichel (NiCr₂O₄), s-a pornit de la amestecurile:



în care raportul molar Cr(III): M(II) este de 2:1, iar raportul molar NO₃⁻:1,3PG de 1:0,375 (conform stoechiometriei reacțiilor).

În tabelul 4 se prezintă compozițiile amestecurilor calculate pentru obținerea a 3,0 g cromit și cantitatea de diol utilizată cu un exces de 50% față de cantitatea stoechiometric necesară desfășurării reacției redox. Azotații au fost amestecați, mojarăți și solubilizăți în cantitatea de diol corespunzătoare, la care s-a adăugat și 1,0 mL apă distilată pentru o mai buna omogenizare. Soluțiile celor trei amestecuri

au fost supuse analizei termice diferențiale pentru a urmări desfășurarea reacției redox cu formarea combinațiilor complexe.

Tabel 4. Compoziția soluțiilor azotați metalici-diol

Proba	Cantitate (moli)					Raport molar NO_3^- : 1,3PG
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,3PG	
Cr,Zn-1,3PG	0,0257	0,0128	-	-	0,0578	1:0,563
Cr,Mg-1,3PG	0,0312	-	0,0156	-	0,0702	1:0,563
Cr,Ni-1,3PG	0,0264	-	-	0,0132	0,0595	1:0,563

Soluțiile au fost depuse sub formă de film (peliculă) pe talere de platină (aproximativ 100 mg) și încălzite în atmosferă statică de aer, până la 500 °C cu o viteză de 5°C/minut.

În figura 17 sunt redată curbele DTA ale celor trei amestecuri de soluții $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - \text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 1,3\text{-propandiol}$, din care se constată o comportare asemănătoare:

-un prim efect exoterm, cu maximul la 70°C, ce corespunde reacției redox dintre azotatul de crom și 1,3-propandiol cu formarea combinației complexe carboxilat de Cr(III);

-al doilea efect exoterm, mai slab, ce se înregistrează în jurul temperaturii de 130°C, este atribuit reacției redox dintre azotatul metalic (Zn, Mg, Ni) și 1,3-propandiol, când se formează combinația complexă de M(II);

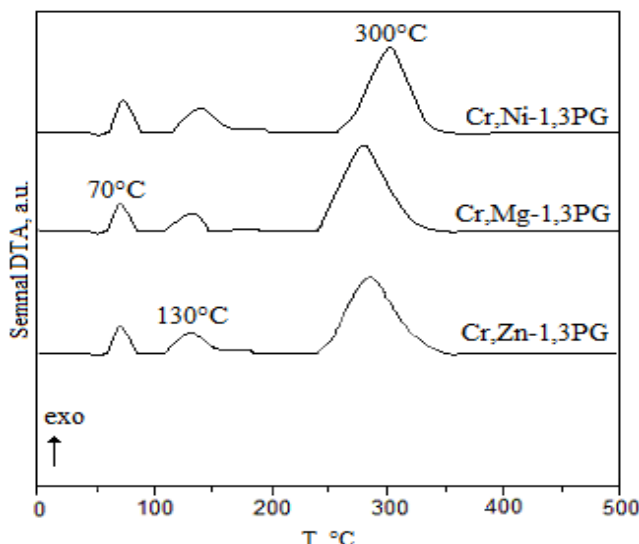


Fig. 17 Curbele DTA ale amestecurilor de soluții $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - \text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 1,3\text{-propandiol}$

-al treilea efect exoterm cu maximul la $\sim 300^\circ\text{C}$, este asociat descompunerii oxidative unitare a amestecului de compuși coordinativi de tip carboxilat formați în timpul reacțiilor redox

Reacția redox dintre $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ și 1,3PG are loc la temperatură mai joasă (70°C) datorită acidității acvacationului $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ mai mică ($\text{p}K_{\text{aCr, aq}} \sim 4$) [202], comparativ cu valorile acidității acvacationilor $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ și $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ unde $\text{p}K_{\text{aM(II), aq}} > 9$ [202], reacția redox având loc la temperaturi mai ridicate ($\sim 130^\circ\text{C}$).

Din evoluția curbelor DTA s-a stabilit ca temperatură de sinteză a precursorilor temperatura de 150°C , când reacția redox este practic finalizată.

Din această comportare se poate trage concluzia că în fiecare caz se formează un amestec de combinații complexe de Cr(III) și M(II) (M = Zn, Mg, Ni). La 300°C se înregistrează un singur efect puternic exoterm atribuit arderii ligandului organic (descompunere oxidativă), ceea ce denotă că cei doi compuși carboxilici se găsesc într-un amestec omogen la scară moleculară.

Conform celor stabilite din analiza DTA amestecurile inițiale au fost tratate termic până la 150°C , unde au fost menținute timp de 3 h, când a avut loc finalizarea reacției redox și formarea combinațiilor complexe de tip carboxilat. Producții de reacție obținuți, de culoare negru-verzui, au fost mojarăți, spălați cu acetonă și uscați la 60°C . Pulberile rezultate (amestec de carboxilați de Cr(III) și M(II)) au fost caracterizate prin spectrometrie FT-IR și analiză termică.

În figura 18 sunt prezentate spectrele FT-IR ale precursorilor Cr,Zn-1,3PG (spectrul 1), Cr,Mg-1,3PG (spectrul 2) și Cr,Ni-1,3PG (spectrul 3).

Toate cele trei spectre FT-IR ale precursorilor obținuți la 150°C prezintă o bandă largă în jurul valorii de 3400 cm^{-1} , ce poate fi asociată legăturilor O-H de la moleculele apă adsorbită sau coordată, respectiv de la gruparea -OH din combinațiile complexe asociate prin legături de H [203]. Benzile situate în intervalul $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ corespund legăturilor C-H de la grupările CH_2 - și CH_3 - [203].

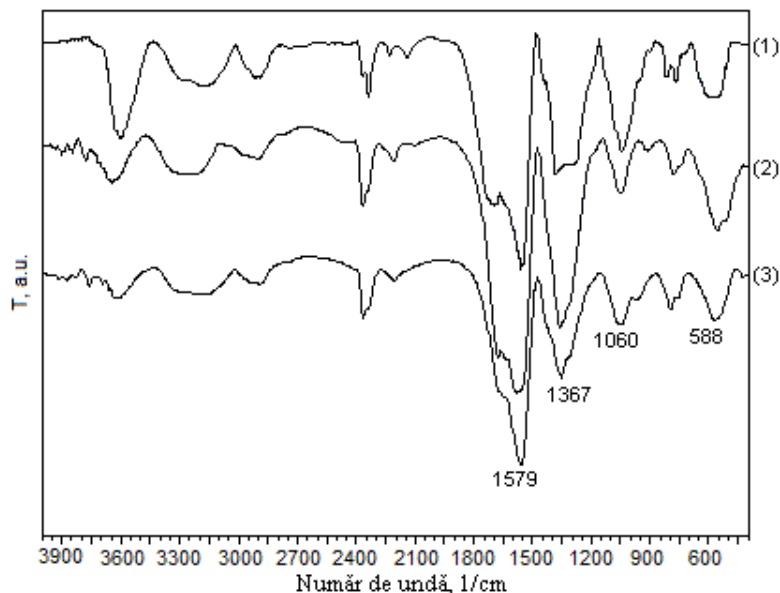


Fig. 18 Spectrele FT-IR ale precursorilor Cr,Zn-1,3PG(1), Cr,Mg-1,3PG(2) și Cr,Ni-1,3PG(3) obținuți la 150°C

De asemenea sunt prezente cele două benzi caracteristice grupării carboxilat coordonate la ionii metalici $\nu_{as}(-COO^-)$ la $\sim 1570\text{ cm}^{-1}$ și $\nu_s(-COO^-)$ la 1367 cm^{-1} [204, 205]. Benzile (umăr) din jurul valorii de 1700 cm^{-1} corespund dublei legături C=O din gruparea COO^- coordonată monodentat [188, 192]. Banda din jurul valorii de 1060 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor grupării -OH coordonate la cationul Cr(III), iar banda largă din domeniul $400-600\text{ cm}^{-1}$ corespunde legăturilor M-O [203].

Conform rezultatelor obținute din spectroscopia FT-IR se confirmă formarea compușilor coordinativi de tip hidroxicarboxilat de Cr(III) și M(II).

Cei trei precursori cromitici au fost caracterizați și prin analiză termică în vederea stabilirii condițiilor optime de descompunere termică a acestora pentru obținerea cromiților respectivi. Analiza termică a amestecului de carboxilați de Cr(III) și Zn(II) sintetizat la 150°C (figura 19) a evidențiat faptul că descompunerea termică a acestora are loc în trei etape, cu pierdere de masă.

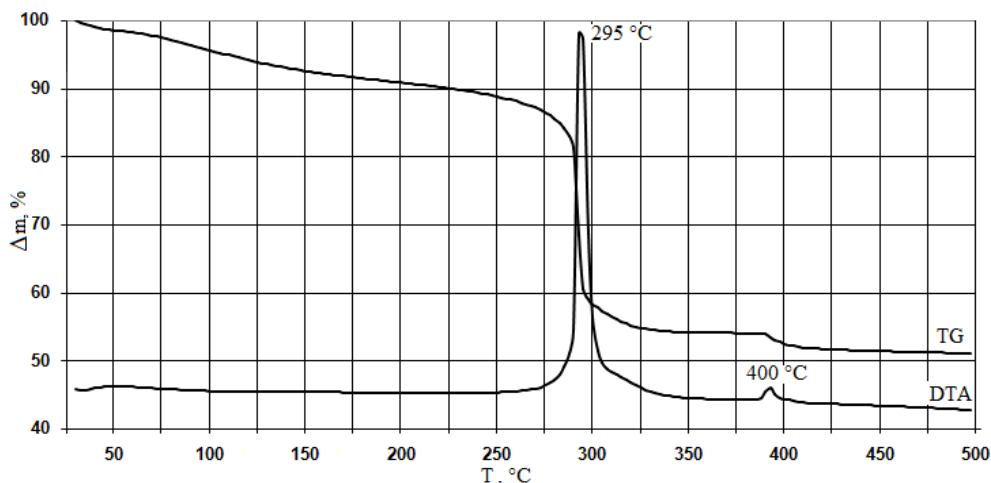


Fig. 19 Curbele termice TG și DTA ale precursorului Cr, Zn-1.3PG obținut la 150°C

Prima etapă are loc în intervalul de temperatură $50-250^\circ\text{C}$ și corespunde eliminării apei de coordonare și de cristalizare, iar cea de-a doua se înregistrează în intervalul $250-300^\circ\text{C}$ în care are loc descompunerea termică oxidativă a ligandului organic, care generează pe curba DTA un efect puternic exoterm. La această temperatură se formează un amestec de Cr_2O_{3+x} și ZnO. În intervalul $380-420^\circ\text{C}$ are loc a treia etapă, unde pe curba TG se înregistrează o pierdere de masă ce corespunde transformării: $Cr_2O_{3+x} \rightarrow Cr_2O_3 + x/2 O_2$, și care este însoțită de un efect slab exoterm pe curba DTA. La această temperatură are loc probabil și reacția dintre Cr_2O_3 și ZnO când se formează cromitul de zinc, $ZnCr_2O_4$.

Comportarea termică, în aer, a precursorului Cr,Mg-1,3PG (obținut la 150°C) este redată în figura 20. Descompunerea termică a amestecului de carboxilați de Cr(III) și de Mg(II) are loc în intervalul de temperatură $250-350^\circ\text{C}$ cu formarea unui amestec de Cr_2O_{3+x} și MgO.

În acest caz, la temperatura de 400°C , odată cu pierderea oxigenului din Cr_2O_{3+x} are loc formarea $MgCrO_4$ ca fază intermediară ($Cr_2O_3 + MgO + O_2$), care prin descompunere la temperatura de aproximativ 460°C trece în $MgCr_2O_4$, conform mecanismului prezentat în literatură de Bielanski și colaboratorii [55]:

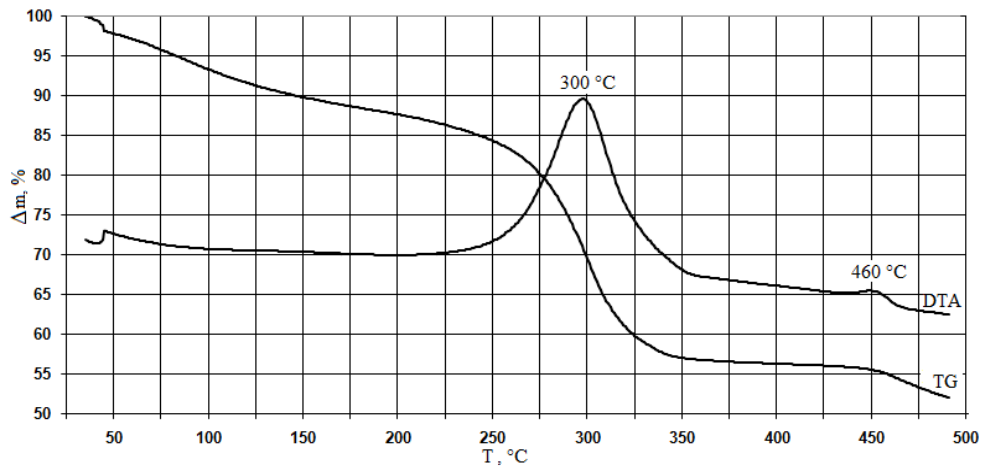
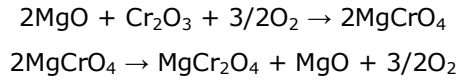


Fig. 20 Curbele termice TG și DTA ale precursorului Cr, Mg-1,3PG obținut la 150°C

În figura 21 se prezintă comportarea termică a precursorului Cr, Ni-1,3PG obținut la 150°C. Descompunerea termică este similară cu a celorlalți precursori având loc până la 300°C cu formarea oxizilor $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$ și **NiO**/Ni (combinația complexă unară de tip carboxilat de Ni (malonat) la descompunere conduce preponderent la un amestec de **Ni**/NiO).

În acest caz, se poate considera că formarea cromitului de nichel începe la aproximativ 500°C, când Ni metallic se oxidează la NiO (cu reactivitate ridicată), care reacționează cu Cr_2O_3 .

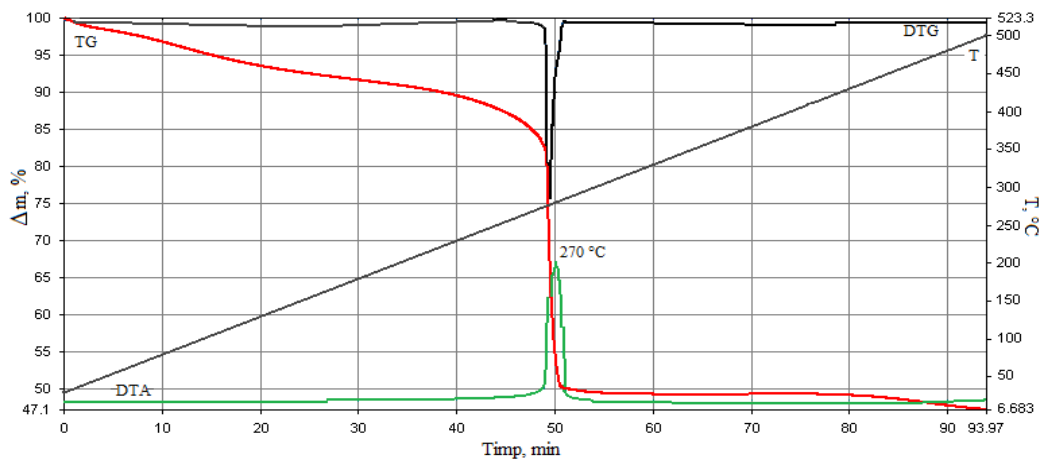


Fig. 21 Curbele termice TG și DTA ale precursorului Cr, Ni-1,3PG obținut la 150°C

II.3. Concluzii

Conform rezultatelor experimentale s-au sintetizat cu succes compuși de tip hidroxicarboxilați metalici pentru obținerea Cr_2O_3 , cât și pentru obținerea cromiților de zinc, magneziu și nichel.

S-a constatat că toți compușii de tip hidroxicarboxilat de crom (III) (obținuți în reacția redox dintre $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ și 1,2-propandiol, 1,3-propandiol și 1,4-butandiol) au comportare termică similară, conducând prin descompunere la $\sim 300^\circ\text{C}$ la formarea unui oxid amorf nestoechiometric, $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$ (în care exista crom la stare de oxidare VI), iar prin încălzire la $390\text{-}400^\circ\text{C}$ pierde excesul de oxigen și se transformă în $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (unde cromul are valența III).

Comportarea termică a combinațiilor complexe de tip hidroxicarboxilați de $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{M}(\text{II})$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ni}$) obținute în amestec în urma reacției redox dintre azotații metalici și 1,3-propandiol, la $\sim 150^\circ\text{C}$, a arătat că descompunerea termică are loc unitar în intervalul de temperatură $270\text{-}300^\circ\text{C}$, cu formarea unui amestec de oxizi de $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$ și MO (în cazul $\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}$) sau M/MO (în cazul $\text{M} = \text{Ni}$). La 400°C are loc transformarea $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$ în $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, când acesta intră în reacție cu oxizii MO ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ni}$) formând oxizi micști.

III. Obținerea cromiților de zinc, magneziu și nichel din combinații complexe carboxilice

III.1. Obținerea cromitului de zinc din combinații complexe de Cr(III), Zn(II)

Evoluția termică a sistemelor oxidice rezultate în urma descompunerii precursorilor sintetizați în vederea formării $ZnCr_2O_4$ s-a studiat prin spectroscopie FT-IR, difractometrie RX și microscopie electronică SEM și TEM.

În figura 22 sunt prezentate spectrele FT-IR ale precursorului Cr,Zn-1,3PG calcinat la 320, 400 și 500°C.

Spectrul FT-IR al precursorului calcinat la 320°C prezintă o bandă caracteristică legăturii $Cr^{VI}-O$ din Cr_2O_{3+x} situată la 940 cm^{-1} [195], o bandă largă în domeniul $400-700\text{ cm}^{-1}$ ce corespunde legăturilor M-O [203], împreună cu alte benzi în domeniul $1300-1700\text{ cm}^{-1}$ corespunzătoare descompunerii incomplete a precursorului organo-metalic [203]. În cazul pulberilor obținute prin calcinarea precursorului Cr,Zn-1,3PG la 400°C și 500°C, în spectrele corespunzătoare se înregistrează benzile caracteristice cromitului de zinc, 510 cm^{-1} și 623 cm^{-1} [203, 206].

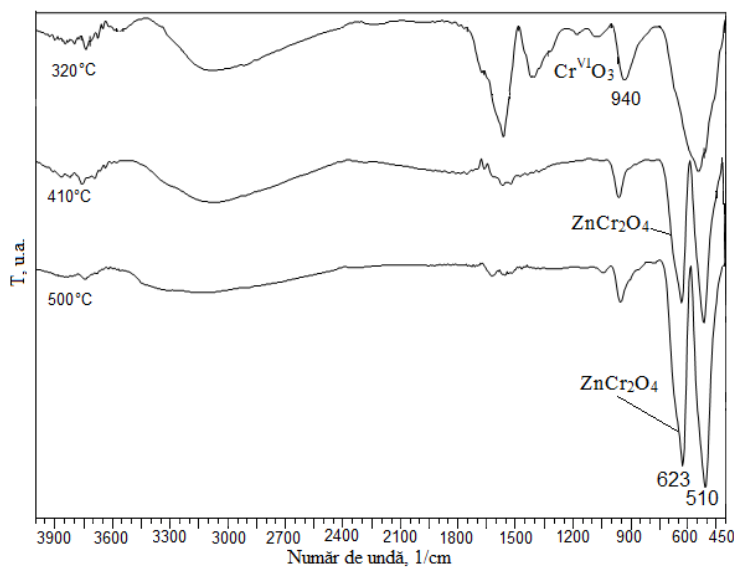


Fig. 22 Spectrele FT-IR ale precursorului Cr, Zn-1,3PG calcinat la 320, 400 și 500°C

Pulberile obținute în urma descompunerii termice a precursorilor la temperatura de 300°C au fost apoi calcinate la diferite temperaturi și caracterizate

prin difractometrie de raze X. Astfel, în figura 23 sunt redată difractogramele pentru proba Cr, Zn-1,3PG calcinată la 400, 500, 600 și 1000°C.

Din difractograme se poate concluziona că $ZnCr_2O_4$ se formează începând cu temperatura de 400°C [207], iar gradul de cristalizare crește o dată cu creșterea temperaturii.

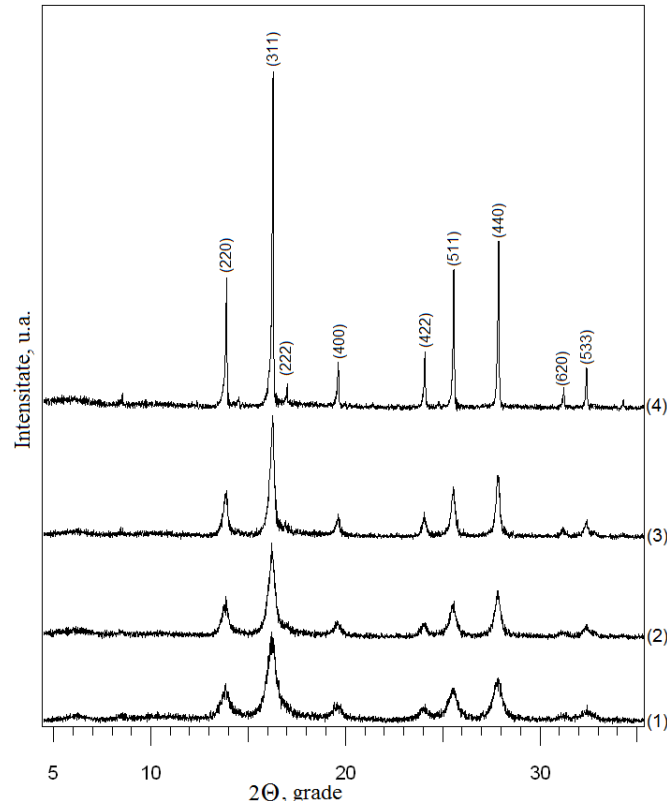


Fig. 23 Difractogramele de raze X ale probei Cr,Zn-1,3PG calcinate la 400 (1), 500(2), 600(3) și 1000°C (4)

Din datele RX am calculat diametrul mediu al cristalitelor (d) cu ajutorul formulei lui Scherrer [196]:

$$d = C\lambda / B_{1/2} \cos \theta$$

în care $B_{1/2}$ - este lățimea picului de difracție, măsurată la jumătatea înălțimii,

θ - este unghiul Bragg corespunzător maximului de difracție,

λ - lungimea de undă a radiației X folosite,

C - o constantă cu valoarea de 0,9.

Constanta de rețea (a) a fost calculată cu relația lui Bragg:

$$a = (\lambda/2) * (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} / \sin \theta \quad [208]$$

în care (h , k , l) sunt indicii Miller

III.1. Obținerea cromitului de Zn din combinații complexe de Cr(III), Zn(II) 63

Rezultatele obținute pentru cromitul de zinc bine cristalizat sunt prezentate în tabelul 5 [203].

Tabel 5. Constantele de rețea și diametrele medii ale cristalitelor determinate din datele RX

Nr crt.	Proba	Temperatura (°C)	Diametrul mediu (nm)	Constanta de rețea, a (Å)
1	ZnCr ₂ O ₄	400	9,6	8,321
2	ZnCr ₂ O ₄	500	11,2	8,327
3	ZnCr ₂ O ₄	600	15,2	8,320
4	ZnCr ₂ O ₄	1000	47,7	8,329

Valorile constantei de rețea sunt foarte apropiate cu cele raportate în baza de date RX pentru ZnCr₂O₄ (a=8.327Å, 22-1107 [208] și în concordanță cu valorile raportate în literatură pentru ZnCr₂O₄ nanocristalin [206]. Din valorile prezentate în tabelul 5 se constată că diametrul mediu al cristalitelor crește cu creșterea temperaturii de calcinare.

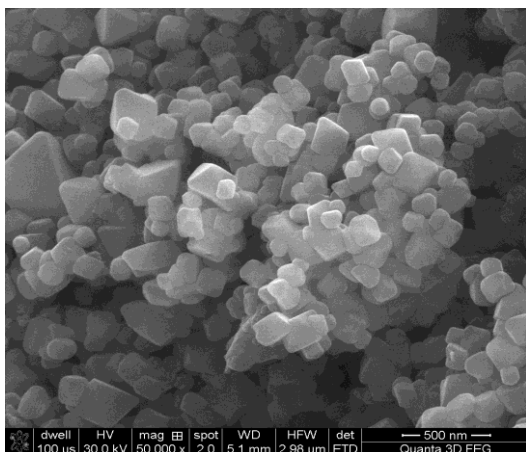


Fig. 24 Imaginea SEM a ZnCr₂O₄ obținut la 1000°C

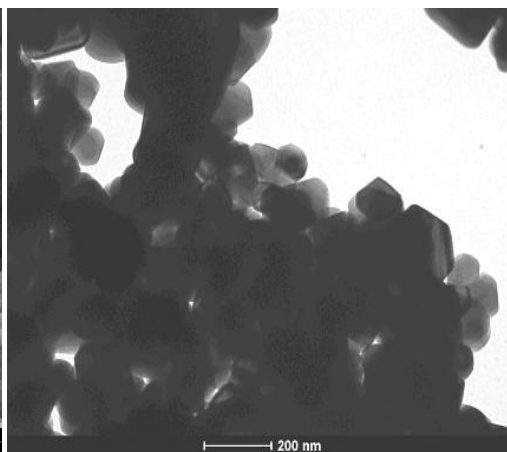


Fig. 25 Imaginea TEM a ZnCr₂O₄ obținut la 1000°C

Din imaginile SEM și TEM ale pulberii calcinate la 1000°C (figurile 24 și 25) reiese că, cromitul de zinc obținut prezintă nanoparticule de formă octaedrică, cu diametre mai mici de 100 nanometri, aglomerate sub forma unor agregate micrometrice.

III.2. Obținerea cromitului de magneziu din combinații complexe de Cr(III), Mg(II)

Prin spectrometrie FT-IR, difractometrie RX, microscopie electronică SEM și TEM s-a studiat evoluția termică a sistemelor oxidice rezultate în urma descompunerii precursorului Cr,Mg-1,3PG sintetizat la 150°C, în vederea stabilirii condițiilor optime de calcinare pentru obținerea MgCr_2O_4 .

Spectrul FT-IR (figura 26) al produsului de descompunere la temperatura de 320°C a precursorului Cr,Mg-1,3PG prezintă în domeniul $1200\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ o serie de benzi reziduale, ca urmare a descompunerii incomplete a complexului de tip carboxilat, dar și benzi caracteristice legăturilor M-O în domeniul $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ [203]. La $\sim 947\text{ cm}^{-1}$ se înregistrează o bandă atribuită vibrației legăturii $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{-O}$ din CrO_3 [195]. Spectrul obținut pentru proba tratată termic la 400°C, prezintă o bandă intensă la 940 cm^{-1} , atribuită vibrațiilor legăturii $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{-O}$, din MgCrO_4 format ca faza intermediară [203], iar banda dintre $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ prezintă o tendință de desplicare. La 500°C, în urma descompunerii cromatului de magneziu, banda de la 940 cm^{-1} dispăre, iar în spectru apar două benzi caracteristice cromitului de magneziu la 514 cm^{-1} și 632 cm^{-1} [82, 203].

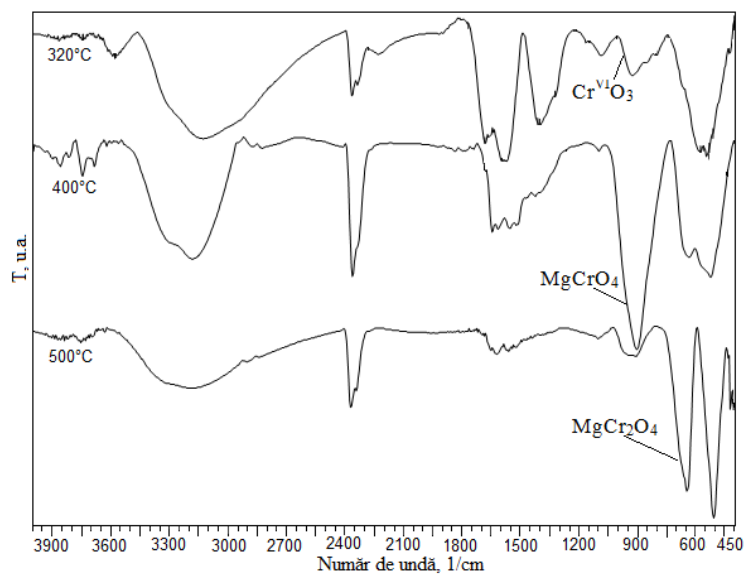


Fig. 26 Spectrele FT-IR ale probei Cr,Mg-1,3PG tratată termic la 320, 400 și 500°C

Difractogramele RX ale pulberilor obținute prin calcinarea precursorului Cr, Mg-1,3PG la 400, 500, 600 și 1000°C (figura 27) evidențiază formarea cromitului de magneziu începând cu 500°C, confirmând rezultatele analizelor termice și FT-IR. La 400°C se constată că pulberea este amorfă, cromatul de magneziu evidențiindu-se numai în spectrul FT-IR.

În tabelul 6 sunt prezentate valorile constantei de rețea și a diametrului mediu al cristalitelor.

Tabel 6. Constantele de rețea și diametrele medii ale cristalitelor de MgCr_2O_4 determinate din datele RX

Nr crt.	Proba	Temperatura (°C)	Diametrul mediu (nm)	Constanta de rețea (Å)
1	MgCr_2O_4	500	4,9	8,333
2	MgCr_2O_4	600	11,8	8,323
3	MgCr_2O_4	1000	40,4	8,336

Valorile constantei de rețea sunt foarte apropiate cu cele raportate în baza de date RX pentru MgCr_2O_4 ($a=8,333$, 10-0351 [207]), și în concordanță cu valorile raportate în literatură pentru MgCr_2O_4 nanocristalin [208]. Din valorile prezentate în tabelul 6 se constată, ca și în cazul ZnCr_2O_4 , că diametrul mediu al cristalitelor crește cu creșterea temperaturii de calcinare.

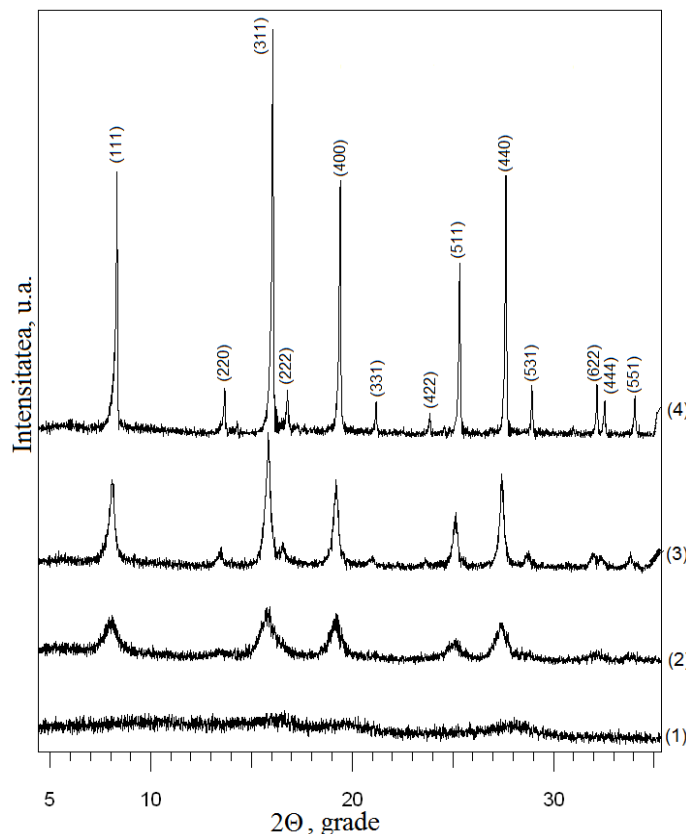


Fig. 27 Difractogramele de raze X ale probei Cr, Mg-1,3PG calcinate la 400 (1), 500(2), 600(3) și 1000°C (4)

Conform imaginilor SEM și TEM prezentate în figurile 28 și 29 cromitul de magneziu obținut la temperatura de 1000°C este format din nanoparticule hexagonale aglomerate cu diametre mai mici de 100 nm.

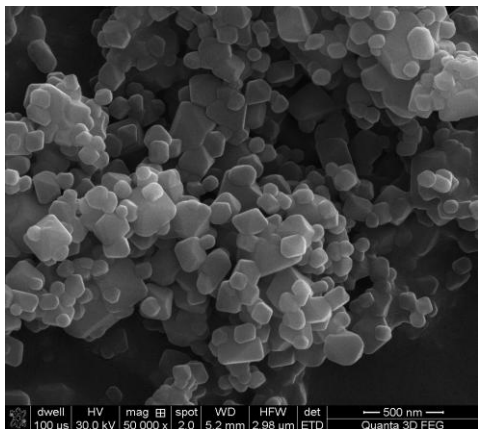


Fig. 28 Imaginea SEM a $MgCr_2O_4$ obținut la $1000^\circ C$

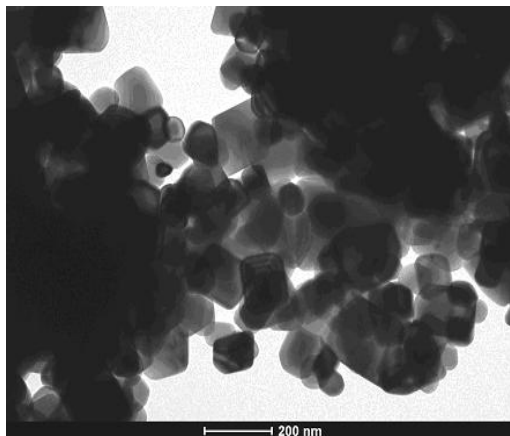


Fig. 29 Imaginea TEM a $MgCr_2O_4$ obținut la $1000^\circ C$

III.3. Obținerea cromitului de nichel din combinații complexe de Cr(III), Ni(II)

Pulberea obținută în urma descompunerii amestecului de carboxilat de Cr(III) și carboxilat de Ni(II) la aproximativ $300^\circ C$, conține amestecul de Cr_2O_{3+x} și NiO/Ni (în acest caz la descompunerea carboxilatului de Ni(II) s-a obținut alături de NiO și Ni metalic pus în evidență prin proprietățile magnetice ale pulberilor). În vederea obținerii $NiCr_2O_4$, pulberea obținută prin descompunerea precursorilor la $300^\circ C$, a fost calcinată la diferite temperaturi; s-au obținut astfel pulberi care au fost caracterizate prin spectroscopia FT-IR, difractometrie de raze X și microscopie electronică.

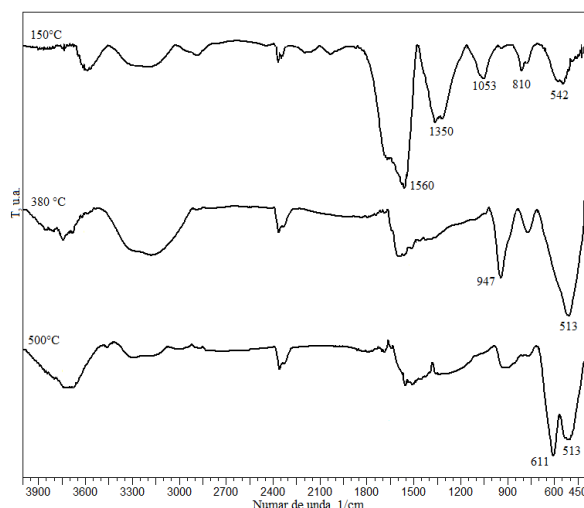


Fig. 30 Spectrele FT-IR ale probei Cr, Ni-1,3PG obținute la $150^\circ C$ și calcinate la 380 și $500^\circ C$

III.3. Obținerea cromitului de Ni din combinații complexe de Cr(III), Ni(II) 67

Spectrul FT-IR al pulberii calcinată la 380°C prezintă o bandă la 947 cm^{-1} care este atribuită legăturii Cr(VI)-O de la oxidul de crom nestoechiometric, $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$ [195], pe lângă benzile caracteristice legăturii M-O. La 500°C banda localizată la 947 cm^{-1} dispăre, iar banda din domeniul 400-700 cm^{-1} se scindează în două benzi, ce arată că începe să se formeze spinelul de NiCr_2O_4 [209, 210]. Cele două benzi înregistrate la ~ 620 și ~ 500 cm^{-1} confirmă formarea cromitului de nichel, fiind pus în evidență foarte bine odată cu creșterea temperaturii.

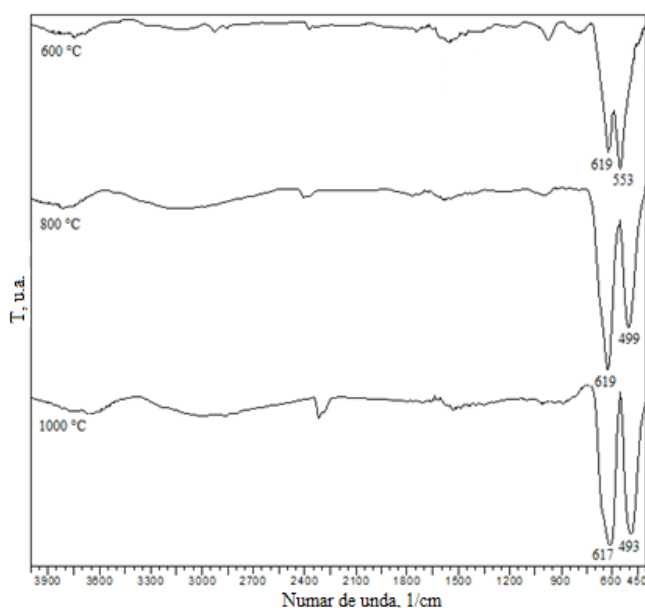


Fig. 31 Spectrele FT-IR ale probei Cr, Ni-1,3PG calcinate la 600, 800 și 1000°C

Pulberile calcinate la 400, 500, 600 și 1000°C au fost caracterizate prin difractometrie de raze X. Difractogramele obținute sunt prezentate în figura 32. Difracția de raze X a pus în evidență faptul că pulberea calcinată la 380°C este practic amorfă, dar totuși în difractogramă se înregistrează picuri slabe de difracție în domeniul de unghiuri (2θ) caracteristice fazelor spinelice (cromitului de nichel). Aceasta se poate explica prin prezența Ni metallic în amestec, când are loc o reacție redox prin oxidarea Ni metallic la NiO de către oxigenul excedentar din $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$, astfel NiO format împreună cu Cr_2O_3 (oxizi amorfi) foarte reactivi la această temperatură pot conduce la un compus nou (nuclei de cromit de nichel) [210].

Difractogramele RX obținute pentru probele calcinate la 500 și 600°C evidențiază formarea fazei cristaline de NiCr_2O_4 în amestec cu Cr_2O_3 și NiO (liniile de difracție ale NiO sunt suprapuse cu liniile NiCr_2O_4). Cu creșterea temperaturii crește gradul de formare a cromitului de nichel, astfel că la 1000°C se înregistrează ca fază unică bine cristalizată faza spinelică de NiCr_2O_4 [207].

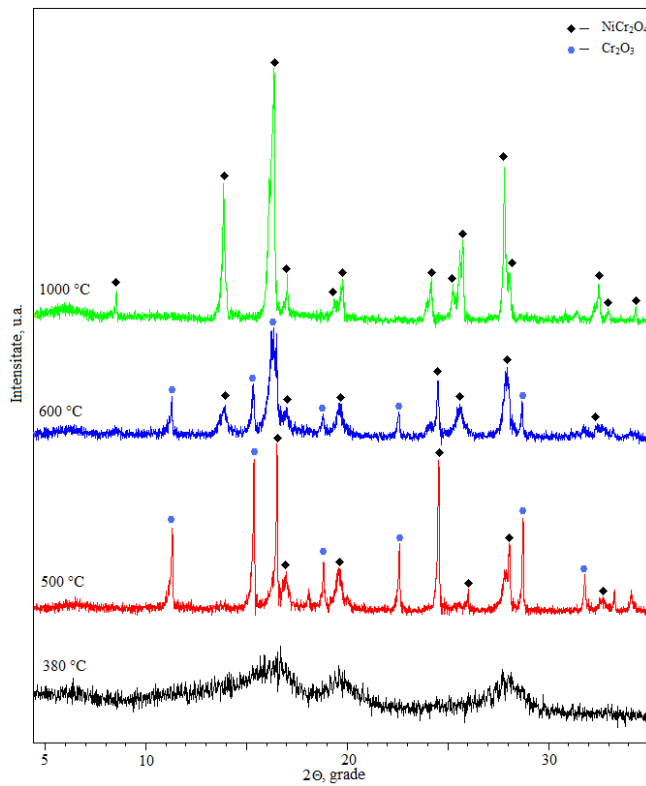


Fig. 32 Difractogramele de raze X ale probei Cr, Ni-1,3PG calcinate la 380, 500, 600 și 1000°C

În figurile 33 și 34 se prezintă imaginile SEM și TEM ale probei de NiCr_2O_4 obținută la 1000°C care conține particule cu diametre între 100 și 500 nm, ușor aglomerate, cu formă hexagonală, asemănător cromiților de zinc și magneziu.

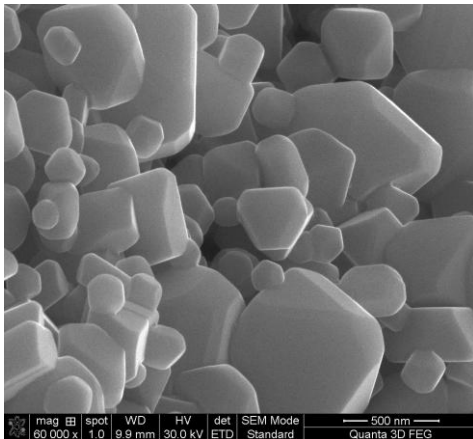


Fig. 33 Imaginea SEM a NiCr_2O_4 obținut la 1000°C

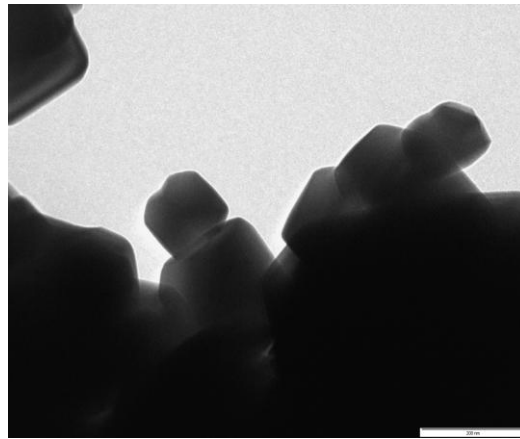


Fig. 34 Imaginea TEM a NiCr_2O_4 obținut la 1000°C

III.4. Influența cationului metalic asupra formării M(II)Cr₂O₄ în timpul tratamentului termic a amestecului de carboxilați metalici

Așa cum s-a arătat la sinteza precursorilor carboxilici (tabel 4), se obțin amestecuri omogene de carboxilat de Cr(III) și M(II). Carboxilații se descompun în același interval de temperatură (280-320°C) indiferent de natura ionului M²⁺, produsul obținut fiind un amestec de oxizi amorfi (Cr₂O_{3+x} + MO) cu reactivitate și omogenitate ridicată. Cromiții metalici se formează în reacția dintre Cr₂O₃ și MO, numai după tranziția Cr₂O_{3+x} la Cr₂O₃, ce are loc după 400°C.

Pentru a se urmări evoluția sistemelor oxidice formate prin descompunerea termică a amestecurilor binare de carboxilați de Cr(III) și M(II), s-a făcut un studiu detaliat asupra comportării termice a produșilor de descompunere în intervalul de temperatură 350-500°C. Figurile 35-37 prezintă evoluția curbelor termice (figurile (a)) și spectrele FT-IR (figurile (b)) ale produșilor de descompunere ai precursorilor carboxilici corespunzători înainte și după pierderea de masă înregistrată în figurile (a).

Din evoluția curbelor termice ale precursorului ZnCrPG (figura 35 (a)), în intervalul 380-420°C are loc o pierdere de masă cu efect exoterm pe curba DTA, atribuită tranziției Cr₂O_{3+x} la Cr₂O₃ ce are loc prin pierderea excesului de oxigen, când începe și formarea cromitului de zinc:

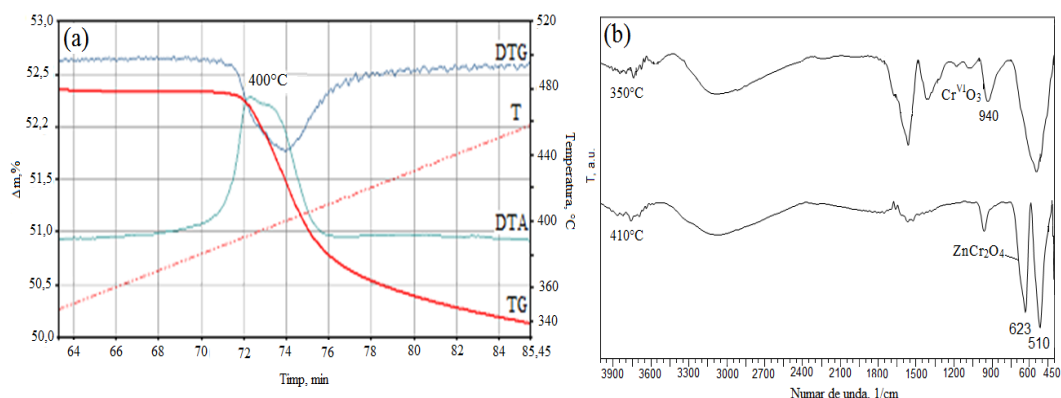
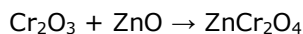


Fig. 35 Curbele termice (a) și spectrele FT-IR (b) ale ZnCrPG în domeniul de temperatura 350-500°C

Analiza FT-IR (figura 35 (b)) confirmă prezența Cr(VI) înainte de tranziție la 350°C, prin banda de la 940 cm⁻¹, respectiv după tranziție la 410°C formarea cromitului de zinc prin benzile de la 623 cm⁻¹ și 510 cm⁻¹ [203].

