

# **FERITE DE COBALT NANOCRISTALINE, OBȚINUTE PRIN METODE ALTERNATIVE. STRUCTURĂ, PROPRIETĂȚI ȘI APLICAȚII POTENȚIALE**

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

**Ing. Paulina VLĂZAN**

Conducător științific:  
Referenți științifici:

Prof.univ.dr.chim. Mircea Ștefănescu  
Conf. dr. fiz. Aurel Ercuța  
CS I dr. Ioan Grozescu  
Prof. dr. ing. Petru Negrea

Ziua susținerii tezei: 30 martie 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, 2012

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 celor trei ani de studii doctorale desfășurați atât în cadrul Universității "Politehnica" din Timișoara, Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului în cadrul școlii doctorale, cât și în cadrul Departamentului de Cercetare a Materiei Condensate din Cadrul Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată Timișoara.

Teza are ca obiectiv prezentarea rezultatelor cercetării științifice într-un domeniu de mare interes cum este cel al nanomaterialelor cu proprietăți magnetice.

Pe parcursul studiilor experimentale și în timpul elaborării acestei teze de doctorat m-am bucurat de sprijinul permanent și îndrumarea științifică de înaltă competență a domnului **Prof. dr. chim. Mircea Ștefănescu** conducătorul meu științific căruia îi aduc pe această cale, cele mai sincere mulțumiri.

Îmi exprim întreaga considerație față de membri comisiei de doctorat, domnul președinte **Prof. Dr. ing. Lucian Mircea Rusnac**, decanul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din Timișoara, domniile **Conf. dr. fiz. Aurel Ercuța** de la Universitatea de Vest din Timișoara și **Prof. dr. ing. Petru Negrea** de la Universitatea "Politehnica" din Timișoara, care au răspuns solicitării de a face parte din comisia de referenți al tezei și pentru timpul acordat analizei lucrării.

Doresc să aduc alege mulțumiri domnului director științific **CS I dr. fiz. Ioan Grozescu** la Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată Timișoara pentru încrederea și sprijinul acordat în toți acești ani.

De asemenea, doresc să-i mulțumesc doamnei **S.L. dr. ing. Marcela Stoia** pentru ajutorul și sprijinul acordat pe tot parcursul acestei perioade.

Cele mai alege gânduri de recunoștință și mulțumire pentru ajutorul acordat în caracterizarea materialelor obținute prin spectroscopie Mössbauer domnului **Prof. dr. fiz. George Filoti** de la Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Fizica Materialelor București.

Mulțumesc colegilor mei de la Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată Timișoara, Departamentul de Materie Condensată pentru tot sprijinul și ajutorul acordat în ultimii ani.

Mulțumesc în mod special familiei mele, care pe parcursul acestor ani a fost alături de mine cu multă dragoste și înțelegere.

Dedic această teză cu multă dragoste ficei mele Sabina-Ileana și soțului meu Constantin.

**Vlăzan, Paulina**

**Ferite de cobalt nanocristaline, obținute prin metode alternative. Structură, proprietăți și aplicații potențiale**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 2, Nr. 18, Editura Politehnica, 2012; 216 pagini, 178 figuri, 30 tabele.

ISSN: 1842-8444

ISBN: 978-606-554-477-2

Cuvinte cheie: Metode alternative de sinteză a  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  nedopat și dopat, metoda hidrotermală cu încălzire rapidă, nanomateriale, proprietăți magnetice și electromagnetice, ecranare.

Rezumat,

Odată cu extinderea rapidă a aplicațiilor tehnice în domeniul radiofrecvenței și a microundelor, a crescut și interesul în găsirea de soluții pentru a preveni interferențele electromagnetice. În unele situații practice, pentru a preveni aceste interferențe, utilizarea de absorbanți electromagnetici este o soluție mai bună decât folosirea de materiale (metalice) conductoare pentru ecranare. Pe baza acestor considerente, scopul principal al acestui studiu este obținerea prin metode alternative de nanomateriale de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  cu dimensiune controlată care să prezinte proprietăți de absorbție/ecranare electromagnetică.

Proprietățile remarcabile ale acestor materiale magnetice nanocristaline apar datorită unor fenomene magnetice ce apar la nivel nanometric și care sunt diferite de cele ale materialelor în vrac.

Găsirea unor metode de sinteză pentru obținerea feritelor de cobalt în condiții de puritate maximă, reproductibile și cu eficiență optimă este justificată de faptul că, structura și proprietățile sistemelor oxidice mixte depind în mare măsură de metoda folosită pentru sinteza acestora. În cadrul acestei teze s-au utilizat trei categorii de metode: coprecipitarea chimică, metoda hidrotermală și metoda sol-gel, în diverse variante.

Pulberile obținute au fost caracterizate din punct de vedere structural, morfologic precum și a proprietăților magnetice.



# CUPRINS

Listă de abrevieri	viii
Listă de figuri	ix
Listă de tabele	xvii
<b>Introducere</b>	<b>19</b>
<b>Capitolul I. CONSIDERAȚII GENERALE ASUPRA SPINELILOR DE TIPUL AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>21</b>
Introducere	21
1.1 Compuși spinelici	21
1.1.1 Structura compușilor spinelici	21
1.1.2 Clasificarea compușilor spinelici	23
1.2 Feritele spinelice	25
1.2.1 Clasificarea feritelor	26
1.2.1.1 Feritele hexagonale	28
1.2.1.2 Feritele cu structură de tip granat	28
1.3 Proprietățile compușilor spinelici. Ferita de cobalt	28
1.4 Aplicații	31
<b>Capitolul II. OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA MORFOLOGICĂ ȘI STRUCTURALĂ A NANOMATERIALELOR SPINELICE DE TIPUL AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>33</b>
Introducere	33
2.1 Metode de obținere ale compușilor spinelici	34
2.1.1. Coprecipitarea chimică	34
2.1.1.1 Coprecipitarea asistată de microunde	36
2.1.1.2 Coprecipitarea asistată ultrasonic	36
2.1.2 Metoda sol-gel	37
2.1.3 Metoda hidrotermală	40
2.1.3.1 Metoda hidrotermală în câmp de microunde	42
2.1.3.2 Metoda hidrotermala asistată de ultrasunete	43
2.1.4 Metoda solvotermala	44
2.1.5 Sinteza prin microemulsie	44
2.1.6 Sinteza prin combustie	46
2.2 Metode de caracterizare ale materialelor	46
2.2.1 Difracție de raze X (XRD)	47
2.2.2 Microscopie electronică de transmisie (TEM)	50
2.2.3 Microscopie electronică de baleiaj / spectrometru cu dispersie după energie (SEM/EDAX)	51
2.2.4 Spectroscopie UV-VIS	52
2.2.5 Microscopie de forță atomică (AFM)	53
2.2.6 Spectroscopie FT-IR	54
2.2.7 Metoda BET (Brunauer-Emmett-Teller)	54
2.2.8 Spectroscopie Mössbauer	56

2.2.9 Măsurători magnetice și electromagnetice	56
2.2.9.1 Măsurarea proprietăților magnetice ale feritelor	56
2.2.9.2 Tehnici de măsurare a parametrilor de propagare a undelor electromagnetice printr-un mediu	59
<b>Capitolul III. OBȚINEREA FERITEI DE COBALT (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) PRIN METODE ALTERNATIVE</b>	<b>67</b>
3.1 Metoda coprecipitării chimice	68
3.1.1 Metoda coprecipitării chimice, cu reactivi diferiți	69
3.1.1.1 Sinteza feritei de cobalt (CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) prin coprecipitare din Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •9H <sub>2</sub> O și Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	69
3.1.1.2 Sinteza feritei de cobalt (CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) prin coprecipitare din (C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> FeO <sub>6</sub> ) și Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	72
3.1.2 Metoda coprecipitării asistate ultrasonic	74
3.2 Metoda hidrotermală	77
3.2.1 Metoda hidrotermală clasică	77
3.2.1.1 Metoda hidrotermală cu surfactant dodecil sulfat de sodiu (DSS)	81
3.2.2 Metoda hidrotermală asistată ultrasonic	83
3.2.3 Metoda hidrotermală în câmp de microunde	85
3.2.4 Metoda hidrotermală cu încălzire rapidă	87
3.3 Metoda solvotermală	89
3.4 Metoda sol-gel	92
3.4.1 Metoda sol-gel (cu săruri azotați de fier și cobalt)	92
3.4.2 Metoda sol-gel cu alcool etilic (Sinteza 1)	93
3.4.3 Metoda sol-gel cu etilenglicol (Sinteza 2)	97
3.4.4 Metoda sol-gel cu alcool polivinilic (Sinteza 3)	101
3.4.5 Metoda sol-gel (cu acetil acetat de fier și cobalt)	104
3.5 Caracterizarea structurală prin spectroscopie Mössbauer	110
3.6 Concluzii	114
<b>Capitolul IV. INFLUENȚA VARIAȚIEI RAPORTULUI MOLAR Co/Fe ȘI A TEMPERATURII DE CALCINARE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR STRUCTURALE ȘI MAGNETICE ÎN SISTEMUL OXIDIC Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>117</b>
4.1 Influența variației lui x în sistemul Co <sub>x</sub> Fe <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> (unde x=0,5; 1,0; 1,5) și a tratamentului termic asupra structurii și a proprietăților magnetice	117
4.2 Studiul comparativ al influenței temperaturii de calcinare asupra proprietăților structurale și magnetice pentru CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	130
4.3 Concluzii	135
<b>Capitolul V. OBȚINEREA CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ÎN SISTEMUL OXIDIC Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (x=0,5; 0,8; 1; 1,2; 1,5) PRIN METODA HIDROTERMALĂ ȘI METODA SOL-GEL</b>	<b>137</b>
5.1 Metoda hidrotermală	137
5.2 Obținerea feritei de cobalt în sistemul Co <sub>x</sub> Fe <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> (x=0,5; 0,8; 1; 1,2; 1,5) prin metoda sol-gel	148
5.3 Concluzii	162

<b>Capitolul VI. FERITA DE COBALT (<math>\text{CoFe}_2\text{O}_4</math>) SUBSTITUITĂ ȘI DOPATĂ CU IONI DE <math>\text{Pd}^{2+}</math>, <math>\text{Mn}^{2+}</math>, <math>\text{Gd}^{3+}</math> ȘI <math>\text{In}^{3+}</math> SÎNTEZATĂ PRIN METODA HIDROTERMALĂ CU ÎNCĂLZIRE RAPIDĂ</b>	163
6.1 Sinteza feritei de cobalt de tipul $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $x=0$ ; 0,05; 0,1 și 0,5)	166
6.2 Sinteza feritei de cobalt de tipul $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $x=0$ ; 0,05; 0,1 și 0,5)	171
6.3 Obținerea feritei de cobalt de tipul $\text{CoFe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$ ( $x=0$ ; 0,05; 0,1 și 0,5)	175
6.4 Obținerea feritei de cobalt de tipul $\text{CoFe}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ( $x=0$ ; 0,05; 0,1 și 0,5)	180
6.5 Concluzii	184
<b>Capitolul VII. PROPRIETĂȚI DE ABSORBȚIE ÎN DOMENIUL MICROUNDDELOR A NANOPULBERILOR DE FERITĂ DE COBALT (<math>\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4</math>) OBȚINUTĂ PRIN METODE ALTERNATIVE</b>	185
7.1 Caracterizarea din punct de vedere al proprietăților absorbante în domeniul microundelor a nanopulberilor de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ( $x=0,5$ ; 0,8; 1,0 și 1,5) obținute prin metoda hidrotermală	186
7.2 Studiu comparativ asupra proprietăților absorbante în domeniul microundelor a nanopulberilor de ferită de cobalt de tipul $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ( $x=0,8$ ) obținute prin metoda coprecipitării și hidrotermală	193
7.3 Eficacitatea de ecranare electromagnetică	196
7.3.1 Aranjamentul experimental	196
7.3.2 Testarea privind eficacitatea de ecranare electromagnetică a materialelor de tipul $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ obținute prin metode alternative și înglobate într-o bază de vopsea	198
7.4 Concluzii	200
<b>Capitolul VIII. CONCLUZII GENERALE</b>	201
<b>Bibliografie</b>	207