În cazul precursorului MgCrPG (figura 36 (a)) comportarea termică a produsului de descompunere la 300°C este diferită. Astfel, în acest caz pierderea caracteristică tranziției Cr₂O_{3+x} → Cr₂O₃ nu se evidențiază clar pe curbele TG și DTA. Această comportare se poate explica prin faptul că odată cu tranziția are loc formarea MgCrO₄, care în intervalul 430-500°C se descompune la MgCr₂O₄ conform reacțiilor:

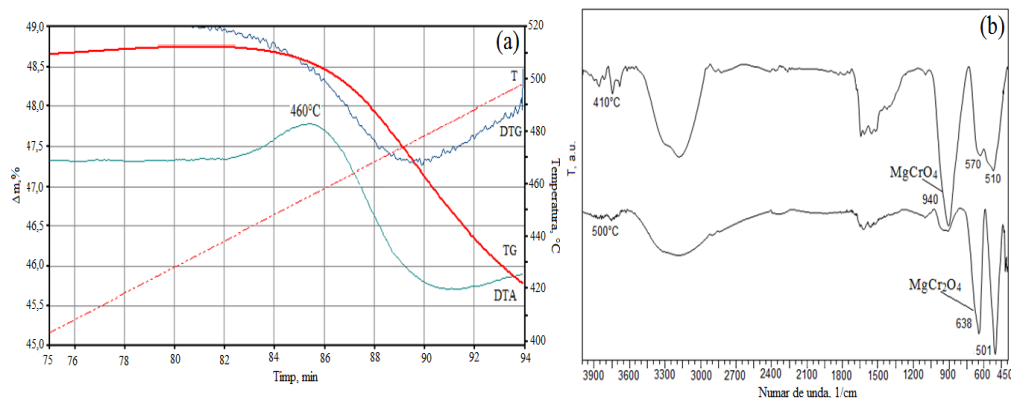
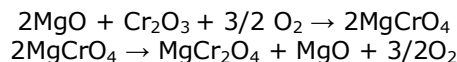


Fig. 36 Curbele termice (a) și spectrele FT-IR (b) ale MgCrPG în domeniul de temperatură 350-500°C

În spectrele FT-IR (figura 36 (b)) la 410°C se înregistrează prezența MgCrO_4 prin banda intensă de la 940 cm^{-1} alături de două benzi de intensitate mai slabă atribuite formării unor nuclee de cromit de magneziu [203]. După descompunere, la 500°C, în spectrul FT-IR se înregistrează foarte clar două benzi la 638 cm^{-1} și 501 cm^{-1} ce corespund spinelului MgCr_2O_4 [203].

Comportarea termică a produsului de descompunere în intervalul 300-500°C a precursorului NiCrPG este prezentată în figura 37 (a).

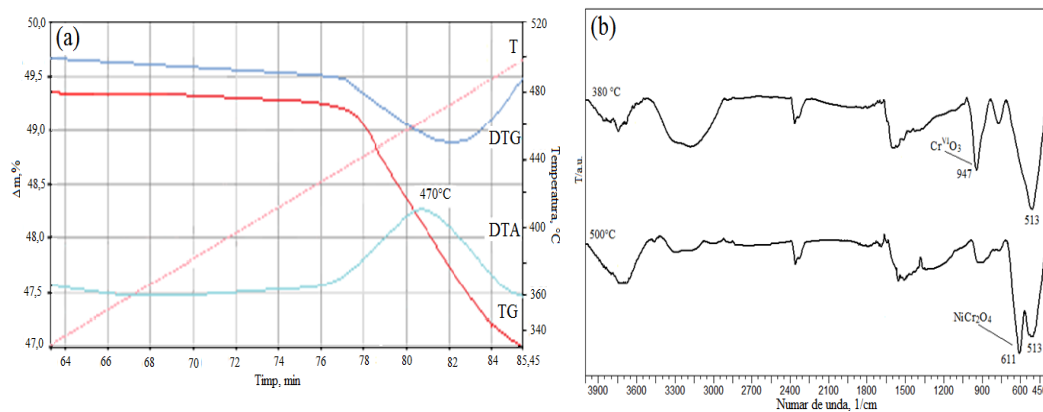
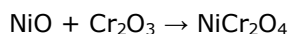
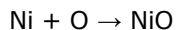


Fig. 37 Curbele termice (a) și spectrele FT-IR (b) ale NiCrPG în domeniul de temperatură 350-500°C

În acest caz, la descompunerea termică a amestecului de carboxilat de Cr(III) și Ni(II) la aproximativ 350°C se formează $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$ și Ni/NiO. Odată cu creșterea temperaturii la 400°C când are loc pierderea oxigenului excedentar se consideră că se produce o reacție redox între acesta și Ni metalic, astfel pe curba DTA efectul exoterm corespunzător tranziției cromului de la Cr(VI) la Cr(III) este

atenuat, iar Ni metalic se oxidează la NiO. Acest mecanism, se pare că, favorizează formarea NiCr₂O₄ la o temperatură mai joasă.



În spectrul FT-IR al compusului NiCrPG tratat la 380°C se înregistrează benzi caracteristice Cr(VI) din Cr₂O_{3+x} la 947 cm⁻¹ și benzi atribuite vibrațiilor de legătură M-O în domeniul 400-700 cm⁻¹. La 500°C în spectru se evidențiază două benzi despicate caracteristice spinelului NiCr₂O₄.

Pentru confirmarea rezultatelor din analiza termică și FT-IR s-a apelat la difractometria de raze X. Produsii obținuți la descompunerea precursorilor carboxilici au fost tratați termic la 400°C și 500°C, pentru care s-au înregistrat difractogramele de raze X prezentate în figurile 38 și 39.

Din difractogramele de raze X ale probelor ZnCrPG, MgCrPG și NiCrPG tratate termic la 400°C prezentate în figura 38 se constată că ZnCr₂O₄ cristalizează, iar probele MgCrPG și NiCrPG prezintă stări relativ amorfe.

După calcinare la 500°C (figura 39), MgCr₂O₄ se înregistrează ca fază unică cristalină ca și ZnCr₂O₄ mai bine cristalizat, iar în cazul NiCr₂O₄ pe lângă faza cristalină spinelică se înregistrează și linii de difracție ale Cr₂O₃ [207].

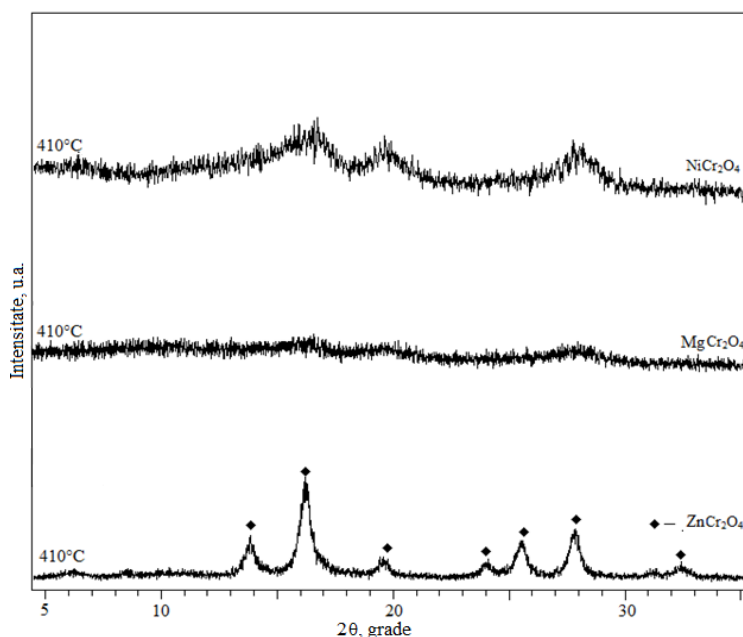


Fig.38 Difractogramele RX ale probelor ZnCrPG, MgCrPG și NiCrPG la 400°C

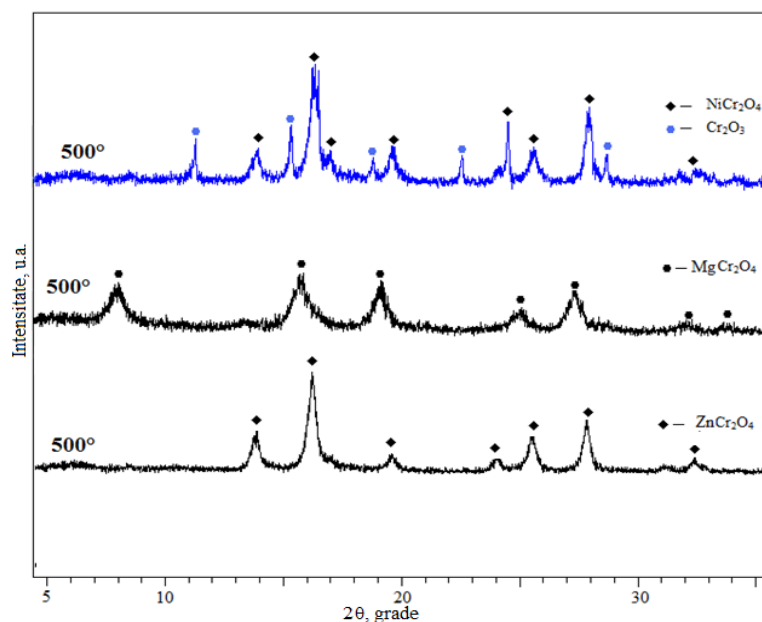


Fig.39 Difractogramele RX ale probelor ZnCrPG, MgCrPG și NiCrPG la 500°C

Pentru a explica mecanismul de formare a cromiților metalici din amestec de carboxilați, am sintetizat carboxilați individuali M(II) (M= Zn, Mg, Ni) și respectiv Cr(III) prin reacția redox dintre azotații metalici și 1,3-propandiol (tabel 7).

Tabel 7. Cantitățile de azotați metalici și diol pentru obținerea a 3 g de oxizi metalici simpli

Proba	Cantitate/moli				
	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1,3-propandiol
CrPG	0.00749	-	-	-	0.00632
ZnPG	-	0.0184	-	-	0.0207
MgPG	-	-	0.0372	-	0.0418
NiPG	-	-	-	0.0201	0.0226

Precursorii obținuți au fost tratați termic la 400°C, când s-au format oxizii corespunzători. În figura 40 se prezintă difractogramele RX ale produșilor rezultați.

La această temperatură difractogramele înregistrează liniile de difracție corespunzătoare oxizilor metalici individuali (Cr₂O₃, NiO, MgO, ZnO) bine cristalizați [207]. S-a observat că, în cazul carboxilatului de Ni(II), la descompunere se obține un amestec de Ni/NiO datorită reducerii Ni(II) la Ni(0) prin atmosfera reductoare (CO, C) generată la combustia ligandului organic. Astfel, în difractogramă alături de liniile de difracție corespunzătoare NiO se înregistrează și linii ale Ni metalic.

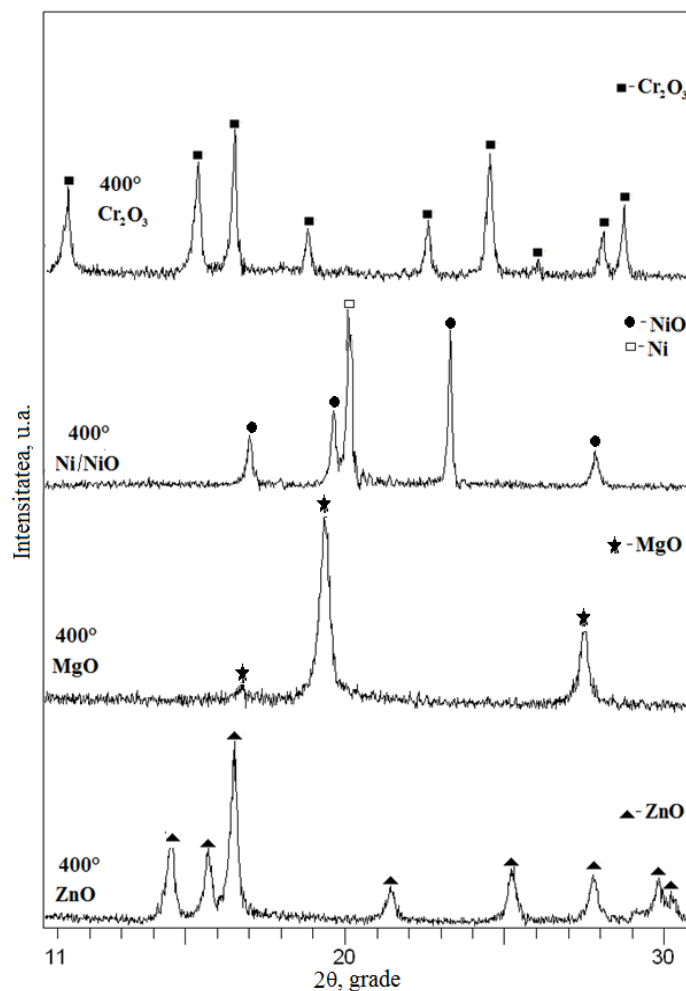


Fig.40 Difractogramele RX ale probelor ZnPG, MgPG, NiPG și CrPG la 400°C

Conform tabelului 8, oxizii individuali au fost amestecați mecanic în rapoarte molare stoichiometrice și apoi au fost calcinați la temperaturile de 500°C și 600°C.

Tabel 8. Cantitățile de amestecuri de oxizi metalici pentru prepararea a 3 g MCr_2O_4

Proba	Cantitate/moli			
	Cr_2O_3	ZnO	MgO	NiO
ZnO- Cr_2O_3	0,0256	0,0256	-	-
MgO- Cr_2O_3	0,0312	-	0,0312	-
NiO- Cr_2O_3	0,0264	-	-	0,0264

În figura 41 sunt prezentate difractogramele produșilor rezultați în urma calcinării la 500°C a amestecurilor oxidice.

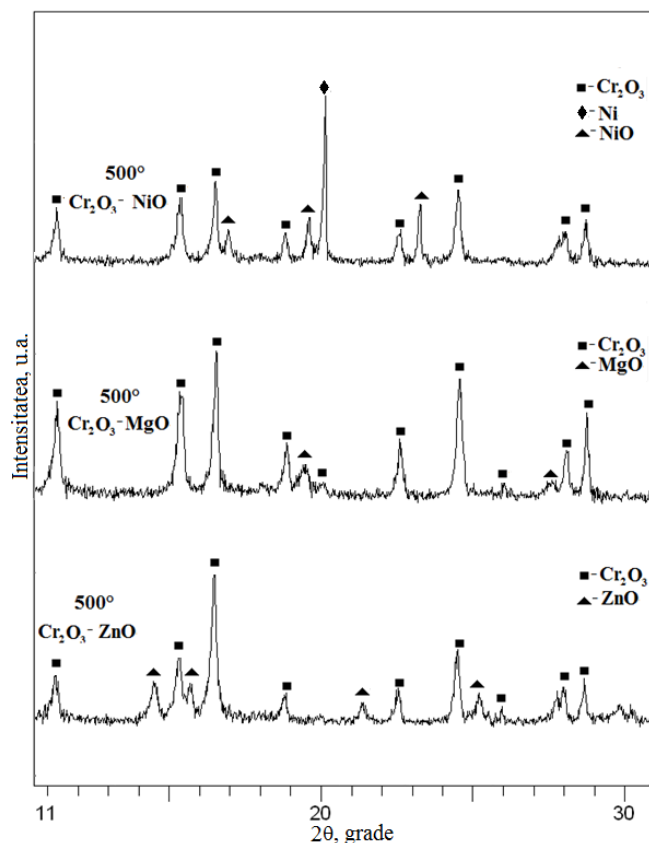


Fig. 41 Difractogramele RX ale probelor ZnO-Cr₂O₃, MgO-Cr₂O₃ și Ni/NiO-Cr₂O₃ la 500°C

La această temperatură se înregistrează picurile de difracție caracteristice fiecărui oxid aflat în amestec; se constată astfel, că la temperatura de 500°C nu cristalizează faza spinelică. Totuși, scăderea în intensitate a liniilor de difracție ale oxizilor se poate explica prin faptul că, există posibilitatea să se formeze nuclei ai unor noi compuși (faze intermediare sau faze spinelice) [211].

După calcinare la 600°C apar unele modificări în difractogramele de raze X ale amestecurilor (figura 42).

Astfel, în toate difractogramele amestecurilor oxidice se înregistrează liniile de difracție caracteristice fazei spinelice de cromit (respectiv și de MgCr₄ în cazul amestecului MgO-Cr₂O₃), alături de liniile oxizilor nereacționați la această temperatură.

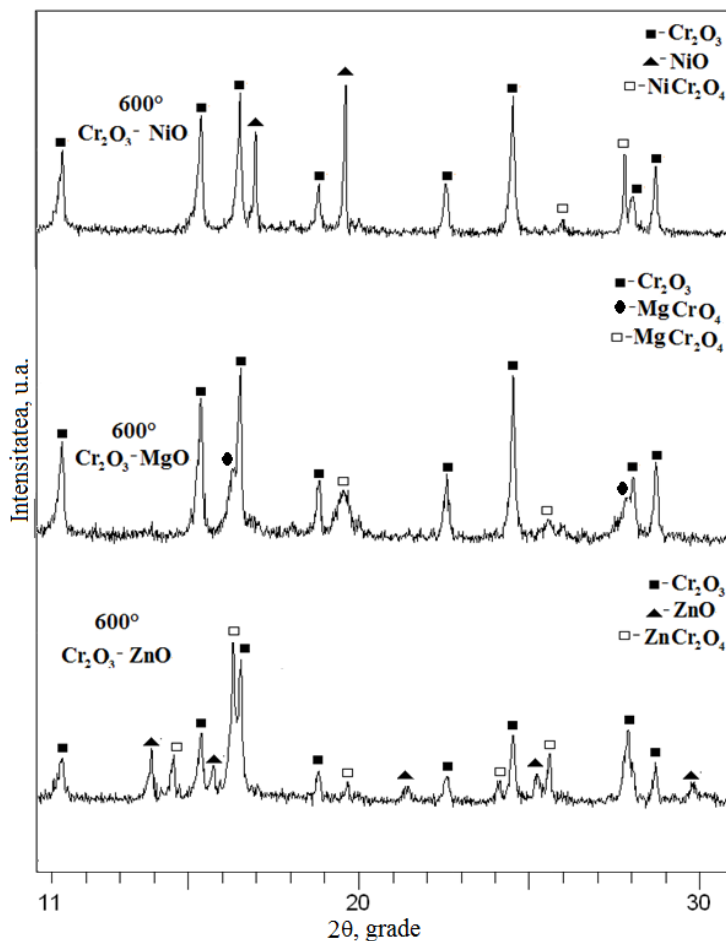


Fig. 42 Difractogramele RX ale probelor $ZnO-Cr_2O_3$, $MgO-Cr_2O_3$ și $Ni/NiO-Cr_2O_3$ la $600^\circ C$

Din cele prezentate ne aflăm în situația unui **amestec de oxizi metalici** obținuți **in situ** la descompunerea amestecurilor de carboxilați $M(II)$ și $Cr(III)$, respectiv a unui **amestec mecanic** de oxizi metalici obținuți prin descompunerea carboxilaților sintetizați individual. Se constată că în cazul amestecurilor mecanice de oxizi, formarea sistemului spinelic de cromit urmează același mecanism de reacție în stare solidă, ca și în cazul sistemelor oxidice obținute în amestec prin descompunerea carboxilaților binari $Cr(III)-M(II)$.

III.5. Concluzii

ZnCr₂O₄, MgCr₂O₄ și NiCr₂O₄ au fost obținuți cu succes prin metoda descompunerii combinațiilor complexe de tip carboxilat/hidroxycarboxilat de Cr(III), M(II) la temperaturi scăzute (dar mai mari de 400°C).

Natura ionului metalic influențează mecanismul de formare a cromitului.

Studiile de analiză termică și spectroscopie FT-IR au arătat că, ZnCr₂O₄ se formează direct din reacția oxizilor Cr₂O₃ și ZnO la temperatura de 400°C.

La obținerea MgCr₂O₄ s-a pus în evidență prin analiza termică și FT-IR, formarea unei faze intermediare de MgCrO₄, care se descompune în domeniul de temperatură 480-500°C, când MgCr₂O₄ începe să cristalizeze, după cum reiese din difractogramele RX.

NiCr₂O₄ începe să cristalizeze la 500°C datorită prezenței Ni metalic, ce se oxidează la NiO și care intră în reacție cu Cr₂O₃.

Din datele RX rezultă că cei trei cromiți se obțin cu diametre de ordinul nanometrilor.

Imaginile TEM și SEM au evidențiat faptul că nanoparticulele de ZnCr₂O₄, MgCr₂O₄ și NiCr₂O₄ obținute prin metoda descompunerii combinațiilor complexe de tip hidroxycarboxilat au o bună cristalinitate, cu structură spinelică cubică fină, având diametre de ordinul zecilor de nanometri.

Metoda de obținere a cromiților metalici prin descompunerea amestecurilor binare de carboxilați este recomandată ca una dintre metodele neconvenționale performante. Avantajul acestei metode constă în obținerea amestecurilor de sisteme oxidice amorfe cu reactivitate ridicată, omogenitate avansată, care la temperaturi joase conduc la formarea de nuclei ai compușilor ce urmează a fi sintetizați.

Cromiții de Zn, Mg și Ni se obțin la temperaturi relativ scăzute 400°C (ZnCr₂O₄), 500°C (MgCr₂O₄) și 600°C (NiCr₂O₄) comparativ cu cazul amestecurilor mecanice de oxizi, când faza spinelică începe să se formeze la temperaturi mai mari de 600°C.

IV. Obținerea cromiților metalici din amestecuri de azotați Cr(III), M(II) și alcool polivinilic (PVA)

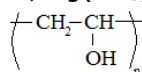
De-a lungul timpului au fost dezvoltate o serie de metode chimice pentru a sintetiza oxizii micști puri, într-o singură fază și cu caracteristici controlate. Alcoolul polivinilic a fost utilizat începând cu anul 1999 pentru sinteza unor oxizi micști prin polimerizarea și arderea gelului rezultat [212], prin evaporarea din soluții [213] sau prin combustie [214]. Cel mai mare avantaj al utilizării PVA-ului este prezența în sistem a rezidului carbonic rezultat din descompunerea termică a acestuia, ce acționează ca surfactant pentru particulele de oxid prevenind agregarea acestora. PVA nu acționează doar ca un agent de chelatizare al metalului, inhibând astfel separarea metalelor în timpul încălzirii [214], ci de asemenea, se poate utiliza ca și combustibil ce oferă căldură prin ardere în timpul calcinării precursorilor. O altă caracteristică interesantă este faptul că ionii azotați oferă un mediu oxidant în situ pentru descompunerea PVA-ului [215]. Spre deosebire de metodele raportate în literatură, noi am izolat precursori, compuși coordinativi de tip carboxilat, în urma reacției redox dintre PVA și ionii azotați la tratamentul termic controlat al soluțiilor apoase de PVA-azotați metalici, apoi am descompus termic acești precursori la diferite temperaturi.

Metoda de sinteză a cromiților de M(II) utilizând ca reactant alcoolul polivinilic este similară cu metoda de sinteză a cromiților în care s-a utilizat ca reactant 1,3-propandiolul.

IV.1. Metoda de sinteză a precursorilor, compuși coordinativi de tip organo-metalici

Reactanții utilizați în această metodă au fost:

- azotați de crom, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- azotați metalici: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
- soluție 4% alcool polivinilic



Metoda are la bază reacția redox dintre alcoolul polivinilic (gruparea hidroxil, -OH) și azotatul metalic (ionul NO_3^-), prin încălzire în intervalul 70-150°C, când are loc oxidarea acestuia la policarboxilat, ce coordonează cationul metalic cu formarea unor compuși coordinativi de tip carboxilat. Compușii astfel obținuți constituie precursori în obținerea cromiților de zinc, magneziu și nichel.

Cantitatea de azotați metalici necesară pentru a obține 3 g de MCr_2O_4 (tabel 9) a fost dizolvată într-un volum determinat de soluție de PVA 4% în raport molar NO_3^- : PVA (monomer) = 1 : 2 (PVA Merck, M = 60000g/mol, numărul de monomeri n= 1364).

Tabel 9. Compoziția soluțiilor azotați metalici-PVA

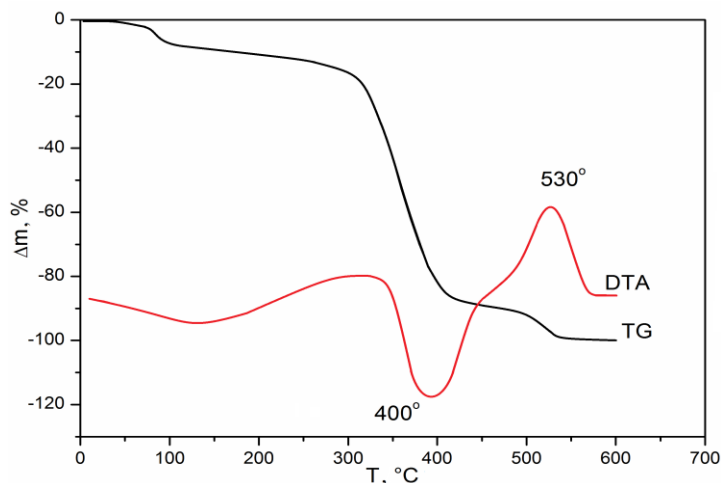
Proba	Cantitate (moli)					Raport molar NO ₃ ⁻ : PVA
	Cr(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	PVA	
ZnCrPVA	0,0257	0,0128	-	-	0,205	1:2
MgCrPVA	0,0312	-	0,0156	-	0,249	1:2
NiCrPVA	0,0264	-	-	0,0132	0,211	1:2

Amestecurile de soluții s-au încălzit controlat, când la temperatura de ~100°C se declanșează reacția redox cu eliminare de oxizi de azot, încălzirea continuând până la 150°C, când se consideră că reacția a fost finalizată, obținându-se produși solizi expandați, omogeni. Aceștia sunt supuși ulterior descompunerii, urmată de calcinare, temperaturile de calcinare pentru obținerea cromiților fiind dependente de natura ionului metalic bivalent (de mecanismul de formare).

IV.2. Caracterizarea termică și FT-IR a polimerului alcool polivinilic (PVA)

Soluția 4% PVA a fost supusă încălzirii controlate până la 150°C, când s-a obținut un produs solid de culoare maro. Acest produs a fost supus analizei termice înregistrându-se curbele termice TG și DTA.

În acord cu Senkevich [217] posibilele procese ce au loc la încălzirea PVA în aer până la 200°C sunt atât eliminarea grupărilor alcoolice (dehidratarea) și oxidarea sau eterificarea acestor grupări, ceea ce înseamnă că descompunerea termică va fi diferită comparativ cu degradarea termică a PVA ce are loc în patru pași conform literaturii: eliminarea apei (50-100°C), dehidratarea parțială cu formarea polienei (200-300°C), degradarea polienei (300-400°C) și termooxidarea carbonului rezidual (500-600°C).

**Fig.43** Curbele TG și DTA ale PVA încălzit la 150°C

IV.2. Caracterizarea termică și FT-IR a PVA 79

Din evoluția curbelor termice (figura 43) se constată trei etape cu pierdere de masă. Prima etapă are loc până la 100°C și corespunde procesului endoterm de desorbție a apei adsorbite. A doua etapă ce are loc în domeniul 300-400°C și care este asociată unui efect puternic endoterm, corespunde descompunerii polienei la atomul de carbon terțiar pentru a forma macroradicali, urmată de descompunere cu formarea unor structuri aromatice policonjugate.

A treia etapă corespunde arderii părții organice reziduale evidențiată printr-un efect exoterm în domeniul 500-600°C. Pierdere totală până la 600°C este de 100%.

Figura 44 prezintă spectrele FT-IR ale produsului obținut prin încălzirea PVA la 150°C (spectrul 1) și la 350°C (spectrul 2).

Spectrul (1) al produsului obținut la 150°C prezintă benzi de absorbție caracteristice apei și grupării -OH asociate prin legături de hidrogen în domeniul 3200-3600 cm^{-1} , benzi care se datorează deformării vibrațiilor grupărilor -OH din alcoolii în domeniul 1400-1340 cm^{-1} și benzi ale legăturilor -C-OH ale alcoolilor secundari la 1125-1085 cm^{-1} [217]. Astfel, benzile de absorbție cu maxime la 1087 și 1330 cm^{-1} pot fi atribuite deformării grupărilor O-H și legăturilor de valență C-O ale alcoolilor secundari din care face parte PVA-ul [218].

După calcinare la 350°C (spectrul 2) se poate observa o creștere a intensității benzilor în domeniul de frecvență 1750-1550 cm^{-1} caracteristice legăturilor de vibrație C=C și C=O, ce are loc datorită oxidării termice a PVA-ului [216]. Apariția unei noi benzi de absorbție cu maximum la 3050 cm^{-1} poate fi atribuită vibrațiilor de valență C-H din gruparea CH=C [218].

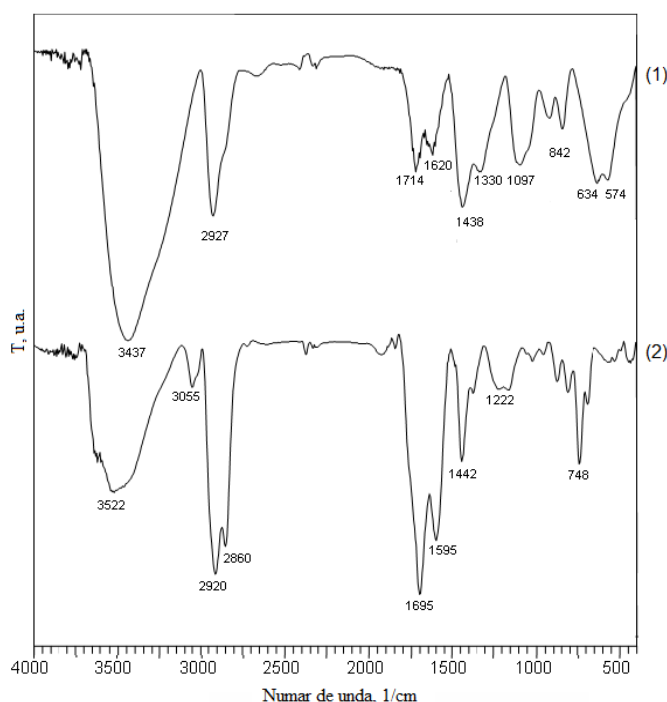


Fig. 44 Spectrele FT-IR ale produsilor obtinuti prin incalzirea solutiei apoase de PVA 4%, la 150°C (a) si 350°C (b)

Benzile din intervalul $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ (vibrațiile grupării C-O de la alcool și deformarea vibrațiilor grupării -OH) și $700-500\text{ cm}^{-1}$ (cel mai adesea datorate vibrațiilor grupării -OH), caracteristice vibrațiilor de legătură -OH nu mai sunt prezente în spectrul probei calcinată la 350°C [218]. Apariția benzilor cu maxime la $700-760\text{ cm}^{-1}$ pot fi atribuite deformării legăturii C-H- în conformațiile trans și cis a lanțului polimeric -CH=CH- [219].

IV.3. Sinteza și caracterizarea cromiților de zinc, magneziu și nichel din compuși coordinativi obținuți din amestec PVA-azotați metalici

Conform metodei de sinteză azotații metalici au fost dizolvați în soluția apoasă de PVA în rapoarte molare stabilite (tabel 9) și au fost încălziți la 150°C , 3 ore. Producții obținute au fost supuși tratamentului termic (calcinare) pentru obținerea compușilor spinelici de tip cromit.

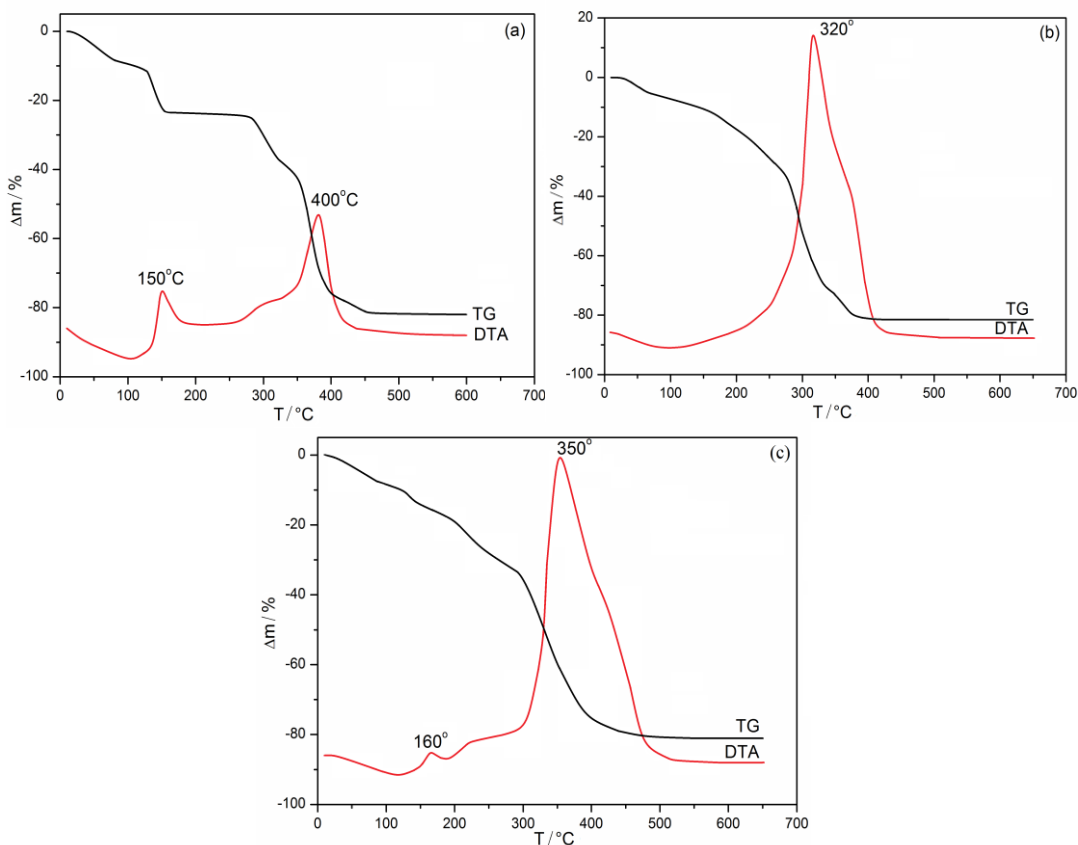


Fig. 45 Curbele TG și DTA ale pulberilor obținute la 150°C : (a) ZnPVA, (b) CrPVA și (c) ZnCrPVA

În figura 45 (a, b, c) se prezintă curbele TG și DTA ale probelor ZnPVA, CrPVA și ZnCrPVA obținute prin încălzirea soluției PVA-azotați metalici la 150°C.

În cele trei cazuri evoluția curbelor termice, evidențiază că la ~150°C reacția redox dintre ionul NO_3^- și PVA a avut loc *parțial*, în cazul amestecului azotat de Zn-PVA (a), respectiv în cazul amestecului azotat de Zn, Cr-PVA (c) sau *total* în cazul amestecului azotat de Cr-PVA (b). În aceste cazuri comportarea termică a pulberilor este diferită de cea a probei de PVA încălzită la 150°C (figura 43). În cazul pulberii ZnPVA pe curba TG se înregistrează mai multe etape cu pierdere de masă. Pierderea de masă din domeniul 140-170°C asociată unui efect exoterm pe DTA cu maximum la 150°C corespunde reacției redox nefinalizate dintre azotatul de Zn și PVA.

Produsul acestei reacții este un compus care se descompune oxidativ în domeniul 300-400°C cu efect exoterm la aproximativ 400°C. Până la 600°C masa rămâne constantă, iar pe curba DTA nu se înregistrează nici un efect exoterm, care să pună în evidență prezența carbonului rezidual. Reziduul final de culoare albă corespunde oxidului de zinc.

În cazul pulberii CrPVA (figura (45 (b))), reacția redox dintre azotatul de crom și PVA este completă până la 100°C. Descompunerea oxidativă a produsului de reacție are loc în domeniul 250-400°C cu un efect exoterm puternic la 320°C. În intervalul 400-600°C masa rămâne constantă, iar reziduul corespunde oxidului Cr_2O_3 .

În cazul pulberii obținute prin încălzirea la 150°C a amestecului de azotați de crom, zinc și soluție PVA 4%, din evoluția curbelor termice (figura 45 (c)) se constată o comportare similară celor doi compuși (figura 45 (a) și (b)), descompunerea oxidativă (combustie) având loc unitar cu efect exoterm la 350°C [218]. Chiar dacă reacțiile redox au loc la temperaturi diferite, amestecul de compuși coordinativi de Cr(III) și respectiv de Zn(II) se descompune unitar în intervalul 300-400°C. Până la 600°C masa rămâne constantă și corespunde amestecului de oxizi metalici simpli sau micști.

În cazul amestecului $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și soluție PVA 4% prin încălzire controlată, reacția redox nu se evidențiază în mod pronunțat până la aproximativ 300°C, când are loc o declanșare energetică a reacției cu degajare de vapori de NO_x și obținerea unui produs uscat (compus coordinativ) de culoare maro.

Amestecul de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și soluție PVA 4% prezintă la încălzire o comportare similară cu amestecul $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - PVA 4% în ceea ce privește desfășurarea reacției redox, aceasta având loc la aproximativ 140°C.

Conform datelor din tabelul 9 au fost sintetizate la 150°C pulberile amestecurilor de MgCrPVA și NiCrPVA (compuși coordinativi). În figurile 46 și 47 se prezintă evoluția curbelor termice TG și DTA ale pulberilor obținute la 150°C pentru cei doi compuși. În figura 46 curba DTA prezintă un efect endoterm până la 100°C atribuit eliminării apei adsorbite, urmat de un efect exoterm la 150°C atribuit reacției redox dintre ionul NO_3^- și PVA (reacție nefinalizată în procesul de sinteză). În intervalul 250-350°C are loc descompunerea termică a amestecului de compuși coordinativi ai magneziului și cromului, iar la 400°C are loc transformarea $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$ la $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ cu pierderea oxigenului excedentar [218].

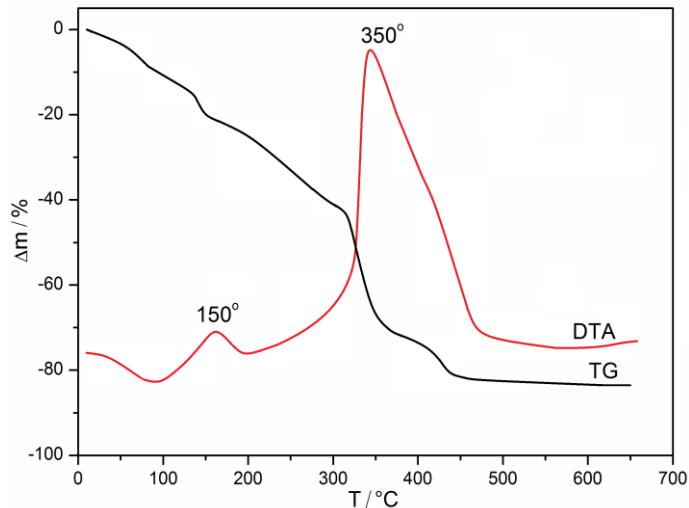


Fig. 46 Curbele TG și DTA ale pulberii MgCrPVA obținută la 150°C

Din cele prezentate (capitolul III) se poate considera că până la 500°C se formează cromatul de magneziu ca fază intermediară [203].

Curbele termice ale pulberii NiCrPVA obținută la 150°C sunt redate în figura 47. Curba TG prezintă o pierdere de masă continuă până la 300°C atribuită apei adsorbite și grupărilor alcoolice din PVA. În intervalul 300-450°C pierderea de masă are loc cu viteză mare, atribuită descompunerii compusului organo-metalic și combustiei părții organice din amestec. Acest proces este însoțit de un efect puternic exoterm pe curba DTA cu maximum la 390°C. Reziduul de aproximativ 20% conține amestecul de oxizi metalici simpli (NiO și Cr_2O_3) sau micști.

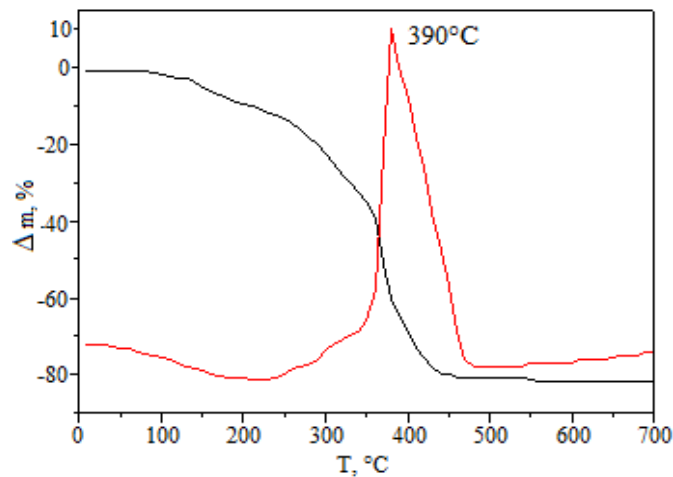


Fig. 47 Curbele TG și DTA ale pulberii NiCrPVA obținută la 150°C

În vederea confirmării evoluției termice a precursorilor, cei trei compuși sintetizați și produșii lor de descompunere la 300°C și 500°C au fost caracterizați prin **spectroscopie FT-IR**.

În figura 48 se prezintă spectrele FT-IR ale compusului ZnCrPVA la 150°C, 350°C și 500°C. Spectrul FT-IR al produsului ZnCrPVA obținut la 150°C este diferit de cel al PVA-ului simplu încălzit la aceeași temperatură (figura 44 (1)). Astfel, benzile din domeniul 2000-1000 cm^{-1} corespund legăturilor C=O, C-O și -C-OH sunt de intensitate mai mare [218]. Banda largă din domeniul 1500-1700 cm^{-1} prezintă la 1680 cm^{-1} o bandă ce corespunde probabil legăturilor C=O formate prin oxidarea grupării C-OH secundare de la PVA. Această bandă este mult mai intensă față de cea a PVA-ului simplu încălzit la 150°C datorită interacțiunii cu NO_3^- ca oxidant.

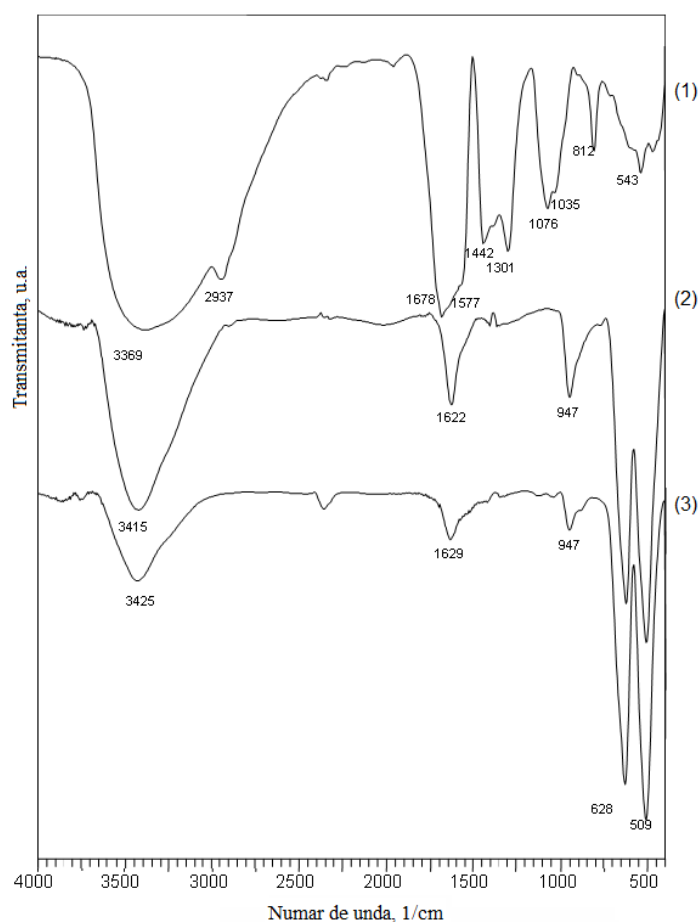


Fig. 48 Spectrele FT-IR ale probei ZnCrPVA incalzita la 150°C (1), 350°C (2) and 500°C (3)

La 1577 cm^{-1} se înregistrează un umăr ce poate fi atribuit vibrațiilor asimetrice ale grupării $-\text{COO}^-$ [192], iar la 1300-1450 cm^{-1} sunt prezente benzi ce corespund vibrațiilor simetrice ale grupării $-\text{COO}^-$ [192] formată prin oxidarea

grupării terminale C-OH a alcoolului polivinilic și prin posibila degradare oxidică a PVA în prezența unui puternic agent de oxidare cum este NO_3^- [220].

După calcinarea precursorului la 350°C, descompunerea termică a părții organice este completă spre deosebire de cazul PVA-ului simplu. Spectrul FT-IR corespunzător prezintă doar benzi ale apei adsorbite (3425 și 1620 cm^{-1}) și benzi caracteristice legăturii M-O (~ 620 și $\sim 510\text{ cm}^{-1}$) sugerând că $ZnCr_2O_4$ se formează la această temperatură [218]. Banda de la 947 cm^{-1} poate fi atribuită vibrației de legătură Cr(VI)-O, datorată unor urme de CrO_3 , care în jurul valorii de 400°C trece în Cr(III) [195]. În cazul pulberilor calcinate la 500°C această bandă este foarte slabă, iar benzile caracteristice cromitului de zinc se evidențiază mult mai clar și cresc în intensitate.

În cazul precursorului MgCrPVA (figura 49) evoluția cu temperatura de calcinare este diferită față de ZnCrPVA.

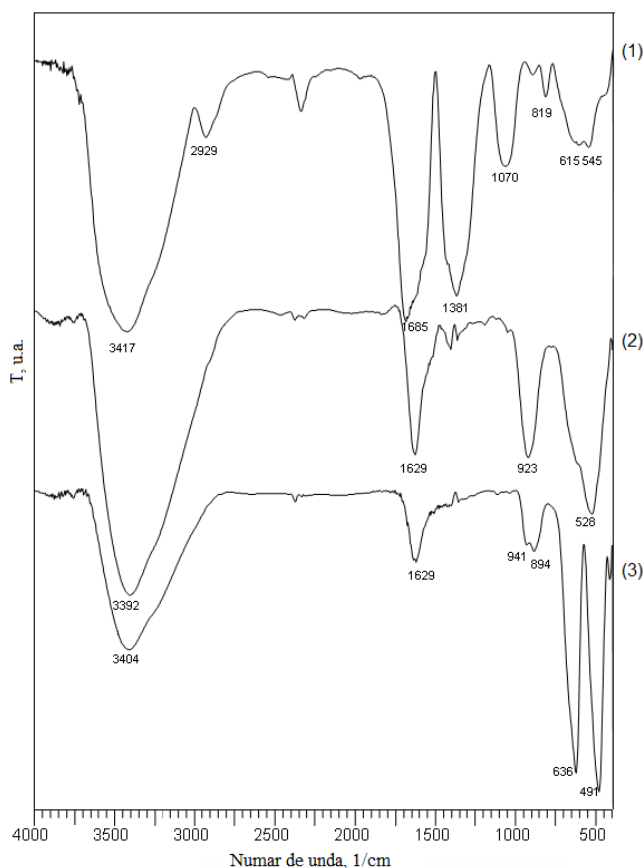


Fig. 49 Spectrele FT-IR ale probei MgCrPVA obținuta la 150°C (1) și calcinata la 350°C (2) și 500°C (3).

În spectrul precursorului MgCrPVA la 150°C pe lângă banda largă din domeniul $1500\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ care include probabil și banda caracteristică grupărilor

COO^- formate în urma reacției $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ cu PVA, se observă o bandă intensă la 1381 cm^{-1} corespunzătoare ionilor NO_3^- nereacționați întrucât reacția redox dintre azotatul de magneziu și PVA nu a avut loc complet la această temperatură. Prin aceasta se confirmă că reacția redox are loc la temperaturi mai ridicate (vezi figura 46, analiza termică).

În urma calcinării la 350°C , are loc descompunerea completă a carboxilaților formați până la această temperatură. În spectrul FT-IR apare o bandă intensă la 923 cm^{-1} caracteristică vibrațiilor de legătură $\text{Cr}(\text{VI})\text{-O}$ și încă o bandă intensă la 570 cm^{-1} caracteristică legăturii Mg-O . Calcinarea amestecului la 350°C poate avea loc cu arderea energetică a părții organice, când temperatura în probă crește peste 400°C , formându-se probabil atât Cr_2O_3 , cât și $\text{MgCr}^{\text{VI}}\text{O}_4$ ca fază intermediară [218].