## Listă de abrevieri

<b>AFM</b>	—	microscopie de forță atomică (Atomic Force Microscopy)
<b>BET</b>	—	metodă denumită după numele autorilor S. Brauner, P. H. Emmett, E. Teller
<b>DSS</b>	—	dodecil sulfat de sodiu
<b>EDAX</b>	—	spectroscopie de raze X cu dispersie după energie (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)
<b>FT-IR</b>	—	spectroscopie de infraroșu cu transformată Fourier
<b>H<sub>c</sub></b>	—	câmp magnetic coercitiv
<b>HRTEM</b>	—	microscopie electronică de transmisie de înaltă rezoluție (High-resolution transmission electron microscopy)
<b>IRM</b>	—	imagistică prin rezonanță magnetică
<b>Mr</b>	—	magnetizare remanentă
<b>Ms</b>	—	magnetizare de saturație
<b>R.S.A.</b>	—	rata specifică de absorbție
<b>SAED</b>	—	difracție de electroni pe arie selectată (Selected area electron diffraction)
<b>SC</b>	—	combustie în soluție (Solution Combustion)
<b>SHS</b>	—	sinteză cu autopropagare la temperatură ridicată (Self-propagating high-temperature synthesis)
<b>SSC</b>	—	combustia în stare solidă (Solid State Combustion)
<b>SEM</b>	—	microscopie electronică de baleiaj (Scanning Electron Microscopy)
<b>T<sub>c</sub></b>	—	temperatura Curie
<b>TEM</b>	—	microscopie electronică de transmisie (Transmission Electron Microscopy)
<b>TRM</b>	—	transmission/reflection method
<b>UV-VIS</b>	—	Ultraviolet- vizibil
<b>XRD</b>	—	difracție de raze X (X-ray Diffraction)

## Listă de figuri

- Figura 1.1.** Structuri tetraedrice (a) și octaedrice (b)
- Figura 1.2.** Structura spinelica normală ( $ZnFe_2O_4$ )
- Figura 1.3.** Structură spinelică inversă
- Figura 1.4.** Imaginea schematica a două subcelule ce aparțin unei celule unitate dintr-o structură spinelică, fiind prezentate pozițiile octaedrice și cele tetraedrale
- Figura 1.5.** Schema unei celule unitare parțiale și ordonarea ferimagnetica a feritei cu structură spinelică
- 
- Figura 2.1.** Compresia și dispersia undei electromagnetice
- Figura 2.2.** Domeniile formării acvo sau oxo liganzilor puri în funcție de sarcina formală  $z$  a cationului și în funcție de pH-ul soluției
- Figura 2.3.** Diagrama temperatura-presiune în sistemul hidrotermal
- Figura 2.4.** Autoclavă de teflon prevăzută cu manta de oțel
- Figura 2.5.** Grupări hidrofile și hidrofobe în soluțiile micelare
- Figura.2.6.** Unghiul dintre fasciculul incident și planul atomilor în difracție de raze X
- Figura.2.6.(a)** Imaginea unui patent pentru ferita de cobalt
- Figura 2.7.** Imaginea unui microscop electronic de transmisie
- Figura 2.8.** Imagine obținută cu ajutorul TEM
- Figura 2.9.** Microscop de forță atomică
- Figura 2.10.** Schema bloc a standului utilizate în studiul proprietăților magnetice în circuit deschis
- Figura 2.11.** Configurația liniilor de câmp într-o linie de transmisie coaxială
- Figura 2.12.** Celula de măsură cu linie coaxială
- Figura 2.13.** Linia coaxială umplută cu material.  $V^+$  și  $V^-$  sunt tensiunile incidentă și reflectată
- Figura 2.14.** Linia coaxială umplută cu material și dopuri de Teflon
- Figura 2.15.** Circuitul echivalent al liniei de transmisie terminată pe o impedanță de sarcină  $Z_R$
- Figura 2.16.** Modelul liniei coaxiale scurtcircuitate conținând o probă toroidală
- Figura 2.17.** Modelul unei probe toroidale scurtcircuitate
- 
- Figura.3.1.** Difractograma RX pentru proba obținută: (a) la temperatura inițială de  $80^\circ\text{C}$  și (b) după tratamentul termic la  $200^\circ\text{C}$  timp de 2 ore
- Figura.3.2.** Imaginea SEM (a) și EDAX (b) pentru ferita de cobalt tratată termic la temperatura de  $200^\circ\text{C}$ , timp de 2 ore
- Figura.3.3.** Imagine AFM pentru ferita de cobalt după tratamentul termic la  $200^\circ\text{C}$ , timp de 2 ore

**Figura.3.4.** Ciclul de magnetizare pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  tratată termic la  $200^\circ\text{C}$ , timp de 2 ore

**Figura.3.5.** Difractograma RX pentru pulberea tratată termic la  $200^\circ\text{C}$ , timp de 2 ore

**Figura.3.6.** Imaginea SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru ferita de cobalt după tratamentul termic la  $200^\circ\text{C}$ , timp de 2 ore

**Figura.3.7.** Imaginea AFM pentru ferita de cobalt tratată termic la  $200^\circ\text{C}$ , timp de 2 ore

**Figura.3.8.** Curba de magnetizare pentru ferita de cobalt după tratamentul termic la  $200^\circ\text{C}$ , timp de 2 ore

**Figura.3.9.** Difractograma RX pentru ferita de cobalt obținută prin metoda coprecipitării asistată ultrasonic obținută la temperatura de  $80^\circ\text{C}$

**Figura.3.10.** Imaginea SEM(a) și spectrul EDAX (b) pentru ferita de cobalt obținută la  $80^\circ\text{C}$  prin metoda coprecipitării asistată ultrasonic

**Figura 3.11.** Imaginea AFM pentru ferita de cobalt obținută la  $80^\circ\text{C}$  prin metoda coprecipitării asistată ultrasonic

**Figura.3.12.** Curbă de magnetizare pentru ferita de cobalt obținută prin metoda coprecipitării asistată ultrasonic

**Figura 3.13.** Spectrul de difracție de raze X pentru ferita de cobalt obținută prin metoda hidrotermală

**Figura 3.14.** Imaginea SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru ferita de cobalt obținută prin metoda hidrotermală

**Figura.3.15.** Imaginea AFM pentru ferita de cobalt obținută la  $200^\circ\text{C}$  prin metoda hidrotermală

**Figura 3.16.** Curba de magnetizare pentru ferita de cobalt obținută prin metoda hidrotermală

**Figura 3.17.** Difractograma de raze X pentru pulberea obținută la  $200^\circ\text{C}$  prin metoda hidrotermală în prezență de DSS

**Figura 3.18.** Imaginea SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru ferita de cobalt obținută la  $200^\circ\text{C}$  prin metoda hidrotermală în prezență de DSS

**Figura 3.19.** Imaginea AFM pentru ferita de cobalt obținută la  $200^\circ\text{C}$  prin metoda hidrotermală

**Figura 3.20.** Ciclul de magnetizare pentru ferita de cobalt obținută prin metoda hidrotermală în prezența dodecil sulfatului de sodium

**Figura 3.21.** Difractograma de raze X pentru ferita de cobalt obținută prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic

**Figura 3.22.** Imaginea SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru ferita de cobalt obținută prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic

**Figura 3.23.** Imagine AFM pentru ferita de cobalt obținută prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic

**Figura 3.24.** Ciclul de magnetizare pentru pulberea de ferită de cobalt obținută la  $200^\circ\text{C}$  prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic

**Figura 3.25.** Difractogramă de raze X pentru ferita de cobalt obținută la  $200^\circ\text{C}$  prin metoda hidrotermală asistată de microunde

**Figura 3.26.** Imagine SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru ferita de cobalt obținută prin metoda hidrotermală asistată de microunde

- Figura 3.27.** Imagine AFM pentru ferita de cobalt obținută prin metoda hidrotermală asistată de microunde
- Figura 3.28.** Cicluri de magnetizare pentru ferita de cobalt obținută prin metoda hidrotermală asistată de microunde
- Figura 3.29.** Difractograma de raze X pentru pulberea obținută la 200°C prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă
- Figura 3.30.** Imaginea SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru ferita de cobalt obținută la 200°C prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă
- Figura 3.31.** Imagine AFM pentru ferita de cobalt obținută la 200°C prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă
- Figura 3.32.** Ciclul de magnetizare pentru ferita de cobalt obținută la 200°C prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă
- Figura 3.33.** Difractograma de raze X pentru pulberea obținută prin metoda solvotermală
- Figura 3.34.** Imaginea SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru ferita de cobalt obținută prin metoda solvotermală
- Figura 3.35.** Imaginea AFM pentru ferita de cobalt obținută la 200°C prin metoda solvotermală
- Figura 3.36.** Curba de magnetizare pentru ferita de cobalt obținută prin metoda solvotermală
- Figura 3.37.** Spectrul FT-IR al gelului obținut la 150°C prin metoda sol-gel cu alcool etilic
- Figura 3.38.** Curba TG a gelului obținut la 150°C prin metoda sol-gel cu alcool etilic
- Figura 3.39.** Spectrul FT-IR al pulberii oxidice obținută prin calcinarea gelului la 500°C
- Figura 3.40.** Imaginea pulberii obținute în urma calcinării gelului la 500°C
- Figura 3.41.** Difractograma RX a pulberii calcinate la 500°C obținută prin metoda sol-gel în alcool etilic
- Figura 3.42.** Imagine SEM și spectrul EDAX pentru  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=1$ ) obținută prin metoda sol-gel în alcool etilic
- Figura 3.43.** Ciclul de magnetizare pentru pulberea de ferită de cobalt obținută prin metoda sol-gel cu alcool etilic
- Figura 3.44.** Spectrul FTIR al gelului obținut la 150°C prin metoda sol-gel cu etilenglicol
- Figura 3.45.** Curba TG a gelului obținut la 150°C prin metoda sol-gel cu etilenglicol
- Figura 3.46.** Spectrul FT-IR al produsului de descompunere la 500°C a gelului obținut cu etilenglicol
- Figura 3.47.** Difractograma RX a pulberii obținută prin calcinarea la 500°C a gelului cu etilenglicol
- Figura 3.48.** Imaginea SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru pulberea de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obținută prin metoda sol-gel cu etilenglicol
- Figura 3.49.** Ciclul de magnetizare pentru pulberea de ferită de cobalt obținută prin metoda sol-gel cu etilenglicol
- Figura 3.50.** Spectrul FT-IR al gelului obținut la 150°C prin metoda sol-gel cu etilenglicol

- Figura 3.51.** Curba TG a gelului polimeric sintetizat cu alcool polivinilic
- Figura 3.52.** Spectrul FT-IR al produsului de descompunere la 500°C a gelului obținut cu alcool polivinilic
- Figura 3.53.** Difractograma RX pentru ferita de cobalt obținută prin metoda sol-gel cu PVA
- Figura 3.54.** Imaginea SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru ferita de cobalt obținută prin metoda sol-gel cu alcool polivinilic
- Figura 3.55.** Ciclul de magnetizare pentru ferita de cobalt obținută prin metoda sol-gel cu PVA
- Figura 3.56.** Spectrul FT-IR al gelului obținut la 150°C din săruri acetil acetonat de fier și cobalt
- Figura 3.57.** Curba TG a gelului polimeric sintetizat din săruri acetil acetonat de fier și cobalt
- Figura 3.58.** Spectrul FT-IR pentru pulberea obținută prin calcinare la 500°C
- Figura 3.59.** Spectrul FT-IR pentru pulberea obținută prin calcinare la 1000°C
- Figura 3.60.** Difractogramele de raze X pulberile calcinate la 500°C și 1000°C
- Figura 3.61.** Rafinarea cu programul HighScore a spectrului de difracție
- Figura 3.62.** Imagine SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  tratată termic la 500°C
- Figura 3.63.** Ciclul de magnetizare pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  tratată termic la 500°C (a) și 1000°C (b)
- Figura 3.64.** Spectrele experimentale Mössbauer pentru probele **P1-P7**
- Figura 3.65.** Popularea cu  $\text{Fe}^{3+}$  a poziției tetraedrice
- Figura 3.66.** Gradul de distribuire al fierului din sub-rețeaua (sextetul) a treia
- 
- Figura 4.1.** Difractogramele RX pentru materialele obținute la temperatura de 80°C pentru sintezele: A ( $x=0,5$ ); B ( $x=1$ ); C ( $x=1,5$ )
- Figura 4.2.** Spectrele FT-IR pentru materialele obținute la 80°C, sintezele: A ( $x=0,5$ ); B ( $x=1$ ); C ( $x=1,5$ )
- Figura 4.3.** Ciclurile de magnetizare ale probelor obținute la 80°C, sintezele: A. ( $x=0,5$ ); B. ( $x=1$ ); C. ( $x=1,5$ )
- Figura 4.4.** Variația câmpului coercitiv  $H_c$  (a) și a magnetizării remanente  $M_r$  (b) în funcție de  $x$ .
- Figura 4.5.** Difractogramele de raze X pentru pulberile calcinate la 400°C timp de o oră. Sintezele: A. ( $x=0,5$ ); B. ( $x=1$ ); C. ( $x=1,5$ ).
- Figura 4.6.** Spectrele FT-IR pentru pulberile calcinate la 400°C timp de o oră. Sintezele: A. ( $x=0,5$ ); B. ( $x=1$ ); C. ( $x=1,5$ ).
- Figura 4.7.** Ciclurile de magnetizare pentru probele calcinate la 400°C, Sintezele: A. ( $x=0,5$ ); B. ( $x=1$ ); C. ( $x=1,5$ ).
- Figura 4.8.** Variația câmpului coercitiv  $H_c$  (a) și a magnetizării remanente  $M_r$  (b) în funcție de valoarea lui  $x$
- Figura 4.9.** Difractogramele de raze X pentru pulberile calcinate la 700°C timp de o oră.  
Sintezele: A. ( $x=0,5$ ); B. ( $x=1$ ); C. ( $x=1,5$ ).