Când precursorul este calcinat la 500°C , banda de la 941 cm^{-1} scade în intensitate și este deplasată la 890 cm^{-1} , confirmând prezența MgCrO_4 . Banda din domeniul $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ se despică în două benzi la 636 și 497 cm^{-1} caracteristice MgCr_2O_4 , ca rezultat al descompunerii termice a MgCrO_4 [218].

În figura 50 sunt redată spectrele FT-IR ale probei NiCrPVA tratată termic la 150°C , 350°C și 500°C .

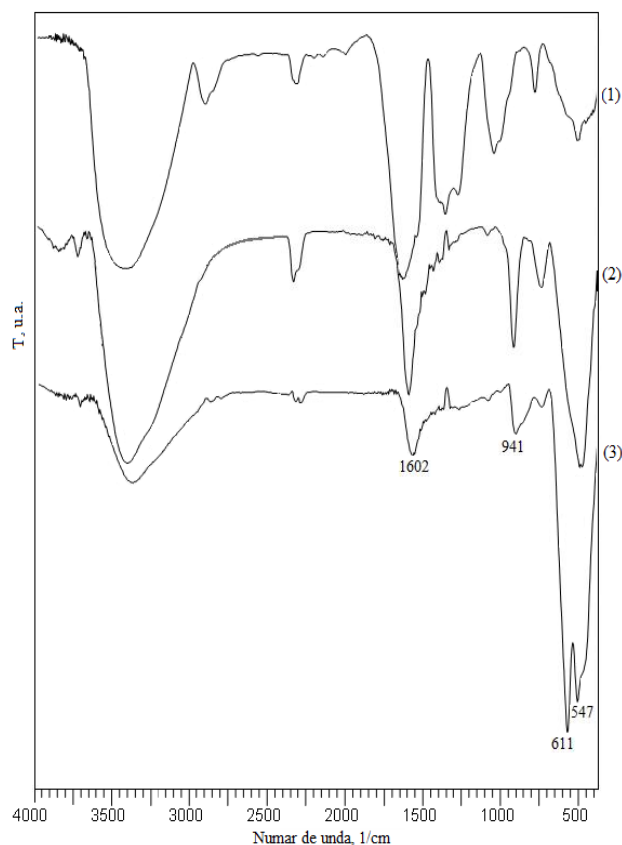


Fig. 50 Spectrele FT-IR ale probei NiCrPVA încălzită la 150°C (1), 350°C (2) și 500°C (3)

Din spectrul înregistrat pentru proba încălzită la 150°C se constată că se formează combinațiile coordinative de tip carboxilat de Cr(III) respectiv M(II) prin prezența benzilor caracteristice grupării -COO^- din domeniul $1300\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$. La 350°C, când a avut loc descompunerea termică parțială a carboxilaților formați, benzile grupării carboxilice dispar, în spectru înregistrându-se o bandă intensă la 941 cm^{-1} atribuită Cr(VI) din CrO_3 , și benzi caracteristice vibrațiilor de legături M-O în domeniul $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$. Prin încălzire la 500°C în spectru apar două benzi la 611 și 547 cm^{-1} care arată că începe să se formeze sistemul oxidic NiCr_2O_4 [209].

Informațiile obținute prin analiza termică și FT-IR privind mecanismul de formare al sistemelor oxidice spinelice de tip cromiți au fost susținute de analiza difractometrică de raze X.

Conform rezultatelor obținute prin cele două metode de analiză (analiza termică și FT-IR) au fost selectate valorile de 350°C, 500°C și 1000°C ca temperaturi de calcinare a precursorilor sintetizați la 150°C, timpul de calcinare fiind de 3 ore.

În figura 51 se prezintă difractogramele RX ale pulberilor obținute prin calcinarea precursorului ZnCrPVA.

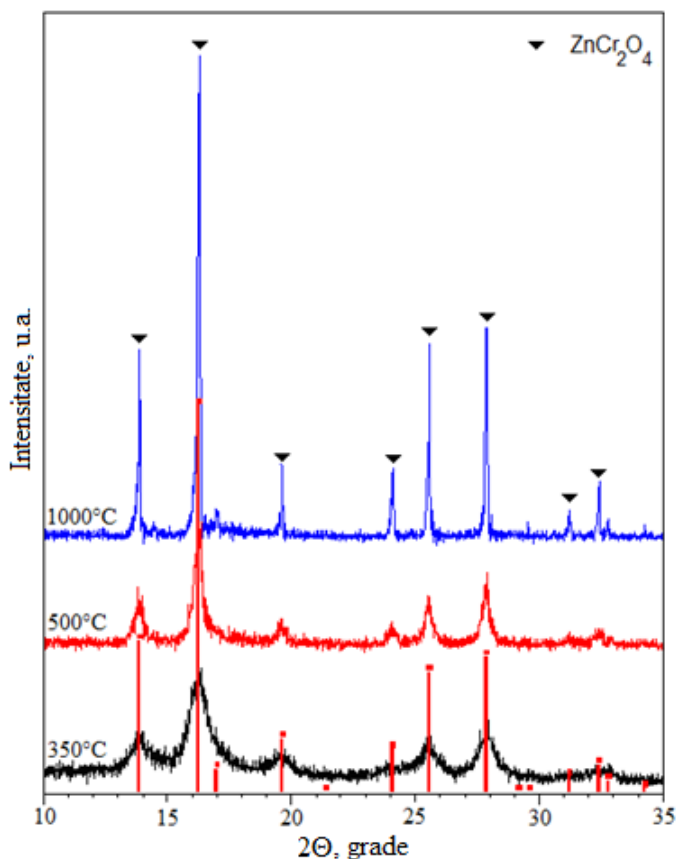


Fig. 51 Difractogramele RX ale probei ZnCrPVA calcinată la diferite temperaturi

La 350°C în difractogramă se înregistrează linii atribuite fazei spinelice de $ZnCr_2O_4$ în concordanță cu analiza FT-IR. Prezența fazei spinelice la această temperatură confirmă faptul că prin descompunerea compusului organo-metalic (reacție puternic exotermă) sintetizat cu PVA temperatura depășește valoarea de 400°C, când se formează cromitul de zinc din reacția între Cr_2O_3 și ZnO. Cu creșterea temperaturii la 500°C liniile cromitului se intensifică, prezentând un grad de cristalizare mai pronunțat. La 1000°C în difractogramă se înregistrează linii de difracție înguste și intense dovedind că o dată cu creșterea temperaturii de calcinare, gradul de cristalizare crește.

Cu ajutorul relației lui Scherrer [196] s-au calculat diametrele medii ale cristalitelor de cromit de zinc obținut la diferite temperaturi, ale căror valori sunt prezentate în tabelul 10.

Tabel 10. Diametrele medii ale cristalitelor de $ZnCr_2O_4$

Nr. crt.	Proba	Temperatura [°C]	Diametrul mediu [nm]
1	$ZnCr_2O_4$	350	8,2
2	$ZnCr_2O_4$	500	10,6
3	$ZnCr_2O_4$	1000	45,7

În cazul pulberilor MgCrPVA calcinate la 350°C (figura 52), difractograma RX este caracteristică pulberilor amorfe. Prezența $MgCrO_4$ pus în evidență prin spectroscopia FT-IR la această temperatură, confirmă că și în acest caz la descompunerea precursorului MgCrPVA temperatura depășește valoarea de 400°C, când are loc reacția dintre Cr_2O_3 și MgO cu formarea cromatului de magneziu ca fază intermediară.

Prin calcinare la 500°C are loc descompunerea termică a cromatului de magneziu, în difractogramă înregistrându-se linii de difracție caracteristice $MgCr_2O_4$ ca fază unică cristalină. Prin calcinare la 1000°C în difractogramă se înregistrează tot spectrul de difracție corespunzător fazei spinelice de cromit de magneziu ca fază unică foarte bine cristalizat.

Diametrele medii ale cristalitelor de cromit de magneziu obținut la diferite temperaturi au fost calculate cu ajutorul relației lui Scherrer [196] ale căror valori sunt prezentate în tabelul 11.

Tabel 11. Diametrele medii ale cristalitelor de $MgCr_2O_4$

Nr. crt.	Proba	Temperatura [°C]	Diametrul mediu [nm]
1	$MgCr_2O_4$	350	-
2	$MgCr_2O_4$	500	4,6
3	$MgCr_2O_4$	1000	37,8

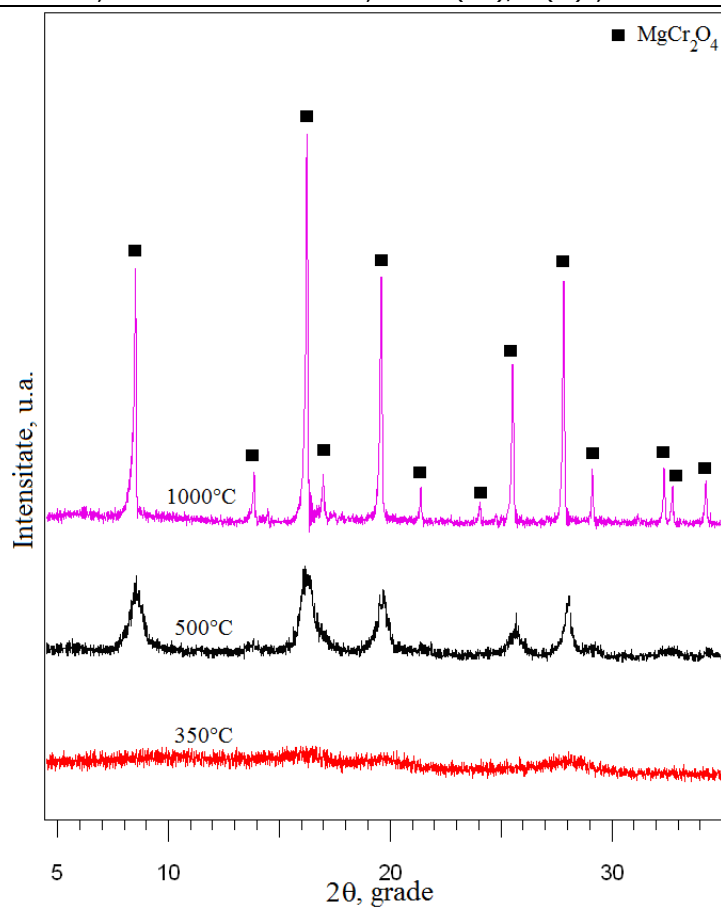


Fig. 52 Difractogramele RX ale probei MgCrPVA calcinată la diferite temperaturi

Difractogramele pulberilor obținute prin calcinarea precursorului CrNiPVA prezentate în figura 53, susțin rezultatele obținute și interpretările aferente acestora prin spectroscopia FT-IR.

Astfel, la 350°C se înregistrează linii largi de difracție ce pot fi atribuite celor trei sisteme oxidice aflate în amestec: NiO, Cr_2O_3 , NiCr_2O_4 [207].

Prin calcinare la 500°C fazele oxidice cristalizează și se delimitează clar linii de difracție ce corespund NiCr_2O_4 și oxizilor Cr_2O_3 și NiO nereacționați. La 1000°C reacția de formare a cromitului de nichel este completă și în difractogramă se înregistrează ca singură fază NiCr_2O_4 bine cristalizat, având diametrele medii ale particulelor la 1000°C de 42,6 nm.

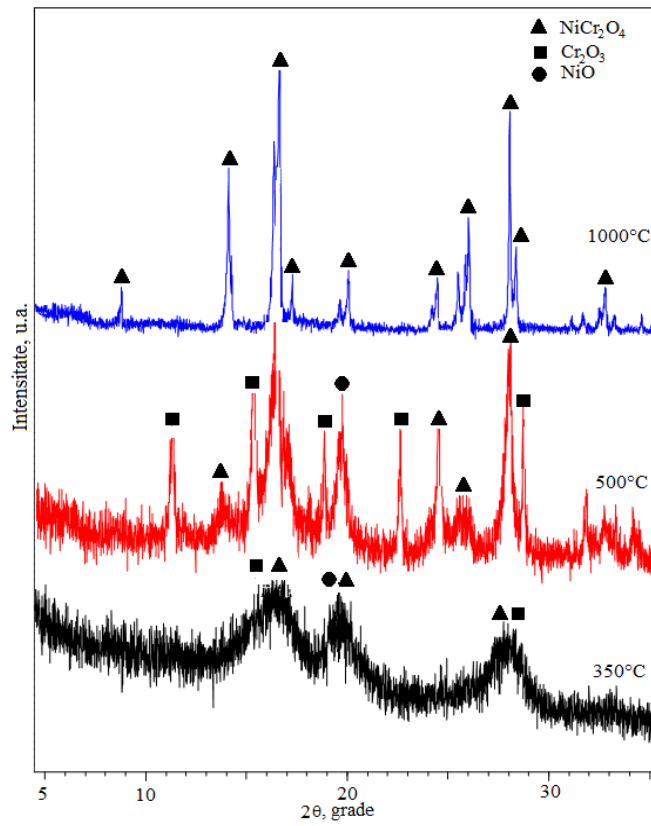


Fig. 53 Difractogramele RX ale probei NiCrPVA calcinata la diferite temperaturi

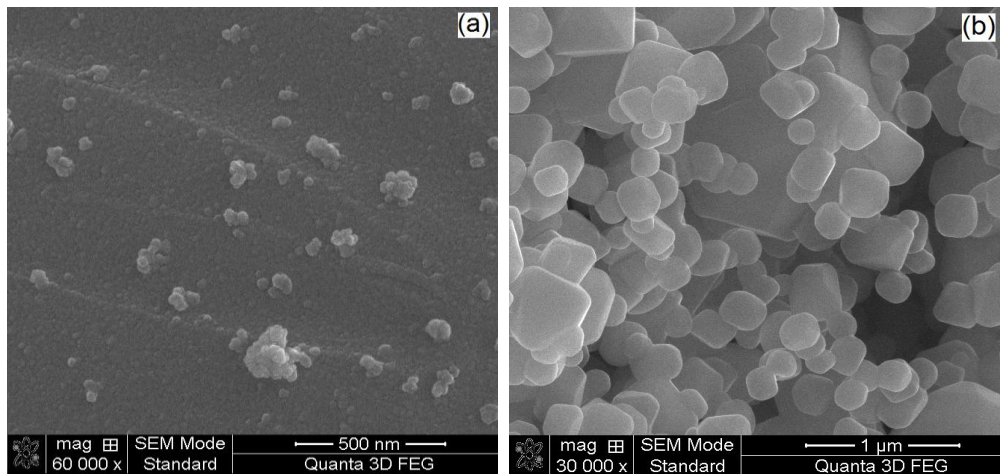


Fig. 54 Imaginile SEM ale ZnCr_2O_4 obtinut la (a) 500°C si (b) 1000°C

Pentru a examina morfologia particulelor de cromiți obținuți prin această metodă de sinteză s-a efectuat micrografia SEM.

Imaginile SEM ale pulberilor de $ZnCr_2O_4$ calcinate la 500 și 1000°C sunt redată în figura 54. Așa cum rezultă din aceste imagini pulberile obținute la 500°C sunt formate din particule fine, sferice cu diametrul între 10 și 30 nm. După calcinarea la 1000°C, particulele devin octaedrice, bine individualizate și cu mărimi cuprinse între 200 și 500 nm. În nici un caz nu apare sinterizarea.

Din imaginile SEM ale pulberilor de $MgCr_2O_4$ redată în figura 55 se observă că, comparativ cu particulele de $ZnCr_2O_4$ acestea sunt mai mici și mult mai aglomerate.

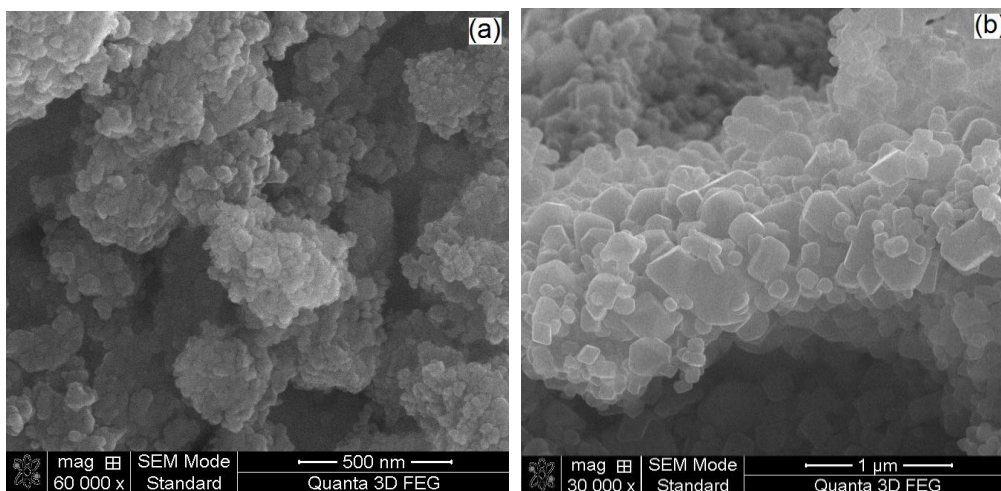


Fig. 55 Imaginile SEM ale $MgCr_2O_4$ obținut la (a) 500°C și (b) 1000°C

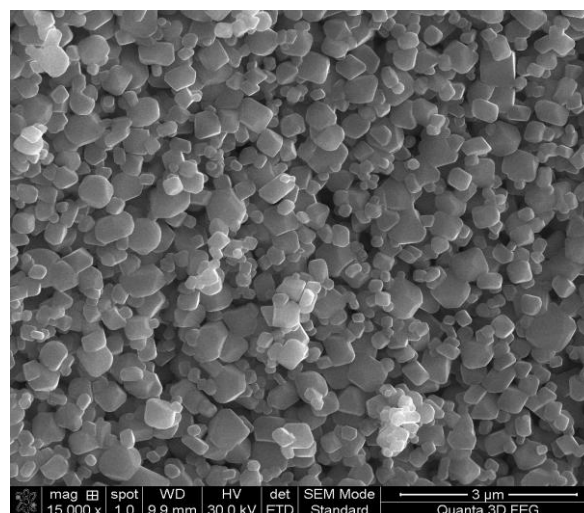


Fig.56 Imaginea SEM a $NiCr_2O_4$ obținut la 1000°C

În cazul pulberii de NiCr_2O_4 obținută la 1000°C , din imaginea SEM (figura 56) se constată că particulele sunt de dimensiuni mai mari (~ 300 nm), forma acestora fiind octaedrică.

IV.4. Concluzii

Metoda de sinteză cu reactant organic PVA (agent reducător în reacția cu azotații metalici) conduce la obținerea de precursori organo-metalici în condiții de sinteză controlate, funcție de natura ionului metalic bivalent.

Formarea și descompunerea termică ($\sim 350^\circ\text{C}$) a celor trei precursori organo-metalici sintetizați cu Zn, Mg și Ni urmează mecanisme similare.

Tratamentul termic, după transformarea $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$ în $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, conduce la obținerea directă a ZnCr_2O_4 la 400°C , respectiv a NiCr_2O_4 la temperaturi $> 600^\circ\text{C}$, iar formarea MgCr_2O_4 se realizează prin faza intermediară de cromat de magneziu începând cu 500°C .

În funcție de condițiile de tratament termic se pot obține pulberi sub formă de nanoparticule în amestec cu carbon rezidual, care poate avea rol de surfactant, ce favorizează aplicarea acestora în anumite domenii.

Această metodă, mai puțin utilizată în literatură, este recomandată ca o metodă neconvențională pentru obținerea sistemelor oxidice nanometrice cu proprietăți dirijate.

V. Obținerea cromiților metalici din amestecuri de azotați de M(II) și bicromat de amoniu

Metoda de sinteză utilizată are la bază folosirea ca **sursă de crom** a bicromatului de amoniu ($(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), iar ca procedeu constă în **amestecul mecanic** al acestuia cu: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Reactanții au fost dozați stoechiometric, amestecați și bine omogenizați prin mojarare într-un mojar de agat. Prin încălzire controlată a amestecului obținut, o dată cu creșterea temperaturii, în jurul valorii de 240°C are loc descompunerea termică violentă cu eliminare de gaze (oxizi de azot), ce implică creșterea temperaturii peste această valoare.

Cantitățile de reactivi stoechiometric necesare pentru obținerea a 2 g MCr_2O_4 sunt redată în tabelul 12.

Tabel 12. Compoziția amestecurilor bicromat de amoniu-azotați metalici

Proba	Cantitate (moli)			
	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
ZnCr	0,00857	0,00857	-	-
MgCr	0,0104	-	0,0104	-
NiCr	0,00882	-	-	0,00882

Toate cele trei amestecuri, la care s-a adăugat 1 mL de apă, au fost bine omogenizate și încălzite în cuptor la temperatura de 330°C , timp de 3 ore.

V.1. Sinteza și caracterizarea cromitului de nichel

Conform metodei de sinteză, amestecul stoechiometric de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ și $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a fost tratat termic timp de 3 ore, când la 240°C a avut loc descompunerea energetică cu formarea unui produs de culoare maro. Compusul rezultat a fost calcinat la temperaturile de 500°C și 700°C .

În figura 57 sunt prezentate spectrele FT-IR pentru probele obținute la 240°C , 500°C și 700°C .

În spectrul FT-IR al compusului sintetizat la 240°C se înregistrează o bandă largă în jurul valorii de 3400 cm^{-1} , ce poate fi asociată legăturilor O-H din apă, o bandă situată la 1386 cm^{-1} atribuită bicromatului de amoniu (descompunere incompletă), precum și ionului azotat prezent în sistem (la 1381 cm^{-1}) [210]. Banda intensă de la 958 cm^{-1} corespunde vibrației legăturii $\text{Cr}^{\text{VI}}-\text{O}$ din CrO_3 [195].

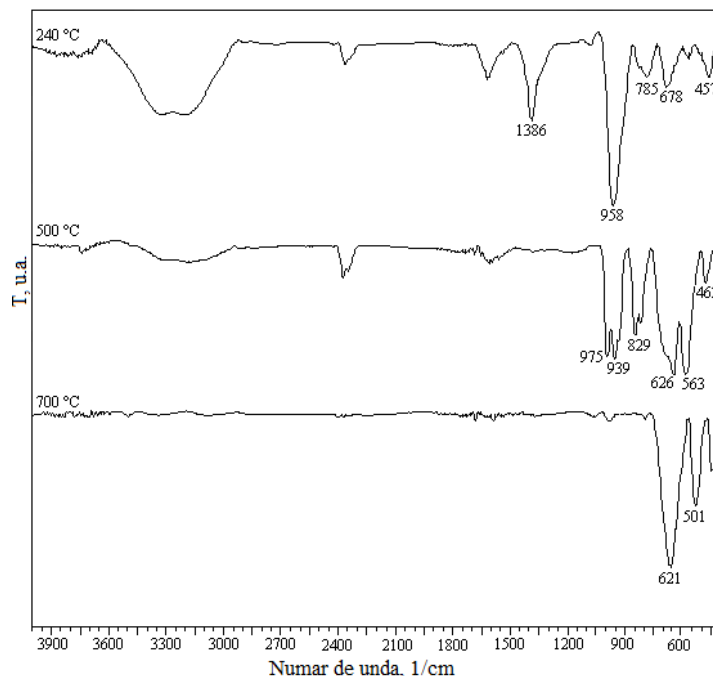


Fig. 57 Spectrele FT-IR ale probei NiCr calcinate la 240, 500 și 700°C

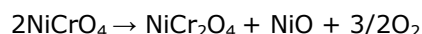
În spectrul probei calcinate la 500°C se înregistrează în domeniul 820-980 cm^{-1} benzi caracteristice Cr^{VI} atribuite formării unei **faze intermediare de NiCrO_4** , iar benzile de la 626 și 563 cm^{-1} pot fi atribuite NiCr_2O_4 [209], ce arată că acesta începe să se formeze. Banda de la 462 cm^{-1} este atribuită legăturilor M-O (din Cr_2O_3 , NiO) [210].

La temperatura de 700°C în spectrul FT-IR benzile corespunzătoare cromatului de nichel dispar, înregistrându-se benzi ce pot fi atribuite cromitului de nichel la 621 cm^{-1} și 501 cm^{-1} [209], în același domeniu putând fi prezente și benzi ale Cr_2O_3 la 635 și 580 cm^{-1} [195].

Probele obținute la 240°C și 500°C au fost supuse analizei termice în aer până la 1000°C, înregistrându-se curbele TG și DTA (figura 58).

Din evoluția curbelor termice pentru proba de la 240°C se poate face următoarea interpretare: pierderea de masă lentă, cu viteză constantă până la 500°C poate fi atribuită eliminării apei legate, descompunerii bicromatului de amoniu rezidual, însoțită de un efect larg endoterm. Pe curba DTA la 400°C se înregistrează un efect exoterm care pune în evidență tranziția $\text{Cr}(\text{VI})$ la Cr_2O_3 , fiind asociat cu formarea cromatului de nichel.

În intervalul 500-700°C are loc o pierdere de masă cu viteză mai mare însoțită de un efect endoterm atribuit descompunerii NiCrO_4 cu formarea NiCr_2O_4 , conform ecuației:



masa rămânând constantă până la 1000°C.

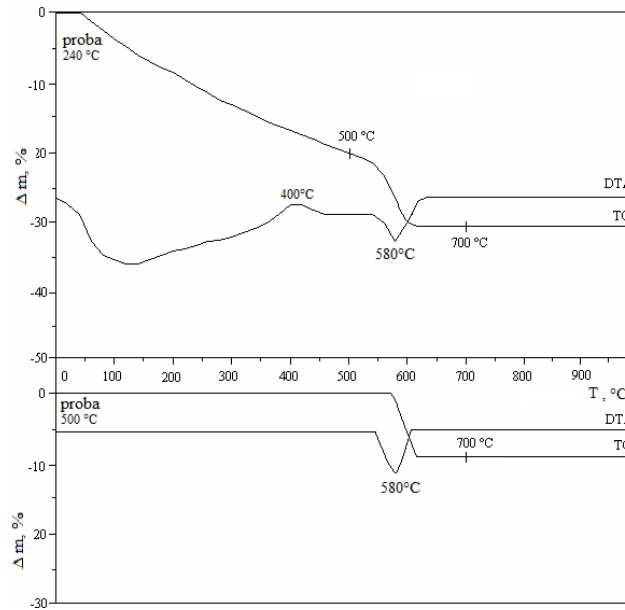


Fig. 58 Curbele termice ale probei NiCr obținută la 240°C și calcinată la 500°C

Proba de la 500°C, care, conform analizei FT-IR, conține faza intermediară de cromat de nichel (NiCrO_4), supusă analizei termice (figura 58) confirmă mult mai clar prezența NiCrO_4 care se descompune în intervalul 560-620°C cu efect endoterm înregistrat la 580°C pe curba DTA, corespunzătoare tranziției NiCrO_4 la NiCr_2O_4 . Rezultă că mecanismul de formare a cromitului de nichel (NiCr_2O_4) are loc printr-un intermediar de tip cromat [210].

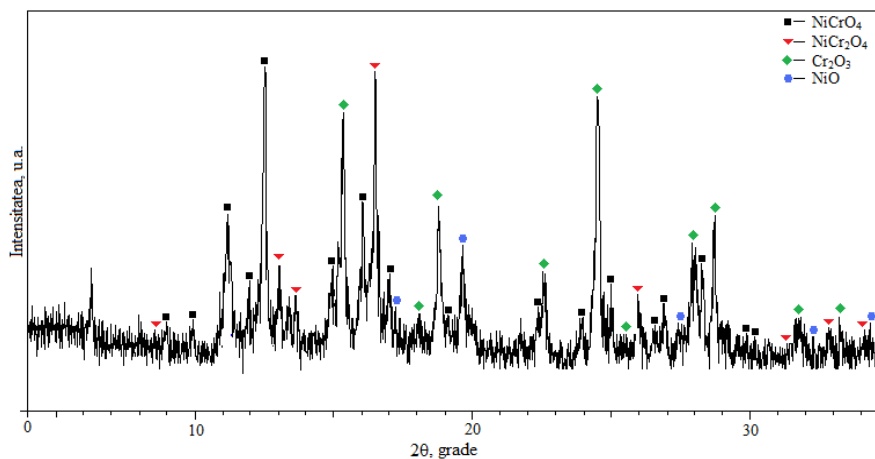


Fig. 59 Difractograma RX a probei NiCr calcinată la 500°C

Analiza difractometrică (figura 59) confirmă rezultatele obținute din spectroscopia FT-IR și analiza termică pentru probele calcinate la 500°C.

Difractograma înregistrată pentru proba NiCr calcinată la 500°C prezintă faze cristaline corespunzătoare NiCrO_4 (JCPDS nr. 85-0935), NiCr_2O_4 (JCPDS nr. 77-0008) și oxizilor Cr_2O_3 (JCPDS nr. 74-0326) și NiO (JCPDS nr. 01-1239) care nu au reacționat complet la această temperatură.

Prin calcinare la 700°C (figura 60) timp de 3 ore, așa cum s-a arătat, cromatul de nichel se descompune la cromit de nichel, care se înregistrează ca fază majoritară bine cristalizată alături de câteva linii de difracție de intensitate mai scăzută ale Cr_2O_3 , încă nereacționat.

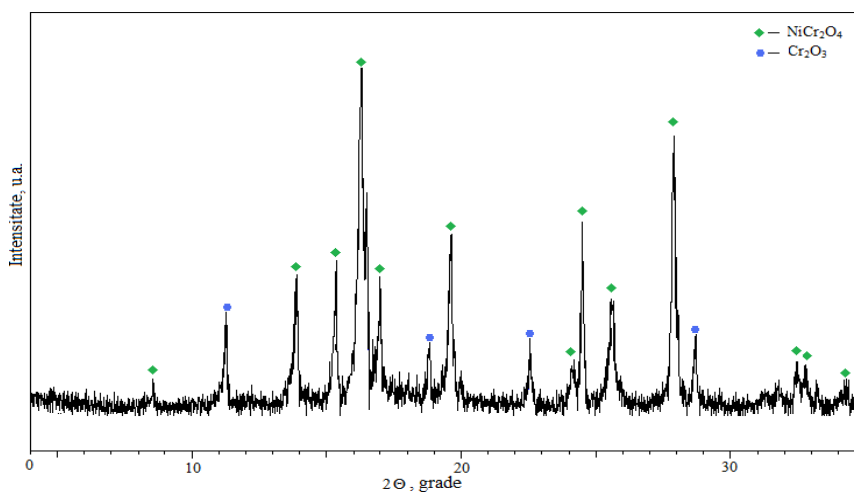


Fig. 60 Difractograma RX a probei NiCr calcinată la 700°C

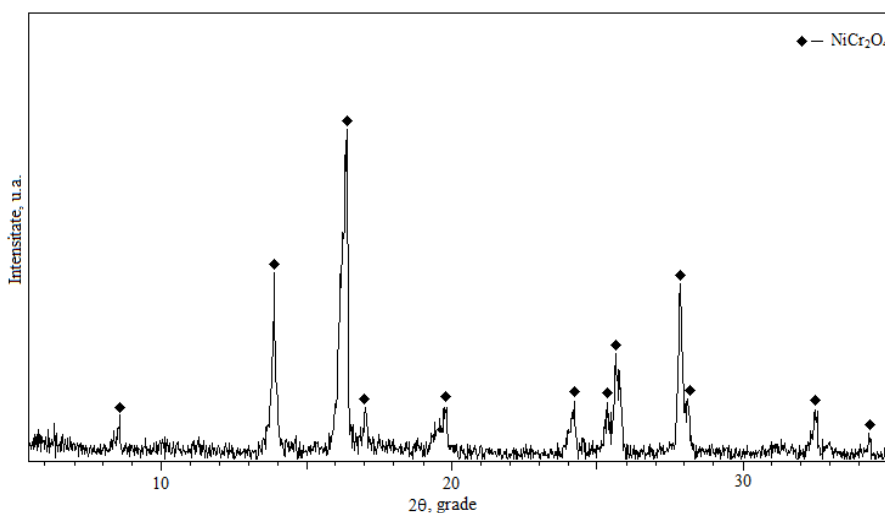


Fig. 61 Difractograma RX a probei NiCr calcinată la 1000°C

Prin calcinarea probei NiCr la 1000°C (figura 61) se constată că, în difractogramă sunt înregistrate doar linii de difracție caracteristice fazei spinelice de cromit de nichel bine cristalizat (JCPDS – 77-0008).

Diametrele medii ale particulelor calculate cu relația lui Scherrer [196] nu depășesc 50 nm.

V.2. Sinteza și caracterizarea cromitului de magneziu

Amestecul de bicromat de amoniu și azotat de magneziu a fost tratat termic la 330°C, timp de 3 ore, când a avut loc descompunerea reactanților obținându-se un produs solid de culoare maro închis. Produsul rezultat a fost mojarat și calcat la 500, 700 și 1000°C.

Pentru a urmări mecanismul de formare al MgCr_2O_4 s-a apelat la analiza FT-IR, analiza termică și difracția de raze X. În figura 62 se prezintă spectrele FT-IR ale probei MgCr calcată la 330°C, 500°C și 700°C.

Spectrul FT-IR al probei MgCr obținută la 330°C prezintă o bandă intensă la 948 cm^{-1} caracteristică Cr^{VI} . Banda de la 1633 cm^{-1} pune în evidență descompunerea incompletă a bicromatului de amoniu la această temperatură. În domeniul 400-800 cm^{-1} sunt prezente benzi ce corespund vibrațiilor de legătură M-O [210]. Spectrul FT-IR al probei calcate la 500°C prezintă în domeniul 800-1000 cm^{-1} benzi intense atribuite ionului cromat, CrO_4^{2-} , iar în domeniul 400-800 cm^{-1} benzi caracteristice legăturii M-O.

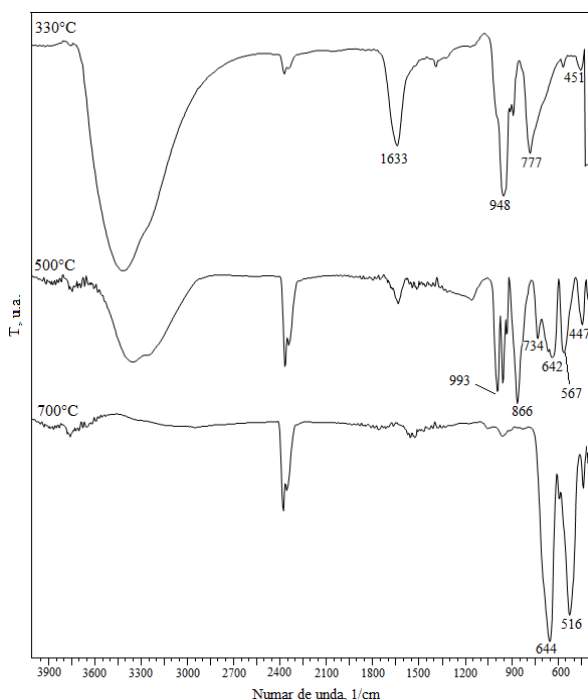


Fig. 62 Spectrele FT-IR ale probei MgCr calcată la 330, 500 și 700°C

În spectrul FT-IR al probei MgCr calcinată la 700°C nu se mai regăsesc benzile atribuite cromatului, ceea ce arată că acesta s-a descompus cu formarea cromitului de magneziu identificat prin prezența celor două benzi intense și delimitate de la 644 cm⁻¹ și 516 cm⁻¹ [210].

Analiza termică a probei calcinate la 330°C (figura 63) prezintă pe curba DTA un efect exoterm atribuit transformării CrO₃ în Cr₂O₃ la 420°C.

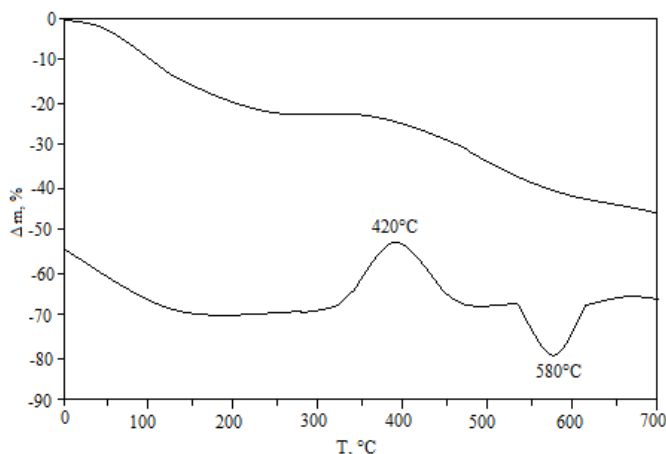
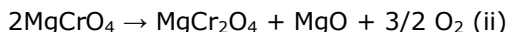
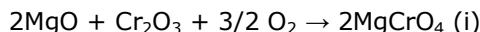


Fig. 63 Curbele termice ale probei MgCr obținută la 330°C

Acest efect exoterm este asociat cu începutul reacției de formare a MgCrO₄, care în intervalul 500-650°C se descompune cu efect endoterm la 580°C cu formarea MgCr₂O₄ conform reacțiilor (i) și (ii).

În urma studiilor asupra obținerii cromitului de magneziu din amestec de oxizi, Henrich [77] a ajuns la concluzia că formarea acestuia are loc conform unei scheme de reacție în două etape în prezența oxigenului cu formarea intermediară a cromatului de magneziu prin reacția (i), care pe măsură ce se formează se descompune treptat în cromit de magneziu conform reacției (ii).



În figura 64 se prezintă difractograma RX a pulberii obținută la 500°C în care se înregistrează linii intense ale fazelor MgCrO₄ și α-Cr₂O₃.

Înregistrarea liniilor de difracție sunt în acord cu desfășurarea reacției (i). Prezența liniilor de difracție ale Cr₂O₃ se explică prin faptul că acesta rămâne în exces în urma formării MgCrO₄, deoarece în sinteză s-a pornit de la un amestec echimolecular de MgO și Cr₂O₃.

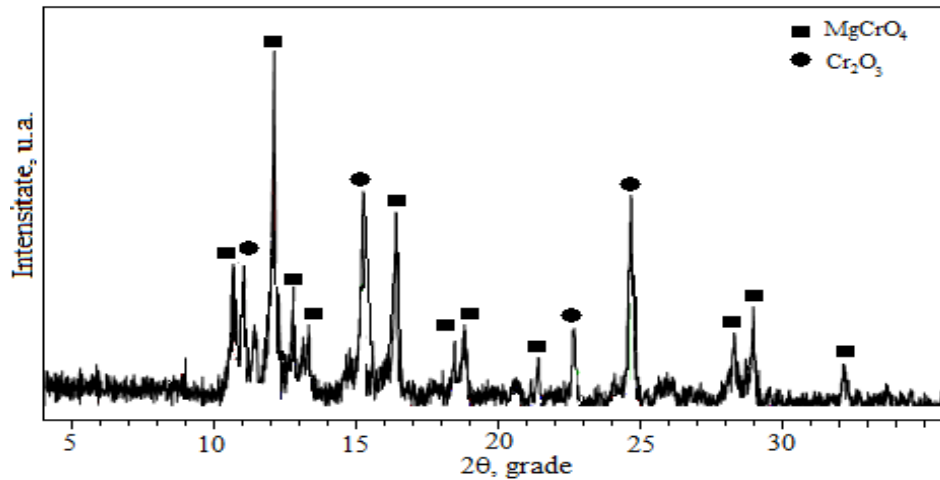


Fig. 64 Difractograma RX a probei MgCr calcinată la 500°C

În urma calcinării pulberii la 700°C, în difractogramă (figura 65) se înregistrează linii de difracție ale fazei spinelice MgCr_2O_4 bine cristalizat, alături de câteva linii ale Cr_2O_3 nereacționat.

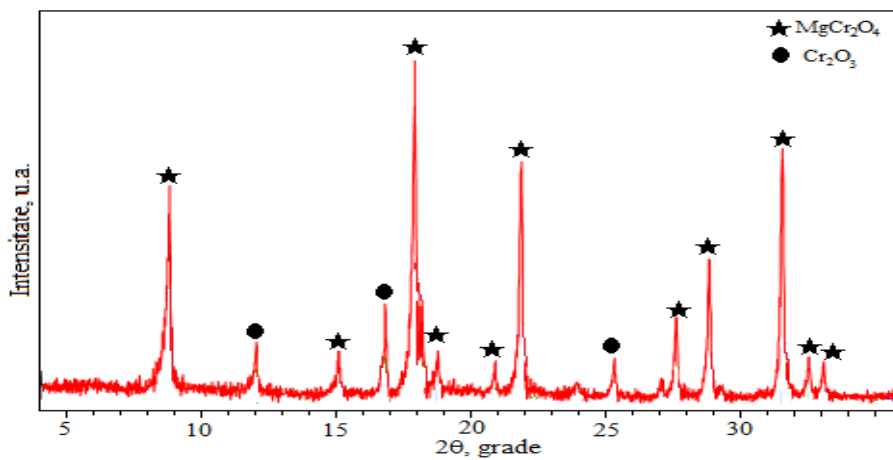


Fig. 65 Difractograma RX a probei MgCr calcinată la 700°C

La 1000°C se formează cantitativ MgCr_2O_4 ca fază unică foarte bine cristalizat (JCPDS- 82-1529).

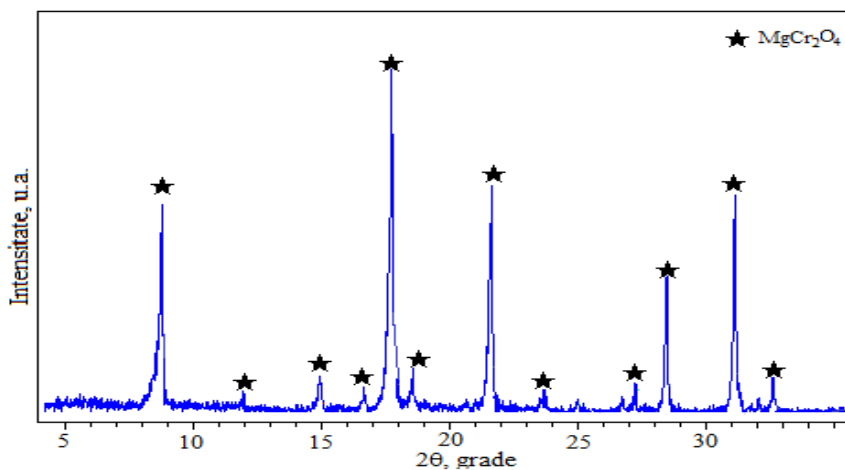


Fig. 66 Difractograma RX a probei MgCr calcinată la 1000°C

Cromiții de magneziu obținuți prin această metodă de sinteză au diametrele medii de aproximativ 10,7 nm (la 700°C) și 43 nm (la 1000°C).

V.3. Sinteza și caracterizarea cromitului de zinc

Amestecul mecanic de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ și $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bine omogenizat a fost încălzit la 330°C, când a avut loc descompunerea energetică a bicromatului de amoniu și azotatului de zinc cu degajare de gaze (oxizi de azot și vapori de apă) fiind menținut timp de trei ore la această temperatură. În figura 67 se prezintă curbele termice ale pulberii obținute la 330°C.

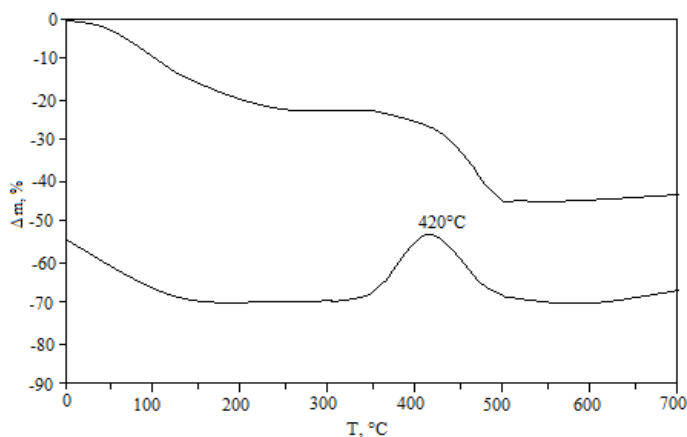


Fig. 67 Curbele termice ale probei ZnCr obținută la 330°C

Din evoluția curbelor TG și DTA se constată că până la 200°C are loc o pierdere de masă asociată eliminării apei adsorbite, urmată de o pierdere de masă cu viteză mai mare însoțită de un efect exoterm la 420°C, ce poate fi atribuit transformării $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$ în Cr_2O_3 , odată cu începerea formării cromitului de zinc în urma reacției dintre Cr_2O_3 și ZnO.

Pulberea obținută la 330°C a fost calcinată la 500°C și 700°C și apoi au fost înregistrate spectrele FT-IR (figura 68).

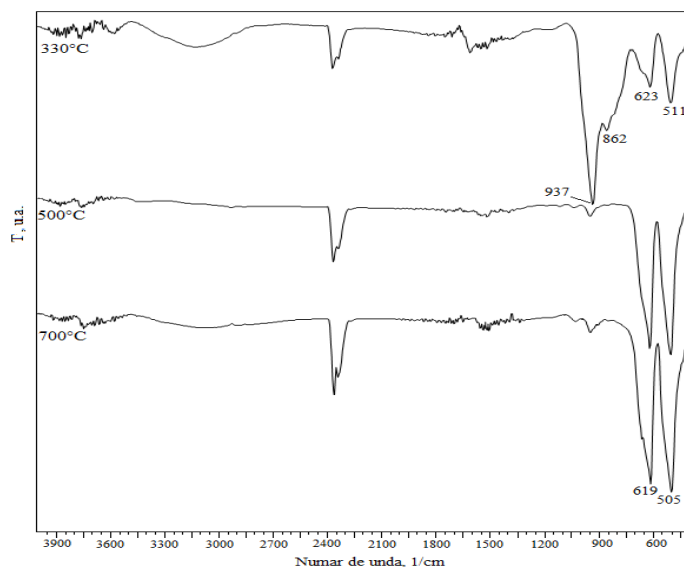


Fig. 68 Spectrele FT-IR ale probei ZnCr calcinată la 330, 500 și 700°C

La temperatura de 330°C în spectrul FT-IR se înregistrează benzi caracteristice vibrațiilor de legătură Cr(VI)-O din CrO_3 la 937 cm^{-1} [195] și benzi corespunzătoare legăturilor M-O în domeniul 400-700 cm^{-1} . Prin calcinare la 500°C, când a avut loc tranziția Cr^{6+} la Cr^{3+} , banda de absorbție de la 937 cm^{-1} dispăre, iar în spectru se înregistrează două benzi despicate atribuite compusului spinelic ZnCr_2O_4 la 619 cm^{-1} și 505 cm^{-1} [203].

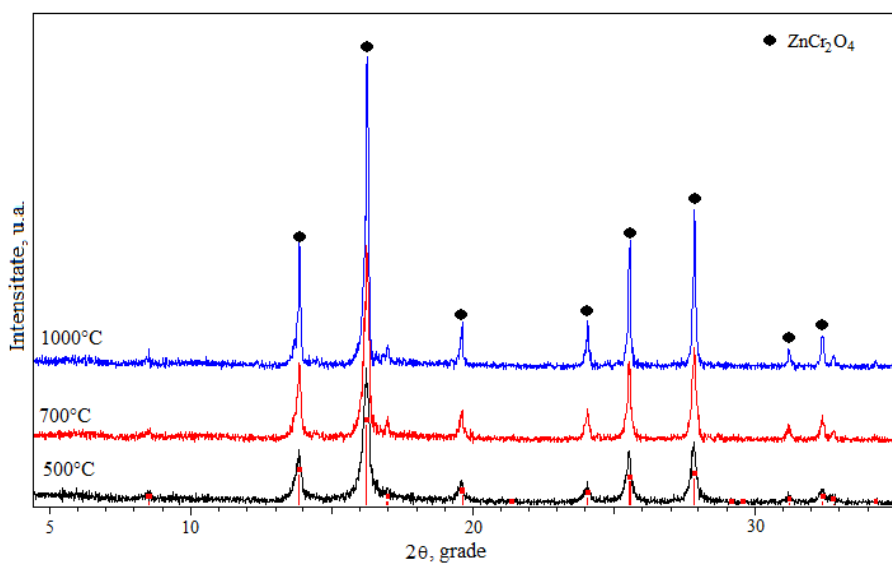
Odată cu creșterea temperaturii de calcinare în spectru nu se mai înregistrează alte benzi de absorbție în afară de cele ale ZnCr_2O_4 .

În urma analizei de difracție de raze X (figura 69) se constată că faza spinelică cristalină de ZnCr_2O_4 este înregistrată ca fază unică începând cu temperatura de 500°C. Odată cu creșterea temperaturii liniile de difracție cresc în intensitate, faza cristalină rămânând stabilă până la temperatura de 1000°C.

Valorile diametrelor medii ale cristalitelor de ZnCr_2O_4 calculate cu relația lui Scherrer sunt redată în tabelul 13.

Tabelul 13. Diametrele medii ale cristalitelor de $ZnCr_2O_4$

Nr. crt.	Proba	Temperatura [°C]	Diametrul mediu [nm]
1	$ZnCr_2O_4$	500	8,8
2	$ZnCr_2O_4$	700	11,2
3	$ZnCr_2O_4$	1000	47,3

**Fig. 69** Difractograma RX a probei $ZnCr$ calcinată la 500°C, 700°C și 1000°C

V.4. Concluzii

Din rezultatele obținute se constată că și prin această metodă de sinteză (amestec mecanic de bicromat de amoniu și azotați metalici), în toate cele trei cazuri cromiții se formează numai după temperatura de 400°C, când oxidul de crom nestoechiometric, Cr_2O_{3+x} , pierde excesul de oxigen și trece în oxid de crom stoechiometric Cr_2O_3 care reacționează cu MO (M= Zn, Mg și Ni).

$ZnCr_2O_4$ se formează direct din reacția Cr_2O_3 cu ZnO , începând cu temperatura de 500°C, unde este foarte bine cristalizat.

$MgCr_2O_4$ se obține prin descompunerea termică a intermediarului $MgCrO_4$, începând cu temperatura de 700°C.

Obținerea $NiCr_2O_4$ prin această metodă are loc printr-o fază intermediară de $NiCrO_4$ comparativ cu metodele de sinteză prezentate (capitolele III și IV), când acesta se formează direct prin reacția dintre Cr_2O_3 și NiO .

Conform valorilor diametrelor medii ale cristalitelor calculate cu relația lui Scherrer se constată că toți cei trei cromiți se prezintă sub formă nanocristalină.

VI. Nanocompozite $M^{II}Cr_2O_4/SiO_2$ din precursori combinații complexe de tip carboxilați metalici formați in situ gelului hibrid (TEOS-diol)

Printre avantajele înglobării nanocristalitelor în matrici amorse se numără limitarea creșterii și aglomerării nanocristalitelor obținându-se o distribuție dimensională a acestora. Metoda sol-gel este una dintre metodele adecvate pentru obținerea de nanocompozite la temperaturi joase prin înglobarea sau formarea de particule oxidice în interiorul matricii amorse. Utilizarea matricilor anorganice și hibride (dioxid de siliciu, dioxid de titan, SiO_2 - PVA) ca materiale "gazdă" reprezintă o cale eficientă de preparare a nanoparticulelor oxidice cu dimensiuni și formă controlate, respectiv prepararea nanocompozitelor cu proprietăți pre-definite. Aceste proprietăți sunt puternic influențate atât de faza înglobată cât și de matricea gazdă. Abilitatea de a controla dimensiunea particulelor, interacțiunile particulă-matrice și gradul de dispersie al nanoparticulelor în matrice, parametri care depind în principal de metodele de obținere, este importantă din punct de vedere fundamental și aplicativ [221].

Pentru obținerea de nanocompozite $M^{II}Cr_2O_4 /SiO_2$ s-a apelat la o metodă de sinteză, "sol-gel modificată" elaborată în cadrul grupului de cercetare în care mi-am desfășurat activitatea științifică din cadrul tezei.

Această metodă de sinteză constă în obținerea unor geluri în sistemul tetraetil-ortosilicat (TEOS)-diol-azotați metalici, supuse ulterior unui tratament termic controlat. Diolul prezent în sistem interacționează atât cu alcoxidul cât și cu azotații metalici. Interacțiunea diolului cu TEOS în timpul procesului de gelifiere influențează formarea gelurilor și în cele din urmă morfologia matricii de silice rezultate [134, 135]. În timpul tratamentului termic al gelurilor, diolul interacționează cu azotatul metalic printr-o reacție redox, ceea ce duce la formarea unor compuși de tip carboxilat înglobați în porii matricii de silice. Tratamentul termic controlat aplicat acestor precursori conduce la formarea de faze oxidice nanocristaline încorporate în matricea de silice [134].

Ștefănescu și colaboratorii au făcut numeroase studii cu privire la interacțiunea dintre diferiți dioli cu produșii de hidroliză ai TEOS-ului, precum și efectul acestor interacțiuni asupra matricii de silice și au stabilit parametrii optimi de sinteză a acestor geluri [133-135].

VI.1. Sinteza și caracterizarea gelului hibrid TEOS-1,3-propandiol

Geluri hibride anorganic-organice, silice-diol, au fost sintetizate și caracterizate în cadrul grupului de cercetare în care mi-am desfășurat activitatea de cercetare a tezei de doctorat [133-135, 222]. Prezența compușilor organici cu molecule mici, în special dioli, influențează semnificativ structura și morfologia matricii de silice conducând la materiale hibride organic-anorganice [223, 224]. Obținerea gelului de silice constă în formarea unei rețele silanolice tridimensionale

pornind de la un precursor molecular ($\equiv\text{Si-OR}$, R-grupare alchil) prin reacții de hidroliza-policondensare, în soluție, la temperaturi joase ($T < 100^\circ\text{C}$), când are loc tranziția din fază lichidă (sol) la gel (matrice solidă capilară care conține în pori faza lichidă din sistem). În studiile anterioare s-au stabilit procesele și factorii care stau la baza sintezei gelurilor de silice:

- reacția de hidroliză,
- reacția de condensare,
- natura radicalului organic al precursorului alcooxid,
- raportul molar apă: TEOS,
- efectul solventului,
- natura catalizatorului (acid sau bază),
- temperatura de gelificare.

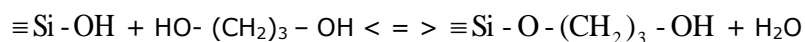
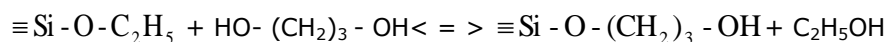
În cadrul tezei s-a studiat obținerea gelurilor hibride pornind de la tetraetil ortosilicat (TEOS) și 1,3-propandiol (1,3 PG). În cadrul studiului s-a ales ca diol 1,3 PG deoarece acesta este utilizat ca reactant în sinteza precursorilor combinațiilor complexe de tip carboxilați.

Sinteza gelului hibrid

Reactanții utilizați pentru sinteza gelurilor au fost: tetraetil ortosilicat (TEOS) utilizat ca sursă de silice, 1,3-propandiol (1,3 PG), alcool etilic (EtOH) și acid azotic, HNO_3 ($c = 0,01 \text{ mol/L}$).

Procesul tehnologic de laborator constă în adăugarea treptată, sub agitare magnetică intensă, a soluției etanolică de TEOS, la temperatura camerei, în paharul cu soluție hidroalcoolică de diol acidulată în prealabil cu HNO_3 . După amestecare timp de 30 de minute, soluția limpede obținută se lasă să gelificeze la temperatura camerei. Gelurile uscate obținute se mojarază și se usucă suplimentar la temperatura de 40°C , timp de 6 ore.

În cadrul lucrării, pentru a pune în evidență interacția diolului ($\text{HO-}(\text{CH}_2)_3\text{-OH}$) cu TEOS-ul ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$) sau produșii de hidroliză silanolici ai acestuia (Si-OH) conform ecuațiilor:



s-au sintetizat:

- T, geluri cu raport molar TEOS: $\text{H}_2\text{O} = 1: 4$ (fără diol)
- G_1 , geluri cu raport molar TEOS: 1,3 PG = $1: 4: 1$ (cu diol)

- $G_{0,5}$, geluri cu raport molar TEOS: $\text{H}_2\text{O}: 1,3 \text{ PG} = 1: 4: 0,5$

Gelurile au fost uscate la temperatura de 60°C , timp de 3 ore. În figura 70 se prezintă curbele TG și DTA ale gelului T uscat la 200°C .

Pe curba TG până la 150°C apare o pierdere ușoară de masă, însoțită pe curba DTA de un efect slab endoterm, datorită apei adsorbite și produșilor volatili rezultați la condensare ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O). Până la 500°C se înregistrează o pierdere ușoară de masă atribuită reacției de policondensare.

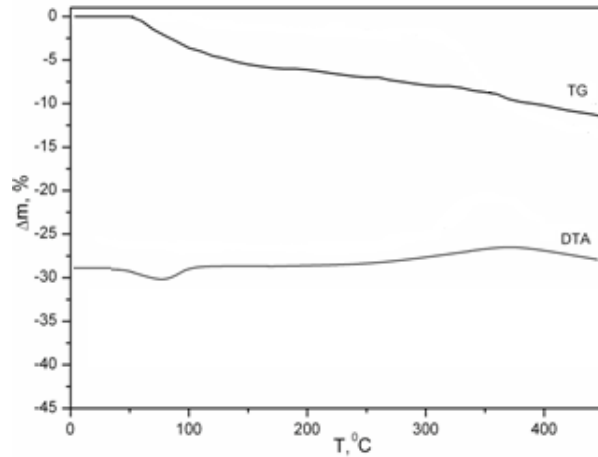


Fig. 70 Curbele TG și DTA ale gelului T tratat termic la 200°C

Gelurile G_1 și $G_{0,5}$ care conțin în compoziția lor și diol (1,3 PG) au fost tratate termic la 200°C pentru îndepărtarea moleculelor de substanțe volatile adsorbite pe suprafața acestora. În figura 71 se prezintă curbele termice TG și DTA obținute în aer până la 500°C pentru gelurile G_1 și $G_{0,5}$.

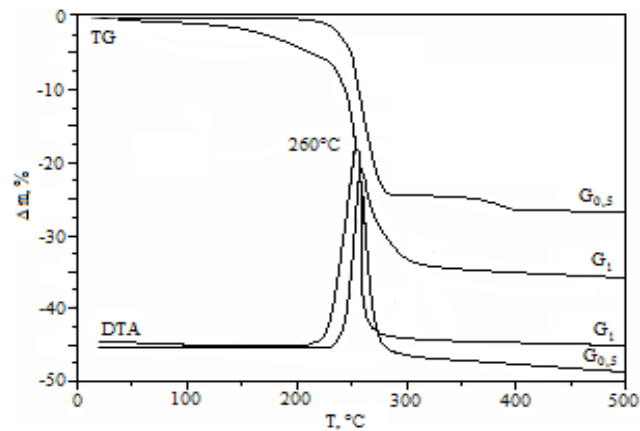
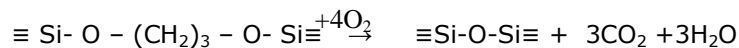


Fig. 71 Curbele TG și DTA ale gelurilor G_1 și $G_{0,5}$ tratate termic la 200°C

Pierderea de masă înregistrată în domeniul 200-300°C, însoțită de efect exoterm pe curba DTA, corespunde descompunerii oxidative (combustiei) a lanțurilor organice ale diolului legat chimic în procesul de gelifiere conform ecuației:



când se obține matricea de silice cu morfologie modificată.

Din figura 71 se constată că în cazul gelului $G_{0,5}$, unde raportul molar diol: TEOS este 0,5 :1 pierderea de masă este semnificativ mai mică decât în cazul

gelului G_1 , unde raportul molar este 1:1. Din studiile noastre s-a constatat că gradul de interacție dintre TEOS și diol crește cu creșterea cantității de diol adăugată până la un raport molar de amestecare diol: TEOS de aproximativ 1,25: 1. Interacția este mult mai eficientă la rapoarte molare mici [222]. Rezultatele analizei termice prezentate în figurile 70 și 71 pun în evidență foarte clar că are loc formarea de geluri hibride organic-anorganice în amestecurile TEOS-1,3PG.

Din analiza FT-IR (figura 72) se constată că spectrul (1) al gelului T (fără diol) tratat termic la 200°C prezintă benzi caracteristice matricii de silice la: 480 cm^{-1} atribuită legăturilor Si-O, 798 cm^{-1} atribuită structurii tetraedrice SiO_4 , 945 cm^{-1} asociată grupărilor Si-OH, 1080 cm^{-1} cu un umăr la 1200 cm^{-1} atribuită vibrațiilor de legătură Si-O-Si [222].

Benzile de la 1650 cm^{-1} (atribuită deformării legăturilor H-O-H) și cea din domeniul 3400-3500 cm^{-1} (atribuită grupărilor -OH din apă și din matrice) confirmă caracterul silanolic al gelului sintetizat cu un raport molar TEOS: H_2O de 1:4, corespunzător rezultatelor analizei termice.

Spectrul (2) al gelului $G_{0,5}$ (cu diol) tratat termic la 60°C prezintă pe lângă benzile caracteristice gelului de silice, și benzi ale diolului legat chimic la 3400 cm^{-1} atribuită legăturii (C-OH)- H [133].

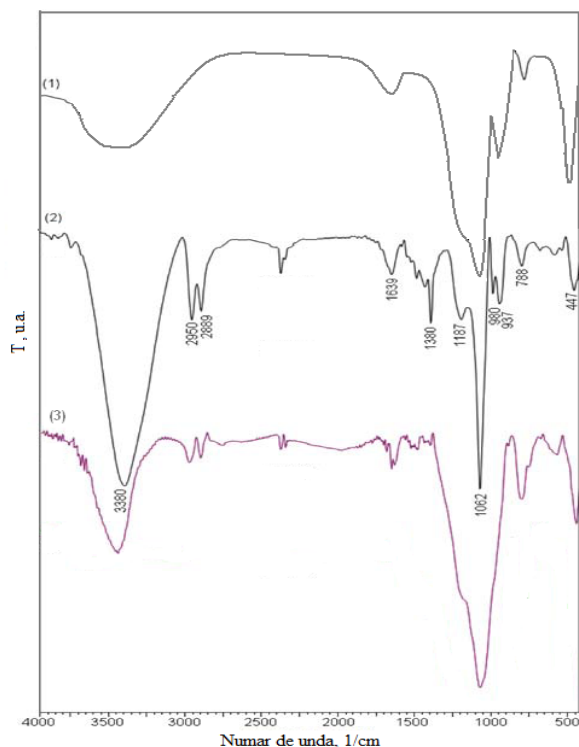


Fig. 72 Spectrele FT-IR ale gelului T tratat termic la 200°C (1) și a gelului $G_{0,5}$ tratat termic la 60°C (2) și la 200°C (3)

Înregistrarea benzilor de absorbție în domeniul 3000-2800 cm^{-1} și 1300-1400 cm^{-1} atribuite vibrațiilor legăturii C-H arată prezența diolului în gelul de silice.

Benzile din domeniul $1100-900\text{ cm}^{-1}$ caracteristice legăturii C-OH confirmă prezența diolului liber din porii gelului [134]. Deoarece la această temperatură matricea de silice nu este formată, benzile caracteristice ale acesteia se suprapun cu cele ale diolului.

În spectrul (3) al gelului $G_{0,5}$ tratat termic la 200°C , când gradul de policondensare al diolului este mai avansat, sunt înregistrate benzi caracteristice matricii de silice similare benzilor gelului T, alături de benzi ale diolului legat chimic în gelul hibrid de silice.

Din rezultatele prezentate se confirmă că se formează gelul hibrid organic-anorganic, care constituie suport pentru înglobarea reactanților și formarea in situ a combinațiilor complexe carboxilice ce funcționează ca precursori la obținerea de nanocompozite.

VI.2. Formarea și caracterizarea combinațiilor complexe în interiorul gelului hibrid TEOS-1,3-propandiol

VI.2.1. Sinteza combinațiilor complexe de tip carboxilat în porii gelului de silice

Pentru sinteza $M^{II}Cr_2O_4$ sub formă de nanoparticule înglobate în matrice de SiO_2 s-a utilizat **metoda sol-gel modificată**, care combină metoda descompunerii termice a combinațiilor complexe carboxilice cu metoda sol-gel [225-227]. Această nouă metodă de sinteză face posibilă obținerea cromiților metalici, în matricea de silice, la temperaturi relativ joase, sub formă de nanoparticule uniform dispersate și cu proprietăți controlate.

Au fost sintetizate 3 geluri:

(I) TEOS: $Cr(NO_3)_3$: $Zn(NO_3)_2$: 1,3-propandiol,

(II) TEOS: $Cr(NO_3)_3$: $Mg(NO_3)_2$: 1,3-propandiol,

(III) TEOS: $Cr(NO_3)_3$: $Ni(NO_3)_2$: 1,3-propandiol,

ale căror compoziții și caracteristici sunt prezentate în tabelul 14.

Tabel 14. Compozițiile și caracteristicile gelurilor sintetizate

Proba	Procente de masă (%) $M^{II}Cr_2O_4 / SiO_2$	Cantitate [moli]							t_{gel} (h)
		$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	TEOS	1,3 PG	H_2O	
(I)	50%	0,0128	0,00642	-	-	0,025	0,0289	0,1	118
(II)	50%	0,0156	-	0,00780	-	0,025	0,0351	0,1	117
(III)	50%	0,0132	-	-	0,0066	0,025	0,0422	0,1	132

La fiecare soluție de amestec de azotați de Cr (III) -M(II) - 1,3- propandiol, s-a adăugat o soluție etanolică de TEOS, în picături, sub agitare magnetică intensă. După o agitare timp de 30 de minute, pentru omogenizare, soluțiile limpezi obținute

(solul) au fost lăsate la gelifiere la temperatura camerei. Gelurile hibride transparente, de culoare verde închis, care conțin în pori soluțiile de azotați metalici și diol, au fost mojarate și uscate la temperatura de 40°C, timp de 6 ore. În figurile 73-75 sunt prezentate curbele termice TG și DTA ale gelurilor (I), (II) și (III) (TEOS: $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$: $\text{M}(\text{NO}_3)_2$: 1,3PG) uscate la 40°C.

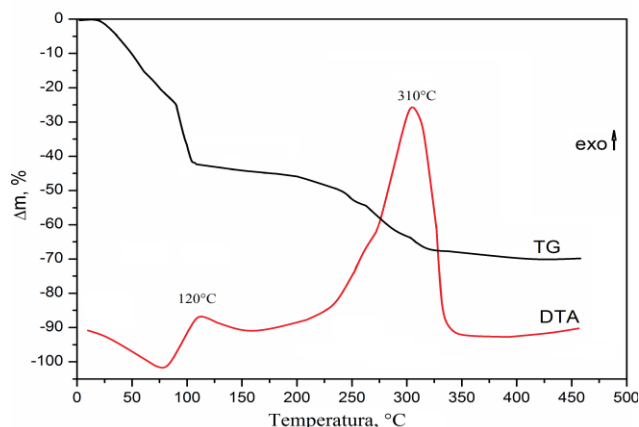


Fig. 73 Curbele TG și DTA ale gelului (I) uscat la 40 °C

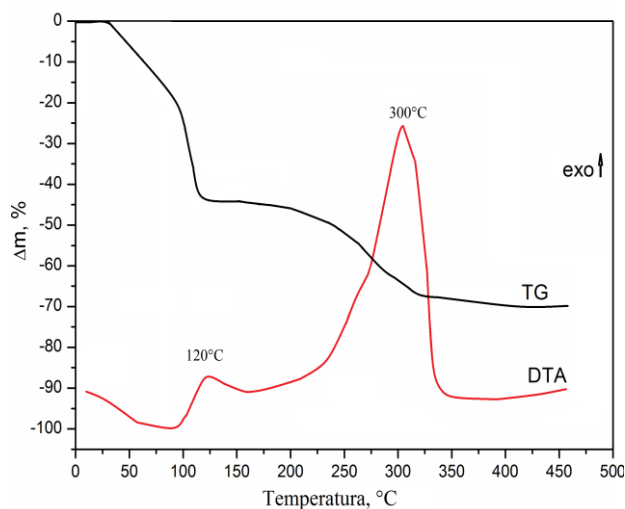


Fig. 74 Curbele TG și DTA ale gelului (II) uscat la 40 °C

Pe curbele DTA se înregistrează două efecte exoterme:

- un efect exoterm la aproximativ 130°C, ce este atribuit reacției redox dintre 1,3PG

și ionul NO_3^- din azotații de Cr(III) și M(II), în urma căreia se formează combinația complexă în porii gelului;

- un efect exoterm cu maximul la 330°C, care este atribuit descompunerii combinației de tip carboxilat înglobată în matricea de silice.

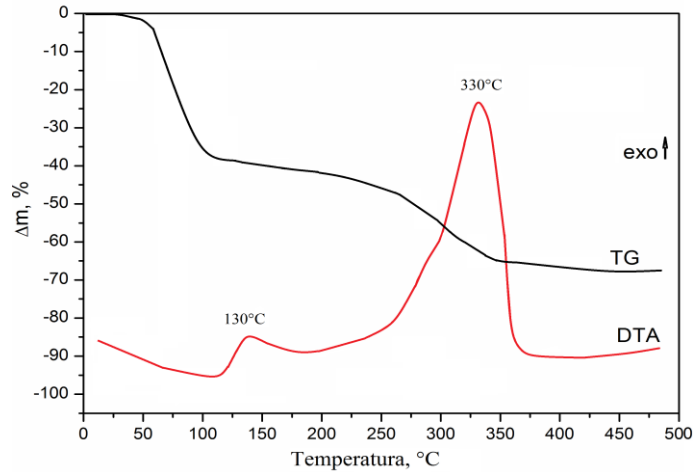


Fig. 75 Curbele TG si DTA ale gelului (III) uscat la 40 °C

În figurile 76-78 sunt înregistrate spectrele FT-IR ale celor trei geluri uscate la 40°C.

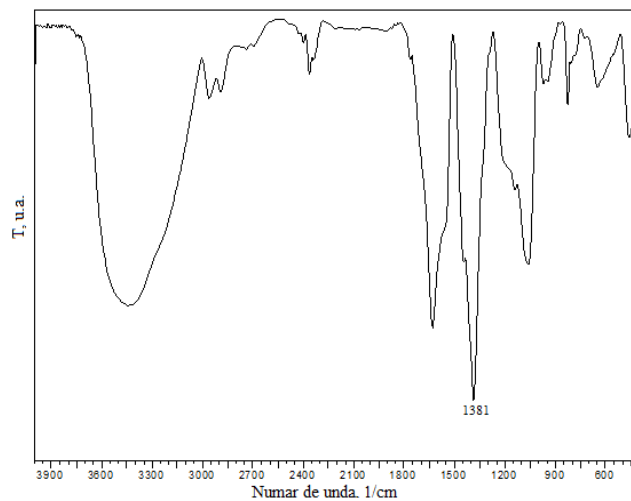


Fig. 76 Spectrul FT-IR al gelului (I) uscat la 40 °C

În toate cele trei spectre se remarcă, pe lângă benzile caracteristice gelului de silice și diolului (spectrul (2) din figura 72), prezența benzii intense de la 1380 cm^{-1} caracteristică ionului NO_3^- . Aceasta confirmă că azotații metalici, la temperatura de 40°C, se găsesc liberi în porii gelului.

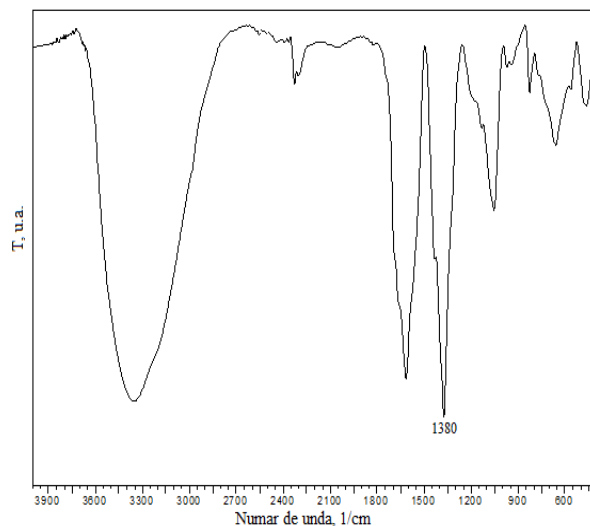


Fig. 77 Spectrul FT-IR al gelului (II) uscat la 40 °C

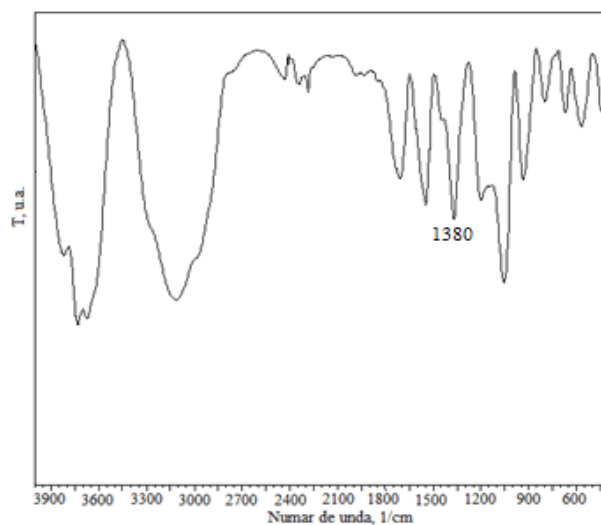


Fig. 78 Spectrul FT-IR al gelului (III) uscat la 40 °C

Din evoluția curbelor termice s-a stabilit ca temperatură optimă de sinteză a precursorilor carboxilici în porii gelului, temperatura de 150°C, când a avut loc reacția redox dintre azotații metalici (ionii NO_3^-) și 1,3-propandiol.

Gelurile obținute au fost studiate și caracterizate prin analiză termică, spectroscopie FT-IR, difracție de raze X și microscopie electronică TEM, în vederea stabilirii mecanismului de obținere a nanoparticulelor MCr_2O_4 din combinații complexe înglobate în matrice de silice.

VI.3. Obținerea nanocompozitei $ZnCr_2O_4/SiO_2$ din combinații complexe carboxilice înglobate în gelul hibrid TEOS-1,3-propandiol

Gelul (I) Cr, Zn-1,3PG obținut în urma procesului de gelifiere la temperatura camerei a fost uscat la 40°C, când s-a obținut un xerogel, care a fost apoi mojarat, iar pulberea obținută a fost tratată termic la temperatura de 140°C, când s-a format combinația complexă. Gelurile obținute au fost caracterizate prin analiză termică și analiză FT-IR.

În cazul combinației complexe de tip *carboxilat de Cr(III) și Zn(II)* înglobată în porii gelului de silice, din analiza termică a gelului obținut la temperatura de 140°C (figura 79) se observă pe curba TG că pierderea de masă are loc în 2 etape.

Pierderea de masă înregistrată, într-o primă etapă, până la 200 °C, corespunde eliminării apei adsorbite și desfășurării procesului de policondensare a matricii de silice.

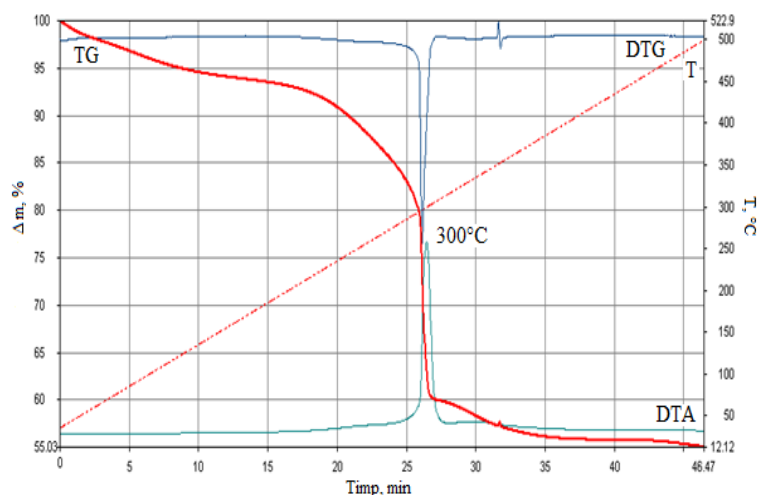


Fig. 79 Curbele termice ale gelului (I) obținut la 140°C

Etapa a doua, cu pierdere de masă ce se desfășoară în domeniul 200 – 300 °C, este atribuită descompunerii oxidative a combinației complexe de tip hidroxicarboxilat de Cr(III) și Zn(II), în porii gelului, însoțită de un efect exoterm la ~ 300 °C pe curba DTA. Până la 500°C are loc arderea carbonului rezidual și eventual a grupărilor etoxi reziduale, cu efect slab exoterm, larg, precum și eliminarea de grupări – OH din rețeaua matricii de silice. Reziduu final corespunde sistemului oxidic înglobat în matricea de SiO_2 .

În figura 80 este prezentat spectrul FT-IR al gelului (I) obținut la temperatura de 140 °C, când reacția redox diol – azotat metalic este finalizată, cu formarea în porii gelului a combinațiilor complexe de tip hidroxicarboxilați de Cr(III) și Zn(II).

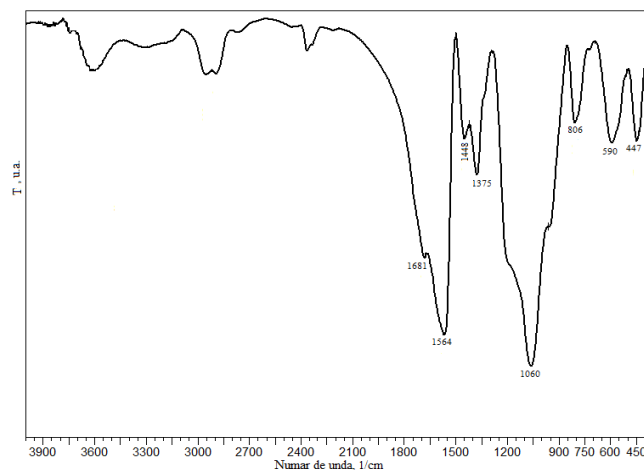


Fig. 80 Spectrul FT-IR al gelului (I) obținut la 140°C

Ca urmare a oxidării diolilor la anionii carboxilat (malonat), în intervalul 1300 – 1700 cm⁻¹ apar benzile caracteristice vibrațiilor grupărilor carboxilat [228]. Benzile de la ~1564 cm⁻¹ și 1681 cm⁻¹ sunt atribuite vibrației $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ care se suprapune cu banda caracteristică vibrației H₂O (1650 cm⁻¹) [204, 229]. În domeniul 1300-1450 cm⁻¹ se evidențiază benzile caracteristice grupării $\nu_s(\text{COO}^-)$ și $\nu_s(\text{CO}) + \delta(\text{OCO})$ [204, 230, 231]. Benzile de absorbție din domeniul 2800-3000 cm⁻¹ sunt atribuite atât grupărilor -CH₂-, -CH₃ din carboxilați cât și diolilor legați chimic în rețeaua gelului.

Banda intensă de la 1060 cm⁻¹ corespunde vibrației $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ iar benzile de la 806 cm⁻¹ și 447 cm⁻¹ sunt atribuite vibrațiilor de întindere simetrice $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ respectiv vibrațiilor de întindere caracteristice legăturii Si-O- [231].

Gelul (I) obținut la 140°C a fost tratat termic la 380°C, după descompunerea combinațiilor complexe, dar înainte de 400°C, când are loc transformarea Cr₂O_{3+x} în Cr₂O₃. În figura 81 în spectrul FT-IR al gelului tratat termic la 380°C, pe lângă benzile caracteristice matricii de silice, se înregistrează o bandă caracteristică la 945 cm⁻¹ ce corespunde oxidului de crom (VI) format din descompunerea combinației complexe [195].

Prin calcinarea gelului la 580 °C, această bandă se menține sub forma unui umăr, ca urmare a stabilizării Cr₂O_{3+x}, dar are loc și tranziția oxidului de crom nestoichiometric (Cr(VI)) în oxid de crom stoichiometric (Cr(III)) la 400°C, când acesta începe să reacționeze cu ZnO formând cromitul de zinc [228]. În spectru, se înregistrează benzi de absorbție caracteristice la 626 și 538 cm⁻¹ atribuite spinelului ZnCr₂O₄, alături de benzile caracteristice matricii de silice. În spectrul FT-IR al gelului calcinat la 1000°C sunt prezente aceleași benzi de absorbție ale cromitului format și ale matricii de silice.

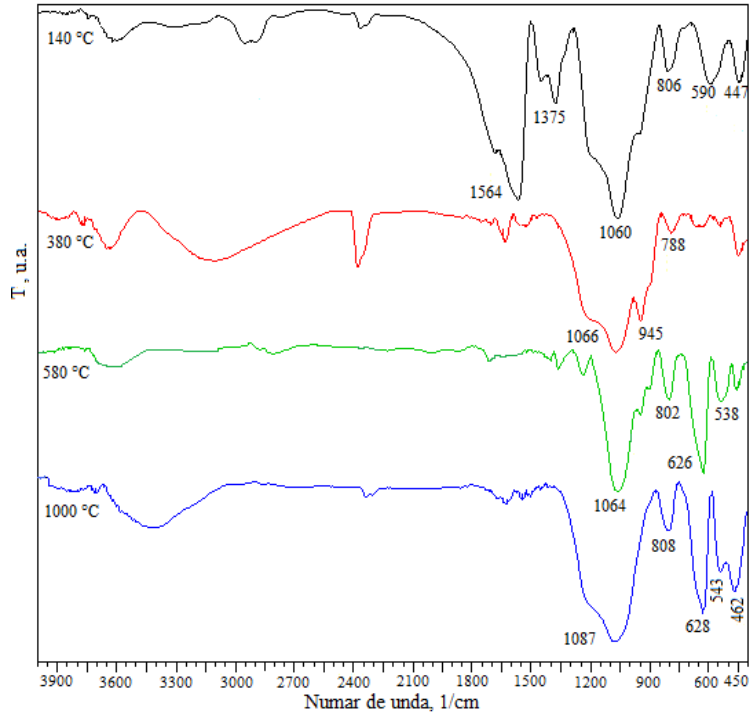


Fig. 81 Spectrele FT-IR al gelului (I) obținut la 140°C și calcinat la 380, 580 și 1000 °C

Pulberile obținute prin calcinarea gelului (I) la 400°C, 600°C și 1000 °C au fost supuse analizei difractometrice de raze X. Difractogramele de raze X prezentate în figura 82, pentru probele calcinate evidențiază prezența fazei spinelice de cromit de zinc începând cu 400°C. Odata cu creșterea temperaturii la 600°C și 1000°C, gradul de cristalinitate a fazei spinelice de $ZnCr_2O_4$ crește, acesta înregistrându-se ca fază unică în sistem [228].

Valorile diametrelor medii ale particulelor calculate cu relația lui Scherrer sunt prezentate în tabelul 15, din care se constată că $ZnCr_2O_4$ înglobat în matrice de silice, obținut prin această metodă de sinteză are dimensiuni nanometrice.

Tabelul 15. Diametrele medii ale cristalitelor de $ZnCr_2O_4$

Nr. crt.	Proba	Temperatura [°C]	Diametrul mediu [nm]
1	$ZnCr_2O_4$	400	-
2	$ZnCr_2O_4$	600	16,2
3	$ZnCr_2O_4$	1000	26,4

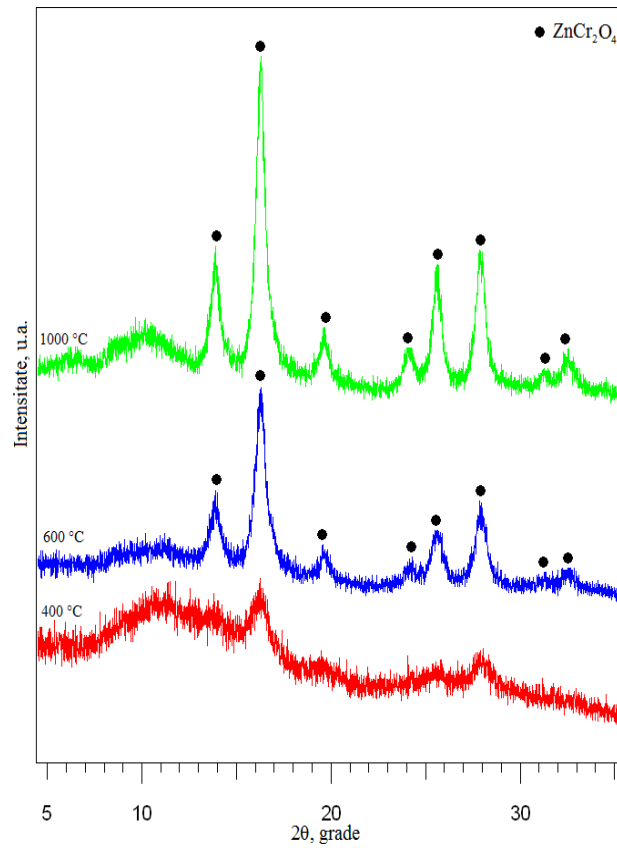


Fig. 82 Difractogramele RX ale gelului (I) tratat termic la 400, 600 și 1000°C

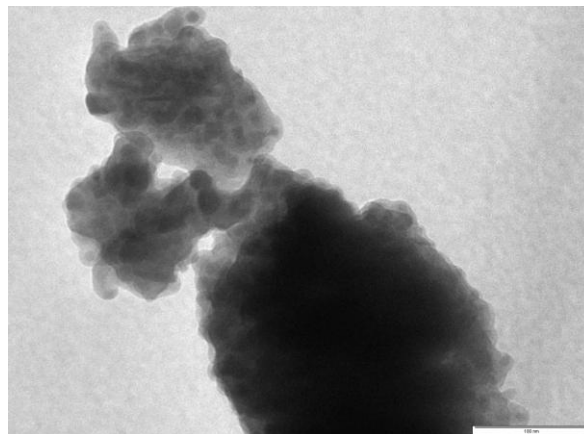


Fig. 83 Imaginea TEM a gelului (I) calcinat la 1000°C

Gelul calcinat la 1000 °C, unde a fost menținut timp de 2 ore, a fost analizat prin microscopia electronică TEM pentru a observa distribuția nanoparticulelor de $ZnCr_2O_4$ în interiorul matricii de silice.

Dupa cum se observă în imaginea prezentată în figura 83, nanoparticulele de cromit de zinc sunt omogen dispersate în matrice, iar dimensiunile lor sunt mai mici de 50 nm.

VI.4. Obținerea nanocompozitei $MgCr_2O_4/SiO_2$ din combinații complexe carboxilice înglobate în gelul hibrid TEOS-1,3-propandiol

Similar gelului (I), gelul (II) Cr, Mg-1,3PG tratat termic la temperatura de 140°C a fost supus analizei termice și analizei spectroscopice FT-IR.

În figura 84, pe curba TG se înregistrează o pierdere de masă cu viteză constantă până la aproximativ 200°C corespunzătoare eliminării din sistem a apei adsorbite. Pierderea de masă din intervalul 200-280°C este atribuită eliminării apei coordonate din structura combinației complexe.

În intervalul 280-310°C are loc o pierdere de masă cu viteză mare, însoțită de un efect exoterm pe curba DTA, ce corespunde descompunerii oxidative a combinației complexe carboxilice. La temperatura de ~330°C pe curba DTA se înregistrează un efect exoterm cu pierdere lentă de masă, ce poate corespunde arderii carbonului și resturilor organice. Până la 500°C masa rămâne constantă, reziduul fiind format din amestecul de oxizi metalici înglobați în matricea de silice.

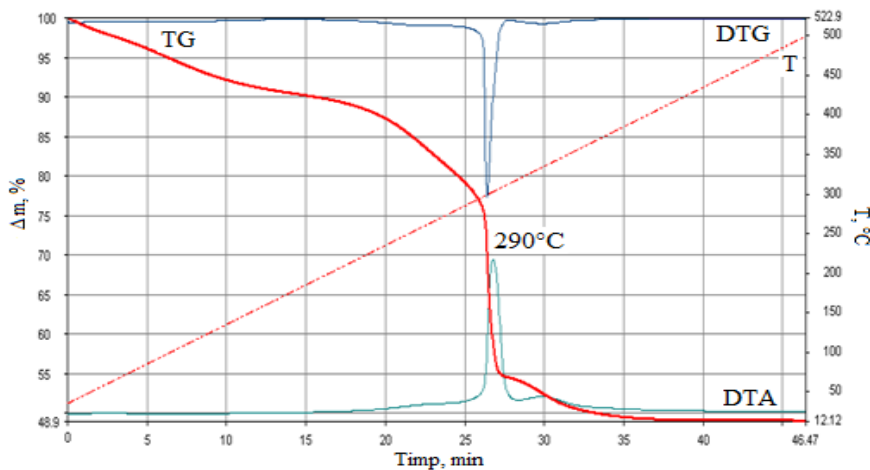


Fig. 84 Curbele termice ale gelului (II) sintetizat la 140°C

Din analiza FT-IR (figura 85) a gelului (II) obținut la 140°C în spectru, pe lângă benzile corespunzătoare matricii de silice, se observă prezența benzilor caracteristice grupării carboxilat $\nu_{as}(COO^-)$ la 1568 cm^{-1} și $\nu_s(COO^-)$ la 1381 cm^{-1} .

În spectrul FT-IR al probei calcinate la 380 °C, când a avut loc descompunerea combinației complexe, benzile grupării carboxilat dispar, iar în

spectru se înregistrează două benzi de absorbție la 939 cm⁻¹ ce confirmă prezența Cr^{VI} din Cr₂O_{3+x}, respectiv din MgCrO₄ [228].

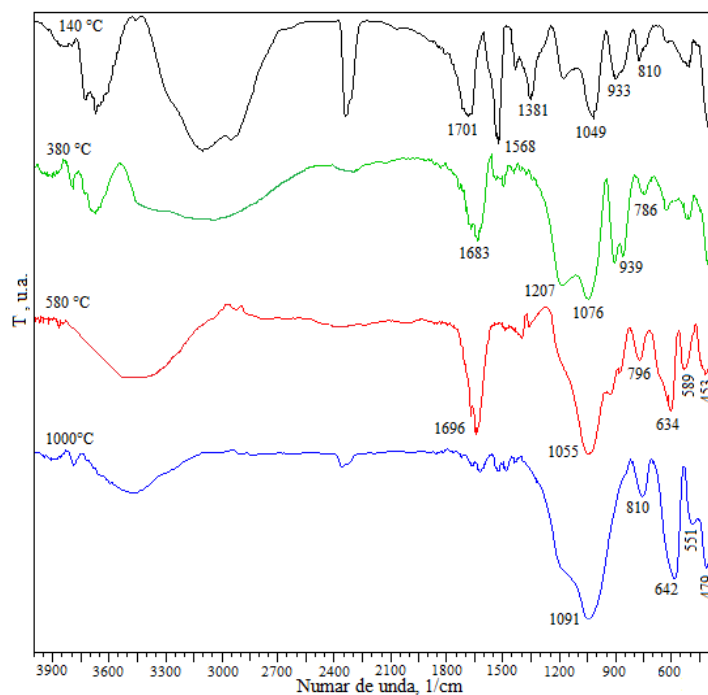
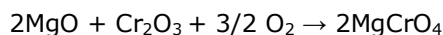


Fig. 85 Spectrele FT-IR ale gelului (II) obținut la 140°C și calcinat la 380, 580 și 1000°C

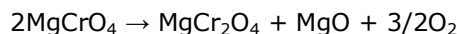
La 580°C aceste benzi dispar, iar în spectru se înregistrează benzi de absorbție la 634 și 589 cm⁻¹ atribuite MgCr₂O₄, ceea ce susține că formarea acestuia are loc prin descompunerea MgCrO₄, ca fază intermediară. Formarea cromitului de magneziu este confirmată prin cele două benzi de absorbție caracteristice înregistrate în spectrul FT-IR de la 1000°C.

Din analiza de difracție de raze X a gelului (II) tratat termic la 400°C și 600°C (figura 85) se constată că MgCr₂O₄ începe să se formeze ca fază cristalină alături de faza α-Cr₂O₃ de la temperatura de 600°C, când are loc descompunerea intermediarului MgCrO₄.

La 1000°C faza spinelică MgCr₂O₄ este bine cristalizată, dar în difractogramă sunt încă prezente și linii de difracție ale α-Cr₂O₃. Prezența fazei cristaline de α-Cr₂O₃ la această temperatură ridicată, unde se află și MgO ale cărui linii se suprapun cu cele ale MgCr₂O₄, se explică prin faptul că la formarea cromatului de magneziu, conform reacției:



o parte (jumătate) din cantitatea de Cr₂O₃ nu reacționează. La descompunerea MgCrO₄ conform reacției:



se formează MgCr₂O₄ în amestec cu α-Cr₂O₃ și MgO stabiliți în matricea de silice.

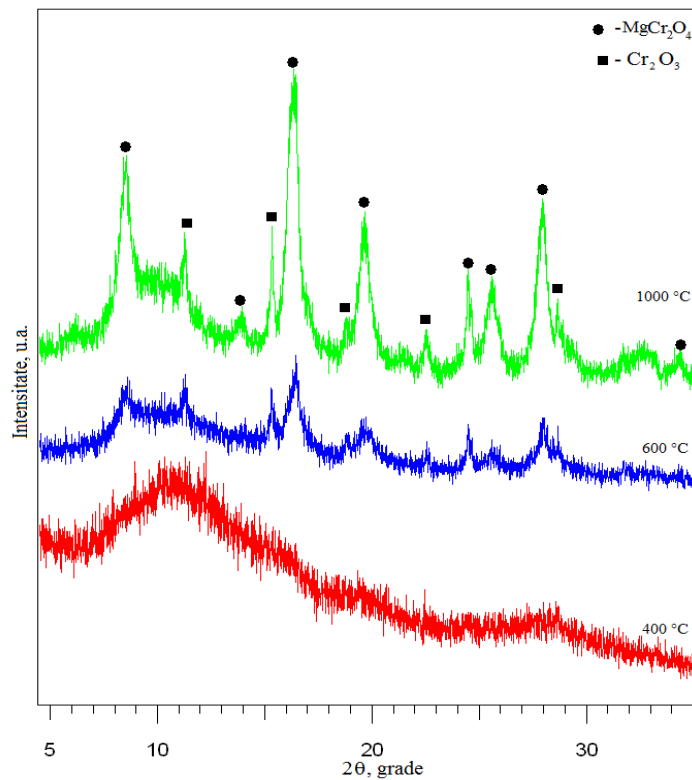


Fig. 86 Difractogramele RX ale gelului (II) tratat termic la 400, 600 și 1000°C

În tabelul 16 sunt redate valorile diametrelor medii ale particulelor de cromit de magneziu obținut la diferite temperaturi, calculate cu formula lui Scherrer.