**Figura 4.10.** Spectrele FT-IR pentru pulberile calcinate la 700°C timp de o oră. Sintezele: A.(x= 0,5) ; B.(x= 1); C.(x= 1,5).

**Figura 4.11.** Ciclurile de magnetizare pentru probele calcinate la 700°C. Sintezele: A.(x= 0,5) ; B.(x= 1); C.(x= 1,5).

**Figura 4.12.** Variația câmpului coercitiv  $H_c$  (a) și a magnetizării remanente  $M_r$  (b) în funcție de valoarea lui x.

**Figura 4.13.** Difractogramele RX pentru pulberile calcinate la 1000°C timp de o oră. Sintezele: A.(x= 0,5) ; B.(x= 1); C.(x= 1,5).

**Figura 4.14.** Spectrele FT-IR pentru pulberile calcinate la 1000°C timp de o oră. Sintezele: A.(x= 0,5) ; B.(x= 1); C.(x= 1,5).

**Figura 4.15.** Ciclurile de magnetizare pentru probele calcinate la temperatura de 1000°C. Sintezele: A.(x= 0,5) ; B.(x= 1); C.(x= 1,5).

**Figura 4.16.** Variația câmpului coercitiv  $H_c$  (a) și a magnetizării remanente  $M_r$  (b) în funcție de valoarea lui x.

**Figura 4.17.** Difractogramele RX pentru pulberile obținute la temperatura de 80°C și calcinate la temperaturile: 400, 700 și 1000°C, timp de o oră

**Fig.4.18.** Imagini SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru  $CoFe_2O_4$  obținută la temperatura de 80°C (inițial) prin ultrasonare, timp de 30min

**Figura 4.19.** Imagine SEM și spectrul EDAX pentru  $CoFe_2O_4$  tratat termic la temperatura de 400°C, timp de o oră

**Figura 4.20.** Imagine SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru  $CoFe_2O_4$  tratat termic la temperatura de 700°C, timp de o oră

**Figura 4.21.** Imagine SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru  $CoFe_2O_4$  tratat termic la temperatura de 1000°C, timp de o oră

**Fig.4.22.** Ciclul de magnetizare pentru  $CoFe_2O_4$  obținută prin metoda coprecipitării asistată ultrasonic la temperatura de 80°C și calcinată la 400; 700 și 1000°C, timp de o oră

**Figur 4.23.** Variația magnetizării de saturație –  $M_s$  (a) și a câmpului coercitiv -  $H_c$  (b) cu dimensiunea particulelor (D)

**Figura 5.1.** Difractograma RX pentru materialele  $Co_xFe_{3-x}O_4$  pentru valorile lui x=0,5 (e); 0,8 (a); 1 (b); 1, 2 (c); 1,5 (d) obținute prin metoda hidrotermală

**Figura 5.2.** Difractograma RX pentru materialele  $Co_xFe_{3-x}O_4$  și  $\alpha-Fe_2O_3$  (x=0,5) utilizat pentru calculul parametrilor de rețea

**Figura 5.3.** Imagine SEM (a) și spectrele EDAX pentru  $\alpha-Fe_2O_3$  (b) și  $Co_xFe_{3-x}O_4$  (c) la valoarea lui x=0,5

**Figura 5.4.** Difractograma RX pentru materialul  $Co_xFe_{3-x}O_4$  (x=0,8) utilizat pentru calculul parametrilor de rețea

**Figura 5.5.** Imagine SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru materialul  $Co_xFe_{3-x}O_4$  (x=0,8) obținut prin metoda hidrotermală

**Figura 5.6.** Difractograma RX pentru materialul  $Co_xFe_{3-x}O_4$  (x=1) utilizat pentru calculul parametrilor de rețea

**Figura 5.7.** Imagine SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru  $Co_xFe_{3-x}O_4$  (x=1) obținut prin metoda hidrotermală

**Figura 5.8.** Difractograma RX pentru materialul  $Co_xFe_{3-x}O_4$  (x=1,2) utilizat pentru calculul parametrilor de rețea

**Figura 5.9.** Imagine SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=1,2$ ) obținută prin metoda hidrotermală

**Figura 5.10.** Difractograma RX pentru materialul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=1,5$ ) utilizat pentru calculul parametrilor de rețea

**Figura 5.11.** Imagine SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=1,5$ ) obținut prin metoda hidrotermală

**Figura 5.12.** Ciclurile de magnetizare pentru ferita de cobalt ( $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  unde  $x=0,5$  (a);  $0,8$  (b);  $1,0$  (c);  $1,2$  (d) și  $x=1,5$  (e)) obținută prin metoda hidrotermală

**Figura 5.13.** Variația câmpului coercitiv  $H_c$  (a) și a magnetizării de saturație  $M_c$  (b) în funcție de valorile lui  $x$ .

**Figura 5.14.** Difractogramele de raze X pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  unde  $x=0,5$  (d);  $0,8$  (e);  $1$  (a);  $1,2$  (b);  $1,5$  (c) sintetizată prin metoda sol-gel

**Figura 5.15.** Difractograma de raze X pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x=0,5$ ) obținută prin metoda sol-gel

**Figura 5.16.** Imagine SEM (a) și cuantificare EDAX (b) pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x=0,5$ ) obținută prin metoda sol-gel

**Figura 5.17.** Difractograma de raze X pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x=0,8$ ) obținută prin metoda sol-gel

**Figura 5.18.** Imagine SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x=0,8$ ) obținută prin metoda sol-gel

**Figura 5.19.** Difractograma de raze X pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x=1$ ) obținută prin metoda sol-gel

**Figura 5.20.** Imagine SEM (a) și cuantificare EDAX (b) pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x=1$ ) obținută prin metoda sol-gel

**Figura 5.21.** Difractograma de raze X pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x=1,2$ ) obținută prin metoda sol-gel

**Figura 5.22.** Imagine SEM și cuantificare EDAX pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x=1,5$ ) obținută prin metoda sol-gel

**Figura 5.23.** Difractograma de raze X pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x=1,5$ ) obținută prin metoda sol-gel

**Figura 5.24.** Imagine SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x=1,5$ ) obținută prin metoda sol-gel

**Figura 5.25.** Ciclurile de magnetizare pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  unde  $x=0,5$  (a);  $0,8$  (b);  $1,0$  (c- $500^\circ\text{C}$  și  $d=1000^\circ\text{C}$ );  $1,2$  (e) și  $x=1,5$  (f)) obținută prin metoda sol-gel

**Figura 5.26.** Variația magnetizării de saturație  $M_s$  în funcție de valorile lui  $X$

**Figura 5.27.** Variația diametrului particulelor materialelor sintetizate prin metoda sol-gel în funcție de valorile lui  $X$

**Figura 6.1.** Difractograma de raze X pentru ferita de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) obținută prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă

**Figura 6.2.** Difracție de electroni (a), imagine HRTEM (b) și TEM (c) pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obținută prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă

- Figura 6.3.** Spectrul EDX pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obținută prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă
- Figura 6.4.** Ciclul de histerezis pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obținută prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă
- Figura 6.5.** Difractogramele de raze X pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0; 0,05; 0,1$  și  $0,5$ )
- Figura 6.6.** Spectru EDX pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0,1$ )
- Figura 6.7.** Difracție de electroni (a), imagine HRTEM (b) și TEM (c) pentru  $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0,1$ )
- Figura 6.8.** Ciclul de histerezis pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0; 0,05; 0,1$  și  $0,5$ )
- Figura 6.9.** Variația câmpului coercitiv (a) și a magnetizării remanente (b) cu valoarea lui  $x$
- Figura 6.10.** Spectru de difracție de raze X pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dopată respectiv substituită cu  $0,1$  moli de  $\text{Pd}^{2+}$
- Figura 6.11.** Ciclul de histereză pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dopată (D) respectiv substituită (S) cu  $0,1$  moli de Pd obținută prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă
- Figura 6.12.** Difractogramele de raze X pentru  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0; 0,05; 0,1$  și  $0,5$ )
- Figura 6.13.** Spectru EDX pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0,1$ )
- Figura 6.14.** Difracție de electroni (SAED) (a), imagine HRTEM (b) și TEM (c) pentru  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0,1$ )
- Figura 6.15.** Ciclul de histerezis pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  substituită cu  $\text{Mn}^{2+}$  ( $x=0; 0,05; 0,1$  și  $0,5$ )
- Figura 6.16.** Variația câmpului coercitiv (a) și a magnetizării remanente (b) cu  $x$  (conc. ionilor de  $\text{Mn}^{2+}$ )
- Figura 6.17.** Difractogramele de raze X pentru  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$  (unde  $x=0,05; 0,1$  și  $0,5$ )
- Figura 6.18.** Spectrul EDX pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  substituită cu  $0,1$  moli de  $\text{Gd}^{3+}$
- Figura 6.19.** Difracție de electroni (a), imagine HRTEM (b) și TEM (c) pentru  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$  ( $x=0,1$ )
- Figura 6.20. Ciclul de histerezis pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$  substituită cu  $\text{Gd}^{3+}$  ( $x=0; 0,05; 0,1$  și  $0,5$ )
- Figura 6.21. Variația câmpului coercitiv (a) și a magnetizării remanente (b) cu  $x$  (conc. ionilor de  $\text{Gd}^{3+}$ )
- Figura 6.22.** Difractogramele de raze X pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dopată respectiv substituită cu  $0,1$  moli de  $\text{Gd}^{3+}$
- Figura 6.23.** Ciclul de histereză pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dopată (D) respectiv substituită (S) cu  $0,1$  moli de Gd obținută prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă
- Figura 6.24.** Difractogramele de raze X pentru  $\text{CoFe}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$  (unde  $x=0; 0,05$ )
- Figura 6.25.** Spectru EDX pentru  $\text{CoFe}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$
- Figura 6.26.** Difracție de electroni (a), imagine HRTEM (b) și TEM (c) pentru  $\text{CoFe}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$  ( $x=0,1$ )
- Figura 6.27.** Ciclul de histerezis pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dopată și substituită cu  $\text{In}^{3+}$  obținută prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă

**Figura 6.28.** Variația magnetizării remanente (a) și a câmpului coercitiv (b) cu x (conc. ionilor de  $\text{In}^{3+}$ )

**Figura 7.1.** Dependența de frecvență a susceptibilității complexe ( $\chi$ ) pentru  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ : (a)  $x = 0,5$ ; (b)  $x = 0,8$ ; (c)  $x = 1,0$ ; (d)  $x = 1,5$

**Figura 7.2.** Dependența de frecvență a permitivității dielectrice complexe pentru  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ : (a)  $x = 0,5$ ; (b)  $x = 0,8$ ; (c)  $x = 1,0$ ; (d)  $x = 1,5$

**Figura 7.3.** Dependența de frecvență a coeficientului de atenuare pentru  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ : (a)  $x = 0,5$ ; (b)  $x = 0,8$ ; (c)  $x = 1,0$  și (d)  $x = 1,5$

**Figura 7.4.** Dependența de frecvență a coeficientului de reflexie la interfața aer-probă pentru  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ : (a)  $x = 0,5$ ; (b)  $x = 0,8$ ; (c)  $x = 1,0$  și (d)  $x = 1,5$

**Figura 7.5.** Dependența de frecvență a coeficientului de reflexie -absorbție ( $R_w$ ) la interfața aer-probă pentru  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ : (a)  $x = 0,5$ ; (b)  $x = 0,8$ ; (c)  $x = 1,0$  și (d)  $x = 1,5$

**Figura 7.6.** Dependența de frecvență a permeabilității magnetice complexe pentru probele  $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$  sintetizate prin (A) - coprecipitare și (B) - hidrotermal

**Figura 7.7.** Dependența de frecvență a permitivității dielectrice complexe pentru probele  $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$  sintetizate prin (A) - coprecipitare și (B) - hidrotermal

**Figura 7.8.** Dependența de frecvență a coeficientului de atenuare pentru probele  $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$  sintetizate prin (A) - coprecipitare și (B) - hidrotermal

**Figura 7.9.** Dependența de frecvență a coeficientului de reflexie la interfața aer-probă pentru probele  $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$  sintetizate prin (A) - coprecipitare și (B) - hidrotermal.