Tabelul 16. Diametrele medii ale particulelor de $MgCr_2O_4$

Nr. crt.	Proba	Temperatura [°C]	Diametrul mediu [nm]
1	$MgCr_2O_4$	400	-
2	$MgCr_2O_4$	600	18,5
3	$MgCr_2O_4$	1000	31,4

Din imaginea TEM a gelului (II) tratat termic la 1000°C (figura 87) se observă că nanoparticulele de cromit de magneziu sunt uniform dispersate în matricea de silice, iar dimensiunile lor nu depășesc 40 nm.

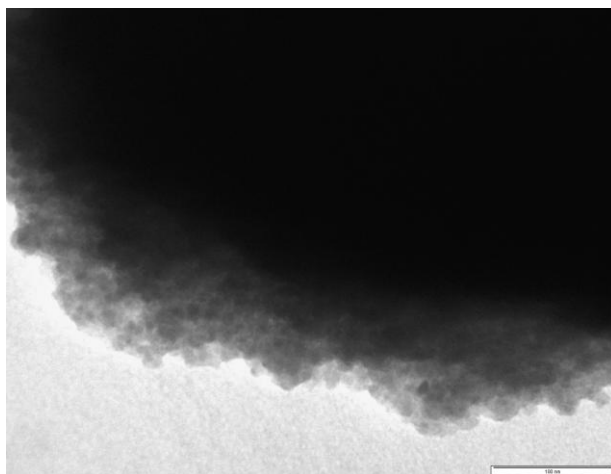


Fig. 87 Imaginea TEM a gelului (II) calcinat la 1000°C

VI.5. Obținerea nanocompozitei NiCr₂O₄/SiO₂ din combinații complexe carboxilice înglobate în gelul TEOS-1,3-propandiol

Gelul (III) Cr, Ni-1,3PG, tratat termic la 140°C, când reacția redox dintre NO₃⁻ și 1,3PG a avut loc cu formarea combinațiilor complexe de tip carboxilat de Cr(III), respectiv Ni(II) în porii gelului hibrid de silice, a fost supus analizei termice și spectroscopiei FT-IR.

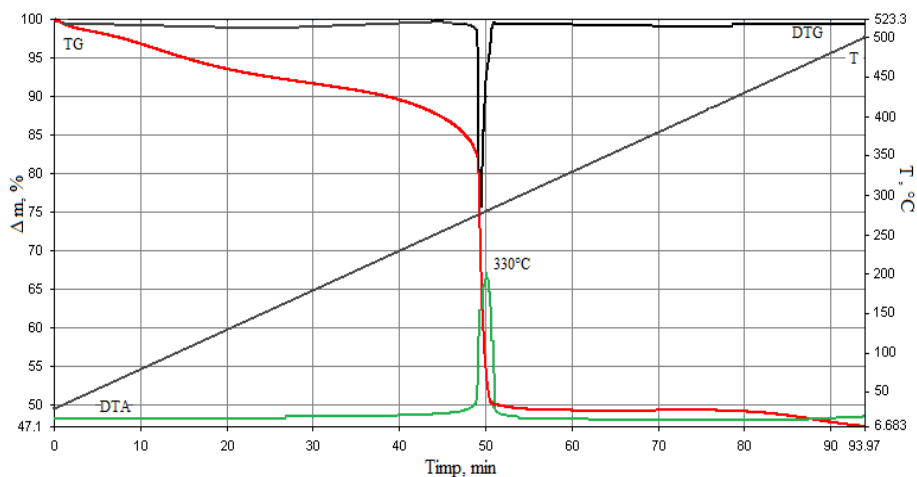


Fig. 88 Curbele termice ale gelului (III) sintetizat la 140°C

În figura 88 sunt înregistrate curbele termice ale gelului (III) tratat termic la 140°C.

Pierderea lentă de masă până la 230°C se poate datora eliminării apei adsorbite și a apei din procesul de policondensare a gelului de silice. În intervalul de temperatură 230-270°C, pierderea de masă este atribuită eliminării apei de coordinare, când compusul devine instabil, astfel, în intervalul 270-300 are loc descompunerea oxidativă a combinației complexe cu pierdere de masă bruscă, însoțită de un efect exoterm pe curba DTA.

Până la 500°C masa rămâne constantă, fiind formată din amestecul de oxizi Cr_2O_3 și NiO.

În figurile 89 și 90 sunt prezentate spectrele FT-IR ale gelului hibrid (III) tratat termic la diferite temperaturi.

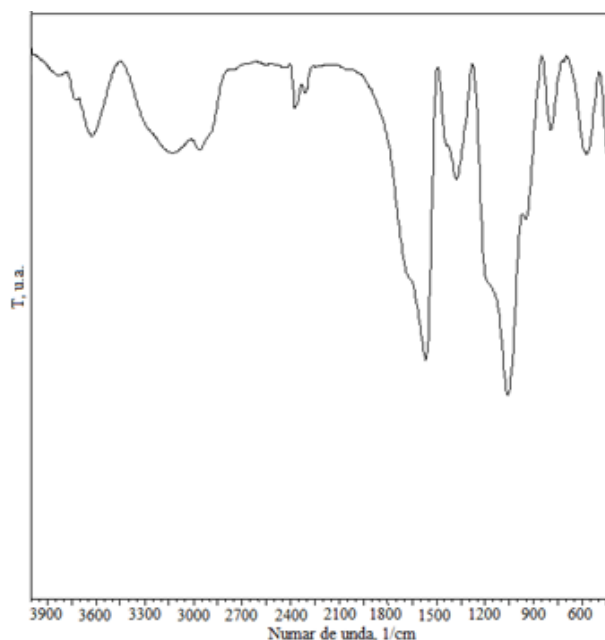


Fig. 89 Spectrele FT-IR ale gelului (III) tratat termic la 140°C

În spectrul FT-IR al gelului tratat la 140 °C, când reacția redox a avut loc, se înregistrează benzile caracteristice formării combinației complexe carboxilice $\nu_{as}(COO^-)$ în domeniul 1500 – 1700 cm^{-1} respectiv $\nu_s(COO^-)$ în domeniul 1300 – 1400 cm^{-1} , suprapuse parțial cu benzi ale gelului de silice. La 380 °C (figura 90), în spectrul FT-IR, pe lângă benzile atribuite matricii de silice se înregistrează două benzi în intervalul 900-950 cm^{-1} ce pot fi atribuite cromului hexavalent din Cr_2O_{3+x} sau/și din cromatul de nichel $NiCrO_4$ care se poate forma în aceste condiții [232].

La temperatura de 580 °C (figura 90) banda de la 948 cm^{-1} se menține sub forma unui umăr, care confirmă că în aceste condiții mai există și Cr(VI) stabilizat în matricea de silice. În spectrul FT-IR la 1000°C se înregistrează două benzi clare de intensitate mare ale $NiCr_2O_4$ înglobat în porii matricii de silice [232].

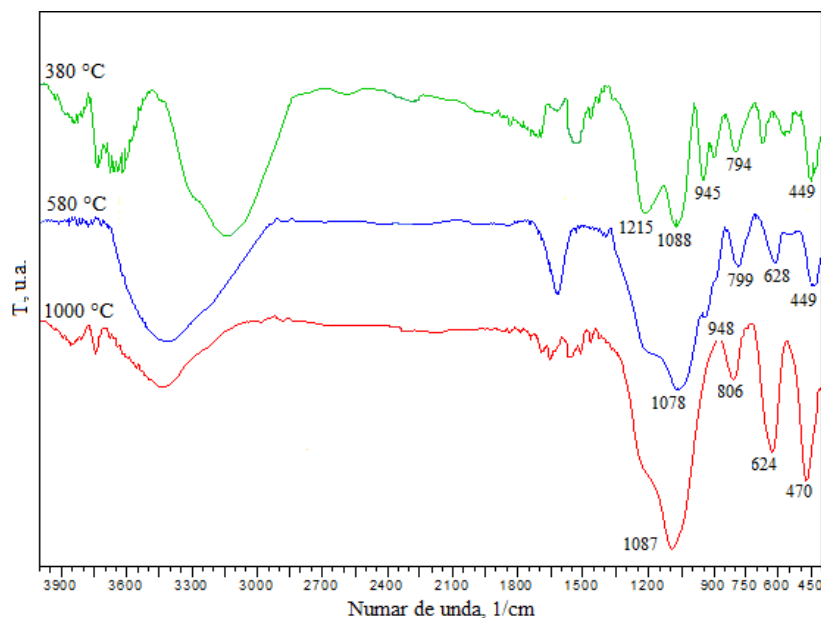


Fig. 90 Spectrele FT-IR ale gelului (III) tratat termic la 380, 580 și 1000°C

Din analiza de difracție de raze X ale gelului (III) Cr, Ni-1,3PG calcinat la 400, 600 și 1000°C (figura 91), se constată că la 400°C pulberea este relativ amorfă, iar la 600°C în difractogramă se înregistrează linii de difracție atribuite fazei spinelice de NiCr₂O₄. Proba calcinată la 1000°C prezintă în difractogramă liniile cromitului de nichel bine cristalizat, ca fază unică în matricea de silice.

Pentru a se urmări dispersia nanocompozitelor de cromit de nichel în interiorul matricii de silice s-a utilizat microscopia electronică TEM pentru proba calcinată la 800 și 1000 °C din care s-a observat o dispersie omogenă a nanoparticulelor, cu omogenitate mai mare la cea tratată termic la 1000 °C [232].

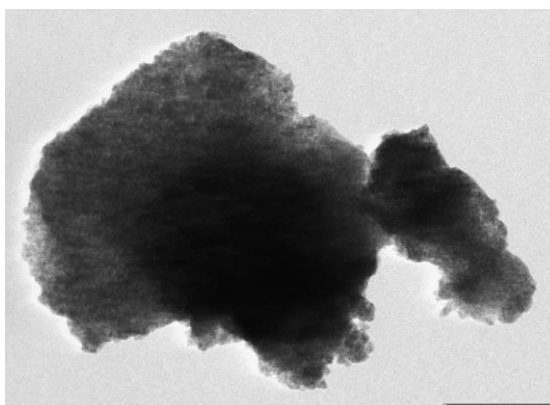


Fig. 92 Imaginea TEM a gelului (III) la 800°C

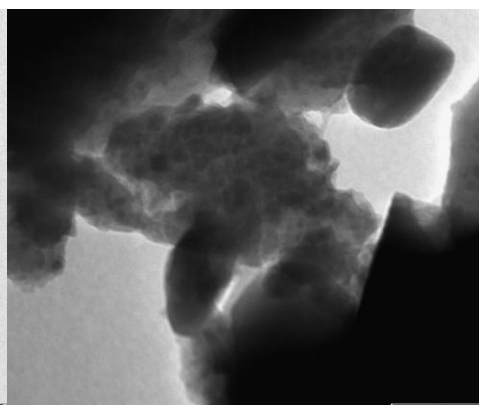


Fig. 93 Imaginea TEM a gelului (III) la 1000°C

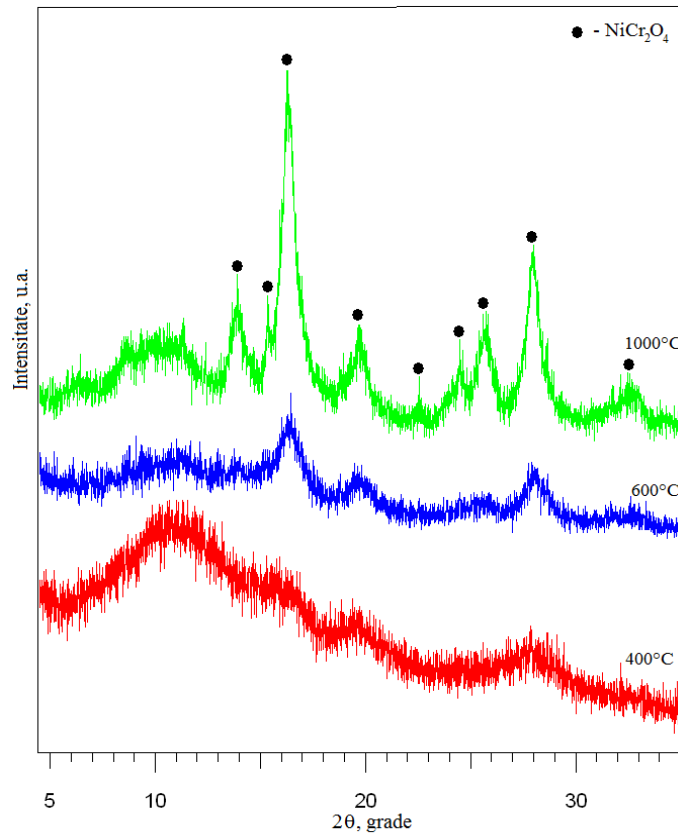


Fig. 91 Difractogramele RX ale gelului (III) calcinat la 400, 600 și 1000°C

VI.6. Schema de obținere a nanocompozitelor de tip MCr_2O_4

Coroborând faptele experimentale, privind operații și variabile de proces acumulate din experimentele prezentate în capitolul VI, s-a elaborat o schemă tehnologică multifuncțională, adaptabilă particularităților necesitate de fiecare caz.

În figura 94 se prezintă schema utilizată pentru sinteza nanocompozitelor MCr_2O_4/SiO_2 prin metoda sol-gel modificată.

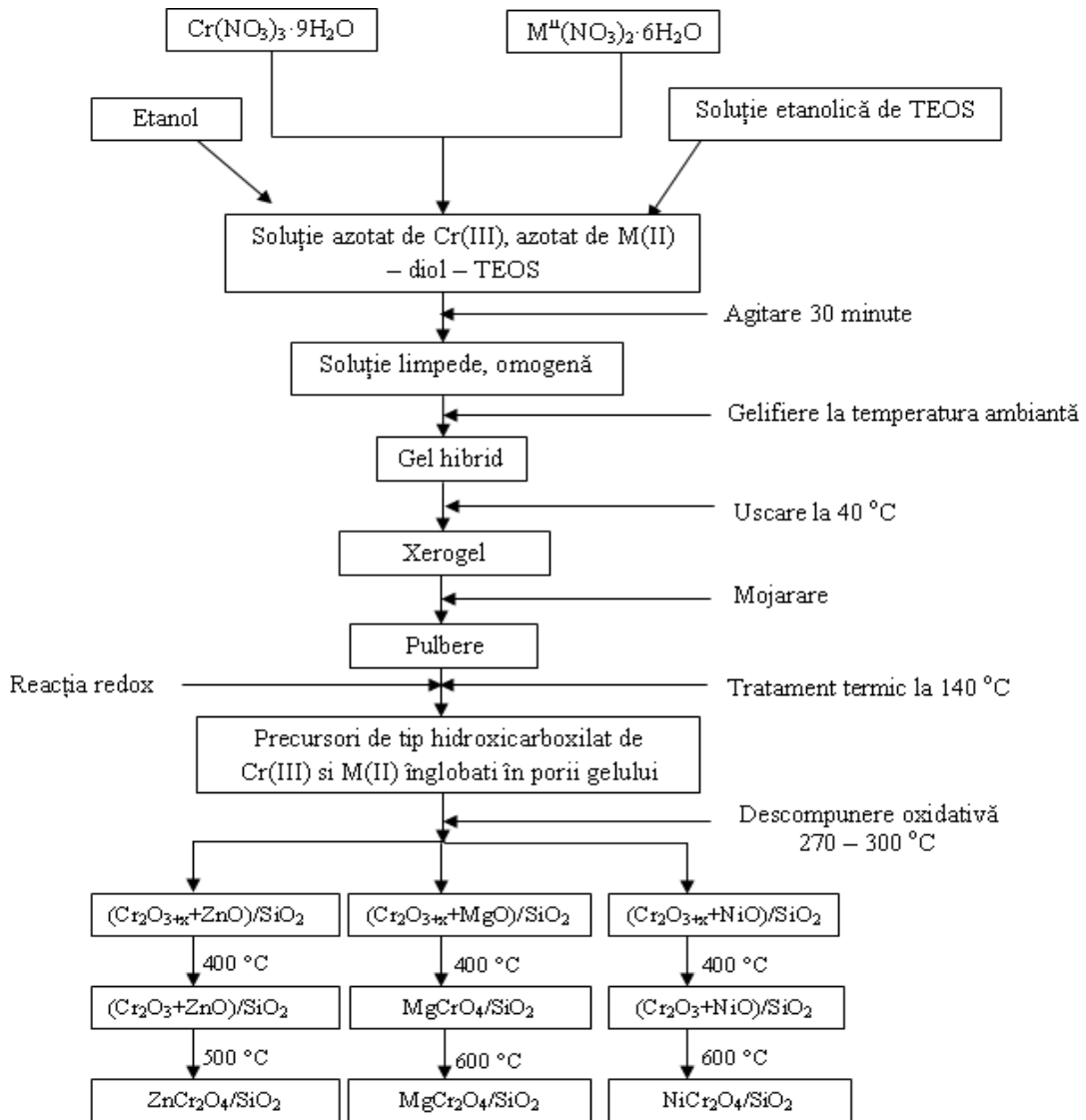


Fig. 94 Schema de obținere a nanocompozitelor de tip MCr₂O₄ prin metoda sol-gel modificată

VI.7. Concluzii

În cercetarile experimentale s-au obținut $ZnCr_2O_4$, $MgCr_2O_4$ și $NiCr_2O_4$ înglobați în matrice de silice, ca nanocompozite 50% MCr_2O_4 / 50% SiO_2 , prin metoda descompunerii unor combinații complexe de tip hidroxycarboxilați la temperaturi scăzute, dar mai mari de 400°C. Precursorii de tip carboxilat au fost obținuți prin reacția redox dintre azotații metalici și 1,3-propandiol desfașurată în porii gelului de silice la încălzirea controlată până la 140°C a gelurilor hibride TEOS-1,3-propandiol-azotați metalici.

Din studiile de analiză termică și spectroscopie FT-IR s-a constatat că, cromitul de zinc se formează direct în porii matricii prin reacția oxizilor Cr_2O_3 și ZnO rezultați la descompunerea termică a amestecului de precursori. $ZnCr_2O_4$ format, cristalizează la temperaturi joase, începând cu 400°C, așa cum reiese din difractogramele de raze X.

În cazul cromitului de magneziu s-a pus în evidență prin analiza termică și FT-IR, formarea fazei intermediare de $MgCrO_4$ în porii gelului, care se descompune la 480-500°C cu formarea $MgCr_2O_4$, care cristalizează începând cu 600°C după cum reiese din difractogramele RX. La 1000°C nu se formează ca fază unică $MgCr_2O_4$, în matricea amorfă de silice fiind prezenți și oxizii simpli Cr_2O_3 și MgO care se stabilizează în matrice.

Mecanismul de formare a $MgCr_2O_4$ atât "bulk" cât și în matrice de silice este același, însă datorită dispersiei ridicate, dimensiunii reduse a particulelor și cristalizării avansate a oxizilor în matricea de silice reacția de formare a cromitului nu este totală nici la 1000°C.

Cromitul de nichel se formează prin reacția Cr_2O_3 cu NiO la temperaturi mai ridicate (~ 600°C), comparativ cu cromitul de zinc.

Din datele obținute din difractometria de raze X și microscopia electronică TEM se constată că cei trei cromiți se obțin sub formă de nanocristalite, fiind uniform dispersați în matricea de silice.

S-a elaborat schema tehnologică utilizată pentru sinteza nanocompozitelor MCr_2O_4/SiO_2 prin metoda sol-gel modificată.

VII. Nanocompozite $M^{II}Cr_2O_4/SiO_2$ din precursori organo-metalici înglobați în porii gelului hibrid TEOS-PVA

VII.1. Formarea și caracterizarea gelului hibrid PVA-Diol-TEOS

Alcoolul polivinilic (PVA) este un polimer sintetic biocompatibil cu un număr mare de grupări hidroxil, ce pot reacționa (interacționa) conducând la modificări ale structurii acestuia. Hidrogelurile de PVA au fost intens studiate pentru numeroase aplicații biomedicale și farmaceutice datorită avantajelor pe care le prezintă fiind netoxice, necancerigene și bioadezive. Din studiile anterioare ale grupului de cercetare privind obținerea unor nanocompozite magnetice utilizând molecule mici de diol ca agent de reducere pentru azotații metalici, în sistemul **TEOS- diol-** azotat metalic, s-a arătat că aceștia interacționează cu grupările silanol modificând structura gelurilor și implicit caracteristicile matricii finale de silice [233, 234]. Din literatură [235] și din studiile noastre [134, 135] s-a constatat că sunt posibile interacțiuni atât între **PVA-diol**, cât și între **PVA-TEOS**, care în final conduc la formarea unor matrici de silice cu morfologie modificată.

În cadrul tezei s-a urmărit obținerea nanocompozitei $M^{II}Cr_2O_4/SiO_2$ în sistemul: azotați metalici- PVA-TEOS, unde PVA-ul are rolul de reactant reducător față de azotații metalici (oxidanți), când se obțin compușii organo-metalici (precursori) în interiorul gelului hibrid.

Tabel 17. Cantitățile de materiale necesare sintezei gelurilor

Proba	Cantitate/moli					Raport molar TEOS:PD:PVA ([C-C])
	TEOS	1,3- propandiol (PD)	PVA		H ₂ O	
			PVA	unități [C-C]		
PVA	-	-	$1,217 \cdot 10^{-5}$	0,0166	1,11	0:0:1
PVA-PD _{0,5}	-	0,0083	$1,217 \cdot 10^{-5}$	0,0166	1,11	0:1:2
PVA-PD ₁	-	0,0166	$1,217 \cdot 10^{-5}$	0,0166	1,11	0:1:1
TEOS- PVA	0,0166	-	$1,217 \cdot 10^{-5}$	0,0166	1,11	1:0:1
TEOS- PVA-PD _{0,5}	0,0166	0,0083	$1,217 \cdot 10^{-5}$	0,0166	1,11	2:1:2
TEOS- PVA-PD ₁	0,0166	0,0166	$1,217 \cdot 10^{-5}$	0,0166	1,11	1:1:1

În tabelul 17 sunt prezentate compozițiile necesare sintezei gelurilor hibride în variantele propuse: PVA-Diol, PVA-TEOS și PVA-Diol-TEOS.

(i) Formarea gelului hibrid PVA- diol (1,3-propandiol)

Pentru a se pune în evidență interacția dintre PVA și diol, s-au studiat comparativ gelurile PVA, PVA-PD (la diferite rapoarte molare PVA: diol) (tabel 17) prin analiză termică și spectroscopie FT-IR.

Astfel, s-au sintetizat geluri, prin adaos de soluție de PVA 4% peste 1,3-propandiol în rapoarte molare de PVA:PD = 2: 1, respectiv 1:1.

În figura 95 se prezintă curbele termice ale gelului de **PVA** simplu obținut prin gelifiere la temperatura camerei.

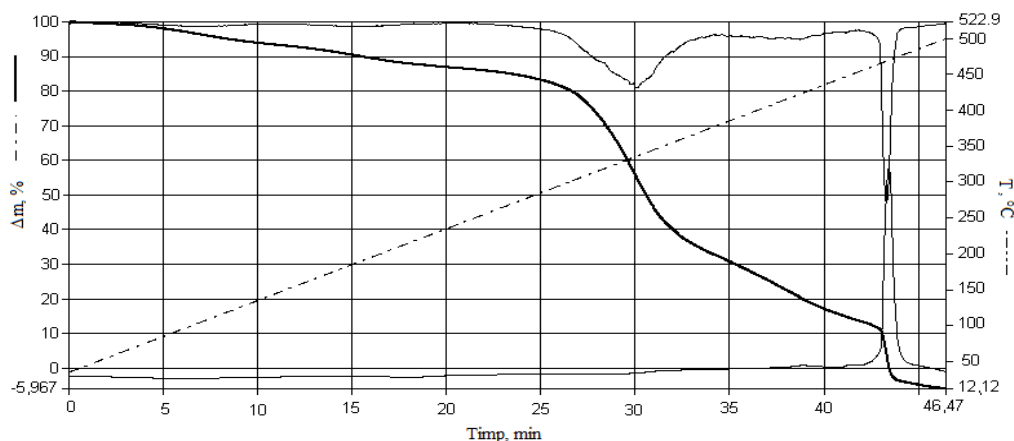


Fig. 95. Curbele termice ale gelului de PVA simplu obținut la temperatura camerei

Pe curba TG se înregistrează pierdere de masă în patru etape: pierderea apei adsorbite (până la 200°C), dehidratarea parțială a PVA-ului cu formarea polienei (până la 370°C), urmată de descompunerea acesteia în domeniul 370-430°C. A patra etapă de pierdere de masă corespunde arderii carbonului rezidual (până la 500°C) însoțită de un efect exoterm pe curba DTA [236].

În figura 96 sunt redată curbele termice ale gelurilor **PVA-PD_{0,5}** (curbele (a)) și **PVA-PD₁** (curbele (b)). Evoluția termică a gelului hibrid PVA-PD_{0,5} prezintă unele modificări comparativ cu cea a gelului simplu de PVA. Astfel, pierderea de masă până la 250°C crește semnificativ (de la 13 % în cazul PVA-ului simplu la 28%) datorită cantității mai mari de apă adsorbită și a volatilizării 1,3-propandiolului (a cărui temperatură de volatilizare este de 210°C) [236].

Pierderea de masă ce are loc în domeniul 270-370°C (de aproximativ 50%) însoțită de un efect endoterm în prima parte urmat de un efect slab exoterm în a doua parte, indică faptul că a avut loc o interacție parțială între grupările -OH din PVA și cele din 1,3-propandiol. Astfel, alături de dehidratarea grupărilor -OH din PVA, are loc și arderea lanțurilor organice -O-CH₂-CH₂-CH₂-O formate, generând un efect slab exoterm la aproximativ 325°C. Descompunerea lanțurilor PVA-ului continuă în domeniul 375-475°C, însoțită de un alt efect exoterm, cu formarea unui reziduu carbonic ce arde la aproximativ 500°C. Conform evoluției curbelor termice din figura 96 curbele (b) se constată că, prin creșterea cantității de 1,3-propandiol în amestec, pierderea de masă ce are loc până la 250°C crește semnificativ datorită evaporării cantității de diol neinteracționat. În acest caz, descompunerea termică a părții organice are loc la temperaturi mai scăzute (450°C) [236].

VII.1. Formarea si caracterizarea gelului hibrid PVA-diol-TEOS 125

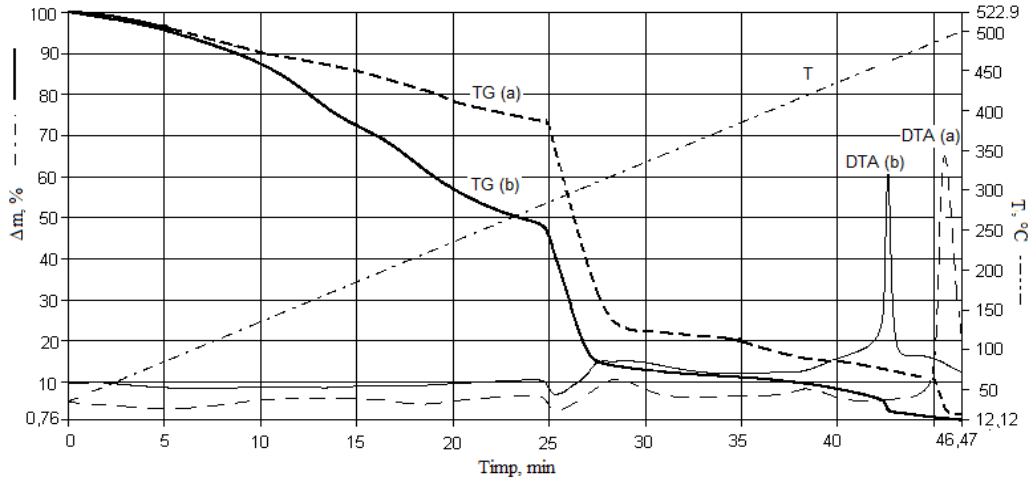


Fig. 96. Curbele termice ale gelurilor PVA-PD_{0,5} (a) și PVA-PD₁ (b) obținute la temperatura camerei

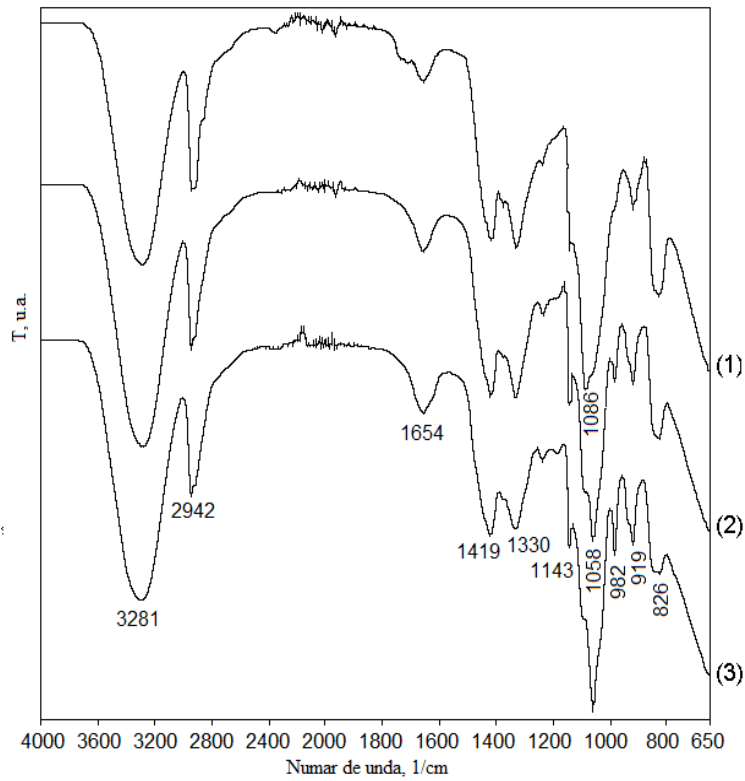


Fig. 97 Spectrele FT-IR ale gelurilor PVA (1), PVAPD_{0,5} (2) and PVAPD₁ (3) obținute la temperatura camerei

În figura 97 sunt redade spectrele FT-IR ale gelurilor PVA (spectrul (1)), PVA-PD_{0,5} (spectrul (2)) și PVA-PD₁ (spectrul (3)) obținute la temperatura camerei. Banda de la 830 cm^{-1} , ce apare în toate cele trei spectre, a fost atribuită de unii cercetători vibrațiilor legăturilor C-C, iar cea de la 919 cm^{-1} legăturii CH-CH₂ [237]. Alte benzi caracteristice PVA-ului sunt: cea de la 3300 cm^{-1} atribuită legăturii O-H, la 2943 cm^{-1} corespunzătoare grupărilor CH₂, 2891 cm^{-1} atribuită legăturii C-H și la 1110 cm^{-1} caracteristică legăturilor C-O-C [238]. Din spectrul (1) se poate observa că nu apar benzi ale alcoolului în domeniul 3600-3650 cm^{-1} , datorită legăturilor de hidrogen nelegat dintre lanțurile PVA-ului, care sunt stabile datorită forțelor hidrofile mari. Acest lucru confirmă că mai există în sistem grupări -OH necondensate care pot forma legături de hidrogen cu moleculele apei [236].

Prin adăos de 1,3-propandiol la PVA în spectrele FT-IR nu apar mari modificări (spectrele (2) și (3)), singura diferență este apariția unei benzi intense la 980 cm^{-1} , intensitatea acesteia crescând o dată cu creșterea conținutului de diol, în literatură această bandă fiind atribuită vibrațiilor legăturii C-O din grupările CH₂-OH. Conform datelor bibliografice vibrațiile legăturilor C-O-C formate ca rezultat al policondensării alcoolului polivinilic apar la 1148, 1100 și 1062 cm^{-1} [236, 238]. În cazul nostru aceste benzi apar la 1140, 1090 și 1058 cm^{-1} . O comportare interesantă este schimbarea intensității relative a benzilor de absorbție de la 1068 cm^{-1} și 1100 cm^{-1} . În spectrul (1) al gelului de PVA simplu, banda din domeniul 1100-1000 cm^{-1} prezintă un maxim la 1086 și un umăr la 1058 cm^{-1} . Cu creșterea conținutului de diol intensitatea primei benzi (cea de la 1086 cm^{-1}) scade, cu creșterea intensității celei de la 1058 cm^{-1} . Astfel, în ambele spectre (1) și (2), maximul benzii largi situată între 1100 - 1000 cm^{-1} apare la 1058 cm^{-1} cu umărul la 1086 cm^{-1} . Această evoluție a benzilor de absorbție caracteristice grupărilor C-OH sugerează că, o parte din legăturile C-OH ce au fost introduse cu diolul sunt legate cu grupările C-OH de la PVA, conducând la creșterea proporției de grupări C-O-C [236].

(ii) Formarea gelului hibrid TEOS -PVA

În figura 98 se prezintă curbele termice, până la 500°C, ale gelului **TEOS-PVA** (cu raport molar TEOS: PVA= 1:1) uscat la 40°C.

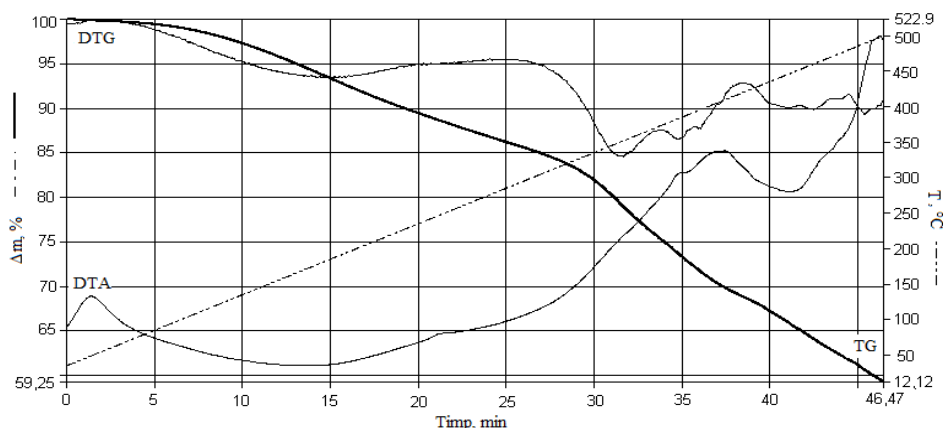


Fig. 98. Curbele termice ale gelului TEPVA uscat la temperatura de 40°C

Evoluția curbelor termice ale gelului TEPVA arată că descompunerea termică a gelului nu este finalizată până la 500°C și este diferită de cea a gelului simplu de

VII.1. Formarea si caracterizarea gelului hibrid PVA-diol-TEOS 127

PVA (figura 95) sau a TEOS-ului simplu (figura 70). Până la 300°C pe curba TG se înregistrează o pierdere de masă de aproximativ 15% ce se datorează eliminării substanțelor volatile (apă, etanol) din porii gelului și eliminării grupărilor -OH în procesul de policondensare al TEOS-ului. În domeniul 300-450°C are loc o pierdere de masă de aproximativ 20% însoțită de un efect exoterm larg pe curba DTA ce se poate atribui arderii grupărilor reziduale -OC₂H₅ din matricea de silice [122]; un alt proces ce poate avea loc în acest domeniu de temperatură este deshidratarea PVA-ului, dar în acest caz nu este semnificativă probabil datorită interacției dintre grupările C-OH ale PVA-ului cu grupările Si-OH din matricea de silice ce conduce la formarea legăturilor C-O-Si [235]. Acest lucru împreună cu dispersia PVA în SiO₂ conduc la creșterea stabilității termice a alcoolului polivinilic. Astfel, până la 500 °C nu mai apare nici un efect exoterm caracteristic arderii rezidului carbonic de la descompunerea termică a PVA, care în acest caz are loc la o temperatură mai ridicată de 500°C.

Pentru a se evidenția omogenitatea materialelor obținute și posibila separare dintre fazele anorganice și organice, s-au tratat termic gelurile obținute, la temperatura de 200°C și s-au analizat prin tehnica SEM-EDX (figurile 99 și 100). În figura 99 este redată analiza EDX a probei TEPVA.

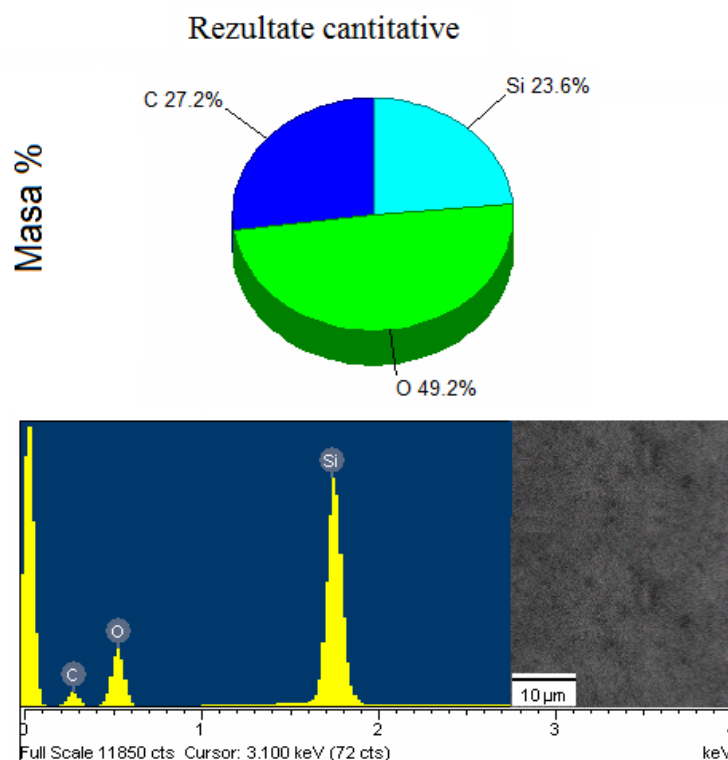


Fig. 99. Rezultatele cantitative ale analizei SEM-EDX pentru nanocompozitele TEPVA obținute la 200°C

Chiar dacă EDX este o analiză semicantitativă cu erori relativ mari pentru C și O, în cazul gelului studiat a evidențiat puritatea nanocompozitei și procentul mare de C.

Deoarece distribuția elementală a C, O și Si ne poate da informații despre omogenitatea compozitelor și despre dispersia uniformă a fazei organice în interiorul fazei anorganice [239], s-a înregistrat distribuția pentru aceste elemente în matricea hibridă TEPVA (figura 100) tratată termic la 200°C. Din această distribuție se poate observa că partea organică este omogen dispersată în matricea tridimensională de silice. Deși PVA-ul este un polimer semicristalin, pe suprafața nanocompozitelor PVA/SiO₂ nu apar cristalite, datorită dispersiei omogene a PVA-ului în interiorul matricii de silice, precum și legării chimice a acestuia prin condensare cu grupările Si-OH, ce au prevenit formarea cristalitelor.

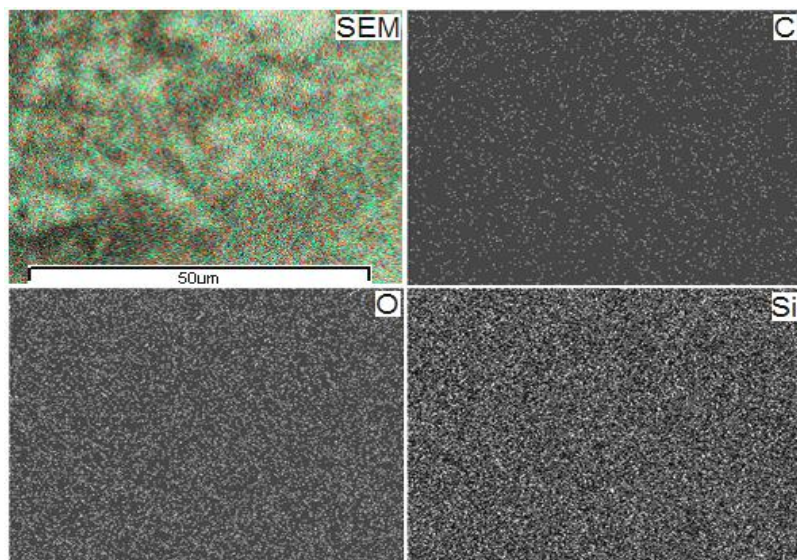


Fig. 100 Distribuția elementală de C, O și Si ale nanocompozitei TEPVA obținute la 200°C

Din imaginile SEM a nanocompozitei TEPVA (figura 101), rezultă că suprafața matricii de silice este uniformă, cu canale dispersate omogen, formate probabil prin arderea părții organice. Aceste canale se pot considera ca micropori (cu diametre sub 2 nm) sau ca mezopori (cu diametre mai mari). În cadrul studiului s-a măsurat diametrele mezoporilor și s-a reprezentat distribuția mărimii acestora.

VII.1. Formarea si caracterizarea gelului hibrid PVA-diol-TEOS 129

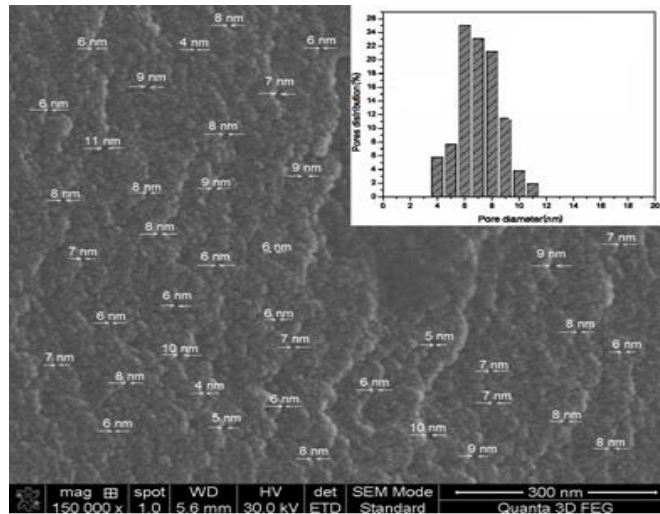


Fig. 101 Imaginile SEM și distribuția mărimii porilor ale SiO₂ amorfă obținută

(iii) Formarea gelului hibrid PVA-TEOS-diol

Prin adăugarea diolului (**PD_{0,5}** și **PD₁**) în sistemul **TEOS-PVA** (figura 102 (a) și (b)) comportarea termică a gelurilor se modifică.

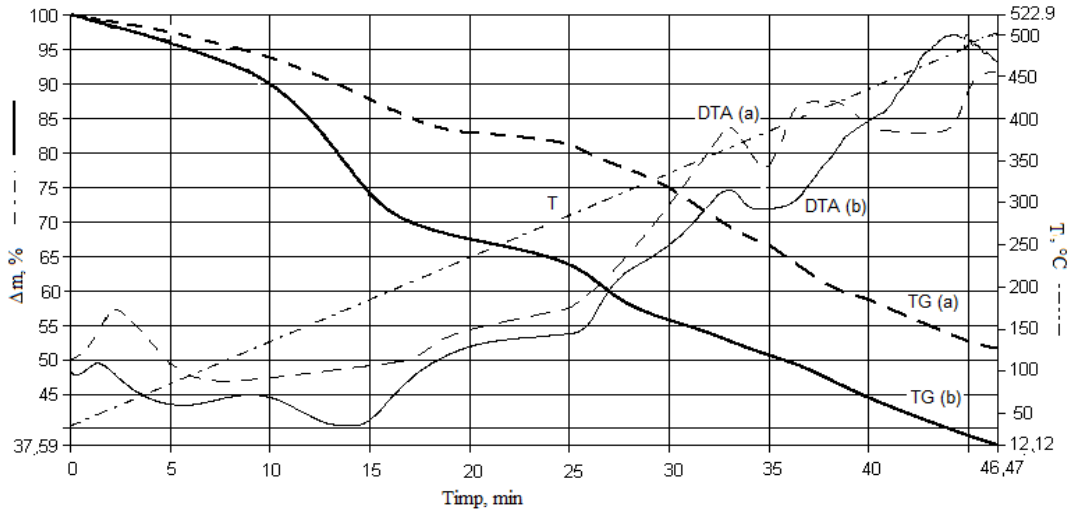


Fig.102. Curbele termice ale gelurilor **TEPVAPD_{0,5}** (a) și **TEPVAPD₁** (b) uscate la 40°C

Astfel, pierderea de masă înregistrată până la 250°C crește comparativ cu pierderea corespunzătoare gelurilor **TEPVA** (figura 98) datorită volatilizării parțiale a diolului liber aflat în sistem, generând un efect endoterm larg pe curba DTA.

Figura 103 prezintă spectrele FT-IR ale gelurilor **TEPVAPD** cu diferite rapoarte molare PD (0; 0,5 și 1) uscate la temperatura camerei.

Principalele benzi caracteristice matricii de silice [238] apar la $1100-1000\text{ cm}^{-1}$, $950-900\text{ cm}^{-1}$ și la $800-700\text{ cm}^{-1}$ fiind atribuite legăturilor $\nu(\text{Si-O-Si})$, $\nu(\text{Si-OH})$ și $\rho(\text{Si-O-Si})$. Banda de la 3430 cm^{-1} este atribuită legăturilor $\nu(\text{O-H})$ ale nanoparticulelor de silice. Toate benzile caracteristice hidrolizei și condensării TEOS-ului scad în intensitate după adăugarea PVA-ului. Deoarece un număr mare de grupări silanol au condensat cu grupările hidroxil ale lanțurilor de PVA pentru a forma legături Si-O-C, intensitatea benzilor de absorbție ale Si-O-Si, Si-OH și O-H scade, conform literaturii acestea sunt aproape acoperite de benzile PVA [235].

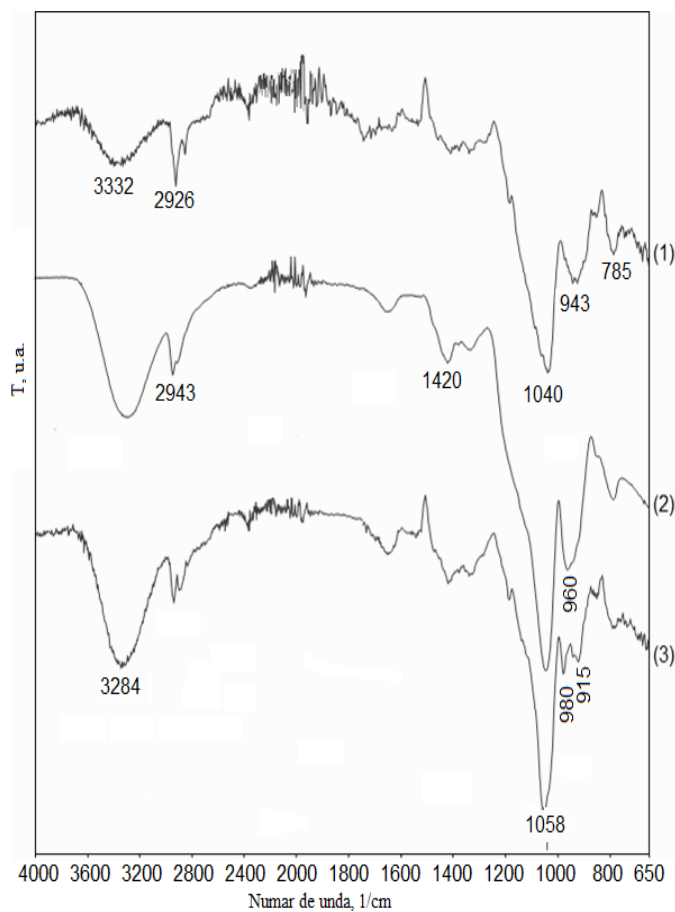


Fig. 103 Spectrele FT-IR ale gelurilor TEPVA (1), TEPVAPD_{0.5} (2) și TEPVAPD₁ (3) obținute la temperatura camerei

Se poate observa că în aceste cazuri majoritatea benzilor din domeniul $1100-1000\text{ cm}^{-1}$ nu sunt atât de largi ca și în cazul gelurilor PVAPD, și prezintă un maxim la 1045 cm^{-1} comparativ cu $1080-1060\text{ cm}^{-1}$ pentru gelurile PVAPD [236].

Această comportare sugerează că atât PVA-ul cât și diolul interacționează cu grupările silanol, formând legături Si-O-C ce conduc la obținerea unui gel hibrid. Odată cu creșterea conținutului de diol, intensitatea benzii din domeniul $800-700$

VII.1. Formarea și caracterizarea gelului hibrid PVA-diol-TEOS 131

cm^{-1} caracteristică grupării $\nu(\text{Si-O-Si})$ scade, confirmând interacția dintre diol și grupările Si-OH .

Pentru a se evidenția omogenitatea materialelor obținute și posibila separare dintre fazele anorganice și organice, am tratat termic compozitele obținute la temperatura de 200°C și le-am analizat prin tehnica SEM-EDX (figurile 104-105).

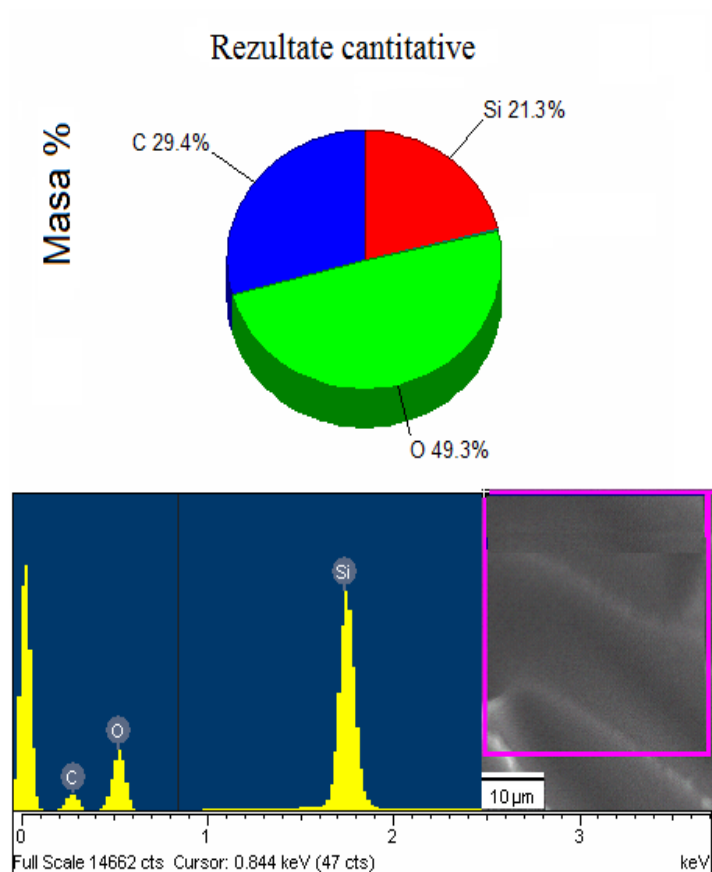


Fig.104. Rezultatele cantitative ale analizei SEM-EDX pentru nanocompozitele TEPVAPD obținute la 200°C

În figura 104 sunt prezentate rezultatele analizei SEM-EDX pentru gelul hibrid TEPVAPD tratat termic la temperatura de 200°C , din care se observă puritatea acestuia precum și procentul de C, relativ mare (de aproximativ 29%) comparativ cu cazul nanocompozitei TEPVA (în care procentul de C este de 27,2%).

În imaginea distribuției elementare a siliciului (figura 105) nu se observă aglomerări de minerale, iar uniformitatea punctelor albe indică faptul că nu sunt aglomerări ale nanoparticulelor de SiO_2 .

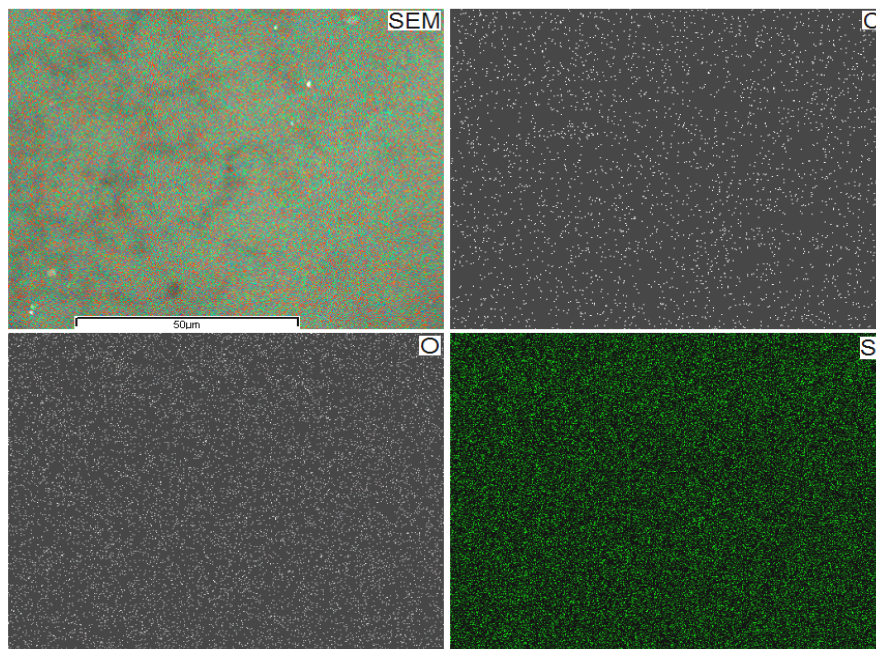


Fig. 105. Distribuția elementală de C, O și Si ale nanocompozitei TEPVAPD₁ obținută la 200°C

Prin calcinarea gelurilor hibride TEPVAPD și TEPD la 600°C s-a obținut matricea amorfă de SiO_2 cu mezopori foarte fini, așa cum rezultă din imaginile SEM din figura 106 (a, b) și din distribuția mărimii porilor.

Din imaginile SEM, rezultă că suprafața matricii de silice este, în ambele cazuri uniformă, cu canale dispersate omogen. Din această distribuție rezultă că mezoporii prezintă o dimensiune puțin mai mare, cu o distribuție mai mare în cazul silicei obținute din gelul hibrid TEPVAPD, în timp ce în cazul celei obținute din gelul TEPD porii sunt mai mici, cu dimensiuni apropiate de limita dintre mezopori și micropori.

Se constată că prezența PVA-ului prezintă o influență favorabilă asupra porozității matricii de silice; astfel, prezența acestor alcooli alături de TEOS de asemenea prezintă o bună influență asupra formării matricii finale de silice. Dispersia uniformă a părții organice în matricea de silice este un bun argument pentru a utiliza PVA-ul alături de azotații metalici pentru sinteza oxizilor simpli și micști sub formă de nanoparticule dispersate omogen în interiorul matricii.

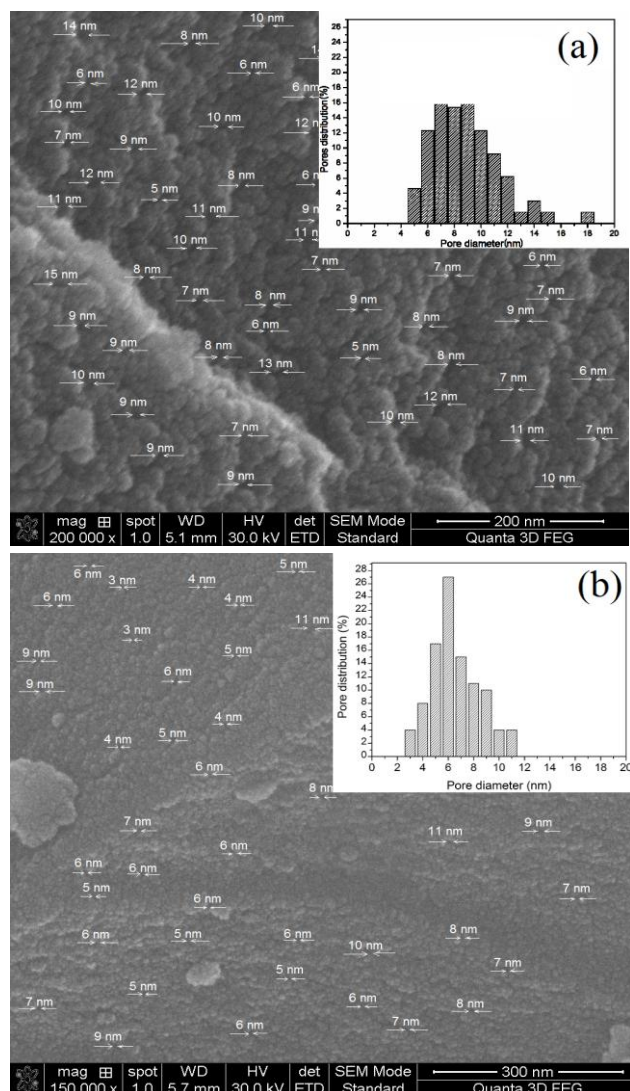


Fig. 106 Imaginile SEM și distribuția mărimii porilor ale SiO_2 amorfă obținută din gelurile TEPVAPD (a) și TEPD (b) prin calcinare la $600^\circ C$

VII.2. Obținerea nanocompozitelor $M^{II}Cr_2O_4/SiO_2$ din precursori organo-metalici înglobați în geluri hibride TEOS-PVA

În vederea obținerii unor nanoparticule mai fine și omogen distribuite în matricea de silice, ținând cont și de influența favorabilă a PVA asupra matricii de silice (capitol VI.1.), respectiv asupra particulelor de cromiți (capitolul III), am sintetizat pentru prima dată cromiții de zinc, magneziu, respectiv de nichel în

matrice de silice utilizând PVA în sinteză ca reducător în reacția redox cu azotați metalici. Un aspect important îl constituie faptul că PVA coordinează la ionii metalici prezenți în sol, împiedicând fenomene ca hidroliza ionilor metalici și separarea acestora din sistem, asigurând astfel o omogenitate avansată a gelurilor hibride și implicit a nanocompozitelor rezultate.

Metoda de sinteză

Reactanții utilizați în această metodă au fost:

- tetraetilortosilicat (TEOS);
- azotat de crom, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$;
- azotați metalici: $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$;
- soluție 4% alcool polivinilic.

Au fost sintetizate trei geluri hibride ($CrZnPVA Si$, $CrMgPVA Si$ și $CrNiPVA Si$) corespunzătoare obținerii de nanocompozite 40% $M Cr_2O_4$ / 60% SiO_2 ($M = Zn, Mg, Ni$). Practic, cantitățile corespunzătoare de azotați metalici au fost dizolvate în apă distilată, utilizând un volum de apă corespunzător realizării unui raport $H_2O:TEOS = 4:1$. La soluția apoasă de azotați metalici s-a adăugat lent, sub agitare, soluția etanolică de TEOS (raport volumic etanol: TEOS = 1:1). Emulsia obținută a fost menținută sub agitare adăugându-se etanol în picături până la miscibilizarea fazelor. La soluția limpede obținută s-a adăugat lent, în picături, sub agitare magnetică intensă soluția de PVA 4%, obținându-se un sol limpede. Solurile astfel obținute au fost transferate în vase Petri cu o grosime a stratului de 0,5 cm și au fost lăsate la gelifiat la temperatura camerei. După gelifiere gelurile obținute au fost uscate la temperatura de 80°C, timp de 5 ore, după care au fost mojarate și tratate termic la diferite temperaturi.

Toate gelurile obținute au fost caracterizate prin analiză termică și spectroscopie FT-IR, iar compozitele obținute prin tratamente termice adecvate au fost caracterizate prin spectroscopie FT-IR, difracție de raze X și microscopie electronică TEM.

VII.2.1. Obținerea și caracterizarea precursorilor organo-metalici în geluri hibride TEOS-PVA

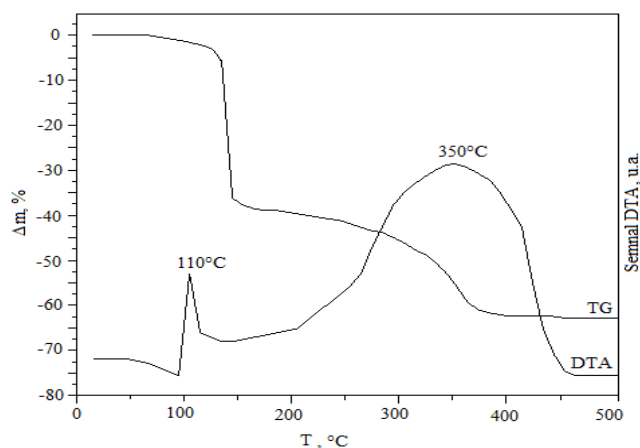


Fig. 107. Curbele termice ale gelului $CrZnPVA Si$ uscat la 80°C

Pentru a evidenția interacția azotaților metalici cu PVA în porii gelului de silice, toate gelurile uscate la $80^\circ C$ au fost caracterizate prin analiză termică. Curbele termice TG și DTA obținute pentru gelurile studiate sunt prezentate în figurile 107-109.

Din figuri se observă că cele trei geluri prezintă comportare termică similară, ionul metalic divalent având o influență minoră asupra evoluției termice a gelurilor.

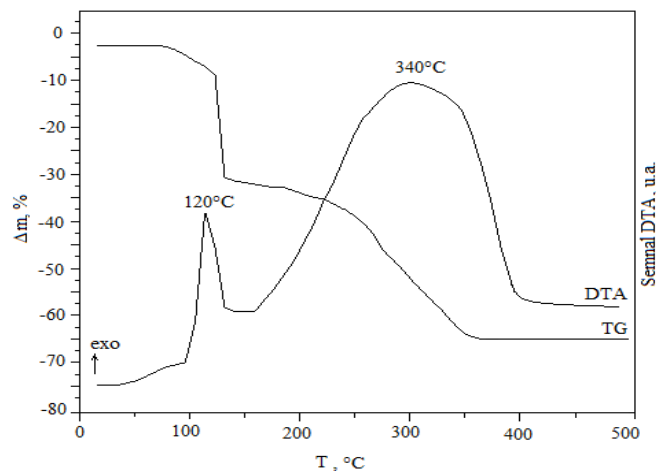


Fig.108. Curbele termice ale gelului CrMgPVASi uscat la $80^\circ C$

Se remarcă, în toate cele trei cazuri efectul exoterm pronunțat cu maximumul la $110^\circ C$ în cazul gelului CrZnPVASi, respectiv $120^\circ C$ în cazul gelurilor CrMgPVASi și CrNiPVASi, corespunzător reacției redox dintre PVA și ioni NO_3^- , însoțită de degajare de oxizi de azot (care generează pierderea semnificativă de masă din domeniul $100-150^\circ C$ înregistrată pe cele trei curbe TG).

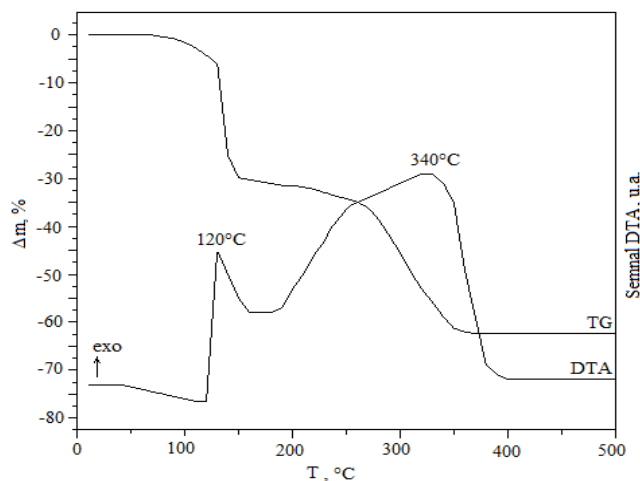


Fig.109. Curbele termice ale gelului CrNiPVASi uscat la $80^\circ C$

Cel de-al doilea proces exoterm, însoțit de pierdere de masă, care are loc în domeniul 200-400°C corespunde descompunerii termice a produșilor reacției redox, probabil carboxilați ai metalelor implicate (după cum a fost pus în evidență în capitolul III).

Conform datelor furnizate de analiza termică, s-a ales pentru sinteza precursorilor cromitici înglobați în matrice de silice temperatura de 150°C. Toate gelurile sintetizate au fost tratate termic la această temperatură timp de 5 ore pentru desfășurarea și finalizarea reacției redox dintre PVA și azotații metalici, cu formarea carboxilaților corespunzători (conform capitolului III). Produșii obținuți au fost caracterizați prin analiză termică și spectroscopie FT-IR. În figurile 110-112 sunt prezentate curbele termice corespunzătoare gelurilor CrZnPVS*i*, CrMgPVS*i*, respectiv CrNiPVS*i* obținute la 150°C.

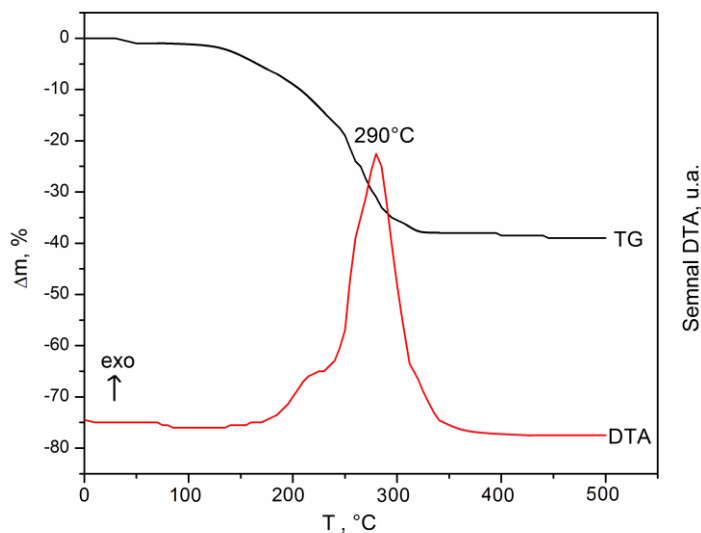


Fig. 110. Curbele termice ale gelului CrZnPVS*i* obținut la 150°C

Din evoluția termică a gelului CrZnPVS*i* se constată că reacția redox dintre ionii azotat și PVA este finalizată la această temperatură. Precursorii carboxilici obținuți la această temperatură se descompun la $\sim 290^\circ\text{C}$, în porii matricii de silice, cu formarea unui amestec de oxizi (ZnO și Cr_2O_{3+x}).

În figura 111 sunt prezentate curbele termice TG și DTA ale gelului CrMgPVS*i* obținut la 150°C, din care se observă că reacția redox nu este finalizată la această temperatură, precursorul carboxilic fiind obținut la temperaturi mai ridicate. Descompunerea acestuia are loc în domeniul 250-350°C, fiind însoțită de un puternic efect exoterm pe curba DTA.

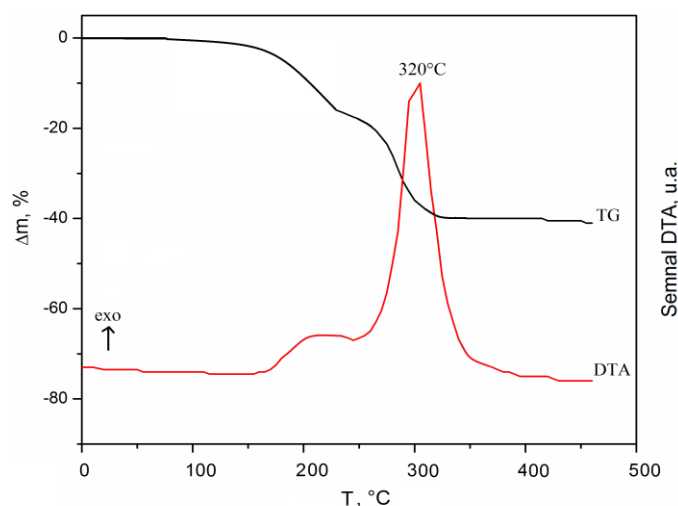


Fig. 111. Curbele termice ale gelului CrMgPVASi obținut la 150°C

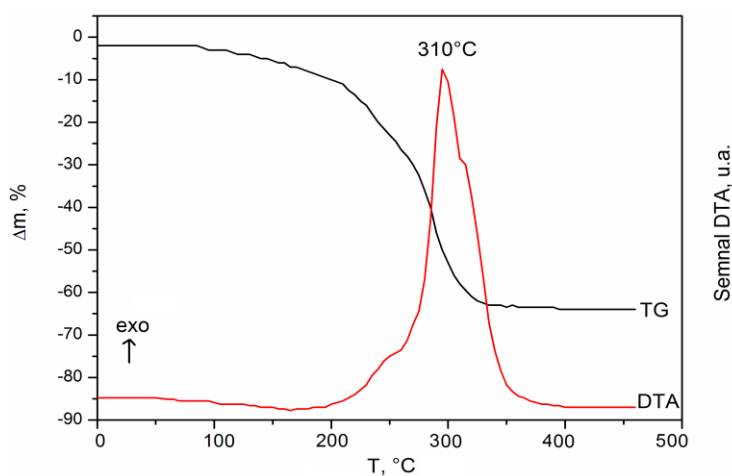


Fig. 112. Curbele termice ale gelului CrNiPVASi obținut la 150°C

Din evoluția curbelor termice ale gelului CrNiPVASi (figura 112) reiese că la această temperatură (150°C) reacția redox este complet finalizată. Descompunerea precursorilor formați în porii matricii de silice are loc în domeniul 200-350°C însoțită de un efect puternic exoterm cu maximum la 310°C.

Pentru a pune în evidență formarea precursorilor cromitici în porii matricii de silice, natura acestora și comportarea lor pe parcursul tratamentului termic, probele tratate termic la diferite temperaturi (60, 150, 230 și 400°C) au fost caracterizate prin spectroscopie FT-IR.

În figura 113 sunt prezentate spectrele FT-IR ale probei CrZnPVSi tratată termic la diferite temperaturi. Din spectrul FT-IR al gelului uscat la 60°C se remarcă

banda intensă localizată la 1384 cm^{-1} caracteristică vibrațiilor de întindere a legăturii N-O în ionii NO_3^- din azotații metalici. Benzile pronunțate de la 1620 cm^{-1} și 3400 cm^{-1} caracteristice vibrațiilor legăturilor H-O din moleculele de apă adsorbite evidențiază caracterul puternic hidrofil al suprafeței. Benzile caracteristice matricii de silice ($\sim 460\text{ cm}^{-1}$, $\sim 800\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1070\text{ cm}^{-1}$) [236] sunt relativ slabe evidențiind un grad scăzut de condensare a grupărilor silanol, probabil datorită interacțiunii acestora cu grupările -OH ale PVA, confirmate și de absența benzii intense de la 1040 cm^{-1} caracteristică PVA-ului.

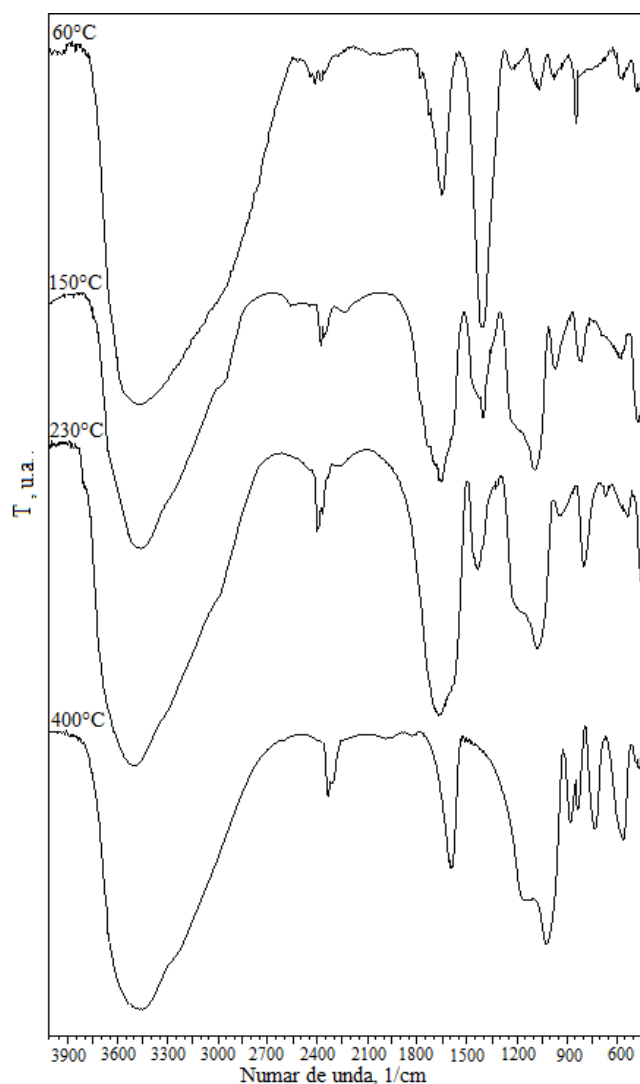


Fig. 113. Spectrele FT-IR ale gelului CrZnPVA Si tratat termic la diferite temperaturi

Spectrul FT-IR al probei tratată termic la $150^\circ C$ evidențiază prezența ionilor NO_3^- nereacționați (în urme), prin banda îngustă de la 1384 cm^{-1} . Formarea

carboxilaților metalici ca urmare a oxidării PVA-ului de către ionii NO_3^- este confirmată de banda de absorbție foarte intensă de la 1640 cm^{-1} caracteristică vibrațiilor asimetrice ale grupărilor $-COO^-$ coordonate la ionii metalici, precum și de banda de la 1400 cm^{-1} caracteristică vibrațiilor simetrice ale acestora [195]. În acest caz benzile caracteristice matricii de silice sunt mult mai bine conturate ca urmare a reacției de policondensare.

În urma tratării termice la 230°C reacția redox este complet finalizată, banda caracteristică ionilor NO_3^- fiind absentă în spectrul FT-IR. Benzile caracteristice matricii de silice și carboxilaților metalici formați sunt mai intense.

În urma tratamentului termic de la 400°C are loc descompunerea completă a carboxilaților de Cr(III) și Zn(II), benzile caracteristice acestora fiind absente din spectrul FT-IR. Se observă apariția unei benzi suplimentare la $\sim 900\text{ cm}^{-1}$ caracteristică CrO_3 format în urma descompunerii termice a carboxilaților de Cr(III).

Banda caracteristică ZnO format probabil prin descompunerea carboxilaților de Zn(II) se suprapune cu cea caracteristică matricii localizată la 460 cm^{-1} .

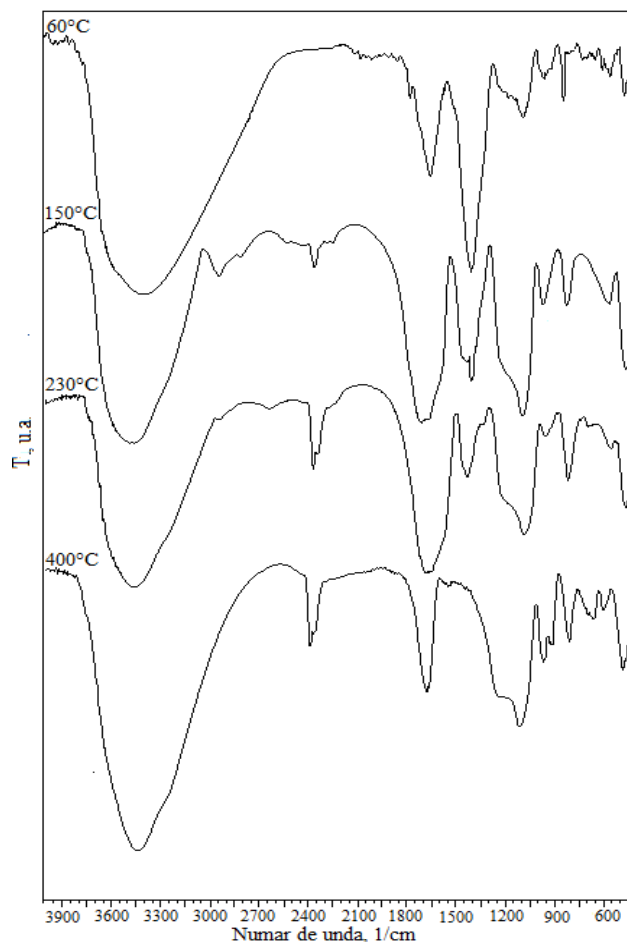


Fig.114. Spectrele FT-IR ale gelului CrMgPVASi tratat termic la diferite temperaturi

Spectrele FT-IR ale produșilor de tratament termic în cazul probei CrMgPVASi sunt asemănătoare celor corespunzătoare probei CrZnPVASi. Se remarcă în acest caz faptul că spectrul FT-IR al probei tratate termic la 150°C prezintă o bandă mai pronunțată caracteristică ionului NO_3^- ca urmare a desfășurării parțiale a reacției redox, după cum a rezultat și din analiza termică a acesteia (figura 110).

Se constată însă că în urma tratării termice la 230°C reacția redox s-a finalizat, lucru confirmat prin dispariția benzii de absorbție de la 1384 cm^{-1} . Prin descompunere termică la 400°C a precursorilor formați în porii matricii de silice are loc formarea cromatului de magneziu confirmat prin prezența benzilor de la 900 cm^{-1} , 680 cm^{-1} și 590 cm^{-1} .

Evoluția gelului CrNiPVASi cu temperatura este mai apropiată de cea a CrZnPVASi, la descompunerea precursorului la temperatura de 400°C rezultând probabil amestecul de oxizi NiO (banda de la 460 cm^{-1}) respectiv Cr_2O_{3+x} (banda de la 900 cm^{-1}).

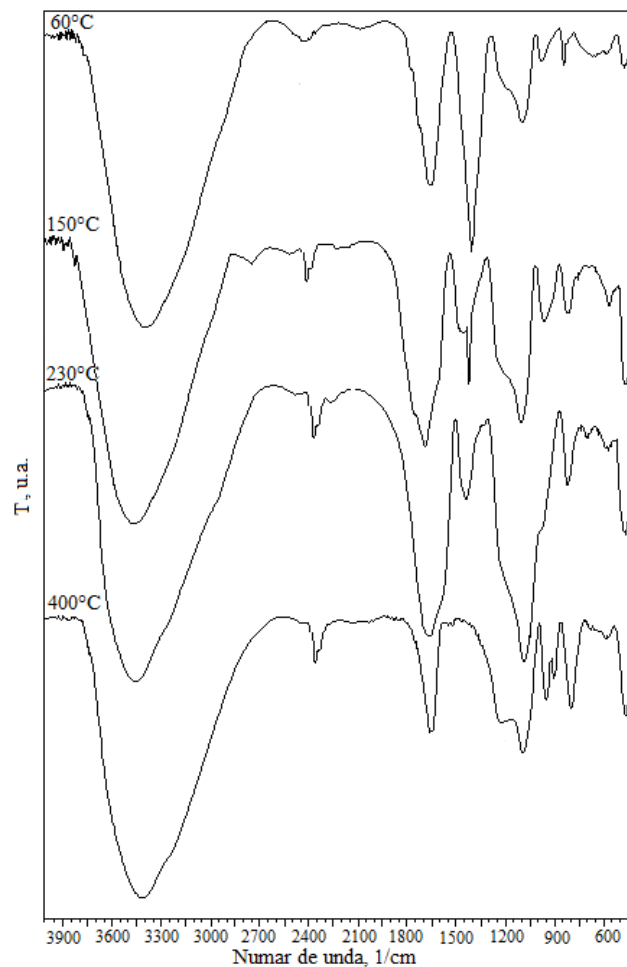


Fig.115. Spectrele FT-IR ale gelului CrNiPVASi tratat termic la diferite temperaturi

Studiul FT-IR a confirmat formarea precursorilor cromitici de tip carboxilat de Cr(III) și M(II) în porii matricii de silice, ca urmare a reacției redox dintre PVA și azotații metalici, respectiv descompunerea acestora până la 400°C cu formarea în porii matricii de silice a amestecului de oxizi (în cazul M= Zn, Ni) sau a fazei intermediare de cromat (pentru M= Mg).

VII.2.2. Obținerea nanocompozitei $ZnCr_2O_4/SiO_2$ din precursori organo-metalici înglobați în geluri hibride TEOS- PVA

În vederea obținerii nanocompozitelor MCr_2O_4/SiO_2 , produșii de descompunere obținuți prin tratarea gelurilor hibride la 400°C au fost calcinați, timp de 3 ore, la diferite temperaturi: 600°C, 800°C și 1000°C. Compozitele obținute au fost caracterizate prin spectroscopie FT-IR, difractometrie de raze X și microscopie electronică TEM.

În figura 116 sunt prezentate spectrele FT-IR ale probei CrZnPVA_{Si} calcinată la diferite temperaturi. Se constată că produsul de calcinare obținut la 600°C prezintă încă banda de la 900 cm^{-1} caracteristică Cr_2O_{3+x} , ca urmare a stabilizării CrO_3 în matricea de silice. Toate cele trei spectre prezintă benzile caracteristice $ZnCr_2O_4$ localizate la 620 cm^{-1} și 500 cm^{-1} [240].

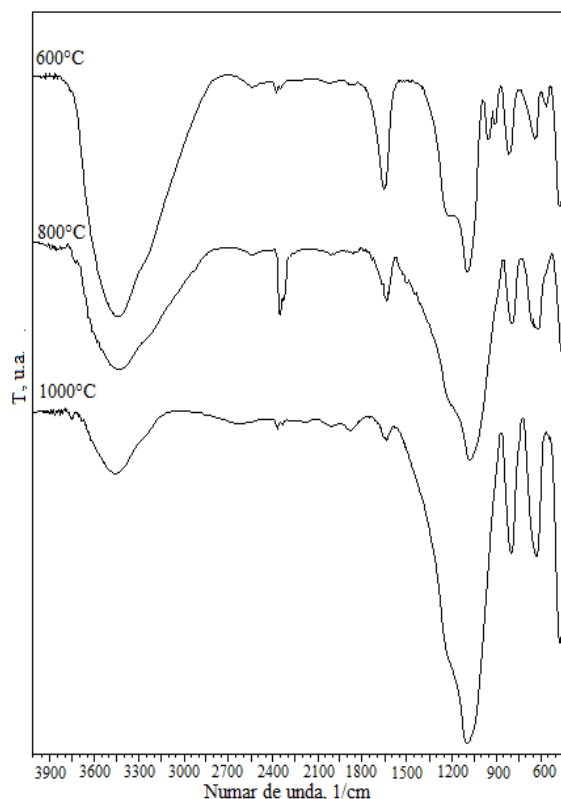


Fig.116. Spectrele FT-IR ale gelului CrZnPVA_{Si} calcinat la diferite temperaturi

Difractogramele RX ale produșilor de calcinare obținuți la 600°C, 800°C și 1000°C sunt redată în figura 117. Toate cele trei difractograme prezintă exclusiv picuri de difracție caracteristice fazei spinelice de $ZnCr_2O_4$ bine cristalizată.

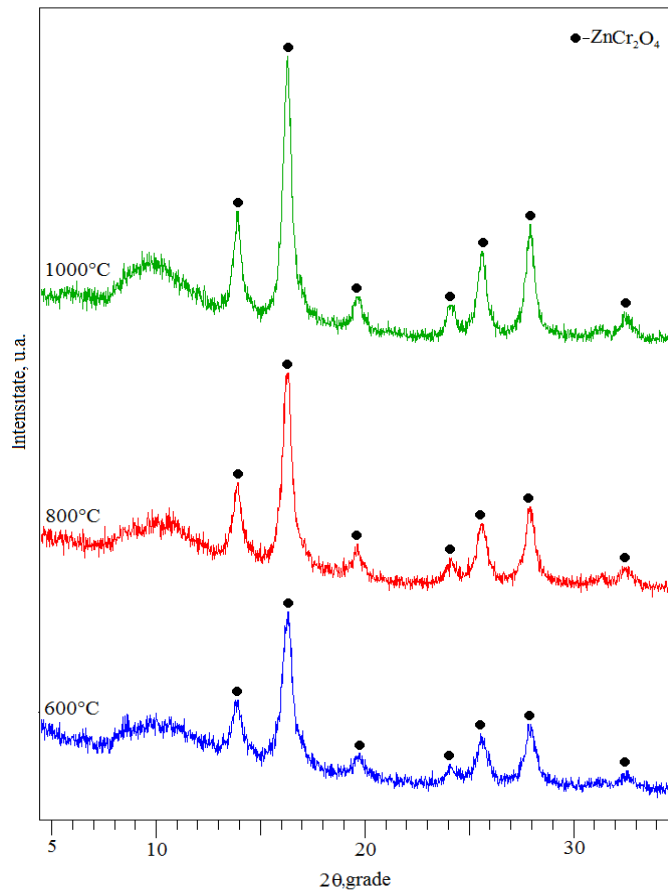


Fig.117. Difractogramele RX ale probei CrZnPVA_{Si} calcinată la diferite

Din datele RX s-au calculat diametrele medii ale cristalitelor de $ZnCr_2O_4$, utilizând relația lui Scherrer. Datele obținute, redată în tabelul 18 evidențiază faptul că, cromitul de zinc s-a obținut în stare nanocristalină.

Tabelul 18. Diametrele medii ale cristalitelor de $ZnCr_2O_4$

Nr. crt.	Proba	Temperatura [°C]	Diametrul mediu [nm]
1	$ZnCr_2O_4$	600	10,2
2	$ZnCr_2O_4$	800	16,4
3	$ZnCr_2O_4$	1000	26,8

În figura 118 este prezentată imaginea TEM a nanocompozitei $ZnCr_2O_4/SiO_2$ obținută la $1000^\circ C$. Se observă din imagine că, cromitul de zinc este prezent sub formă de nanoparticule omogen distribuite în matricea de silice.

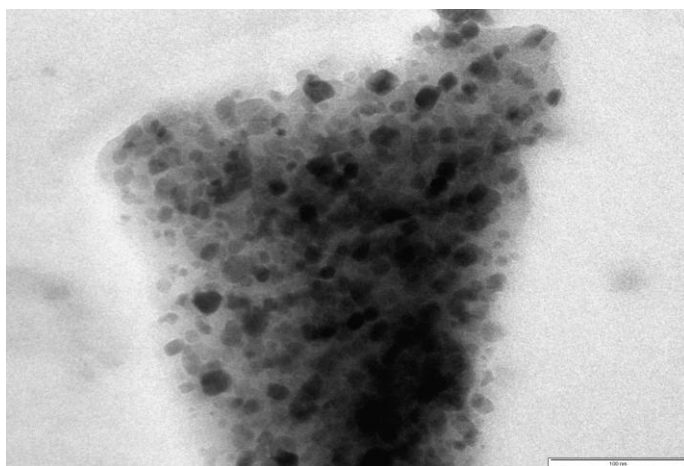


Fig.118. Imaginea TEM a $CrZnPVASi$ calcinat la $1000^\circ C$

VII.2.3. Obținerea nanocompozitei $MgCr_2O_4/SiO_2$ din precursori organo-metalici înglobați în geluri hibride TEOS- PVA

În vederea obținerii $MgCr_2O_4/SiO_2$ gelul $CrMgPVASi$ a fost tratat termic la diferite temperaturi. În figura 119 sunt prezentate spectrele FT-IR ale produșilor obținuți în urma calcinării gelurilor la $600^\circ C$, $800^\circ C$ și $1000^\circ C$.

În spectrul FT-IR al gelului $CrMgPVASi$ calcinat la $600^\circ C$ pe lângă benzile caracteristice matricii de silice mai apar două benzi în jurul valorii de 900 cm^{-1} caracteristice $Cr(VI)$ din Cr_2O_{3+x} (care este puțin probabil să mai existe în sistem la această temperatură) și din faza intermediară de $MgCrO_4$ format în urma descompunerii termice a amestecului de carboxilați de $Cr(III)$ și $Mg(II)$, care a fost pus în evidență și la temperatura de $400^\circ C$. Banda de la 520 cm^{-1} este atribuită legăturii $Cr(III)-O$ din Cr_2O_3 , care se pare că este foarte stabil în porii matricii de silice, banda fiind prezentă și în spectrele FT-IR de la $800^\circ C$ și $1000^\circ C$. Se remarcă, că în toate cele trei spectre sunt înregistrate benzile de absorbție caracteristice $MgCr_2O_4$, care a început să se formeze de la temperatura de $600^\circ C$ [240].

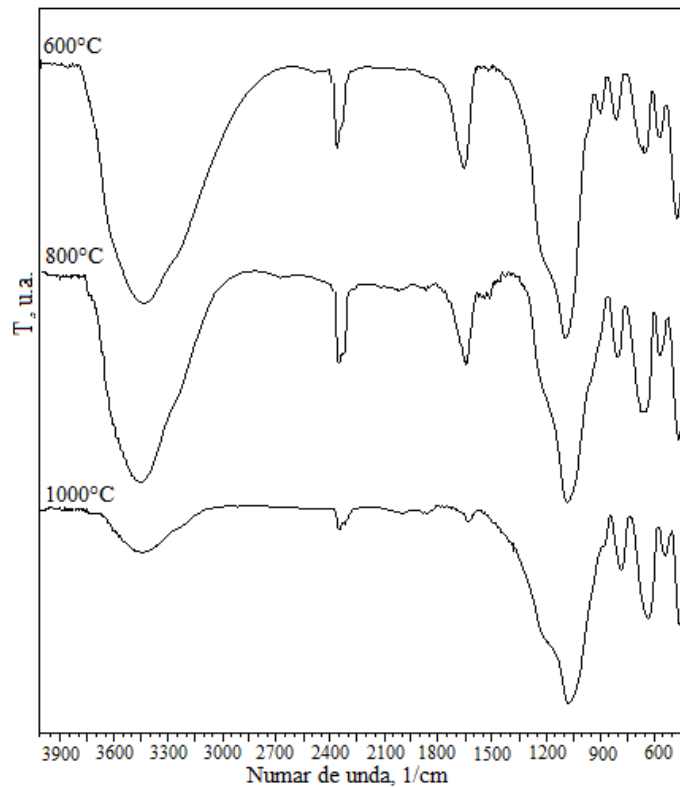


Fig. 119. Spectrele FT-IR ale gelului CrMgPVASi calcinat la diferite temperaturi

În figura 120 sunt prezentate difractogramele de raze X ale probei CrMgPVASi calcinate la 600°C, 800°C și 1000°C, din care se constată că formarea $MgCr_2O_4$ are loc începând cu 600°C. Prezența în toate cele trei difractograme a liniilor de difracție caracteristice oxidului de crom se poate explica astfel: datorită cristalizării avansate a Cr_2O_3 (în porii matricii de silice) rămas nereacționat alături de $MgCrO_4$ (raport molar de sinteză Mg: Cr= 1:2 corespunzător obținerii $MgCr_2O_4$), acesta reacționează mult mai greu și la temperaturi mult mai ridicate cu MgO, rezultat din descompunerea cromatului de magneziu.

Rezultatul analizei difractometrice este similar cu cel al studiului realizat în matricea de SiO_2 .

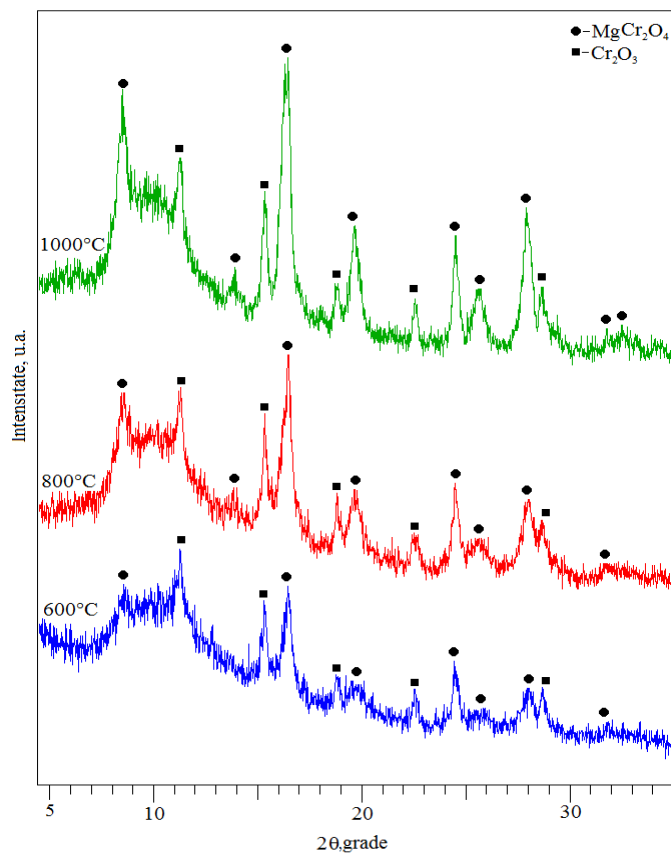


Fig. 120. Difractogramele RX ale CrMgPVASi calcinat la

Din imaginea TEM a cromitului de magneziu (figura 121) obținut la 1000°C se poate observa că acesta este uniform dispersat în interiorul matricii de silice, având dimensiuni ale particulelor mai mici de 20 nm.

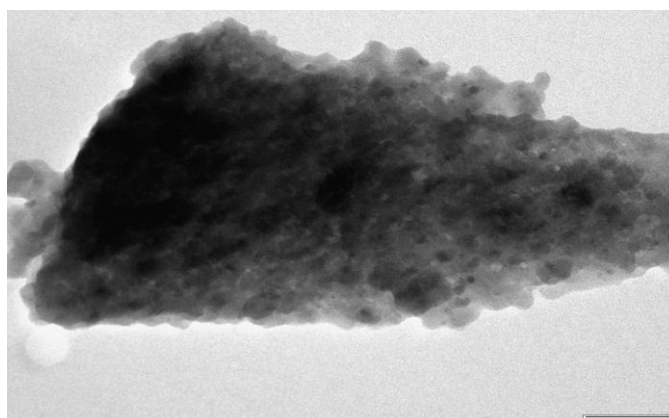


Fig. 121. Imaginea TEM a $MgCr_2O_4$ obținut la 1000°C

VII.2.4. Obținerea nanocompozitei $NiCr_2O_4/SiO_2$ din precursori organo-metalici înglobați în geluri hibride TEOS- PVA

Prođușii de descompunere obținuți prin tratarea gelului hibride CrNiPVASi la 400°C au fost calcinați, timp de 3 ore, la diferite temperaturi: 600°C, 800°C și 1000°C și au fost caracterizați prin spectroscopie FT-IR, difractometrie de raze X și microscopie electronică TEM.

În figura 122 sunt prezentate spectrele FT-IR ale gelului CrNiPVASi calcinat la diferite temperaturi, din care se constată că la temperatura de 600°C sunt înregistrate doar benzile de absorbție caracteristice matricii de silice și cele ale $NiCr_2O_4$. Prin creșterea temperaturii la 800°C, respectiv 1000°C, aceste benzi de absorbție devin mult mai clare și mai intense [240].