**Figura 7.10.** Reprezentarea schematică a aranjamentului experimental pentru standardul ASTM D4935-99

**Figura 7.11.** Reprezentarea schematică a celulei de măsură utilizată la efectuarea măsurătorilor

**Figura 7.12.** Eficacitatea de ecranare electromagnetică a probelor de vopsea cu ferită de cobalt

## Listă de tabele

**Tabelul 1.1.** Aranjamente ale cationilor și valențelor

**Tabelul 1.2.** Exemple de compuși spinelici

**Tabelul 1.3.** Razele ionilor metalici incluși de obicei în feritele cu structură spinelică

**Tabelul 1.4.** Constantele de anizotropie pentru unele ferite

**Tabelul 1.5.** Proprietățile structurale ale compușilor spinelici de tipul  $AB_2O_4$

**Tabelul 2.1.** Parametrii (globali și structurali) ai compușilor spinelici de tipul  $AB_2O_4$

**Tabelul 4.1.** Valorile magnetizării de saturație, ale câmpului coercitiv și fazele cristaline pentru materialele obținute

**Tabelul 4.2.** Valorile magnetizării de saturație, ale câmpului coercitiv și fazele cristaline pentru materialele obținute

**Tabelul 4.3.** Valorile magnetizării de saturație, ale câmpului coercitiv și fazele cristaline pentru materialele obținute

**Tabelul 4.4.** Valorile magnetizării de saturație, ale câmpului coercitiv și fazele cristaline pentru materialele obținute

**Tabelul 4.5.** Valorile magnetizării de saturație, ale câmpului coercitiv și fazele cristaline pentru materialele obținute

**Tabelul 5.1.** Parametrii de rețea pentru materialul  $Co_xFe_{3-x}O_4$  ( $x=0,5$ )

**Tabelul 5.2.** Parametrii de rețea pentru materialul  $Co_xFe_{3-x}O_4$  ( $x=0,8$ )

**Tabelul 5.3.** Parametrii de rețea pentru materialul  $Co_xFe_{3-x}O_4$  ( $x=1$ )

**Tabelul 5.4.** Parametrii de rețea pentru materialul  $Co_xFe_{3-x}O_4$  ( $x=1,2$ )

**Tabelul 5.5.** Parametrii de rețea pentru materialul  $Co_xFe_{3-x}O_4$  ( $x=1,5$ )

**Tabelul 5.6.** Valorile magnetizării de saturație, a câmpului coercitiv și fazele cristaline pentru  $Co_xFe_{3-x}O_4$  sintetizat prin metoda hidrotermală

**Tabelul 5.7.** Parametrii de rețea pentru  $Co_xFe_{3-x}O_4$  (unde  $x=0,5$ )

**Tabelul 5.8.** Parametri caracteristici peak-urilor de difracție ale  $CoFe_2O_4$

**Tabelul 5.9.** Parametri caracteristici peak-urilor de difracție ale  $Co_xFe_{3-x}O_4$  ( $x=1$ )

**Tabelul 5.10.** Parametri caracteristici peak-urilor de difracție ale  **$Co_xFe_{3-x}O_4$**  ( $x=1,2$ )

**Tabelul 6.1.** Razele ionice ale ionilor de metalici utilizați pentru sinteză

**Tabelul 6.2.** Date cristalografice pentru ferita de cobalt de tipul  $Co_{1-x}Pd_xFe_2O_4$  ( $x=0; 0,05; 0,1$  și  $0,5$ )

**Tabelul 6.3.** Valori ale câmpului coercitiv și a magnetizării remanente în funcție de concentrația de  $Pd^{2+}$

**Tabelul 6.4.** Date cristalografice pentru ferita de cobalt de tipul  $Co_{1-x}Mn_xFe_2O_4$  ( $x=0; 0,05; 0,1$  și  $0,5$ )

**Tabelul 6.5.** Valori ale câmpului coercitiv și a magnetizării remanente în funcție de concentrația de  $Mn^{2+}$

**Tabelul 6.6.** Date cristalografice pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0; 0,05; 0,1$  și  $0,5$ )

**Tabelul 6.7.** Date cristalografice pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{CoFe}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$  ( $x=0; 0,05; 0,1$  și  $0,5$ )

**Tabelul 7.1.** Frecvențe utilizate de către operatorii de telefonie mobilă din România

**Tabelul 7.2.** Frecvențe utilizate în lume pentru transmisiile în telefonia mobilă

## INTRODUCERE

Sinteza nanomaterialelor cu proprietăți magnetice reprezintă un domeniu de mare interes la ora actuală, datorită proprietăților particulare ale acestor materiale, mult diferite de materialul vrac, ceea ce le conferă aplicabilitate în domenii diverse (electronică, telecomunicații, optică, industria auto, industria aerospațială, energetică - stocarea energiei, medicină, biologie, etc). Suprafața specifică a materialelor nanostructurate este cu atât mai mare cu cât dimensiunile particulelor sunt mai mici. Creșterea energiei la interfețele dintre diferitele faze ale unui sistem datorită defectelor, dislocațiilor și imperfecțiunilor rețelei cristaline conduc la modificări ale diverselor proprietăți fizice ceea ce impune obținerea de materiale cu proprietăți specifice. Acest lucru este important mai ales pentru nanoparticulele magnetice, în care stratul de la suprafață poate prezenta proprietăți magnetice semnificativ diferite față de cele de bază ale particulelor. Proprietățile remarcabile ale acestor materiale magnetice nanocristaline apar datorită unor fenomene magnetice ce apar la nivel nanometric. Este de un real interes înțelegerea și studiul efectului dimensiunii particulelor asupra proprietăților magnetice, precum și a metodelor de obținere a unor astfel de nanomateriale, cu implicații evidente asupra aplicațiilor practice.

Din acest motiv sinteza materialelor magnetice nanostructurate - care au cel puțin una din dimensiunile particulelor cuprinsă în domeniul 1-100 nm - a atras interesul cercetătorilor, ceea ce reiese foarte clar din multitudinea de articole științifice publicate în acest domeniu. Una din direcțiile majore în care s-a orientat cercetarea în acest domeniu o constituie elaborarea de noi metode de sinteză care să permită, prin tehnologii cât mai accesibile, sinteza de nanomateriale cât mai fine și cu o morfologie controlată.

Teza se încadrează în această direcție majoră de cercetare, atât prin introducerea unor metode noi de sinteză a feritei de cobalt nanocristaline, cât și prin realizarea unui studiu comparativ privind performanțele unor metode neconvenționale de sinteză în ceea ce privește obținerea nanopulberilor de ferită de cobalt.

Teza este structurată pe două părți, respectiv opt capitole.

**Partea de literatură**, structurată pe două capitole:

**Capitolul I** cuprinde un studiu bibliografic asupra materialelor cu structură spinelică în general și asupra feritei de cobalt în special.

**Capitolul II** conține un studiu critic al literaturii privind metodelor de obținere și caracterizare a nanomaterialelor cu structură spinelică, în speță a feritei de cobalt.

**Partea experimentală**, originală, structurată pe cinci capitole și concluzii finale:

**Capitolul III** cuprinde un studiu comparativ privind sinteza feritei de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  prin trei metode neconvenționale de sinteză: metoda coprecipitării, metoda hidrotermală și metoda sol-gel, fiecare cu diferite variante îmbunătățite (coprecipitare

asistată ultrasonic, hidrotermal clasic și hidrotermal în câmp de microunde, hidrotermală asistată ultrasonic, hidrotermal cu încălzire rapidă, solvotermal) în diferite condiții determinate de parametri comuni și specifici. Pulberile obținute au fost caracterizate din punct de vedere structural, morfologic precum și a proprietăților magnetice.

**Capitolul IV** conține un studiu privind obținerea sistemului oxidic spinelic  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  prin metoda coprecipitării asistată ultrasonic. S-a studiat influența variației lui  $x$  în sistemul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x=0,5; 1,0; 1,5$ ) și a tratamentului termic asupra poziției fazale și a proprietăților magnetice a pulberilor obținute.

**Capitolul V** se referă la studiul obținerii  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  în sistemul oxidic  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  pentru o gamă mai largă de valori ale lui  $x$  ( $x=0,5; 0,8; 1; 1,2; 1,5$ ) utilizând metoda hidrotermală și metoda sol-gel de sinteză.

**Capitolul VI** prezintă obținerea feritei de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) substituită și dopată cu ioni de  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  și  $\text{In}^{3+}$ , prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă (originală) precum și studiul proprietăților magnetice ale pulberilor obținute.

**Capitolul VII** cuprinde un studiu al proprietății de absorbție în domeniul microundelor a nanopulberilor de ferită de cobalt ( $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ) obținută prin metode alternative, în vederea stabilirii potențialelor sale aplicații în domeniul ecranării undelor.

**Capitolul VIII** conține concluziile finale.

**Bibliografia** cuprinde un număr de 173 de citări din literatura de specialitate, dintre care 7 sunt citări proprii.



# CAPITOLUL I

## CONSIDERAȚII GENERALE ASUPRA SPINELILOR DE TIPUL $AB_2O_4$

### Introducere

Atenția crescută pentru obținerea de nanomateriale cu distribuție dimensională uniformă rezultă din numeroasele lor potențiale aplicații în diferite domenii precum: electronică, telecomunicații, optică, industria auto, industria aerospațială, energetică - stocarea energiei, medicină, biologie, etc. Interesul de a produce și exploata particule cu dimensiune mai mică de 100 nm (nanoparticule) se datorează faptului că proprietățile acestora sunt adesea foarte diferite față de cele ale formei „bulk” a aceluiași material. Nanoparticulele ale diverselor materiale sunt încorporate într-o mare varietate de produse (electronice, alimente, îmbrăcăminte, medicamente, produse cosmetice, echipament sportiv, etc.) [1]. Unele dintre cele mai promițătoare nanomateriale, cu o arie vastă de aplicații în domenii variate, sunt compușii spinelici.

### 1.1 Compuși spinelici

Originea numelui spinel este posibil derivat din cuvântul latin "bifida"=despicat în două, cu sensul de „spin” și se referă la forma cristalelor care adesea sunt ascuțite ca spinii unui trandafir, sau din cuvântul grecesc „spark”=scânteie, cu referire la culoarea predominant roșie a spinelilor, adesea folosiți ca înlocuitori de pietre prețioase (rubin). Spinelul pur  $MgAl_2O_4$  este alb, culoarea fiind dată de combinațiile dintre ionii: fier, crom, vanadiu și cobalt. Cristalele de Spinel se găsesc într-o gamă largă de culori, printre care roșu, portocaliu, galben, verde închis, albastru, mov, maro și negru. Spinelii sunt un grup de minerale din clasa oxizilor micști cu formula generală  $AB_2O_4$ , unde A reprezintă cationi divalenți precum:  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  și B sunt cationi trivalenți:  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $V^{3+}$  sau tetravalenți ca  $Ti^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ . Spinelii sunt sisteme solide, cu izomorfism extensiv dezvoltat de cationii A și B. Ei sunt clasificați în funcție de cationii B dominanți ca: spineli de aluminiu, ferospineli, spineli de crom, spineli de titan, spineli de vanadiu, etc.

#### 1.1.1 Structura compușilor spinelici

Structura compușilor spinelici se referă în general la o clasă de oxizi metalici cu formula chimică  $AB_2O_4$ , unde A sunt ioni bivalenți ( $A^{2+}$ : Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, etc) și B sunt ioni trivalenți ( $B^{3+}$ : Al, Ga, Fe, Cr, etc.) sau tetravalenți ( $B^{4+}$ : Si, Ti, Ge, Sn, etc.). 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 cationii (A și B) pot exista, astfel încât compoziția celulei unitare poate deveni în mod regulat  $A_8B_{16}O_{32}$  sau  $A_8(A_8B_8)O_{32} = A(AB)O_4$  sau  $(A_{8/3} B_{8/3})(A_{16/3}B_{32/3})O_{32}$ , unde atomii din paranteze ocupă pozițiile respective în mod aleatoriu [2].