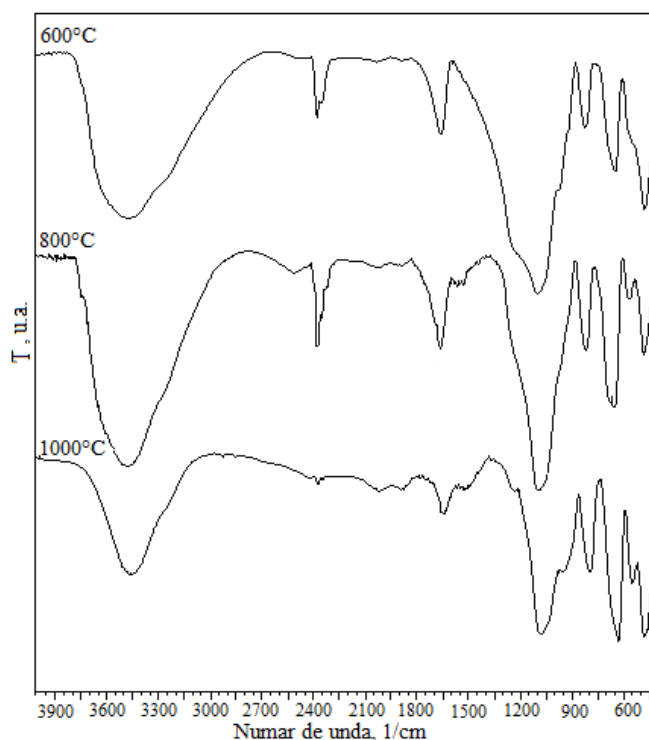


Fig .122. Spectrele FT-IR ale gelului CrNiPVASi calcinat la diferite temperaturi

Din difractogramele de raze X ale probei CrNiPVASi (figura 123) calcinată la diferite temperaturi se constată că, cromitul de nichel începe să se formeze ca fază spinelică cristalină de la 600°C, însă pe lângă linii de difracție ale cromitului mai sunt prezente și linii de difracție ale Cr_2O_3 care este foarte stabil în porii matricii de silice. O dată cu creșterea temperaturii, liniile de difracție caracteristice oxidului de crom încep să dispară, în difractogramă fiind înregistrate doar linii ale cromitului de nichel. În tabelul 19 sunt prezentate diametrele medii ale particulelor de $NiCr_2O_4$, calculate cu ajutorul relației lui Scherrer. Conform valorilor date în tabel se constată

că, cromitul de nichel înglobat în matricea de silice este obținut sub formă de nanoparticule. Acest lucru este susținut și de imaginea TEM a acestuia calcinat la 1000°C , timp de 3 ore prezentată în figura 124.

Tabelul 19. Diametrele medii ale cristalitelor de $NiCr_2O_4$

Nr. crt.	Proba	Temperatura [$^\circ\text{C}$]	Diametrul mediu [nm]
1	$NiCr_2O_4$	600	-
2	$NiCr_2O_4$	800	18,2
3	$NiCr_2O_4$	1000	29,6

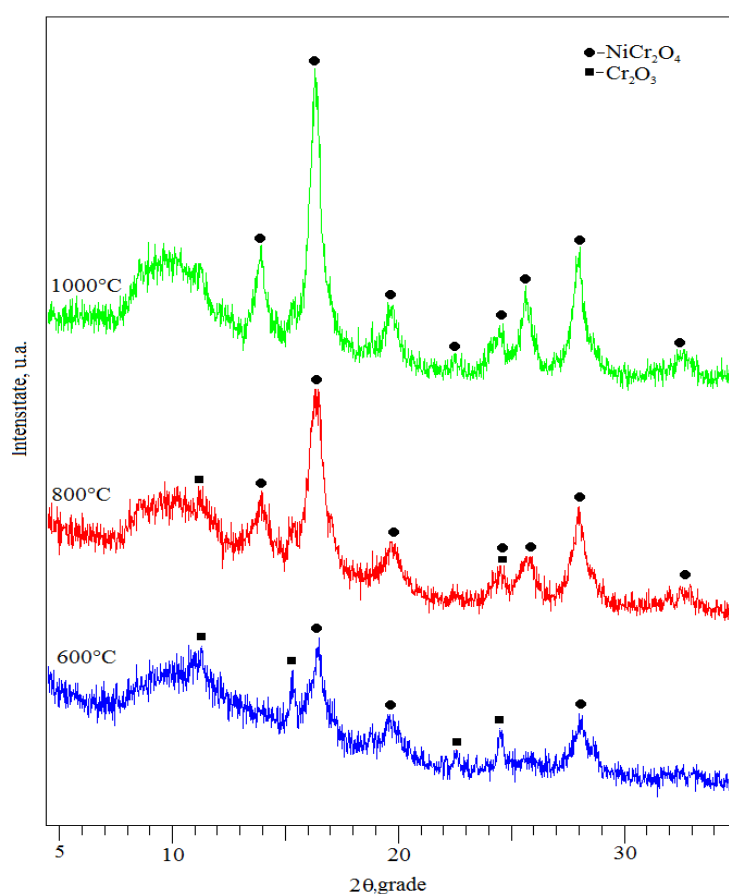


Fig.123. Difractogramele RX ale CrNiPVASi calcinat la diferite temperaturi

Din imaginea TEM (figura 124) se poate constata că, cromitul de nichel obținut la 1000°C este uniform dispersat în porii matricei de silice, iar dimensiunile particulelor nu depășesc 30 nm.

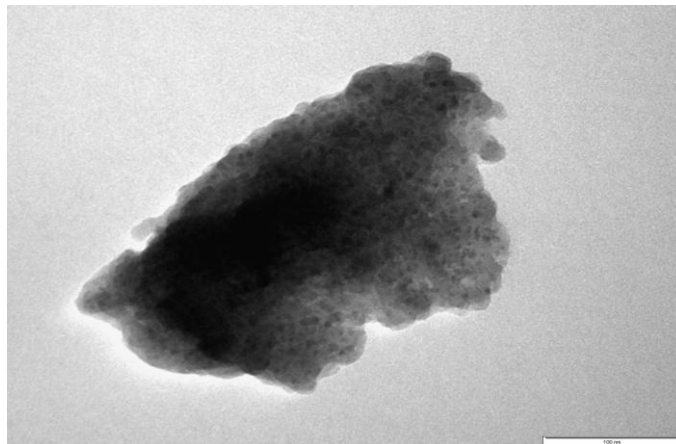


Fig. 124. Imaginea TEM a $NiCr_2O_4$ obținut la $1000^\circ C$

VII.3. Concluzii

Studiul realizat a pus în evidență faptul că interacția redox PVA-azotați metalici are loc și în porii gelului de silice, când se obțin compuși coordinativi metal-organici.

Descompunerea termică a acestor precursori urmată de calcinări ulterioare conduce la obținerea sistemului oxidic mixt urmărit MCr_2O_4 ca fază cristalină în matricea amorfă de silice sau impurificat cu oxizi individuali în funcție de natura ionului metalic $M(II)$.

Astfel, în cazul în care $M = Zn$, în urma calcinărilor se obține cromit de zinc ca fază unică cristalină în matricea amorfă de silice, încă de la $600^\circ C$.

Pentru $M = Mg$, cromitul se obține începând cu $600^\circ C$, însă apare ca fază secundară și Cr_2O_3 , care se menține în sistem pînă la $1000^\circ C$. O explicație posibilă este formarea fazei intermediare $MgCrO_4$, care se descompune în jur de $600^\circ C$, când Cr_2O_3 și MgO rămași nereacționați sunt mai bine cristalizați și stabiliți de matricea de silice.

În cazul $M = Ni$, cromitul se obține ca fază unică cristalină în matricea amorfă de silice începând cu $800^\circ C$.

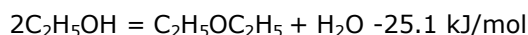
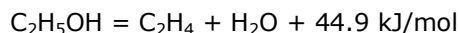
Utilizarea PVA-ului ca reducător favorizează o dispersie omogenă a nanoparticulelor oxidice în interiorul matricii de silice, după cum s-a evidențiat prin imaginile de microscopie electronică TEM.

VIII. Activitatea catalitică a cromiților de zinc și magneziu

Una dintre principalele proprietăți ale cromiților este cea catalitică, de aceea în cadrul cercetării științifice a tezei s-au făcut studii privind activitatea catalitică a cromitului de zinc și cromitului de magneziu, obținuți la temperatura de 600°C, pentru conversia etanolului (dehidratare).

Transformarea etanolului din materii prime, pentru țările în care nu există resurse naturale de hidrocarburi, este un proces important pentru producerea acetaldehidei, etenei, etil-acetatului, acidului acetic, etc..

În timpul reacției de dehidratare catalitică a etanolului reacțiile de formare a etenei (proces endoterm) și a eterului (proces exoterm) au loc în paralel [241]:



Pentru studiul acestei conversii a etanolului pe ZnCr_2O_4 și MgCr_2O_4 s-au utilizat două metode:

1. Conversia etanolului prin tehnica reacției în pulsuri (TRP),
2. Conversia etanolului prin metoda în flux continuu (MFC).

VIII.1. Studiul activității catalitice în reacția de conversie a etanolului prin tehnica reacției în pulsuri de reactant (TRP)

Reacția de conversie a etanolului pe catalizatorii preparați a fost studiată prin tehnica reacției în pulsuri de reactant (TPR) la temperatura de 350°C. Metoda permite evaluarea activității catalitice prin determinarea conversiei etanolului și selectivităților față de produșii de reacție.

VIII.1.1 Descrierea instalației și a metodei de testare

Activitatea catalitică a fost determinată prin metoda în pulsuri cromatografice de reactant [242- 244], într-un microreactor tubular cu strat fix de catalizator, cuplat la un gaz-cromatograf (figura 125).

Gaz-cromatograful de tip GCHF 18.3 este prevăzut cu un detector TCD (detector de conductivitate termică), cu coloană cu umplutură Porapak QS, 80-100 mesh, cu un diametru interior de 4 mm și o lungime de 3 m. Pentru o separare cât mai bună a produșilor de reacție coloana de separare a fost încălzită de la 50 la 180 °C. Gazul purtător utilizat a fost N_2 , cu un debit de cca. 30 cm^3/min . Semnalul preluat de detector a fost înregistrat și prelucrat cu un integrator.

Schema instalației pentru măsurarea activității catalitice prin TPR este prezentată și descrisă în detaliu în figura 126.

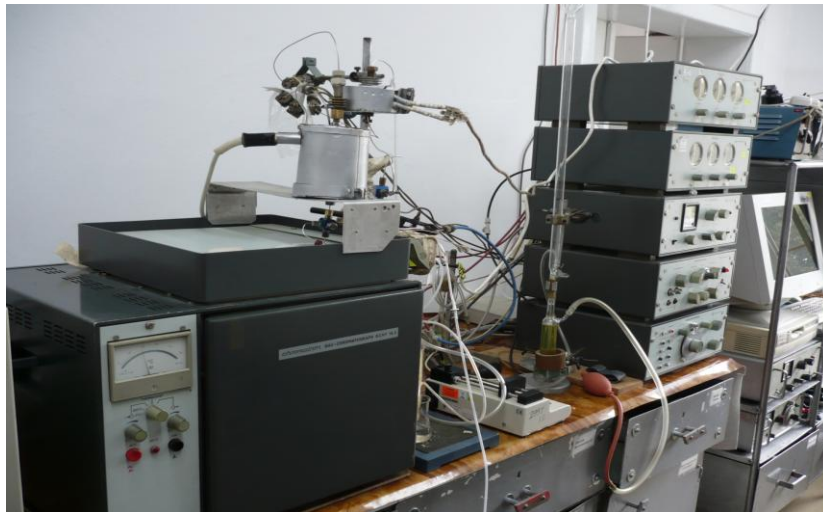


Fig. 125. Gaz-cromatograf prevăzut cu detector TCD

Instalația este formată dintr-un robinet cu patru căi (1,4) și un evaporator (2) în care este injectat cu o seringă etanolul (TRP). Microreactorul (3) cu pat de catalizator este prevăzut cu un cuptor electric de încălzire.

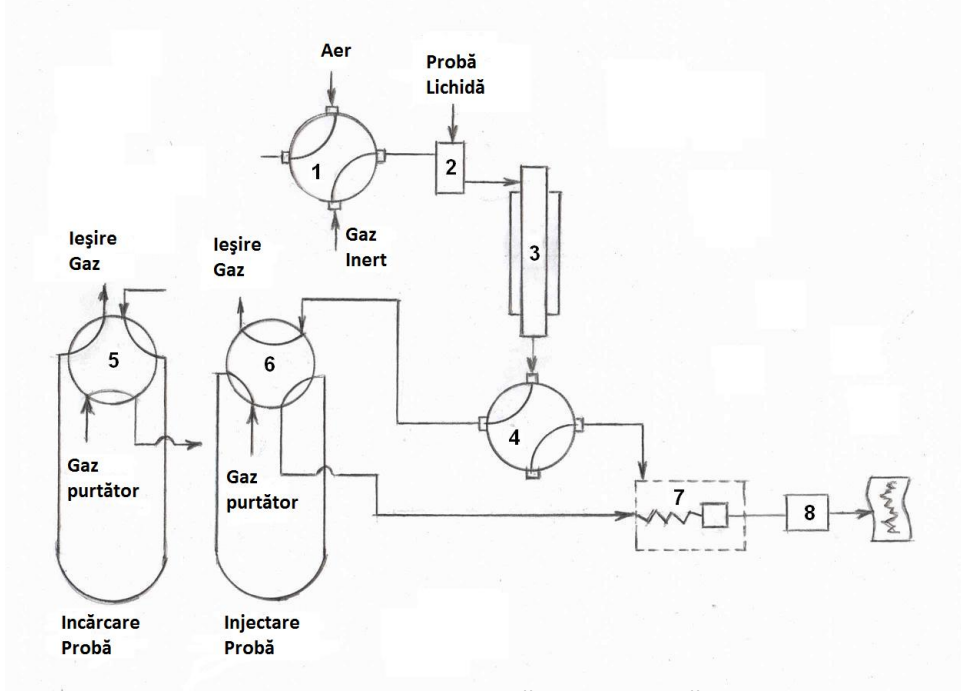


Fig. 126. Schema instalației pentru măsurarea activității catalitice prin TPR și MFC: 1-Robinet cu patru căi; 2- Evaporator pentru probe lichide; 3-Microreactor cu cuptor electric de încălzire; 4-Robinet cu patru căi; 5- 6- Robinet cu șase căi cu buclă de luat probe gazoase; 7-Gaz-cromatograf; 8-Integrator

În microreactor s-au introdus 200 mg de catalizator, între două straturi de cuarț cu dimensiunea granulelor de 0,25-0,5 mm. Etanolul de concentrație 99.8 %, a fost introdus în gazul purtător (N₂) prin injectare în evaporator, cu o microsiringă de tip Hamilton. Testarea activității catalitice s-a realizat prin introducerea cu o microsiringă a 6 injecții (pulsuri) de etanol, a câte 3 μl fiecare, la interval de 20 min. și analiza gaz-cromatografică a produșilor de reacție după fiecare puls.

Interpretarea cromatogramelor constă în identificarea produșilor de reacție și determinarea lor cantitativă pentru fiecare puls de reactant. Acest lucru s-a făcut pe baza:

- timpilor de retenție determinați experimental;
- factorilor de răspuns determinați din curbele de calibrare obținute pentru fiecare produs, în aceleași condiții de reacție în care sunt efectuate ulterior determinările catalitice.

După identificarea corespondenței fiecărui pic cu produșii de reacție corespunzători, utilizând factorii de răspuns (f_R) obținuți din curbele de calibrare s-au calculat cantitățile corespunzătoare exprimate în μmoli, prin înmulțirea factorilor corespunzători cu aria picurilor [242, 245].

Cantitatea de Et-OH injectată real a fost de 3,1-3,3 μl pentru fiecare puls. Cunoscând densitatea Et-OH = 0,79 g/cm³ și masa moleculară a Et-OH = 46,07 rezultă că un puls conține 51,44-56,58 μmoli de Et-OH, iar după calibrare factorul de raspuns calculat este f_r = 4,97E-02.

Pe baza rezultatelor analizelor gaz-cromatografice, utilizând formulele de calcul pentru conversie și selectivitate au fost calculate bilanțurile etanolului pentru fiecare catalizator utilizat: ZnCr₂O₄ și MgCr₂O₄ la temperatura de 350°C.

$$C_{\text{Et-OH}} = \frac{\mu_{i\text{Et-OH}} - \mu_{t\text{Et-OH}}}{\mu_{i\text{Et-OH}}} \cdot 100$$

unde:

C_{Et-OH} - conversia etanolului;

μ_{iEt-OH} - numărul de micromoli introduși în reactor;

μ_{tEt-OH} - numărul de micromoli netransformați.

$$S_{\text{PR}} = \frac{\mu_{\text{PR}}}{\mu_{i\text{Et-OH}} - \mu_{t\text{Et-OH}}} \cdot 100$$

în care:

S_{PR} - selectivitatea produsului de reacție;

μ_{PR} - micromoli produs de reacție.

Produșii de reacție detectați prin tehnica reacției în pulsuri, în funcție de timpii de retenție au fost: fracții C1 (CH₄) la timp de retenție 0,91-0,92 minute, fracții C2 (C₂H₄) la timp de retenție 1,41-1,42 minute și fracții C3 (C₃H₆) la timp de retenție 3,2-3,3 minute.

În figura 127 se prezintă variația conversiei etanolului și a selectivității fracțiilor C1, C2 și C3 în funcție de numărul de pulsuri pe catalizator ZnCr₂O₄ la temperatura de 350°C. În cazul acestei metode în puls de reactant, practic se

consumă oxigenul din rețea, iar produșii de oxidare se vor reduce. Centrii activi pe catalizatorii pe bază de cromiți la testarea activității catalitice prin metoda în pulsuri de reactant sunt centrii acizi. Din rezultatele experimentale se constată că la temperatura de 350°C, valoarea conversiei etanolului scade cu creșterea numărului de pulsuri, având valoarea maximă de 43%. Cu creșterea numărului de pulsuri selectivitățile fracțiilor C1 și C2 scad, în timp ce selectivitatea fracțiilor C3 (pusă în evidență calitativ ca fiind propena) crește.

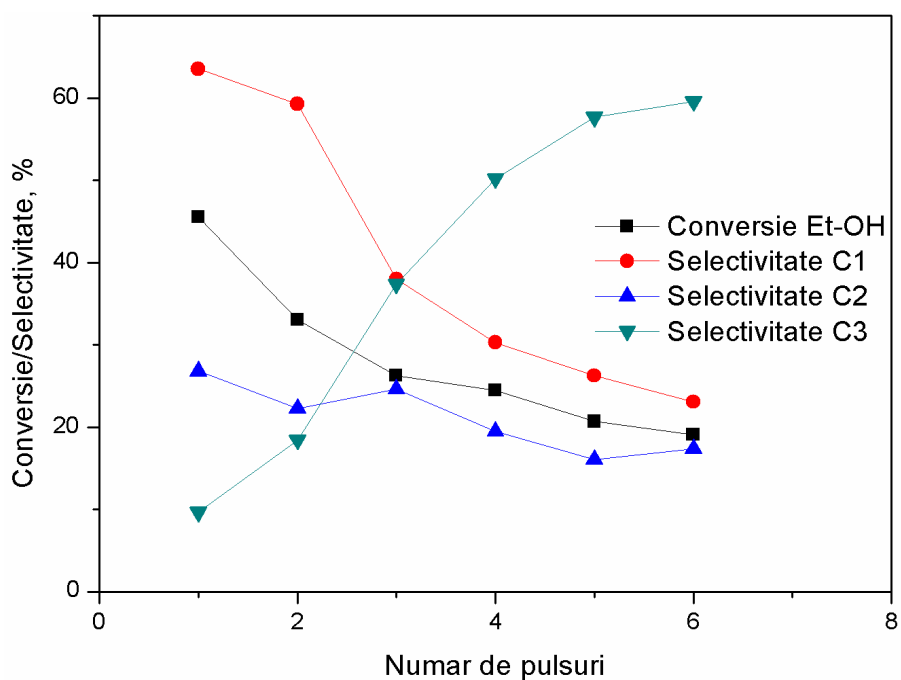


Fig. 127 Conversia Et-OH și selectivitatea fracțiilor C1, C2 și C3 la temperatura de 350°C pe de $ZnCr_2O_4$

În figura 128 se prezintă rezultatele obținute la conversia etanolului și selectivitatea fracțiilor C1, C2 și C3 pe 200 mg catalizator $MgCr_2O_4$, activitatea catalitică fiind testată la temperatura de 350°C.

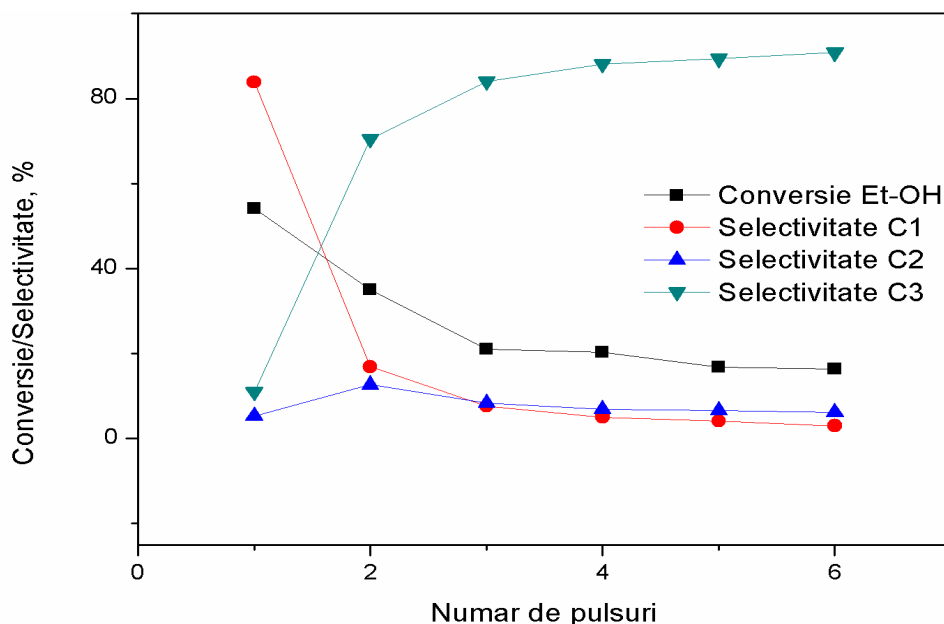


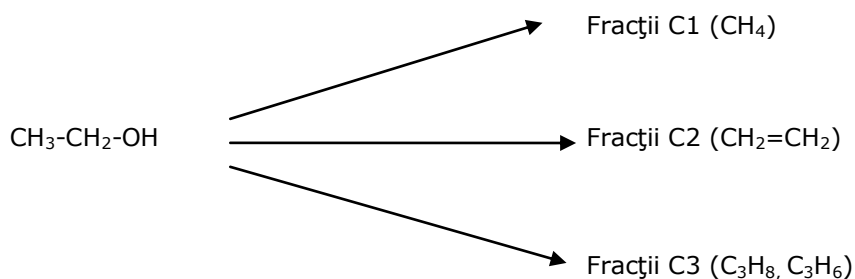
Fig. 128 Conversia Et-OH și selectivitatea fracțiilor C1, C2 și C3 la temperatura de 350°C pe MgCr₂O₄

Din evoluția curbei de conversie a etanolului se constată că valoarea acesteia scade o dată cu creșterea numărului de pulsuri, fiind maximă la primul puls de 44%. Valoarea selectivității fracțiilor C1 scade semnificativ la al doilea puls, după care rămâne aproximativ constantă.

Selectivitatea fracțiilor C2 nu variază foarte mult cu numărul de pulsuri, având o valoare maximă de ~18%, în timp ce selectivitatea fracțiilor C3 crește cu creșterea numărului de pulsuri.

Din rezultatele prezentate în figurile 127 și 128 se constată că, la temperatura de 350°C, prin metoda reacției în pulsuri de reactant, MgCr₂O₄ este mai activ din punct de vedere catalitic în reacția de conversie a etanolului la temperatura de 350°C decât ZnCr₂O₄, prezentând valori ale conversiei etanolului și implicit ale selectivităților mai ridicate.

Calculul bilanțului etanolului s-a făcut pe baza următoarei scheme de transformare a etanolului:



VIII.2. Studiul activității catalitice în reacția de conversie a etanolului prin metoda în flux continuu de reactanți (MFC)

În scopul determinării activității catalitice în condiții asemănătoare celor din industrie, catalizatorii pe bază de $ZnCr_2O_4$ și $MgCr_2O_4$ au fost testați la aceeași temperatură de $350^\circ C$ utilizată și în metoda în puls de reactant.

Instalația utilizată este aceeași ca și la metoda în puls de reactant redată în figura 126. Pentru introducerea etanolului în flux continuu sistemul a fost prevăzut o pompă tip seringă, model Cole Parmer 74900-00, -05, seringă utilizată fiind de tip Hamilton cu un volum de 10 ml. Pompa are rolul de propulsare a reactantului prin sistemul GC, debitul de etanol reglându-se la valoarea dorită prin fixarea valorii respective pe ecranul pompei.

Determinările pentru fiecare probă au fost făcute la o concentrație de 11 % Et-OH în amestecul de azot (15,1 ml/min) și aer (19,1 ml/min). În cazul MFC probe de produși de reacție sunt introduse în gaz-cromatograf cu ajutorul unui robinet cu șase căi cu buclă de luat probe gazoase încălzită la $\sim 100^\circ C$. Cunoscând $d_{Et-OH} = 0.76 \text{ g/cm}^3$, $M_{Et-OH} = 46$ și volumul buclei de prelevare probe de 1,828 ml s-au calculat cantitățile de micromoli de etanol introduse în timpul unei analize, respectiv 8,97 μmoli Et-OH. Analizele au fost făcute la un interval de 20 de minute, durata unei analize fiind de 20 minute. Pentru calculul cantității de micromoli s-au utilizat aceiași factori de răspuns prezentați la metoda în puls de reactant.

La testarea activității catalitice a cromiților de zinc și magneziu prin metoda în flux continuu, centrii activi sunt de tip redox. În figura 129 sunt redată variațiile conversiei etanolului și selectivitățile fracțiilor obținute pe catalizator $ZnCr_2O_4$.

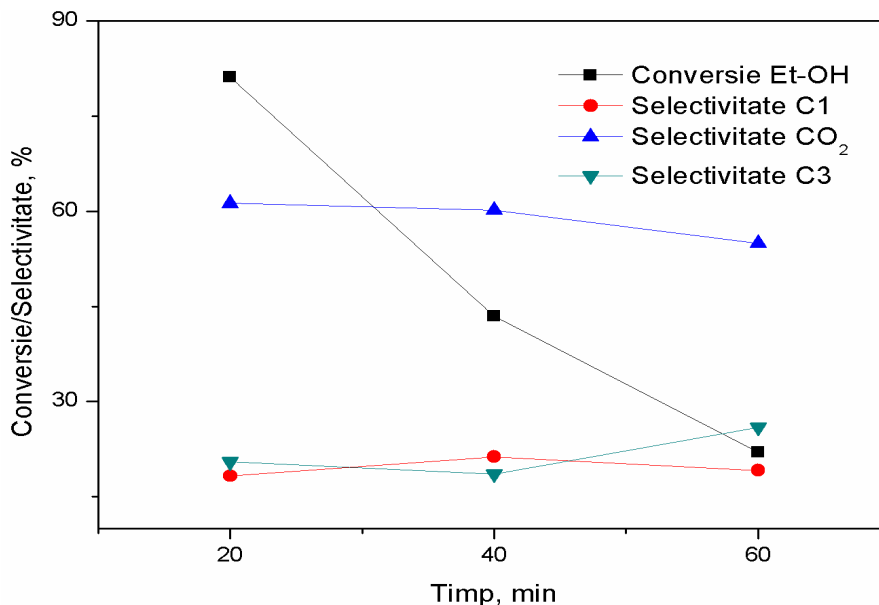


Fig. 129 Conversia Et-OH și selectivitatea fracțiilor C1, CO₂ și C3 la temperatura de $350^\circ C$ pe $ZnCr_2O_4$

VIII.2. Studiul activității catalitice a conversiei a C₂H₅OH prin metoda MFC 155

Se constată că o dată cu creșterea timpului de analiză, valoarea conversiei etanolului scade de la ~80% (la 20 de minute) la 20% după 60 de minute. Acest lucru se poate explica prin apariția fenomenului de dezactivare a catalizatorului după o perioadă de timp.

Pe ZnCr₂O₄ selectivitatea cea mai ridicată o prezintă CO₂ de aproximativ 60%, a cărei valoare se modifică foarte puțin cu creșterea timpului de analiză. Frajeciile C1 prezintă cele mai mici selectivități de aproximativ 15%.

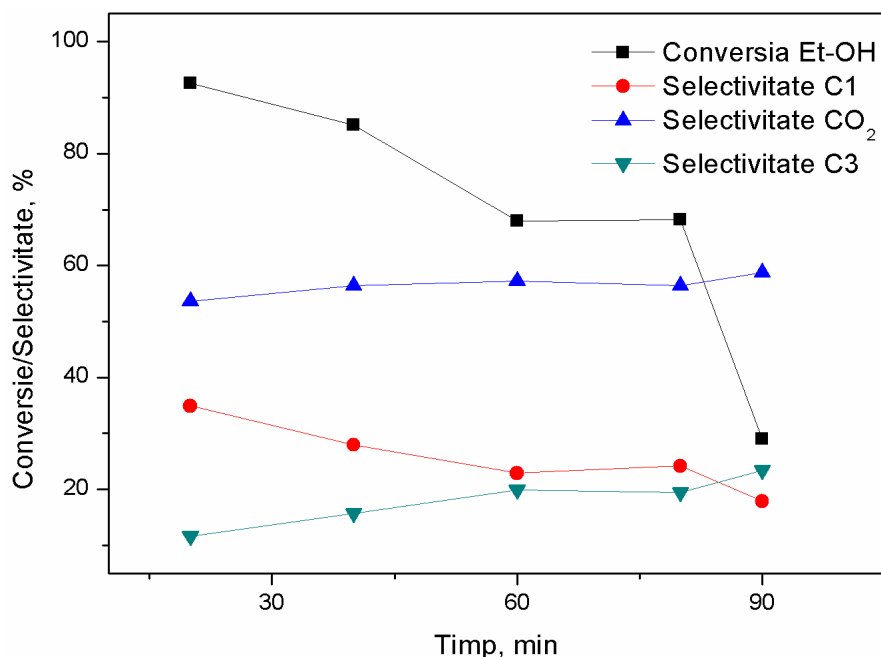
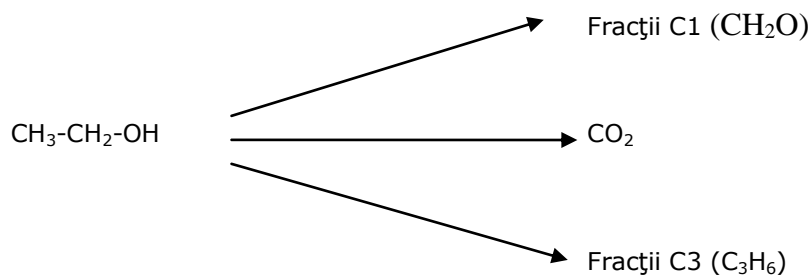


Fig. 130 Conversia Et-OH și selectivitatea fracțiilor C1, C2 și C3 la temperatura de 350°C pe MgCr₂O₄

În figura 130 sunt redate rezultatele obținute pentru conversia etanolului pe catalizator MgCr₂O₄ la temperatura de 350°C. Se constată că și în acest caz o dată cu creșterea timpului de analiză valoarea conversiei scade ajungând la 25% după 90 de minute. Selectivitatea minimă pe acest catalizator o prezintă fracțiile C3, iar valorile maxime ale selectivității sunt tot cele ale CO₂-ului.

Calculul bilanțului etanolului s-a făcut pe baza următoarei scheme de transformare a etanolului:



În concluzie, se poate afirma că, MgCr_2O_4 prezintă o activitate catalitică mai mare pentru conversia etanolului la temperatura de 350°C , decât ZnCr_2O_4 , lucru confirmat de testarea acestora prin cele două metode.

CONCLUZII FINALE

Studiile efectuate în cadrul tezei au urmărit obținerea de nanomateriale de tip cromiți în sistemul oxidic $M\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ni}$). Studiile teoretice și experimentale s-au axat în primul rând pe selectarea și introducerea unor noi metode și precursori de sinteză care să conducă la cromiți cu proprietăți controlate în vederea unor potențiale aplicații. Au fost urmărite mecanismele de formare a cromiților în funcție de metoda de sinteză și precursorul utilizat. S-au stabilit parametrii și condițiile de sinteză a nanocompozitelor de $M\text{Cr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ de compoziție 50%. Au fost efectuate încercări preliminare privind activitatea catalitică a cromiților de zinc și magneziu.

Sinteza combinațiilor complexe carboxilice utilizate ca precursori la obținerea cromiților de zinc, magneziu și nichel

- S-au sintetizat cu succes compuși de tip hidroxycarboxilați metalici pentru obținerea Cr_2O_3 , cât și pentru obținerea cromiților de zinc, magneziu și nichel;
- Compușii de tip hidroxycarboxilat de crom (III) conduc prin descompunere termică la $\sim 300^\circ\text{C}$ la formarea oxidului amorf nestoechiometric, $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$, iar la 400°C are loc tranziția acestuia în $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$;
- Combinațiile complexe de tip hidroxycarboxilați de Cr(III), M(II) ($M = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ni}$) obținute în amestec la $\sim 150^\circ\text{C}$ se descompun unitar în intervalul de temperatură $270\text{-}300^\circ\text{C}$, cu formarea unui amestec de oxizi de $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$ și MO (în cazul $M = \text{Zn}, \text{Mg}$) sau M/MO (în cazul $M = \text{Ni}$);
- La 400°C are loc transformarea $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$ în $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, când acesta intră în reacție cu oxizii simpli MO ($M = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ni}$) formând oxizi micști.

Obținerea cromiților de zinc, magneziu și nichel din combinații complexe carboxilice

- ZnCr_2O_4 , MgCr_2O_4 și NiCr_2O_4 se obțin cu succes prin descompunerea combinațiilor complexe de tip hidroxycarboxilat de Cr(III), M(II) la temperaturi scăzute dar mai mari de 400°C ;
- Natura ionului metalic influențează mecanismul de formare a cromitului;
- ZnCr_2O_4 se formează direct din reacția oxizilor Cr_2O_3 și ZnO la temperatura de 400°C ;
- MgCr_2O_4 se formează prin descompunerea fazei intermediare de MgCrO_4 , când MgCr_2O_4 începe să cristalizeze la temperatura de 500°C ;
- NiCr_2O_4 cristalizează la $\sim 600^\circ\text{C}$ datorită prezenței Ni metalic, ce se oxidează la NiO și care intră în reacție cu Cr_2O_3 ;
- Imaginile TEM și SEM au evidențiat faptul că ZnCr_2O_4 , MgCr_2O_4 și NiCr_2O_4 obținute sub formă de nanoparticule au o bună cristalinitate, cu structură spinelică cubică fină, având diametre de ordinul zecilor de nanometri;
- Cromiții de Zn, Mg și Ni se obțin la temperaturi relativ scăzute 400°C (ZnCr_2O_4), 500°C (MgCr_2O_4) și 600°C (NiCr_2O_4) comparativ cu cazul amestecurilor mecanice de oxizi, când faza spinelică începe să se formeze la temperaturi mai mari de 600°C .

Obținerea cromiților metalici din amestecuri de azotați Cr(III), M(II) și alcool polivinilic

- Metoda de sinteză cu reactant organic PVA conduce la obținerea de precursori organo-metalici în condiții de sinteză controlate în funcție de natura ionului metalic bivalent;
- Formarea și descompunerea termică ($\sim 350^\circ\text{C}$) a celor trei precursori organo-metalici sintetizați cu Zn, Mg și Ni urmează mecanisme similare;
- Tratatamentul termic, după transformarea $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$ în $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, conduce la obținerea directă a ZnCr_2O_4 la 400°C , respectiv a NiCr_2O_4 la temperaturi $> 600^\circ\text{C}$, iar formarea MgCr_2O_4 se realizează prin faza intermediară de cromat de magneziu începând cu 500°C ;
- Această metodă, mai puțin utilizată în literatură, este recomandată ca o metodă neconvențională pentru obținerea sistemelor oxidice nanometrice cu proprietăți dirijate.

Obținerea cromiților metalici din amestecuri de azotați de M(II) și bicromat de amoniu

- Prin această metodă de sinteză (amestec mecanic de bicromat de amoniu și azotați metalici), cromiții se formează numai după temperatura de 400°C , când Cr_2O_3 reacționează cu MO (M= Zn, Mg și Ni);
- ZnCr_2O_4 se formează direct din reacția Cr_2O_3 cu ZnO, începând cu temperatura de 500°C , unde este foarte bine cristalizat;
- MgCr_2O_4 se obține prin descompunerea termică a intermediarului MgCrO_4 , începând cu temperatura de 700°C ;
- Obținerea NiCr_2O_4 are loc printr-o fază intermediară de NiCrO_4 , comparativ cu metodele de sinteză utilizate, când acesta se formează direct prin reacția dintre Cr_2O_3 și NiO;
- Conform valorilor diametrelor medii ale cristalitelor calculate cu relația lui Scherrer se constată că toți cei trei cromiți se prezintă sub formă nanocristalină.

Nanocompozite $\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ din combinații complexe de tip carboxilați metalici formați în interiorul gelului hibrid (TEOS-diol)

- ZnCr_2O_4 , MgCr_2O_4 și NiCr_2O_4 înglobați în matrice de silice s-au obținut ca nanocompozite 50% $\text{MCr}_2\text{O}_4/ 50\% \text{SiO}_2$, la temperaturi scăzute, dar mai mari de 400°C ;
- Cromitul de zinc se formează direct în porii matricii de silice prin reacția oxizilor Cr_2O_3 și ZnO la 400°C ;
- Cromitul de magneziu s-a format prin descompunerea fazei intermediare de MgCrO_4 în porii gelului, ce cristalizează începând cu 600°C . La 1000°C nu se formează ca fază unică MgCr_2O_4 , în matricea amorfă de silice fiind prezenți și oxizii simpli Cr_2O_3 și MgO care se stabilizează în matrice;
- Mecanismul de formare a MgCr_2O_4 atât "bulk" cât și în matrice de silice este același, însă datorită dispersiei ridicate, dimensiunii reduse a particulelor și cristalizării avansate a oxizilor în matricea de silice reacția de formare a cromitului nu este totală nici la 1000°C ;
- Cromitul de nichel se formează prin reacția Cr_2O_3 cu NiO la temperaturi mai ridicate ($\sim 600^\circ\text{C}$), comparativ cu cromitul de zinc.

Nanocompozite $M^{II}Cr_2O_4/SiO_2$ din precursori organo-metalici înglobați în porii gelului hibrid TEOS- PVA

- S-a pus în evidență faptul că interacția redox PVA-azotați metalici are loc și în porii gelului de silice, când se obțin compuși coordinativi metal-organici;
- Descompunerea termică a acestor precursori urmată de calcinări ulterioare conduce la obținerea sistemului oxidic mixt urmărit MCr_2O_4 ca fază cristalină în matricea amorfă de silice sau impurificat cu oxizi individuali în funcție de natura ionului metalic $M(II)$;
- În cazul în care $M = Zn$, în urma calcinărilor se obține cromit de zinc ca fază unică cristalină în matricea amorfă de silice, încă de la $600^\circ C$;
- Pentru $M = Mg$, cromitul se obține începând cu $600^\circ C$, însă apare ca fază secundară și Cr_2O_3 , care se menține în sistem pînă la $1000^\circ C$. O explicație posibilă este formarea fazei intermediare $MgCrO_4$, care se descompune în jur de $600^\circ C$, când Cr_2O_3 și MgO rămași nereacționați sunt mai bine cristalizați și stabiliizați de matricea de silice;
- În cazul $M = Ni$, cromitul se obține ca fază unică cristalină în matricea amorfă de silice începând cu $800^\circ C$;
- Utilizarea PVA-ului ca reducător favorizează o dispersie omogenă a nanoparticulelor oxidice în interiorul matricii de silice.
- Prin testarea activității catalitice a cromiților de zinc și de magneziu pentru conversia etanolului s-a constatat că, $MgCr_2O_4$ prezintă o activitate catalitică mai mare la temperatura de $350^\circ C$, decât $ZnCr_2O_4$, lucru confirmat de rezultatele obținute la testarea acestora prin metoda în pulsuri de reactant și metoda în flux continuu.

Contribuții originale

- În lucrare se expun succesiv rezultatele obținute în studiul sintezei cromiților de zinc, magneziu și nichel, încercându-se o generalizare a caracterelor comune sau particulare ale acestora;
- Studiile efectuate în cadrul tezei au urmărit obținerea de nanomateriale de tip cromiți în sistemul oxidic $M\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ni}$) la temperaturi cât mai joase, acestea putând fi utilizate industrial drept catalizatori;
- Studiile teoretice și experimentale s-au axat în primul rând pe selectarea și introducerea unor noi metode de sinteză și precursori care să conducă la cromiți metalici cu proprietăți controlate în vederea unor potențiale aplicații;
- A fost propusă metoda descompunerii combinațiilor complexe carboxilice ca o metodă neconvențională de sinteză a cromiților metalici, utilizată pentru prima dată în grupul nostru de cercetare;
- A fost propusă pentru prima dată formula de structură a combinației complexe de tip malonat de Cr(III);
- În cadrul tezei au fost sintetizați noi compuși organo-metalici (PVA- azotați metalici) utilizați ca precursori la obținerea cromiților;
- A fost utilizată pentru prima dată o metodă de sinteză a cromiților din amestec mecanic de bicromat de amoniu (ca sursă de crom) și azotați metalici;
- Au fost stabilite mecanismele de formare a cromiților în funcție de metoda de sinteză și precursorul utilizat;
- S-a propus o metodă nouă de sinteză "metoda sol-gel modificată" a nanocompozitelor $M\text{Cr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$;
- S-a elaborat schema tehnologică de obținere a nanocompozitelor de tip $M\text{Cr}_2\text{O}_4$ prin metoda sol-gel modificată;
- S-au stabilit condițiile și parametrii de obținere a $M\text{Cr}_2\text{O}_4$ ca fază unică cristalizată înglobată în matricea de silice;
- Nanocompozitele $M\text{Cr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ au fost obținute la temperaturi relativ joase în matricea amorfă de silice din combinații complexe carboxilice și din precursori organo-metalici;
- Au fost efectuate încercări preliminare privind activitatea catalitică a cromiților de zinc și magneziu;
- A fost urmărită conversia etanolului și selectivitățile fracțiilor organice C1, C2 și C3 comparativ pe cei doi cromiți de zinc și magneziu;
- Teza de doctorat aduce contribuții importante la sinteza nanomaterialelor și nanocompozitelor pe bază de cromiți, fapt dovedit și de publicarea unui număr mare de lucrări cu rezultatele tezei în reviste internaționale de prestigiu cotate ISI cu factor de impact ridicat.

BIBLIOGRAFIE

- [1] E. Tronc, A. Ezzir, R. Cherkaoui, C. Channeac, M. Noguès, H. Kachkachi, D. Fiorani, A.M. Testa, J.M. Grenèche, J.P. Jolivet, *Surface-related properties of g-Fe₂O₃ nanoparticles*, J. Magn. Magn. Mater. Vol. 221, p. 63 (2000).
- [2] C. Caizer, M. Stefanescu, C. Muntean, I. Hrianca, *Studies and magnetic properties of Ni-Zn ferrite synthesized from the glyoxilates complex combination*, J. Optoelectron. Adv. Mater., vol. 3 (4), p. 919-924 (2001).
- [3] C. Peng, L. Gao, *Optical and photocatalytic properties of spinel ZnCr₂O₄ nanoparticles synthesized by hydrothermal route*, J. Am. Ceram. Soc., vol. 91, p. 2388-2390 (2008).
- [4] Y. Wang, X. Teng, J. Wang, H. Yang, *Solvent-free atom transfer radical polymerization in the synthesis of Fe₂O₃@polystyrene core-shell nanoparticles*, Nano Lett., vol. 3, p. 789-793 (2003).
- [5] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nogués, *Beating the superparamagnetic limit with exchange bias*, Nature, vol. 423, p. 850-853 (2003).
- [6] H. Zeng, J. Li, Z. L. Wnag, J. P. Liu, S. Sun, *Bimagnetic Core/Shell FePt/Fe₃O₄ Nanoparticles*, Nano Lett., vol. 4, p. 187-190 (2004).
- [7] L. V. Morozova, V. P. Popov, *Synthesis and investigation of magnesium chromium spinel*, Glass Phys. Chem., vol. 36 (1), p. 86-91 (2010).
- [8] C. Gh. Macarovici, D. Macarovici, "Chimia oxizilor dubli și utilizările lor", Ed. Academiei Republicii Socialiste România, București, 1975.
- [9] http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def-en/kap_2/basics/b2_1_6.html.
- [10] <http://wwwchem.uwimona.edu.jm:1104/courses/spinelJ.html>.
- [11] A. K. Galwey, M. E. Brown, *Thermal decomposition of ionic solids*, Elsevier, Grahamstown, South Africa, (1999).
- [12] W. Qu, L. Jian, J. Hill, D. G. Ivey, *Electrical and Microstructural Characterization of Spinel Phases as Potential Coatings for SOFC Metallic Interconnects*, J. Power Sources, vol. 153, p. 114, (2006).
- [13] S. R. Bull, M. O. Guler, R. E. Bras, T. J. Meade, S. I. Stupp, *Self-assembled peptide amphiphile nanofibers conjugated to MRI contrast agents*, Nano Lett., vol. 5, p. 1-4 (2005).
- [14] A. Costa, E. Tortella, M. R. Morelli, R. Kiminami, *Synthesis, microstructure and magnetic properties of Ni-Zn ferrites*, J. Magn. Magn. Mater., vol. 256, p. 174-182 (2003).
- [15] Petric A., Jakob K. T., *Thermodynamic properties of Fe₃O₄-FeV₂O₄ and Fe₃O₄-FeCr₂O₄ spinel solid solutions*, J. Am. Ceram. Soc., vol. 65(2), p. 117-123, (1982).

162 Bibliografie

- [16] Malavasi L., Tealdi C., Amboage M., Mozzati M. C., Flor G., *High pressure x-ray diffraction study of $MgMn_2O_4$ tetragonal spinel*, Nucl. Instr. Met. Phys. Res. B, vol. 238, p. 171-174, (2005).
- [17] Santos, J. S.; Doriguetto, A. C.; Fernandes, N. G. *Magnesium Aluminium Chromite*, Acta Crystallographica Section C, Crystal Structure Comm., vol. 61, p. 127, (2005).
- [18] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry, A comprehensive text*, Interscience Publishers, New York-London-Sydney, (1967).
- [19] V. M. Gurevich, O. L. Kuskov, N. N. Smirnova, K. S. Gavrichev, A. V. Markin, *Thermodynamic Functions of Eskolaite $Cr_2O_3(c)$ at 0–1800 K*, Geochem. Int., vol. 47 (12), p. 1170–1179, (2009).
- [20] N. N. Greenwood, A. Earnshan, *Chemistry of the Elements (2nd ed.)*, Oxford: Butterworth-Heinemann, (1997).
- [21] C. T. Anderson, *The heat capacities of Chromium, Chromic Oxide, Chromous Chloride and Chromic Chloride at low temperatures*, J. Am. Chem. Soc., vol. 59, p. 488–491, (1937).
- [22] J. Volger, *Anomalous specific heat of Chromium Oxide (Cr_2O_3) at the antiferromagnetic Curie temperature*, Nature, vol. 170, p. 1027 (1952).
- [23] R. H. Bruce, D. S. Cannell, *Specific Heat of Cr_2O_3 near the Neel Temperatures*, Physical Review, vol. 15 (9), p. 4451– 4459 (1977).
- [24] S. Klemme, H. St. C. O'Neill, W. Schnelle, E. Gmelin, *The heat capacity of $MgCr_2O_4$, $FeCr_2O_4$, and Cr_2O_3 at low temperatures and derived thermodynamic properties*, Am. Mineral., vol. 85, p. 1686–1693 (2000).
- [25] S. E. Ziemniak, L. M. Anovitz, R. A. Castelli, W. D. Porter, *Thermodynamics of Cr_2O_3 , $FeCr_2O_4$, $ZnCr_2O_4$, and $CoCr_2O_4$* , J. Chem. Thermodyn., vol. 39 (11), p. 1474–1492 (2007).
- [26] D. Pathania, Z. M. Siddiqi, *Spectrophotometric detection of chromium (VI) in water samples and chrome liquor with new reagent*, Electronic J. Environ., Agricultural and Food Chemistry, vol. 8(8), p. 630-639 (2009).
- [27] D. R. Kirklin, *Properties of materials and systems of importance to environmental fates and remediation. III. Review of previous thermodynamic property values for chromium and some of its compounds*, J. Phys. Chem. Ref. Data, vol. 28 (6), p. 1675-1704 (1999).
- [28] S. H. Briggs- Z. Anorg. Allg. Chem., vol. 56, p. 246 (1908).
- [29] M. Cazan, A. Hofnar, C. Constantinescu, F. Monceanu, *Brevet de inventie*, nr. 109063 B1, RO 84909, US 2.745 715 (1994).
- [30] L. Zou, X. Xiang, J. Fan, F. Li, D.G. Evans, *Synthesis of high surface area zincchromate spinel with mesopore network from Zn–Cr-layered double hydroxide precursor*, J. Phys. Chem. Solids, vol. 69(5–6), p. 1075–1078, (2008)
- [31] E. L. Charsley, *Differential thermal analysis*, vol. 1, Ed. R. C. Mackenzie, Academic Press, Londra, (1970).
- [32] R. G. Darrie, W. P. Doyle, *Reactivity of solids*, ed. J. W. Mitchell, Wiley-Interscience, (1969).

- [33] A. Furusaki, H. Konno, R. Furnichi, *Pyrolytic process of La(III)-Cr(VI) precursor for the perovskite type lanthanum chromium oxide*, *Thermochim. Acta*, vol. 253, p. 253-264 (1995).
- [34] W. H. Bragg, , *The structure of the spinel groups of minerals*, *Phil. Mag.*, vol. 30, p. 305-315 (1915).
- [35] S. Nishikawa, *Structure of some crystals of the spinel group*, *Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo*, vol. 8, p. 199-209 (1915).
- [36] K. E. Sichaful, J. M. Wills, *Structure of spinel*, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, p. 3279-3292 (1999).
- [37] L. P. Sosmam, R. J. M. da Fonseca, A. Dias Tavares Jr, T. A Britta, *Fotoluminescência em amostras policristalinas de galato de magnésio dopado com Ni²⁺*, *Cerâmica*, vol. 52, p. 200-204 (2006).
- [38] C. Rath, P. Mohanty, *Magnetic phase transitions in cobalt chromite nanoparticles*, *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 24, p. 629-633 (2011).
- [39] K. Tomiyasu, J. Fukunaga, H. Suzuki, *Magnetic short-range order and reentrant-spin-glass-like behavior in CoCr₂O₄ and MnCr₂O₄ by means of neutron scattering and magnetization measurements*, *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 214434 (2004).
- [40] F. Bertaut, C. Delorme, *Acad. Sci., Paris*, vol. 238, p. 1819-1829, (1954).
- [41] E. Prince, *Crystal and magnetic structure of copper chromite*, *Acta Cryst.*, vol. 10, p. 554-556 (1957).
- [42] N. Singh, J. Y. Rhee, *Electronic Structures and Optical Properties of Spinel ZnCr₂O₄*, *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 57 (5), p. 1233-1237 (2010).
- [43] S. Lu, X. Chen, Y. Ye, S. Yin, J. Cheng, M. Xia, *Rice hull/MnFe₂O₄ composite: preparation, characterization and its rapid microwave-assisted COD removal for organic wastewater*, *J. Hazard. Mater.*, vol. 171, p. 634-639 (2009).
- [44] R. M. Gabr, M. M. Girgis, A. M. Elawad, *Formation, conductivity and activity of zinc chromites catalyst*, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 30, p. 169-177 (1992).
- [45] E. A. El-Sharkawy, *Textural, structural and catalytic properties of ZnCr₂O₄-Al₂O₃ ternary solid catalysts*, *Adsorb. Sci. Technol.*, vol. 16, p. 193-216 (1998).
- [46] W. S. Epling, G. B. Hoflund, D. M. Minahan, *Reaction and surface characterization study of higher alcohol synthesis catalysts. VII. Cs- and Pd- promoted 1:1 Zn/Cr spinel*, *J. Catal.*, vol. 175, p. 175-184 (1998).
- [47] J. Ghose, R. C. Murthy, *Activity of Cu²⁺ ions on the tetrahedral and octahedral sites of spinel oxide catalysts for CO oxidation*, *J. Catal.*, vol. 162, p. 359-360 (1996).
- [48] N. Guilhaume, M. Primet, *Catalytic combustion of methane: copper oxide supported on high-specific-area spinels synthesized by a sol-gel process*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 20, p. 1541-1545 (1994).
- [49] X. Wei, D. Chen, W. Tang, *Preparation and characterization of the spinel oxide ZnCr₂O₄ obtained by sol-gel method*, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 103, p. 54-58 (2007).

- [50] M. Bayhan, T. Hashemi, A. W. Brinkman, *Sintering and humidity-sensitive behavior of the $ZnCr_2O_4$ - K_2CrO_4 ceramic system*, J. Mater. Sci., vol. 32, p. 6619-6623 (1997).
- [51] S. Pokhrel, B. Jeyaraj, K. S. Nagaraja, *Humidity-sensing properties of $ZnCr_2O_4$ -ZnO composites*, Mater. Lett., vol. 4378, p. 1-6 (2003).
- [52] A. K. Sinou, G. A. Sterigioudis, K. G. Efthimiadis, O. Kalogirou, I. A. Tsoukalas, *Detection by means of electrical and magnetic measurements of Cr^{n+} ($n > 3$) ions in polycrystalline $ZnCr_2O_4$ samples prepared by heating in air*, J. Alloys Compd, vol. 392, p. 310-316, (2005).
- [53] W. Jander, K. F. Weitendorf, Z. Elektrochem., vol. 41, 7a, p. 435 (1935).
- [54] G. F. Huttig, S. Cassirer, E. Strotzer, Z. Elektrochem, vol 42, p. 215 (1936).
- [55] A. Bielanski, J. Deren, E. Duczylinska, *Elektrische Leitfähigkeit von MgO - Cr_2O_3 Gemischen verschiedener Zusammensetzung und verschiedenen Sinterungsgrades*, Z. Anorg. Allg. Chim., vol. 316 (1-2), p. 75-88 (1962).
- [56] Z. V. Marinkovic, L. Mancic, P. Vulic, O. Milosevic, *Microstructural characterization of mechanically activated ZnO - Cr_2O_3 system*, J. Eur. Ceram. Soc., vol 25, p. 2081-2084 (2005).
- [57] Z. V. Marinkovic, L. Mancic, P. Vulic, O. Milosevic, *The influence of mechanical activation on the stoichiometry and defect structure of a sintered ZnO - Cr_2O_3 system*, Mater. Sci. Forum, vol. 453/454, p. 423-428 (2004).
- [58] Z. V. Marinkovic, L. Mancic, R. Maric, O. Milosevic, *Preparation of nanostructured Zn-Cr-O spinel powders by ultrasonic spray pyrolysis*, J. Eur. Cer. Soc., vol. 21, p. 2051-2055 (2001).
- [59] P. Parhi, V. Manivannan, *Microwave metathetic approach for the synthesis and characterization of $ZnCr_2O_4$* , J. Eur. Ceram. Soc., vol. 28, p. 1665-1670 (2008).
- [60] X. Niu, D. Weiping, D. Weimin, *Preparation and gas sensing properties of ZnM_2O_4 ($M = Fe, Co, Cr$)*, Sens. Actuators B, vol. 99, p. 405-409 (2004).
- [61] C. Peng, L. Gao, *Optical and photocatalytic properties of spinel $ZnCr_2O_4$ nanoparticles synthesized by a hydrothermal route*, J. Am. Ceram. Soc., vol 91(7), p. 2388-2390 (2008).
- [62] M. Yazdanbakhsh, I. Khosravi, E. Goharshadi, A. Youssefi, *Fabrication of nanospinel $ZnCr_2O_4$ using sol-gel method and its application on removal of azo dye from aqueous solution*, J. Hazard. Mat., vol. 184, p. 684-689 (2010).
- [63] Z. Wang, S.K. Saxena, P. Lazor, H.S.C. O'Neill, *An in situ Raman spectroscopic study of pressure induced dissociation of spinel $NiCr_2O_4$* , J. Phys.Chem. Sol., vol 64, p. 425-431, (2006).
- [64] A. K. Sianou, G. A. Sterigioudis, K. G. Efthimiadis, *Detection by means of electrical and magnetic measurements of Cr^{n+} ($n > 3$) ions in polycrystalline $ZnCr_2O_4$ samples prepared by heating in air*, J. Alloy. Compd., vol. 392, p. 310 (2005).
- [65] S. Somiya, S. Hirano, M. Ishizaka, *Phase relation in the system Cr_2O_3 - MgO - TiO_2 in air at 1400 °C*, Yogyo Kyokaishi, vol. 85, p. 201-209 (1977).
- [66] S. Hashimoto, A. Yamaguchi, *Growth of $MgCr_2O_4$ whiskers*, J. Cryst. Growth, vol. 154 (3-4), p. 329-333 (1995).

- [67] J. Schoonman, J. P. Dekker, J. W. Broers, *Electrochemical vapor deposition of stabilized zirconia and interconnection materials for solid oxide fuel cells*, *Solid State Ionics*, vol. 46, p. 299-308 (1991).
- [68] G. Busca, M. Daturi, E. Finocchio, V. Lorenzelli, G. Ramis, R.J. Willey, *Transition metal mixed oxides as combustion catalysts: preparation, characterization and activity mechanisms*, *Catalysis Today*, vol. 33 (1), p. 239-249 (1997).
- [69] E. Finocchio, G. Ramis, G. Busca, V. Lorenzelli, R.J. Willey, *On the mechanisms of light alkane catalytic oxidation and oxy-dehydrogenation: an FT-IR study of the n-butane conversion over $MgCr_2O_4$ and a Mg-vanadate catalyst*, *Catalysis Today*, vol. 28 (4), p.381-389 (1996).
- [70] M. J. Andrade, M. D. Lima, R. Bonadiman, C. P. Bergmann, *Nanocrystalline pirochromite spinel through solution combustion synthesis*, *Mat. Res. Bull.*, vol. 41 (11), p. 2070-2079 (2006).
- [71] M. Ebelmen, *Ann. Chim. Phys*, vol. 33, p. 44 (1851).
- [72] Th. Meyer, G.F. Huttig, *Z. Elektrochem*, vol. 41 (7a), p. 429 (1935).
- [73] Z. G. Szabo, F. Solymosi, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 301, p. 225 (1959).
- [74] M. Hamelion, *Rev. Met.*, vol. 4, p. 324 (1950).
- [75] S. Holgersson, *Rontgenographische Untersuchungen einier synthetisch dargestellten chrom spinelle*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 192 (1), p.123-128 (1930).
- [76] G. Parravano, *Solid state reaction between magnesium and chromium oxides*, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 74, p. 6123-6125 (1952).
- [77] G. Henrich, *Over the influence of the gas atmosphere and the compacting pressure on reaction in the solid state (în germană)*, *Z. Elektrochem.*, vol. 58(3), p. 183-196 (1954).
- [78] I. Ryss, Mme. Ouritska, *Conf. Acad. Sci. URSS*, vol. 4, p. 213 (1934).
- [79] N. M. Bobkova, E. V. Radion, A. E. Sokolovskii, *Preparation of magnesium chromium spinel by chemical precipitation*, *Ogneupory Tekh. Keram.*, vol. 10, p. 32-34 (2005).
- [80] N. M. Bobkova, E. V. Radion, A. E. Sokolovskii, *Processes of phase formation in heat treatment of chemically precipitated mixtures for aluminium-and chromium-magnesium spinels*, *Steklo Keram.*, vol. 3, p. 14-16 (2006) [*Glass Ceram. (Engl. Transl.)*, vol. 63, p. 82-85, (2006)].
- [81] S. Sundar Manoharan, K. C. Patil, *Combustion synthesis of metal chromite powders*, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol 75(4), p. 1012-1015 (1992).
- [82] K. Rida, A. Benabbas, F. Bouremmad, M. A. Pena, A. Martinez-Arias, *Influence of the synthesis method on structural properties and catalytic activity for oxidation of CO and C_3H_6 of pirochromite $MgCr_2O_4$* , *Appl. Catal. A: General*, vol. 375, p. 101-106 (2010).
- [83] L. V. Morozova, V. P. Popov, *Synthesis and investigation of magnesium chromium spinel*, *Glass Phys. Chem.*, vol. 36, pp. 86-91, (2010).

- [84] N. Yoshida, Y. Takano, M. Yoshinaka, K. Hirota, O. Yamaguchi, *Formation, Powder characterization and sintering of $MgCr_2O_4$ by the hydrazine method*, J. Am. Ceram. Soc., vol. 81(8), pp. 2213-2215.
- [85] S. I. Park, C. S. Kim, *Exceptional magnetic properties of Fe substituted nickel chromite*, J. Appl. Phys., vol. 101 (2007).
- [86] H. Ishibashi, T. Yasumi, *Crystal structure of ferrimagnetic phase of spinel compound $NiCr_2O_4$* , Mat. Sci., vol. 23, p.134, (2006).
- [87] S. Klemme, J. C. van Miltenburg, *Thermodynamic properties of nickel chromite ($NiCr_2O_4$) based on adiabatic calorimetry at low temperatures*, Phys. Chem. Miner., vol. 29, p. 663-667 (2002).
- [88] K. Tomiyasu, I. Kagomiya, *Magnetic structure of $NiCr_2O_4$ studied by neutron scattering and magnetization measurements*, J. Phys. Soc. Jpn., vol. 73, p. 2539-2542 (2004).
- [89] L. Thomassen, *An X-ray investigation of the system Cr_2O_3-NiO* , J. Am. Chem. Soc., vol. 62 (5), p. 1134-1136 (1940).
- [90] S. Holgersson, Z. Anorg. Allg. Chem., vol. 204, p. 382, (1932).
- [91] C. Wagner, Z. Physik Chem., vol. 1334, p. 309 (1937).
- [92] E. Prince, *Structure of nickel chromite*, J. Appl. Phys., vol. 32(3), p. 68-69 (1961).
- [93] G. Kochurani, S. Sugunan, *Nickel substituted cooper chromite spinels: preparation, characterization and catalytic activity in the oxidation reaction of ethylbenzene*, Catal. Comm., vol. 9, p. 2149-2153 (2008).
- [94] A. Mantlikova, J. Vejpravova, P. Holec, J. Plocek, D. Niznansky, *Magnetic properties of TCr_2O_4 ($T= Co, Ni$) fine powders and TCr_2O_4/SiO_2 nanocomposites*, Ceram. Soc. Jpn., Series: Mat. Sci. Eng., vol. 18, p. 1-4 (2011).
- [95] G. M. Chow, L. K. Kurihara, *Chemical synthesis and processing of nanostructured powders and films, Nanostructured Materials, Processing, Properties and Applications*, New York, U.S.A., p. 3-40 (2002).
- [96] F. C. Fonseca, G. F. Goya, R. F. Jardim, N. L. V. Carreno, E. Longo, E. R. Leite, R. Muccillo, *Magnetic properties of $Ni: SiO_2$ nanocomposites synthesized by a modified sol-gel method*, Appl. Phys. A, vol. 76, p. 621-623 (2003).
- [97] C. J. O'Connor, V. Kolesnichenko, E. Carpenter, C. Sangregoria, W. Zhou, A. Kumbhar, J. Sims, F. Agnoli, *Fabrication and properties of magnetic particles with nanometer dimensions*, Synthetic Metals, vol. 122, p. 547-557 (2001).
- [98] F. Zavaliche, F. Bensebaa, P. L'Ecuyer, T. Veres, R. W. Cochrane, *The role of non-collinear spins on the magnetic properties of uncoupled nanometer-size particles*, J. Magn. Magn. Mater., vol. 285, p. 204-209 (2005).
- [99] C. Caizer, M. Stefanescu, *Nanocrystallite size effect on σ_s and H_c in nanoparticle assemblies*, Physica B, vol. 327, p. 129-134 (2003).

- [100] M. Wu, Y. D. Zhang, S. Hui, T. D. Xiao, S. Ge, W. A. Hines, J. I. Budnick, *Temperature dependence of magnetic properties of SiO₂-coated Co nanoparticles*, J. Magn. Magn. Mater., vol. 268, p. 20-23 (2004).
- [101] R. W. Cahn, P. Hassen, E.J. Kramer, *Structure and properties of ceramics*, Mat. Sci. Technol., vol. 11 (1994).
- [102] V. I. Alexandrov, V. G. Gordon, E. N. Muraviev, V. V. Osiko, A. M. Prokhorov, E. G. Spiridonov, V. M. Tatarintsev, *Methods of synthesis of metal chromites*, United States Patent, 4,035,266 (1997).
- [103] R. K. Sharma, O. Suwalka, N. Lakshmi, K. Venugopalan, A. Banerjee, P. A. Joy, *Synthesis of chromium substituted nanoparticles of cobalt zinc ferrites by coprecipitation*, Mat. Lett., vol. 59 (27), p. 3402-3405 (2005).
- [104] Y. I. Kim, D. Kim, C. S. Lee, *Synthesis and characterization of CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method*, Phys. B: Condens. Matter., vol. 337, p. 42-51 (2003).
- [105] M.U. Islam, T. Abbas, S.B. Niazi, Z. Ahmad, S. Sabeen, M. A. Chaudhry, *Electrical behaviour of fine particle, co-precipitation prepared Ni-Zn ferrites*, Solid State Comm., vol. 130 (5), p. 353-356 (2004).
- [106] C. Peng, L. Gao, *Optical and photocatalytic properties of spinel ZnCr₂O₄ nanoparticles synthesized by a hydrothermal route*, J. Am. Ceram. Soc., vol. 91 (7), p. 2388-2390 (2008).
- [107] S. Solacolu, F. Paul, *Chimia fizica a solidelor silicatice si oxidice*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, (1984).
- [108] F. Winter, *Chimia fizica a silicatilor tehnici*, Ed. I. Politehnic Traian Vuia, Timisoara, (1971).
- [109] B. S. Barros, A. C. F. M. Costa, R. H. A. G. Kiminami, L. da Gama, *Preparation and characterization of spinel MCr₂O₄ (M= Zn, Co, Cu and Ni) by combustion reaction*, J. Metastab. Nanocryst. Mat., vol. 20-21, p. 325-332 (2004).
- [110] P. A. Lessing, *Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors*, Ceramic Bull., vol. 68(5), p. 1002-1007 (1989).
- [111] M. Kakihana, M. Yoshimura, *Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method*, Bull. Chem. Soc. Japan, vol. 72, p. 1427-1443 (1999).
- [112] M. A. Lopez-Quintela, *Synthesis of nanomaterials in microemulsions: formation mechanisms and growth control*, Curr. Opin. Coll. Inter. Sci., vol. 8, p. 137-144 (2003).
- [113] X. Niu, W. Du, W. Du, *Preparation and gas sensing properties of ZnM₂O₄ (M= Fe, Co, Cr)*, Sensors Actuators B, vol. 99, p. 405-409 (2004).
- [114] O.F. Caltun, *Ferite de cobalt magnetostrictive*, Ed. Univ. Alexandru Ioan Cuza, Iasi, (2008)

- [115] A. Mantlikova, J. P. Vejpravova, P. Holec, J. Plocek, D. Niznansky, *Magnetic properties of $T\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($T = \text{Co}, \text{Ni}$) fine powders and $T\text{Cr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites*, *Mat. Sci. Eng.*, vol. 18, p. 1-4 (2011).
- [116] J. D. MacKenzie, *Glasses from melts and glasses from gels*, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 48, p. 1-10 (1982).
- [117] J. B. Mooney, S. B. Radding, *Spray pyrolysis processing*, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, vol. 12, p. 81-101 (1982).
- [118] M. Brezeanu, E. Tatu, S. Bocai, O. Brezeanu, E. Segal, L. Patron, *Non-isothermal decomposition kinetics of polynuclear coordination compounds*, *Thermochim. Acta*, vol. 78(1-3), p. 351-355 (1984).
- [119] M. Brezeanu, L. Patron, E. Cvisturean, O. Carp, A. Antoniu, M. Andruh, *Coordination compounds as precursors for manganese ferrite and zinc ferrite*, *Rev. Roum. Chim.*, vol. 38, p. 1291-1296 (1993).
- [120] G. Marinescu, L. Patron, O. Carp, L. Diamandescu, N. Stanica, A. Meghea, M. Brezeanu, J. C. Gremer, J. Etourneau, *Polinuclear coordination compounds as precursor for CuFe_2O_4* , *J. Mater. Chem.*, vol. 12, p. 3458-3462 (2002).
- [121] M. Brezeanu, L. Patron, M. Andruh, *Combinatii complexe polinucleare si aplicatiile lor*, Ed. Academiei RSR, Bucuresti, (1996).
- [122] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-gel Science, The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, Boston-San Diego-New York-London-Sydney-Tokyo-Toronto, (1990).
- [123] G. Cao, *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*, London, Imperial College Press (2004).
- [124] D. Predoi, O. Crisan, A. Jitianu, M.C. Valsangiacom, M. Raileanu, M. Crisan, M. Zaharescu, *Iron oxide in a silica matrix prepared by the sol-gel method*, *Thin Solid Films*, vol. 515, p. 6319-6323 (2007).
- [125] R. Corriu, N. T. Anh, *Molecular Chemistry of Sol-Gel Derived Nanomaterials*, West Sussex, United Kingdom, John Wiley & Sons Ltd., (2009).
- [126] D. L. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke, *Magnetic properties of nanostructured materials*, *Chem. Mater.*, vol. 8(8), p. 1770-1783 (1996).
- [127] H. K. Schmidt, E. Geiter, M. Mennig, H. Krug, C. Becker, R. P. Winkler, *The sol-gel process for nanotechnologies: New nanocomposites with interesting optical and mechanical properties*, *J. Sol-gel Sci. Technol.*, vol. 13 (1-3), p. 397-404 (1999).
- [128] A. B. Jarzebski, J. Mrowiec-Bialon, L. Pajak, *Engineering of nanoporous materials using the sol-gel method educational examples*, International Conference on Engineering Education, (2001).
- [129] D. A. Fridrikhsberg, *A course in colloid chemistry*, Mir Publication, Moscow, (1986).
- [130] T. Mizuno, J. Phalippou, J. Zarzycki, *Evolution of the viscosity of solution containing metal alkoxides*, *Glass Technol.*, vol. 26, p. 39 (1985).

- [131] J. Hyeon-Lee, G. Beaucage, S. E. Pratsinis, *Aero-Sol-Gel synthesis of nanostructured silica powders*, Chem. Mater., vol. 9 (11), p. 2400–2403 (1997).
- [132] I. Lazau, C. Pacurariu, Z. Ecsedi, R. Ianos, *Metode neconventionale utilizate in sinteza compusilor oxidici*, Timisoara, (2006).
- [133] O. Stefanescu, M. Stoia, M. Stefanescu, T. Vlase, *Study on the influence of teos-diol molar ratio on their chemical interaction during the gelation process*, J. Therm. Anal. Calorim., vol. 97 (1), p. 251-256 (2009).
- [134] M. Stefanescu, M. Stoia, O. Stefanescu, A. Popa, M. Simon, C. Ionescu, *The interaction between TEOS and some polyols - Thermal analysis and FTIR*, J. Therm. Anal. Calorim., vol. 88 (1), p. 19-26 (2007).
- [135] M. Stefanescu, M. Stoia, O. Stefanescu, *Thermal and FT-IR study of the hybrid ethylene-glycol-silica matrix*, J. Sol-gel Sci. Technol., vol. 41 (1), p. 71-78 (2007).
- [136] T. Hatakeyama, F. X. Quinn, *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*, 2nd Edition, Ed. John Wiley & Sons, (1999).
- [137] Michael E. Brown, *Handbook of thermal analysis and calorimetry, Principles and practice*, vol. 1, Grahamstown, (1998).
- [138] F. Settle, *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, New Jersey, (1997).
- [139] A. R. Kuzman, M. Ștefănescu, V. Chiriac, M. Bârzescu, *Chimie analitică instrumentală, lucrari practice*, Timisoara, (1993).
- [140] M. Ștefănescu, *Metode fizico-chimice aplicate în chimia analitică*, Ed. Politehnica, Timișoara, (1998)
- [141] N. B. Colthup, *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, Academic Press, New York, (1964).
- [142] B. E. Warren, *X-ray diffraction*, General Publishing Company, (1969).
- [143] J. Als-Nielsen, D. McMorrow, *Elements of modern x-ray physics*, Ed. John Wiley & Sons, (2001).
- [144] J. Goldstein, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*, Kluwer Academic, Plenum Publishers, (2003).
- [145] R. F. Egerton, *Physical principles of electron microscopy, An introduction to TEM, SEM and AEM*, Springer, (2005).
- [146] A. R. Clarke, C. N. Eberhardt, *Microscopy techniques for materials science*, CRC Press, (2002).
- [147] B. Fultz, J. M. Howe, *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*, 3rd Edition, Springer, (2007).
- [148] J. Sloczynski, J. Ziolkowski, B. Grzybowska, R. Grabowski, D. Jachewicz, K. Wcislo, L. Gengembre, *Oxidative dehydrogenation of propane on $Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$ and $NiCr_2O_4$ spinels*, J. Catal., vol. 187, p. 410-418 (1999).

170 Bibliografie

- [149] S. Nishimura, *Handbook of heterogeneous catalytic hydrogenation for organic synthesis*, John Wiley & Sons, Inc. New York, (2001).
- [150] H. Adkins, R. Connor, *The catalytic hydrogenation of organic compounds over copper chromite*, J. Am. Chem. Soc., vol. 53, p. 1091-1095 (1931).
- [151] B. Madhavi Latha, V. Sadasivam, B. Sivasankar, *A highly selective synthesis of pyrazine from ethylenediamine on copper oxide/ copper chromite catalysts*, Catal. Comm., vol. 8, p. 1070-1073 (2007).
- [152] R. Prasad, P. Singh, *Applications and preparation methods of copper chromite catalysts: A review*, Bull. Chem. React. Eng. Catal., vol. 6(2), p. 63-113 (2011).
- [153] G. N. Pirogova, N. M. Panich, R. I. Korosteleva, Y. V. Voronin, N. N. Popova, *Catalytic properties of chromites with a spinel structure in the oxidation of CO and hydrocarbons and reduction of nitrogen oxides*, Russ. Chem. Bull., vol. 50, p. 2377-2380 (2001).
- [154] A. M. El-Awad, *Catalytic effect of some chromites on the thermal decomposition of $KClO_4$, Mechanistic and non-isothermal kinetic studies*, J. Therm. Anal. Calorim., vol. 61, p. 197-208 (2000).
- [155] D. Saho, R. Giri, K. K. Mistry, K. Sengupta, *Magnesium chromate- TiO_2 spinel type cast thick film as humidity sensor*, Sens. Act. B: Chem, vol. 107, p. 323-331 (2005).
- [156] N. Kavasoglu, M. Bayhan, *Air moisture sensing properties of $ZnCr_2O_4$ - $K_2Cr_2O_4$* , Turk. J. Phys., vol. 29, p. 249-255 (2005).
- [157] M. Wu, H. Sun, P. Li, *CuO-doped $ZnCr_2O_4$ - $LiZnVO_4$ thick-film humidity sensor*, Sensor Actuators B: Chem, vol. 17, p. 109-112 (1994).
- [158] T. Nitta, J. Terada, S. Hayakawa, *Moisture sensitive ceramic resistors based on cobalt chromate*, patent în japoneză, CAN 87: 32814.
- [159] J. Terada, T. Nitta, S. Hayakawa, *Temperature and moisture regulator sensor element*, patent în japoneză, CAN 89: 98692.
- [160] C. L. Honeybourne, R. K. Rasheed, *Nitrogen dioxide and volatile sulfide sensing properties of copper, zinc and nickel chromite*, J. Mat. Chem., vol. 6, p. 277-283 (1996).
- [161] M. Bayhan, N. Kavasoglu, *A study on the humidity sensing properties of $ZnCr_2O_4$ - K_2CrO_4 ionic conductive ceramic sensor*, Sens. Acuat. B, vol. 117, p. 261-265 (2006).
- [162] N. Kavasoglu, A. S. Kavasoglu, M. Bayhan, *Comparative study of $ZnCr_2O_4$ - K_2CrO_4 ceramic humidity sensor using computer controlled humidity measurement set-up*, Sens. Acuat. A, vol. 126, p. 355-361 (2006).
- [163] D. Speer, A. Kiss, J. Horst, *Brown spinel pigments based on zinc chromite. Method of their production and use*, United States Patent, (1993).
- [164] T. Nakamura, G. Petzow, L. J. Gauckler, *Stability of the perovskite phase $LaBO_3$ ($B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) in reducing atmosphere: I. Experimental results*, Mater. Res. Bull., vol. 14, p. 649-659 (1979).
- [165] M. Dokiya, T. Horita, N. Saki, T. Kawada, H. Yokokawa, B. A. van Hassel, C. S. Montross, *Interconnector chemistry*, Proc. Of the 14th Int. Symp. Mat. Sci., p. 33 (1993).

- [166] P. Vernoux, J. Guindet, E. Gehain, M. Kleitz, *Solid oxide fuel cells V*, The Electrochemical Society Proceedings Series PV, vol. 97, p. 219 (1997).
- [167] J. W. Fergus, *Lanthanum chromite- based materials for oxide fuel cell interconnects*, Solid State Ionics, vol. 171, p. 1-15 (2004).
- [168] P. Vernoux, *Lanthanum chromite as an anode material for solid oxide fuel cells*, Ionics, vol. 3, p. 270-276 (1997).
- [169] E. Pinto Marinho, A. G. Souza, D. S. de Melo, I. M. G. Santos, D. M. A. Melo, W. J. da Silva, *Lanthanum chromites partially substituted by calcium, strontium and barium synthesized by urea combustion, Thermogravimetric study*, J. Therm. Anal. Calorim., vol. 87, p. 801-804 (2007).
- [170] J. Berzelius, *Berz. Jahres-Berichte*, vol. 15, p. 237-439 (1834/1836).
- [171] N. Doca, T. Vlase, G. Vlase, *Elemente de cataliza eterogena*, Ed. Mirton, Timisoara, (2007).
- [172] C. N. Satterfield, *Heterogeneous catalysis in practice*, Mc Graw-Hill Book Comp., New York-St.Louis-San Francisco, (1980).
- [173] I. I. Ioffe, L. M. Pismen, *Cataliza eterogenă în ingineria chimică*, Editura Tehnică București, (1967).
- [174] R. Mihai, O. Muntean, *Reactoare chimice*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, (1983).
- [175] N. I. Ionescu, M. Caldararu, *Oxidarea selectiva a hidrocarburilor inferioare*, Ed. Academiei Romane, (1983).
- [176] J. Llorca, P. Ramirez de la Piscina, J. Sales, N. Homs, *Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solution over oxide catalysts*, Chem. Comm., p. 641-642, (2001).
- [177] M. I. Yanovskii, A. D. Berman, *Present State of the Theory of the Chromatographic Microreactor*, Russ. Chem. Reviews, vol. 42 (1), p. 72-87 (1973).
- [178] M. Birzescu, M. Cristea, M. Stefanescu, Ghe. Constantin, *Romanian Patent*, 102501, 27 septembrie (1990).
- [179] T. T. Srinivasan, P. Ravindranathan, L. E. Cross, R. Roy, R. E. Newnham, S. G. Sankar, K. C. Patil, *Studies on high-density nickel zinc ferrites and its magnetic properties using novel hydrazine precursors*, J. Appl. Phys., vol. 63(8), p. 3789-3791 (1988).
- [180] M. Birzescu, M. Niculescu, R. Dumitru, P. Budrugeac, E. Segal, *Copper(II) oxalate obtained through the reaction of 1,2-ethanediol with $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ Structural investigations and thermal analysis*, J. Therm. Anal. Calorim., vol. 94 (1), p. 297-303 (2008).
- [181] M. Niculescu, M. Birzescu, R. Dumitru, E. Sisu, P. Budrugeac, *Co(II)-Ni(II) heteropolynuclear coordination compound obtained through the reaction of 1,2-propanediol with metallic nitrates as precursor for mixed oxide of spinel type $NiCo_2O_4$* , Thermochem. Acta, vol. 493 (1-2), p. 1-5 (2009).

172 Bibliografie

- [182] M. Niculescu, N. Vaszilcsin, M. Birzescu, P. Budrugaec, E. Segal, *Thermal and structural investigation of the reaction between 1,2-propanediol and $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$* , J. Therm. Anal. Calorim., vol. 65, p. 881-889 (2001).
- [183] M. Niculescu, A. KelleMBERGER, R. Dumitru, L. C. Muresan, M. Dan, N. Vaszilcsin, M. Birzescu, Chem. Bull. Politehnica Univ. Timisoara, vol. 47(61), p. 25 (2002).
- [184] M. Birzescu, Teza de doctorat, Bucuresti (1998).
- [185] M. Niculescu, N. Vaszilcsin, C. M. Davidescu, M. Birzescu, Chem. Bull. Politehnica Univ. Timisoara, vol. 43(57), p. 259 (1998).
- [186] O. Stefanescu, C. Davidescu, P. Barvinschi, *The Effect of Temperature and Fe^{3+} concentration on the formation of gamma- Fe_2O_3 nanoparticles embedded in silica matrix*, Acta Chim. Slov., vol. 57 (2), p. 424-430 (2010).
- [187] M. Stefanescu, M. Stoia, O. Stefanescu, P. Barvinschi, *Obtaining of $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles at low temperature starting from metallic nitrates and polyols*, J. Therm. Anal. Calorim., vol. 99 (2), pp. 459-464 (2010).
- [188] M. Ștefănescu, T. Dippong, M. Stoia, O. Ștefănescu, *Study on the obtaining of cobalt oxides by thermal decomposition of some complex combinations, undispersed and dispersed in SiO_2 matrix*, J. Therm. Anal. Calorim., vol. 94 (2), pp. 389 – 393 (2008).
- [189] O. Stefanescu, *Metode noi de obtinere a unor materiale pe baza de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$* , Teza de doctorat, Timisoara (2010).
- [190] M. Birzescu, M. Niculescu, R. Dumitru, O. Carp, E. Segal, *Synthesis, structural characterization and thermal analysis of the cobalt(II) oxalate obtained through the reaction of 1,2-ethanediol with $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$* , J. Therm. Anal. Calorim., vol. 96, p. 979-986 (2009).
- [191] M. Stefanescu, V. Sasca, M. Birzescu, *The thermal behavior of the homopolynuclear glyoxilates complex combinations with Cu(II), respectively Cr(III)*, J. Therm. Anal. Calorim., vol. 72, p. 515-524 (2003).
- [192] V. Pocol, L. Patron, O. Carp, M. Brezeanu, E. Segal, N. Stanica, D. Crisan, *Some polynuclear coordination compounds precursors of chromites synthesis, physicochemical characterization and thermal stability*, J. Therm. Anal. Calorim., vol. 55, p. 143-154 (1999).
- [193] E. A Castro, S. Bustillo, J. M. Romero, L. C. Leiva, N.L. Jorge, M. Gomez, *Synthesis of Sodium Salt of 3,6-Dibutanoic-1,2,4,5-Tetroxane*, Am. J. Biochem. Biotechnol., vol. 1, p. 47-49 (2005).
- [194] M. Stefanescu, Teza de doctorat, Universitatea din Timisoara, (1993).
- [195] **M. Barbu**, M. Stoia, O. Ștefănescu, M. Ștefănescu, *Thermal and FT-IR studies on the interaction between $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and diols*, Chem. Bull. Politehnica Univ. (Timisoara), vol. 55 (69), p. 180-185 (2010).
- [196] C. Caizer, *Sisteme de nanoparticule ferimagnetice disperse*, Ed. Universitatii de Vest, Timisoara, p. 40 (2004).
- [197] G. Xu, X. Wen, Q. Wu, *Spectrophotometric determination of trace chromium (VI) in mass chromium (III)*, Chin. Chem. Lett., vol 12, p. 635-636 (2001).

- [198] F. Feigl, *Spot tests*, vol. I, 4th English Ed., Elsevier Publishing Co., New York, p. 159 (1954).
- [199] R. T. Pflaum, L.C. Howick, *The Chromium-Diphenylcarbazide Reaction*, Division of Physical and Inorganic Chemistry at the 127th Meeting of the American Chemical Society, vol. 78, p. 4862-4866 (1956).
- [200] <http://www.lexic.us/definition-of/diphenylcarbazide>.
- [201] M. Niculescu, N. Vasilcsin, C.M. Davidescu, P. Negrea, M. Birzescu, P. Budrugaec, *Structural investigations and thermal analysis of the coordination compound obtained through the reaction of 1,3-propanediol with $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$* , Rev. Roum. Chim., vol. 48 (12), p. 997-1006 (2003).
- [202] M. Hughes, R. Poole, *Metal specification and microbial growth-the hard (and soft) facts*, J. Gen. Microbiol., vol. 137, p. 725-734 (1991).
- [203] M. Stefanescu, **M. Barbu**, T. Vlase, P. Barvinschi, L. Barbu-Tudoran, M. Stoia, *Novel low temperature synthesis method for nanocrystalline zinc and magnesium chromites*, Thermochim. Acta, vol. 526, p. 130-136 (2011).
- [204] R Prasad, A. Sulaxna Kumar, *Kinetics of thermal decomposition of iron (III) dicarboxylate complexes*, J. Therm. Anal. Calorim., vol. 81, p. 441-450 (2005).
- [205] M. Stefanescu, M. Stoia, T. Dippong, O. Stefanescu, P. Barvinschi, *Preparation of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ oxydic system starting from metal nitrates and propanediol*, Acta Chim. Slov., vol. 56, p. 379-385 (2009).
- [206] P. Purnendu, V. Manivannan, *Microwave metathetic approach for the synthesis and characterization of ZnCr_2O_4* , J. Eur. Ceram. Soc., vol. 28, p. 1665-1670 (2008).
- [207] Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA (1993).
- [208] C. Suryanarayana, M. Grant Norton, *X-ray diffraction. A practical approach*, Plenum Press, New York & London, (1998).
- [209] M. Terada, T. Maekawa, *The infrared absorption spectra of several chromites*, Trans JIM, vol. 5, p. 205-206 (1964).
- [210] M. Stefanescu, **M. Barbu**, P. Barvinschi, O. Stefanescu, *The obtaining of NiCr_2O_4 nanoparticles by unconventional synthesis methods*, J. Therm. Anal. Calorim., DOI 10.1007/s10973-011-2177-2 (2012).
- [211] P. Barvinschi, **M. Barbu**, M. Stoia, M. Stefanescu, *Evaluation of cation influence on the formation of $\text{M}(\text{II})\text{Cr}_2\text{O}_4$ during the thermal decomposition of mixed carboxylate type precursors*, J. Therm. Anal. Calorim., DOI: 10.1007/s10973-012-2726-3.
- [212] M. A. Gulgun, M. H. Nguyen, W. M. Kriven, *Polimerized organic-inorganic synthesis of mixed oxides*, J. Am. Ceram. Soc., vol. 82(3), p. 556-560 (1999).
- [213] A. K. Adak, A. Pathak, P. Pramanik, *Polyvinyl alcohol evaporation method for preparation of submicron chromite powders*, British Ceram. Trans., vol. 98, p. 200-203 (1999).

- [214] A. Sen, P. Pramanik, *Preparation of nano-sized calcium, magnesium and zinc chromite powder through metalo-organic precursor solution*, J. Mat. Synthesis Process, vol. 10, p. 107-111 (2002).
- [215] S. K. Saha, A. Pathak, P. Pramanik, *Low temperature preparation of fine particles of mixed oxides*. J. Mat. Sci. Lett., vol. 14, p. 35-37 (1995).
- [216] S. I. Senkevich, T. V. Druzhinina, I. M. Kharachenko, Y. G. Kyrzhev, *Thermal transformations of polyvinyl alcohol as a source for the preparation of carbon materials*, Solid Fuel Chem., vol. 1, p. 45-51 (2007).
- [217] I. Gibas, H. Janik, M. Strankowski, E. Panzarini, L. Dini, *Poly (alkymide) and poly(vinil alcohol) medical hydrogels-testing with U937*, Cell. Linechem. Chem. Technol., vol. 3 (4), p. 281-286 (2009).
- [218] M. Stoia, **M. Barbu**, M. Stefanescu, P. Barvinschi, L. Barbu-Tudoran, *Synthesis of nanosized zinc and magnesium chromites starting from PVA-metal nitrate solutions*, J. Therm. Anal. Calorim., DOI 10.1007/s 10973-011-2084-6, (2012).
- [219] I.Y. Prosanov, A. A. Matvienko, *Study of PVA thermal destruction by means of IR and Raman spectroscopy*, Phys. Solid State., vol. 52(10), p. 2203-2206 (2010).
- [220] A. Pathak, P. Pramanik, *Nano-particles of oxides through chemical methods*, PINSA, vol. 67(1), p. 47-70 (2001).
- [221] D. L. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke, *Magnetic Properties of Nanostructured Materials, Review*, Chem. Mater., vol. 8 (8), p. 1770-1783 (1996).
- [222] O. Stefanescu, M. Stoia, **M. Barbu**, M. Stefanescu, *Organic-inorganic hybrid gels of diol-TEOS type. Synthesis and study on the chemical interaction*, Acta Chim. Slov., vol. 59, p. 281-288 (2012).
- [223] G. Kickelbick, *Hybrid Materials. Synthesis, characterization and applications*, Weinheim, Wiley-VCH, Germany, (2007).
- [224] F. Touati, N. Gharbi, H. Zarrouk, *Synthesis of new hybrid organic-inorganic alumina gels by the sol-gel method*, J. Sol-Gel Sci. Technol., vol. 8, p. 595-598 (1997).
- [225] M. Stoia, C. Caizer, M. Stefanescu, P. Barvinschi, L. Barbu-Tudoran, *Characterisation of nickel-zinc ferrite/silica nanocomposites with low ferrite concentration obtained by an improved modified sol-gel method*, J. Sol-Gel Sci. Technol., vol. 58 (1), p. 126-134 (2011).
- [226] O. Stefanescu, C. Davidescu, M. Stefanescu, M. Stoia, *Preparation of Fe_xO_y/SiO_2 nanocomposites by thermal decomposition of some carboxylate precursors formed inside the silica matrix*, J. Therm. Anal. Calorim., vol. 97 (1), p. 203-208 (2009).
- [227] M. Stefanescu, M. Stoia, C. Caizer, O. Stefanescu, *Preparation of $x(Ni_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4)/(100-x) SiO_2$ nanocomposite powders by a modified sol-gel method*, Mat. Chem. Phys., vol. 113 (1), p. 342-348 (2009).
- [228] **M. Barbu**, M. Stefanescu, M. Stoia, G. Vlase, P. Barvinschi, *New synthesis method for M(II) chromites/silica nanocomposites by thermal decomposition of some precursors formed inside the silica gels*, J. Therm. Anal. Calorim., vol. 108, p. 1059-1066 (2012).

- [229] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, (1970).
- [230] O. Stefanescu, C. Davidescu, T. Vlase, M. Stefanescu, *Lucrarile celui de al 18-lea simpozion anual de comunicari stiintifice- Comisia de Analiza Termica si Calorimetrie*, Bucuresti, (2009).
- [231] R.F. S. Lenza, W. L. Vasconcelos, *Structural Evolution of Silica Sols Modified with Formamide*, Mater. Res., vol. 4, p. 198-194 (2001).
- [232] M. Stoia, M. Stefanescu, **M. Barbu**, P. Barvinschi, L. Barbu-Tudoran, *Studies regarding the formation from metal nitrates and diol of $NiM_2^{II}O_4$ spinels, inside a silica matrix*, J. Therm. Anal. Calorim., vol. 108 (3), p. 1041-1049 (2012).
- [233] M. Stoia, M. Stefanescu, T. Dippong, O. Stefanescu, P. Barvinschi, *Low temperature synthesis of $CoSiO_4/SiO_2$ nanocomposite using a modified sol-gel method*, J. Sol-Gel Sci. Technol., vol. 54, p. 49-56 (2010).
- [234] M. Stefanescu, M. Stoia, O. Stefanescu, *The interaction between TEOS and some polyols. Thermal analysis and FT-IR*, J. Sol-Gel Sci. Technol., vol. 41, p. 71-78 (2007).
- [235] Y. Xu, Z. Li, W. Faw, D. Wu, Y. Sun, L. Rong, B. Dong, *Density fluctuation in silica-PVA hybrid gels determined by small-angle X-ray scattering*, Appl. Surf. Sci., vol. 225, p. 116-123 (2004).
- [236] M. Stoia, O. Stefanescu, G. Vlase, L. Barbu-Tudoran, **M. Barbu**, M. Stefanescu, *Silica matrices for embedding of magnetic nanoparticles*, J. Sol-Gel Sci. Technol., vol 62, p. 31-40 (2012).
- [237] H. S. Costa, M. F. Rocha, G. I. Andrade, E. F. Barbosa-Stancioli, M. M. Pereira, R. L. Orefice, W. L. Vasconcelos, H. S. Mansur, *Sol-gel derived composite from bioactive glass-polyvinyl alcohol*, J. Mater. Sci., vol 43, p. 494-502 (2008).
- [238] X. Jia, Y. Li, Q. Cheng, S. Zhang, B. Zhang, *Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)/silica nanocomposites derived from copolymerization of vinyl silica nanoparticles and vinyl acetate*, Eur. Polym. J., vol. 43, p. 1123-1131 (2007).
- [239] Z. Peng, L. X. Kong, S. D. Li, *Thermal properties and morphology of a poly(vinylalcohol)/silica nanocomposite prepared with a self-assembled monolayer technique*, J. Appl. Polym. Sci., vol. 96, p. 1436-1442 (2005).
- [240] **M. Barbu**, M. Stoia, P. Barvinschi, L. Barbu-Tudoran, M. Stefanescu, *Study on the formation of MCr_2O_4/SiO_2 nanocomposites from hybrid gels PVA-TEOS-metal nitrates*, Mater. Res. Bull, **sub recenzie**.
- [241] A. Popa, N. Pleșu, V. Sasca, O. Verdeș, *Catalytic conversion of ethanol on polyaniline protonated with heteropolyacids*, International Conference on Physical Chemistry, Romphyschem 12, Bucharest, September 6-8, p. 106 (2006).
- [242] V. Z. Sasca, Teza de doctorat, Timisoara, (2001).

176 Bibliografie

- [243] O. Verdeş, A. Popa, L. Avram, V. Sasca, *Conversia catalitică a etanolului pe $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$ studiată prin metoda pulsurilor de reactant*, Zilele Academice Timișene, Ediția a X-a, Timișoara, 24-25 Mai, p. 55 (2007).
- [244] A. Popa, *Heteropoliacizi cu structura Keggin depusi pe support utilizati in cataliza eterogena*, Ed. Politehnica, Timisoara, (2007).
- [245] O. Verdeş, L. Avram, A. Popa, V. Z. Sasca, *Reproducibility and accuracy problems of the gas-chromatographic response factors for the reaction products resulting from the catalytic bio-ethanol conversion*, XVII International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, (2011).