Compușii spinelici cristalizează în sistem cubic cu fețe centrate având grup de simetrie  $O_h^7$ , Fd-3m, (nr. 227) ce prezintă două tipuri de goluri: tetraedrice și octaedrice. În această structură anionii de oxigen ( $O^{2-}$ ) formează o rețea cristalină cubică cu fețe centrate, destul de strânsă, în care cationii metalici ocupă pozițiile interstițiale din aranjamentul celor două rețele (tetraedrice și octaedrice). În celula unitară există 64 de poziții tetraedrice și 32 de poziții octaedrice, din care sunt ocupate cu cationi metalici doar 8 din pozițiile tetraedrice și 16 din pozițiile octaedrice, rezultând o structură neutră din punct de vedere electric. Fiecare cation din pozițiile tetraedrice (A) este înconjurat de patru atomi de oxigen și fiecare cation din pozițiile octaedrice (B) este înconjurat de șase atomi de oxigen. Anionii ocupă pozițiile generale 32e și necesită un parametru suplimentar, în general stabilit a fi  $u$  și cunoscut drept parametrul oxigenului în cazul spinelilor oxidici. Dacă originea celulei unitate este luată drept centru de simetrie, atunci  $u$  are valori cuprinse între 0,24 (pentru spinelii de silicat) și 0,275. Pentru o valoare a lui  $u$  egală cu 0,250 anionii formează o rețea cubică exactă și definește un poliedru regulat cu coordinare tetraedrică în apropierea pozițiilor 8a (punct de simetrie 43m) și un octaedru regulat în jurul pozițiilor 16d (m3m). Distanța cation-anion în cadrul octaedrului (lungimea legăturii) este de 1,155 ori mai mare decât lungimea legăturii tetraedrice. Pe măsură ce  $u$  crește, ionii de oxigen se deplasează de-a lungul direcției [111], determinând ca poziția tetraedrică să crească până la una octaedrică, în timp ce simetria celei din urmă degenerează la 3m. În orice caz, toate cele șase dimensiuni ale legăturilor octaedrice rămân aceleași. Considerând că  $a$  este lungimea celulei unitare, distanțele cation – anion R sunt date de relațiile:

$$R_{\text{tetr}} = a\sqrt{3\left(u - \frac{1}{8}\right)} \quad (1.1)$$

$$R_{\text{oct}} = a\sqrt{3\left(u^2 - 2u + \frac{3}{8}\right)} \quad (1.2)$$

Astfel lungimile legaturilor octaedrice și tetraedrice pot fi folosite pentru a determina cei doi parametri structurali,  $a$  și  $u$ .

De exemplu, considerând un spinel cu formula  $CoFe_2O_4$ , pentru acesta există 4 posibile extreme de aranjamente ale cationilor și valențelor, după cum sunt prezentate mai jos, alături de valorile lor calculate pentru  $u$  și  $a$  (tabelul 1.1, figura 1.1).

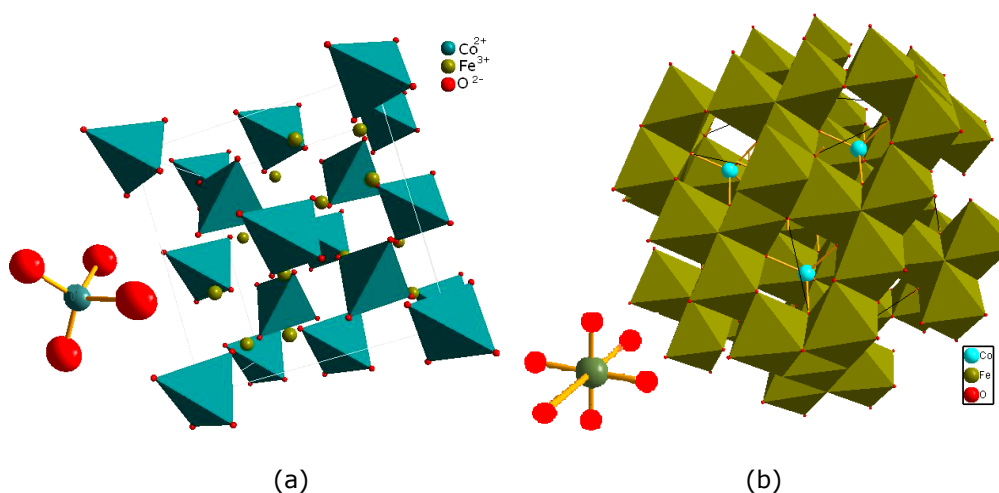
Pentru un aranjament de tipul  $(Co_{0,3}^{2+}Fe_{0,7}^{3+})[Co_{0,7}^{2+}Fe_{1,3}^{3+}]$  la temperatura ridicată, valorile calculate pentru  $a$  și  $u$  sunt 8.3826Å și 0.2554Å [3].

Așa cum am menționat, structura de spinel se referă la o clasă de oxizi ternari cu formulă chimică  $AB_2O_4$ , unde A sunt cationi bivalenți ( $A^{2+}$ ) și B sunt cationi trivalenți ( $B^{3+}$ ), definind astfel spinelul de tipul 2-3 sau cationi tetravalenți ( $A^{4+}$ ) și bivalenți ( $B^{2+}$ ), definind spinelul 4-2. Ca atare, în celula unitară există 64 de poziții tetraedrice și 32 de poziții octaedrice, din care sunt ocupate doar 8 poziții tetraedrice și 16 octaedrice, rezultând o structură neutră din punct de vedere electric [4].

Localizarea ionilor atât în pozițiile A cât și în pozițiile B depinde fundamental de mărimea razei ionice a elementelor, de condițiile de reacție precum și de preferința orbitală față de coordonarea specifică.

**Tabelul 1.1.** Aranjamente ale cationilor și valențelor

Nr.crt.	Formulă structurală	$a$ [Å]	$u$
1.	$(\text{Co}^{2+})[\text{Fe}_2^{3+}]\text{O}_4$	8.4091	0.2596
2.	$(\text{Fe}^{3+})[\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$	8.3702	0.2536
3.	$(\text{Co}^{3+})[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$	8.3439	0.2516
4.	$(\text{Fe}^{2+})[\text{Co}^{3+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$	8.3004	0.2638



**Figura 1.1.** Structuri tetraedrice (a) și octaedrice (b)

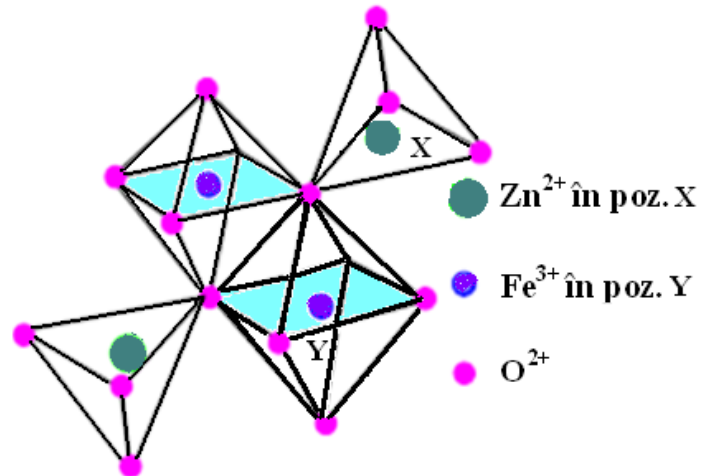
În ciuda structurii lor aparent simple, mulți spineli manifestă fenomenul complex de dezordine structurală ce implică cele două poziții cationice și care au consecințe importante asupra proprietăților lor termochimice și fizice.

Exemple de oxizi metalici ternari cu structură spinelică de tip 2–3:  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgGa}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnIn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , etc. Exemple similare sunt și pentru oxizii metalici ternari cu structură spinelică de tip 4–2:  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{TiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{GeMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SiZn}_2\text{O}_4$ , etc.

### 1.1.2 Clasificarea compușilor spinelici

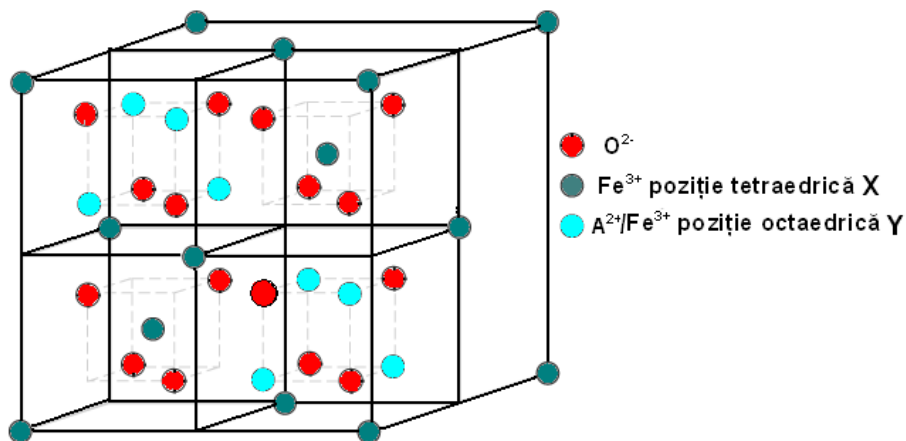
În funcție de poziția pe care o ocupă ionii metalici în interstițiile celor două structuri (tetraedrice și octaedrice) aceștia pot forma compuși cu structură spinelică normală, inversă sau mixtă.

În cazul structurilor **spinelice normale**, cei 8 cationi bivalenți ocupă pozițiile X (tetraedrice), iar cei 16 cationi trivalenți ocupă pozițiile Y (octaedrice) figura 1.2.



**Figura 1.2.** Structura spinelică normală ( $ZnFe_2O_4$ )

În structura **spinelică inversă**, cationii bivalenți  $A^{2+}$  ocupă jumătate din pozițiile Y (octaedrice), în timp ce cationii trivalenți  $B^{3+}$  ocupă cealaltă jumătate din pozițiile Y (octaedrice) și pozițiile tetraedrice X în totalitate figura 1.3.



**Figura 1.3.** Structură spinelică inversă

În **structura spinelică mixtă** ionii metalici bivalenți și trivalenți se găsesc distribuiți atât în pozițiile tetraedrice X, cât și în pozițiile octaedrice Y.

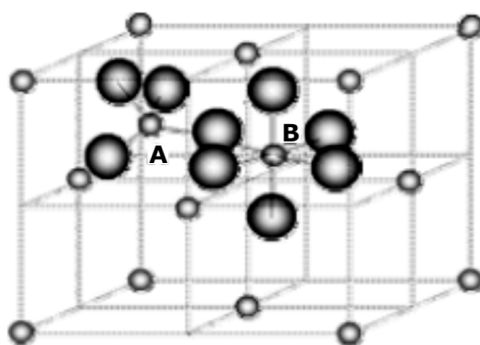
**Tabelul 1.2.** Exemple de compuși spinelici

Tipuri de structuri spinelice	Formulă structurală	Exemple
Normală	$(A^{2+})(B_2^{3+})O_4$	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , MgV <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Inversă	$(B^{3+})(A^{2+}B^{3+})O_4$	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>
Mixtă	$(A^{2+}_{1-2x}B^{3+}_{2x})(A^{2+}_{2x}B^{3+}_{2-2x})O_4$	MgCrFeO <sub>4</sub>

Printre diferitele materiale spinelice de tipul AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, nanoparticulele de ferită de cobalt ocupă un loc special, datorită proprietăților lor deosebite.

## 1.2 Feritele spinelice

Feritele spinelice au formula generală AO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, unde A este un cation divalent, de obicei mangan, nichel, cobalt, zinc, cupru, magneziu, fier. Anionii de oxigen (O<sup>2-</sup>) adoptă o structură cristalină cubică cu fețe centrate, destul de stransă, iar cationii metalici ocupă interstițiile dintr-un aranjament de două rețele. Celula elementară este mare, conținând câte opt unități grupate. În fiecare celulă unitate, care conține 32 de anioni de oxigen, 8 cationi sunt coordinați de către 4 anioni (poziții tetraedrice X) și 16 cationi sunt coordinați de către 6 anioni (poziții octaedrice Y) (Figura 1.4.). Aliniamentul antiparalel și anularea incompletă a spinilor magnetici între două sub-rețele conduce la apariția unui moment magnetic permanent. Deoarece spinelii au structura cubică, fără direcție preferată a magnetizării, ei sunt definiți ca "moi" magnetic, neprezentând magnetizare remanentă. De exemplu, este ușor să modificăm direcția magnetizării prin aplicarea unui câmp magnetic extern.



**Figura 1.4.** Imaginea schematică a două subcelule ce aparțin unei celule unitate dintr-o structură spinelică, fiind prezentate pozițiile octaedrice și cele tetraedrale

### 1.2.1 Clasificarea feritelor

Din punct de vedere structural, feritele prezintă trei tipuri principale de structuri cristaline: structura spinelică (cubică), structura hexagonală și structura de tip granat.

În celula unitate, neutră electric, există 64 de poziții tetraedrice din care sunt ocupate doar 8 dintre acestea și 32 de poziții octaedrice din care sunt ocupate cu ioni metalici doar jumătate (16). Localizarea ionilor atât în pozițiile X cât și în pozițiile Y depinde fundamental de mărimea razei ionice a metalului și a rețelei cristaline, precum și de temperatura de lucru și de preferința orbitală față de coordonarea specifică. În general, ionii bivalenți sunt mai mari decât cei trivalenți (Tabelul 1.3.), datorită atracției electrostatice mai mari exercitate de nucleul ionului trivalent asupra norului electronic al orbitalilor atomici ca urmare a densității mai mari de sarcină pozitivă  $\rho_{s(+)}$ . Pozițiile octaedrice fiind mai mari, ionii bivalenți sunt localizați în pozițiile octaedrice, în timp ce ionii trivalenți sunt localizați în pozițiile tetraedrice.

**Tabelul 1.3.** Razele ionilor metalici incluși de obicei în feritele cu structură spinelică

Ionul	Raza ionică [Å]
$Fe^{2+}$	0.83
$Fe^{3+}$	0.67
$Co^{2+}$	0.82
$Zn^{2+}$	0.74
$Ni^{2+}$	0.78
$Mn^{3+}$	0.70

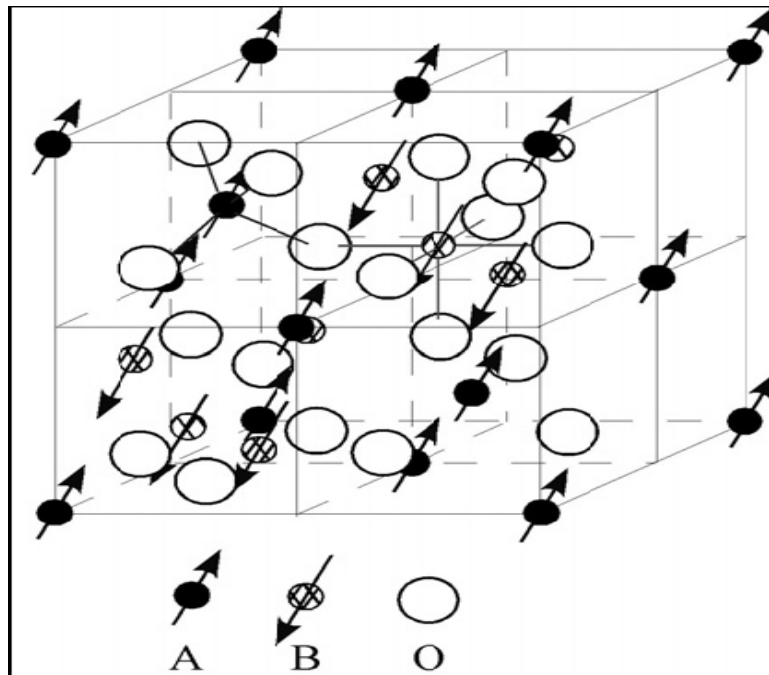
În funcție de distribuția ionilor metalici și a ionilor trivalenți de Fe în interstițiile tetraedrice și octaedrice, feritele din această clasă pot avea structuri spinelice normale, inverse și mixte.

În cazul unei structuri **spinelice normale**, cei 8 ioni bivalenți se găsesc în pozițiile X (tetraedrice), iar cei 16 ioni trivalenți ocupă pozițiile Y (octaedrice). O parte majoritară a acestor ferite prezintă comportare *paramagnetică*.

În structura **spinelică inversă**, ionii bivalenți ocupă doar pozițiile Y octaedrice în timp ce ionii trivalenți sunt localizați atât în pozițiile X, cât și în pozițiile Y în număr egal. Momentele magnetice de spin ale ionilor trivalenți într-o structură spinelică inversă se anulează (direcția momentelor magnetice de spin din pozițiile X este opusă celor corespunzătoare pozițiilor Y), în timp ce momentele de spin magnetice ale ionilor bivalenți sunt aliniate, rezultând un moment magnetic net.

Feritele cu **structură mixtă** sunt cele în care ionii metalici se găsesc în ambele tipuri de interstii în anumite proporții.

Din punct de vedere magnetic feritele spinelice prezintă o ordonare ferimagnetică, proprietățile magnetice fiind dependente de distribuția ionilor metalici. Momentele magnetice ale cationilor din pozițiile X sunt aliniate paralel unele față de altele, și toate momentele magnetice ale cationilor pozițiilor Y sunt aliniate de asemenea tot paralel. Între pozițiile X și Y aranjamentul este aniparalel și întrucât există de două ori mai multe poziții Y decât X, există un moment net al spinilor oferind cristalului ordonare ferimagnetică (Figura 1.5.). Alegerea cationului metalic și distribuția ionilor între pozițiile X și Y prin urmare oferă un sistem magnetic acordabil.



**Figura 1.5.** Schema unei celule unitare parțiale și ordonarea ferimagnetică a feritei cu structură spinelică

Încorporarea ionilor de cobalt are ca efect creșterea coercitivității datorită unei anizotropii magnetocristaline crescute ce rezultă din cuplajul spinilor ionilor de cobalt și de fier. Pe lângă stabilitatea sa chimică și duritatea mecanică bună, ferita de cobalt manifestă de asemenea un coeficient mare de magnetostricțiune. Din acest motiv  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  este un potențial candidat pentru compozitele electromagnetice, a mediilor de înregistrare fiind o ferită "dură". De asemenea, se cunoaște că cei mai buni magneți permanenți conțin o cantitate substanțială de cobalt.

**Tabelul 1.4.** Constantele de anizotropie pentru unele ferite

Ferita	Constanta de anizotropie K [erg/cm <sup>3</sup> ]
$FeFe_2O_4$	$-1.1 \times 10^3$
$Co_{0.8}Fe_{2.2}O_4$	$3.9 \times 10^6$
$MnFe_2O_4$	$-28 \times 10^3$
$Co_{0.3}Mn_{0.4}Fe_2O_4$	$1.1 \times 10^6$

### 1.2.1.1 Feritele hexagonale

Feritele hexagonale au formula generală  $AO \cdot Fe_2O_3$  sau  $A(Fe_{12}O_{19})$ , unde A este de obicei Ba, Sr sau Pb. Se utilizează pe scară largă ca și magneți permanenți și sunt caracterizate ca având o coercivitate ridicată [5].

Structura cristalină este complexă, putând fi descrisă ca structură hexagonală, cu direcția de magnetizare paralelă cu axa -c. Rețeaua este similară structurii spinelice, cu ionii de oxigen grupați foarte apropiat, însă câteva straturi includ și ioni metalici, ce au practic aceeași rază ionică cu a ionilor de oxigen. Această rețea are trei poziții diferite ocupate de către metale: o poziție tetraedrică, o poziție octaedrică și una trigonală bipiramidală (înconjurată de 5 ioni de oxigen). Deoarece axa de ușoară magnetizare nu poate fi schimbată ușor cu o altă axă, feritele hexagonale sunt denumite ferite "dure" (magneți permanenți). Feritele hexagonale sunt materiale foarte atractive pentru dispozitivele de stocare cu memorie permanentă, circuite de înaltă frecvență și dispozitive care funcționează în medii corozive. Ele sunt utilizate pe scară largă ca magneți permanenți, de înaltă densitate, suporturi magnetice de înregistrare și în dispozitivele de microunde.

### 1.2.1.2 Feritele cu structura de tip granat

O alta clasă de ferite sunt  $A_3(Fe_5O_{12})$ , A fiind Ytriu sau un ion al pământurilor rare. O astfel de nanostructură este  $Y_3Fe_5O_{12}$ . În plus față de pozițiile tetraedrice și octaedrice, așa cum sunt cele caracteristice spinelilor, granații feritici au și poziții dodecaedrice [6].

Ferimagnetismul net este un rezultat complex al aranjamentului antiparalel al spinilor dintre cele trei tipuri de poziții. Dacă un ion de pământ rar, de exemplu gadoliniu (Gd), substituie ytriu (Y), atunci ionul de pământ rar contribuie de asemenea la ferimagnetism.

O clasificare a feritelor se poate face în funcție de valoarea intensității câmpului magnetic coercitiv  $H_c$ .

## 1.3 Proprietățile compușilor spinelici. Ferita de cobalt

Proprietățile nanomaterialelor sunt puternic dependente de forma particulelor, dimensiune, dispersie dimensională, compoziția elementală și oxidarea de la suprafață [4]. În tabelul 1.5. sunt prezentați câțiva compuși spinelici și proprietățile acestora.



**Tabelul 1.5.** Proprietățile structurale ale compușilor spinelici de tipul  $AB_2O_4$ 

Denumire	Spinel	Ferită de cobalt	Aluminat de fier	Ferită de magneziu	Cromiți de magneziu	Magnetită	Ferită de mangan	Cromiți de fier	Titanat de fier
<b>Formula</b>	$MgAl_2O_4$	$CoFe_2O_4$	$FeAl_2O_4$	$MgFe_2O_4$	$MgCr_2O_4$	$FeFe_2O_4$	$MnFe_2O_4$	$FeCr_2O_4$	$TiFe_2O_4$
<b>Masa moleculară</b>	142,27	234,62	173,81	200,00	192,30	231,54	230,63	223,84	223,59
<b>Z</b>	8	8	8	8	8	8	8	8	8
<b>Sistem de cristalizare</b>	Cubic	Cubic	Cubic	Cubic	Cubic	Cubic	Cubic	Cubic	Cubic
<b>Grup punctual</b>	m3m	m3m	m3m	m3m	m3m	m3m	m3m	m3m	m3m
<b>Grup spațial</b>	Fd-3m	Fd-3m	Fd-3m	Fd-3m	Fd-3m	Fd-3m	Fd-3m	Fd-3m	Fd-3m
<b>a [Å]</b>	8,0832	8,3584	8,1558	8,36	8,333	8,394	8,511	8,3794	8,536
<b>Vol [Å<sup>3</sup>]</b>	528,14	583,94	542,5	584,28	578,63	591,43	616,51	588,31	621,96
<b>Vol. molar</b>	39,762	41,854	40,843	43,989	43,564	44,528	46,416	44,293	46,826
<b>Densitate</b>	3,578	4,372	4,256	4,547	4,414	5,2	4,969	5,054	4,775
<b>Alfa (<math>\alpha</math>)</b>	24,9		15,6	20,5	16,5		20,6		9,9
<b>a0</b>	0,249		0,0977	0,3108	0,143		-0,0353		0,0513
<b>a1</b>	0		1,9392	1,2118	1,1191		8,0591		1,5936
<b>a2</b>	0		0	-1,2773	-0,1063		0		0
<b>Ks [GPa]</b>	196,7		210,3				162		203,3
<b>G [Gpa]</b>	108,3		84,5				91,2		104,9

Printre diferitele materiale magnetice, nanoparticulele de ferită de cobalt ocupă un loc special, din cauza valorilor mari a anizotropiei magnetocristaline și a coeficienților magneto-optici ridicați [7].

Proprietățile remarcabile ale acestor materiale nanocristaline apar datorită unor fenomene magnetice prezente la nivel nanoscopic. Este interesantă înțelegerea și studiul efectului dimensiunii particulelor asupra proprietăților magnetice, precum și a metodelor de obținere a unor astfel de nanomateriale, cu implicații evidente asupra aplicațiilor practice.

Există un mare interes legat de producerea de nanoferite magnetice întrucât, reducând dimensiunea particulei, va fi posibilă miniaturizarea dispozitivelor pentru aplicații în electronică, electrotehnică, sănătate, biologie, etc.

Ferita de cobalt este un membru al clasei feritelor cu structură spinelică. În structura spinelică de tipul  $AB_2O_4$ , atomii de oxigen formează o rețea cubică închisă în care cationii A și B ocupă pozițiile interstițiale ale rețelelor tetraedrice și octaedrice. În general, structura feritei spinelice poate fi reprezentată de formula  $(A_{1-x}^{2+}Fe_x^{3+})[A_x^{2+}Fe_{2-x}^{3+}]O_4$ , în care între paranteze rotunde și pătrate sunt reprezentate pozițiile tetraedrice și respectiv octaedrice. Gradul de inversiune "x" este proporția de cationi trivalenți ( $Fe^{3+}$ ) care ocupă pozițiile tetraedrice [8]. Proprietățile magnetice ale feritelor sunt direct legate de distribuția de cationi în pozițiile rețelelor tetraedrice și octaedrice. Având în vedere că momentele magnetice ale ionilor sunt ordonate paralel în fiecare subrețea și antiparalel între cele două subrețele, diferența dintre momentele magnetice între cele două subrețele dă momentul magnetic total al cristalului de ferită.

Este astăzi unanim acceptată ideea că ferita de cobalt prezintă structura spinelică inversă ( $x = 1$ ), cu toți ioni de  $Co^{2+}$  exclusiv în pozițiile octaedrice [8].

În cazul nanoparticulelor, structura se poate abate semnificativ de la această regulă. Flexibilitatea structurii cristaline este deosebit de pronunțată în nanoparticulele de ferite spinelice [9-11].

Particulele ce au dimensiunea cuprinsă între 1-10 nm conțin o mare parte a atomilor constituenți la suprafață sau în apropierea suprafeței, ceea ce conduce la schimbări interesante ale proprietăților materialului [12-13]. Dezordinea atomilor și reducerea coordonării atomilor de la suprafață afectează interacțiunile magnetice conducând la o răsucire a spinilor de suprafață. Particulele de ferită de cobalt prezintă o anizotropie multiaxială sub temperatura de tranziție superparamagnetică de 40 K [14]. Proprietățile fizice și chimice ale materialelor pot fi reglate și optimizate prin controlul dimensiunii particulei, formei acesteia și interacțiunilor dintre ele [15-18]. Aceste proprietăți sunt foarte sensibile la: variația concentrației ionilor metalici bivalenți, la înlocuirea acestora cu alți ioni metalici bivalenți precum și la dimensiunea cristalitelor [21,22].

Ferita de cobalt ( $CoFe_2O_4$ ) prezintă proprietăți remarcabile precum, constanta de anizotropie mare ( $2.65 \times 10^6 - 5.1 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ ) [23,24], magnetizație de saturație moderată ( $\sigma = 80 \text{ emu/g}$ ) [25], anizotropie magnetocristalină mare, [26] temperatura Curie ridicată ( $T_c = 520^\circ\text{C}$ ), stabilitatea chimică bună, rezistență la uzură. De asemenea, prezintă și proprietăți de izolatori electrici, datorită câmpului coercitiv ridicat ( $\sim 4,3 \text{ kOe}$ ), la temperatura camerei pentru particulele monodomeniu [27].

## 1.4 Aplicații

Compușii spinelici prezintă un interes deosebit, deoarece au o gamă largă de aplicații noi datorate proprietăților lor electronice, magnetice, catalitice, fotonice și structurale [28-43].

Ferita de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) este unul dintre materialele spinelice studiate și cercetate intens în ultima perioadă. Proprietățile enumerate mai sus fac ca ferita de cobalt să fie un promițător candidat pentru o multitudine de aplicații cum ar fi: dispozitive de înregistrare mass-media de înaltă densitate: casete de înaltă densitate, discuri de înregistrare digitale, fluide magnetice, vectori magnetici pentru transportul de medicamente în organism, aplicații medicale de radio-frecvență, inclusiv hipertermie, imagistică prin rezonanță magnetică (IRM), diagnostice medicale, dispozitive cu microunde, dispozitive magneto-optice, senzori, catalizatori, etc.

$\text{CoFe}_2\text{O}_4$  este un material magnetic cu anizotropie magnetocristalină mare, coercivitate mare și magnetizarea saturației moderată, ceea ce îl face un material promițător pentru dispozitivele de înregistrare magnetică de înaltă densitate [44]. Ferita de cobalt prezintă activitate catalitică bună în procesul de oxidare aerobă eterogenă a ciclohexanului și a unor alcani liniari [45]. De exemplu această ferită este utilizată ca și catalizator în procesele de descompunere prin oxidare a unor compuși organici cum ar fi: tri-fenil metanul folosit pe larg ca pigment în vopsitorii pentru piele, lână și mătase [46] și ca fungicid și antiseptic în acvacultură pentru controlul paraziților și bolilor [47]. Tri-fenil metanul este un compus foarte periculos și toxic deoarece prezintă citotoxicitate pentru celulele vegetale și animale. Dacă este eliberat necontrolat în mediul acvatic inhibă dezvoltarea animalelor acvatice și a plantelor prin blocarea penetrării luminii soarelui. Prin urmare, este nevoie impetuoasă de a trata aceste reziduri industriale înainte de a fi evacuate în apele receptoare și pentru a preveni poluarea mediului în ecosistemele acvatice [48].

Microparticulele magnetice oferă câteva posibile aplicații extrem de atractive în bio-medicină. În primul rând, ele au dimensiuni controlabile obținute în procesele de sinteză de la câțiva nanometri până la zeci de micrometri, care le plasează într-un domeniu de dimensiuni comparabile cu cele ale celulelor (10-100  $\mu\text{m}$ ), virusurilor (20-450 nm), a proteinelor (5-50 nm) sau a genelor (2 nm lățime și 10-100 nm lungime). Acest lucru semnifică că ele pot fi înglobate în acestea. Ele pot fi acoperite cu molecule biologice active care le oferă proprietatea de a interacționa, sau a se lega la o entitate biologică, oferind un mod controlabil de reacție și transport în zona țintă.

De peste un deceniu este cunoscut faptul că o serie de oxizi spinelici de tipul  $\text{AB}_2\text{O}_4$  ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), au fost folosiți ca senzori de gaz datorită proprietăților lor termice și chimice. De exemplu: ferita de cobalt a fost testată ca senzor pentru detecția alcoolului etilic, ferita de zinc și ferita de nichel prezintă sensibilitate și selectivitate bună pentru gazele reziduale rezultate în urma proceselor de ardere precum și pentru hidrogenul sulfurat la temperaturi de 200-300°C [49-53].

Nanoparticule magnetice (NPM) posedă proprietăți magnetice unice și capacitatea de a funcționa la nivel celular și molecular datorită interacțiunilor biologice, făcându-le atractive ca agenți de contrast pentru imagistică prin rezonanță magnetică (IRM) și ca suporturi pentru livrare dirijată de medicamente în organism [52-54]. Descoperirile recente în domeniul nanotehnologiei au îmbunătățit

### 32 Considerații generale asupra spinelilor de tipul $AB_2O_4$ – I

---

capacitatea de a adapta în mod specific caracteristicile și proprietățile nanoparticulelor magnetice pentru aplicații biomedicale. Pentru a răspunde mai bine nevoilor specifice clinice, nanoparticulele cu momente magnetice și suprafețe specifice mari, cu funcționalități sporite sunt acum în curs de dezvoltare pentru aplicații în detectarea, diagnosticarea și tratamentul tumorilor maligne [55], a bolilor cardiovasculare [56] și a bolilor neurologice [57].

## CAPITOLUL II

# OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA MORFOLOGICĂ ȘI STRUCTURALĂ A NANOMATERIALELOR SPINELICE DE TIPUL $AB_2O_4$

### Introducere

Oxizi metalelor de tranziție constituie una din categoriile cele mai studiate de materiale, deoarece acestea prezintă o gamă foarte largă de structuri, proprietăți și fenomene.

Prepararea materialelor policristaline cu proprietăți optime pentru aplicațiile dorite este considerată dificilă și complexă datorită factorilor ce trebuie luați în considerare pentru a putea asigura reproductibilitatea acestora. Variația proprietăților în cazul materialelor nanocristaline de tipul  $AB_2O_4$  este legată de distribuția cationilor între pozițiile tetraedrice și octaedrice ale rețelei cristaline, care depind de condițiile și metoda de sinteză.

La obținerea prin metode chimice ale nanoparticulelor cu proprietăți dorite, factorii cei mai importanți care trebuie luați în considerare sunt proprietățile structurale (structură cristalină sau amorfă, dimensiune, forma și morfologia suprafeței) și proprietățile chimice (compoziția materialului, a interfeței și a suprafeței).

Caracteristicile ideale pentru pulberile de ferită [58]:

- Compoziție chimică omogenă;
- Puritate ridicată;
- Distribuție dimensională îngustă;
- Dimensiuni mici ale particulelor (submicronice);
- Particule cu forma și morfologia suprafeței urmărite;
- Particule ușor dispersabile;
- Natura precursorilor joacă un rol important în alegerea procedurii de sinteză a nanomaterialelor oxidice de tipul  $AB_2O_4$ .

Principalele procedee de obținere a materialelor nanocristaline pot fi împărțite în două categorii:

#### a) *Procedee convenționale (ceramice)*

Aceasta presupune obținerea materialelor oxidice de tipul  $AB_2O_4$  sub forma de nanoparticule prin reacții în fază solidă la temperaturi relativ ridicate, din precursori oxizi metalici sau prin descompunerea termică în oxizi a carbonaților, azotaților, oxalaților, sulfaților, etc. [59-64]. Avantajul acestei metode este obținerea de materiale bine cristalizate. Dezavantajul este că realizarea acestui procedeu presupune o serie de operații care trebuie efectuate înaintea tratamentului termic cum ar fi: măcinare, amestecare (omogenizare), procese ce pot duce la impurificare și pierderi de materiale.

*b) Procedee neconvenționale*

Prin aceste procedee se obțin nanomateriale oxidice de tipul  $AB_2O_4$  pe cale umedă, la temperaturi relativ scăzute înlăturând astfel dezavantajele specifice metodei ceramice.

Avantajele procedeelelor pe cale umedă sunt:

- Distribuție moleculară omogenă
- Asigurarea unui control mai bun asupra condițiilor de reacție
- Distribuție dimensională strânsă, aproape uniformă
- Se pot obține particule cu granulație fină și suprafață specifică controlată în funcție de domeniul de aplicație propus.
- Se poate controla gradul de cristalizare.

Dintre procedeele neconvenționale, mai utilizate sunt: coprecipitarea chimică, metoda hidrotermală, solvotermală, sol-gel, metoda combustiei, metoda microemulsiei, etc.

## **2.1 Metode de obținere ale compușilor spinelici**

### **2.1.1 Coprecipitarea chimică**

Multe dintre primele sinteze de nanoparticule au fost realizate prin coprecipitare din săruri solubile în soluții apoase, urmată de descompunerea termică a acestora în oxizi.

Reacțiile pentru sinteza oxizilor pot fi împărțite în două categorii: acelea care produc direct un oxid și cele care produc un precursor ce apoi trebuie supus prelucrării ulterioare (uscarea, calcinare, etc).

Procesul este relativ simplu, sărurile anorganice sunt amestecate într-un mediu apos, apoi sunt precipitate ca și hidroxizi, carbonați, oxalați sau combinații complexe. Precipitatul rezultat este agitat o perioadă de timp pentru definitivarea reacției, apoi este decantat, filtrat, spălat și uscat.

Producția reacțiilor de coprecipitare, în special aceia obținuți la temperatura camerei sau la o temperatură apropiată de aceasta, sunt de obicei amorfi. În aceste cazuri hidroxizii sau carbonații metalelor, sunt precipitați din soluție și apoi sunt supuși calcinării sau recoacerii.

Reacțiile de coprecipitare implică apariția simultană a nucleației, creșterii, coagregării sau procese de aglomerare. Din cauza dificultăților în separarea fiecărui proces de studiu independent, mecanismele fundamentale ale coprecipitare nu sunt încă bine înțelese [65,66].

Reacțiile de coprecipitare prezintă următoarele caracteristici:

- (I) Producția de reacție (precipitatele) sunt în general, specii puțin solubile în apă formate în condiții de suprasaturare a soluției;
- (II) Aceste condiții fac ca nucleația să fie un pas-cheie al procesului de precipitare și duc la formarea unui număr mare de particule mici.
- (III) Procesele secundare, cum ar fi maturarea și agregarea, vor influența semnificativ dimensiunea, morfologia și proprietățile produșilor obținuți.
- (IV) Condițiile de suprasaturație necesare pentru a induce precipitarea sunt de obicei rezultatul unei reacții chimice.

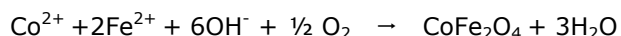
Condițiile de reacție care influențează procesul de amestecare, cum ar fi viteza de adăugare a reactantului și viteza de agitare, trebuie să fie considerate

relevante pentru dimensiunea, morfologia, și granulometria particulelor. Deși obținerea de materiale poate fi făcută în mai multe moduri, reacțiile chimice sunt de departe cea mai folosită metodă pentru sinteza de nanoparticule. În general, reacțiile chimice sunt alese în așa fel încât au drept rezultat precipitate cu solubilitate scăzută, astfel că soluția ajunge rapid la condiția de suprasaturație. Reacțiile chimice folosite pentru a induce coprecipitarea pot lua numeroase forme: reacții de dublu schimb, de oxido-reducere, fotoreducere, oxidare, și hidroliză. Alternativ, precipitarea poate fi indusă prin modificarea parametrilor legați de alte aspecte cum ar fi solubilitatea, temperatura și concentrația reactanților. Atunci când compusul conține numai unul sau două elemente (de exemplu, un metal, un oxid binar, etc), reacțiile de precipitare sunt relativ simple în schimb în sistemele mai complicate ternare și cuarternare, procesul devine mai complex, în care speciile multiple trebuie să fie precipitate simultan.

Dezavantajul acestei metode este faptul că se obțin produși de reacție amorfi sau slab cristalizați ce necesită tratamente termice pentru creșterea gradului de cristalinitate.

Un alt dezavantaj este că în timpul procesului apare fenomenul de agregare (aglomerare), iar domeniul de distribuție dimensională a particulelor devine larg.

În general, nanoparticulele de ferită spinelică pot fi ușor sintetizate la temperaturi scăzute, de exemplu prin utilizarea co-precipitării simple a ionilor de metal, inclusiv  $\text{Fe}^{2+}$ . Prin oxidarea ulterioară a Fe (II), din hidroxidul rezultat prin formarea directă a feritei spinelice:



Co-precipitarea din soluții apoase este o metodă relativ simplă și prin urmare este potrivită pentru producția de masă, cu toate acestea, metoda oferă un control limitat asupra mărimii și a distribuției granulometrice a particulelor. În general, dimensiunea particulelor este determinată în principal de vitezele relative a celor două procese: de nucleație și de creștere, ambele fiind dependente de gradul de suprasaturație. Apariția simultană a ambelor procese are ca rezultat o distribuție dimensională largă. În practică, este, de asemenea, dificil de a menține un nivel de suprasaturare omogen pe parcursul întregului volum al vasului de reacție în timpul co-precipitării [67].

#### *Mecanismul formării particulelor*

Indiferent de mecanismul de reacție, precipitarea fazei metalice decurge în două etape: nucleația și creșterea particulelor [68]. Nucleația spontană se produce atunci când concentrația metalului generat prin reducere atinge nivelul critic de suprasaturație. Dacă viteza de nucleație este suficient de mare, atunci nucleația spontană este redusă aproape imediat ce concentrația scade sub nivelul critic de suprasaturație. Dacă viteza formării compusului metalic nu este suficient de mare, această etapă a nucleației este urmată de creșterea particulelor din nucleii originali fără formarea unor noi nucleii de creștere. La creșterea controlată de difuzie, viteza de creștere este determinată de gradientii de concentrație și de temperatură. Pentru a forma particule monodisperse, adică particule neaglomerate având o distribuție dimensională foarte îngustă, toate nucleele trebuie să se formeze aproape în același timp, iar creșterea în continuare trebuie să aibă loc fără alte nucleații și fără aglomerarea particulelor.

În general, dimensiunea și distribuția dimensională a particulelor, gradul de cristalinitate, structura cristalului, gradul de dispersie pot fi afectate de cinetica

reacției. Dintre factorii care influențează viteza de reacție fac parte: concentrația reactanților, temperatura de reacție, pH-ul și ordinea în care se introduc reactanții în soluție [69].

### 2.1.1.1 Coprecipitarea asistată de microunde

Prelucrarea cu ajutorul microundelor a nanoparticulelor constă în încălzirea rapidă a amestecurilor de reacție, în special a celor ce conțin apă. În consecință, precipitarea particulelor din astfel de soluții tinde să fie rapidă și aproape concomitentă.

Caracteristica principală a încălzirii dielectrice cu microunde este faptul că utilizează proprietățile inerente ale lichidelor, solidelor și amestecurile acestora pentru a converti energia microundelor in-situ în căldură care accelerează reacțiile chimice.

Această metodă oferă avantajul unor timpi de reacție foarte scurți. Se obțin astfel particule foarte mici și cu distribuție granulometrică îngustă [70].

Avantajele acestei metode sunt: viteza de reacție poate fi accelerată, randamentele pot fi îmbunătățite, precum și căile de reacție pot fi activate selectiv. Această metodă poate reduce timpul de sinteză. Adoptarea metodei cu microunde oferă șanse de a genera noi structuri ale materialelor care nu pot fi obținute prin metode convenționale [71,72].

Dezavantajul metodei constă în controlul defectuos al temperaturii mediului de reacție. Creșterea rapidă a temperaturii este principala cauză a instabilității termice și a neuniformității temperaturii datorită pierderilor de energie influențate de factorul dielectric. De aceea, deși încălzirea uniformă în câmp de microunde este argumentul cel mai des folosit în favoarea metodei, încălzirea neuniformă este adesea o realitate în cazul multor materiale. S-au făcut câteva încercări pentru a stabili condițiile în care are loc creșterea temperaturii și cum poate fi aceasta controlată [73]. Această metodă a fost aplicată cu succes pentru a sintetiza nanoparticulelor de oxizi metalici și în particular ferita de cobalt [74].

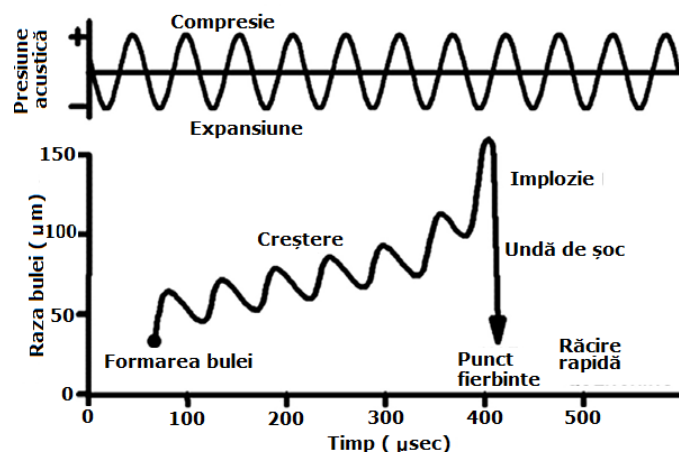
### 2.1.1.2 Coprecipitarea asistată ultrasonic

Reacțiile chimice pentru a avea loc necesită energie sub o formă sau alta: creșterea temperaturii duce la creșterea agitației termice a moleculelor ceea ce implică creșterea numărului de ciocniri dintre molecule ca urmare a accentuării mobilității acestora.

Ultrasunetul, ca undă sonoră, se propagă prin orice mediu (solid, lichid, gaz) care are proprietăți elastice. Este o mișcare continuă a moleculelor mediului generând zone unde moleculele sunt comprimate, urmate de zone unde există un deficit de molecule, cauzat de compresia și rarefierea dată de undă.

Pentru lichide și gaze, oscilația particulelor are loc în direcția de propagare, producând unde longitudinale. Solidele (deoarece au elasticitate transversală) pot suporta eforturi tangențiale și deci, apar și unde transversale, unde mișcarea particulelor are loc perpendicular pe direcția de propagare a undei. Dinamica nucleației, evoluției și colapsului bulei cavitaționale depinde de factorii caracteristici ai procesului de activare ultrasonică, pe de-o parte și de condițiile locale de mediu, pe de altă parte. Prin controlul microjeturilor de lichid care iau naștere se poate împiedica posibila formare de conglomerate.





**Figura 2.1.** Compresia și dispersia unei unde electromagnetice

Metoda coprecipitării asistată ultrasonic, utilizează undele ultrasonore pentru a agita acustic sau a modifica mediul de reacție, modificând astfel viteza de cristalizare. O serie de teorii au fost dezvoltate în scopul de a explica modul în care radiația ultrasonică de 20 kHz poate rupe legăturile chimice. Procesul de ultrasonare se bazează pe fenomenul de: formare, creștere și prăbușire a unor bule care se formează în lichid [75]. Efectele nu apar dintr-o interacțiune directă a undelor ultrasonore cu speciile moleculare, dar sunt o consecință a cavitației acustice. Cavitația este formarea și implozia bulelor din cadrul structurii solventului, ca urmare a undelor ultrasonice care trec prin ea. Procesul de creștere a bulei are loc prin difuzia vaporilor formați în soluție, iar colapsul apare atunci când dimensiunea bulei atinge valoarea maximă [76]. În urma acestor fenomene apar puncte de încălzire locală intensă și presiuni ridicate într-un interval foarte scurt de timp. Aceste puncte fierbinți pot atinge temperaturi și presiuni extrem de ridicate (aproximativ 5000 și 1000 atm în condiții adiabaticе). Viteza de încălzire și de răcire a fost estimată la valori mai mari de  $10^9$  K/s [77]. Această viteză mare de încălzire și răcire împiedică aglomerarea și cristalizarea haotică a produselor. O explicație este că cinetica rapidă nu permite dezvoltarea de nuclee, astfel în fiecare bulă sunt formate câteva centre de nucleație a căror creștere este limitată.

### 2.1.2 Metoda sol-gel

Un proces care a câștigat notorietate în ultimii ani, deși este menționată pentru prima dată la sfârșitul anilor 1800 și studiată pe larg încă de la începutul anilor 1930 este metoda sol-gel. Tehnica sol-gel a fost folosită în studiile legate de echilibrele de fază lansând astfel apariția și totodată studiul sticlei și a materialelor ceramice. La începutul anilor 1970 s-au obținut geluri monolitice anorganice la temperaturi joase care au fost transformate în sticle, fără a necesita temperaturi înalte de topire. Această metodă este folosită pentru a obține o varietate de materiale cu aplicații specifice precum: sticle, pudre fine, pelicule (filme de protecție, acoperiri optice, acoperiri dielectrice și electronice), izolatori ceramici, materiale de umplutură, catalizatori, etc.

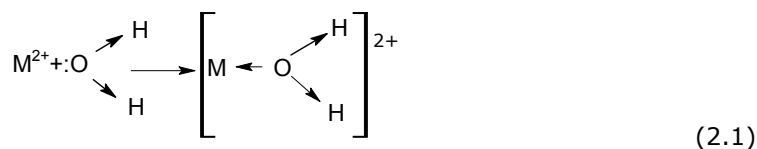
Procesul sol-gel, după cum îi sugerează și denumirea, implică dezvoltarea rețelelor anorganice prin formarea de suspensii coloidale (soli), urmată de gelifierea solilor pentru formarea de rețea lichidă într-o fază continuă (gel) [78].

Marele avantaj al acestei metode este acela că, prin schimbarea condițiilor de reacție cum sunt: pH-ul, concentrația reactanților, catalizator, temperatura și timpul de reacție sau a raportului molar H<sub>2</sub>O/alcoxid, proprietățile și caracteristicile produsului rezultat pot fi controlate.

Metoda de sinteză sol-gel se bazează pe reacțiile de hidroliză și condensare ale unor precursori adecvați; caracteristic pentru aceștia este prezența unui cation metalic înconjurat de diferiți liganzi. Procesul sol-gel cuprinde următoarele etape: hidroliza, condensarea (gelifierea), maturarea gelului, uscarea și densificarea.

#### Hidroliza

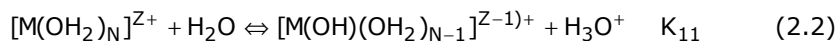
În procesul sol-gel, când sunt folosite săruri metalice, de obicei acestea sunt dizolvate în medii apoase unde disociază în ioni cu sarcină pozitivă M<sup>+</sup> (cationi) și ioni cu sarcină negativă X<sup>-</sup> (anioni). Acești anioni sunt considerați uneori impurități ce trebuie să fie eliminați pentru a obține oxizi metalici puri. Oricum, ei pot avea o influență semnificativă în conducerea transformărilor chimice din soluție. Atunci când sunt dizolvate în apă sărurile metalice, cationii M<sup>z+</sup> acestora sunt solvatați de moleculele de apă conform ecuației de mai jos:



Întrucât apa prezintă un moment dipolar, sarcina pozitivă z<sup>+</sup> a unui cation atrage sarcina parțial negativă a atomului de oxigen din molecula de apă (δ(O) < 0) drept consecință, cationul este înconjurat de un număr N de molecule de apă care constituie primul strat de solvatare. Formula chimică a complexului format de către ionul solvatat este [M(H<sub>2</sub>O)<sub>N</sub>]<sup>z+</sup> unde valoarea lui N pentru un tip de metal dat este cuprinsă între 4 și 8 [79].

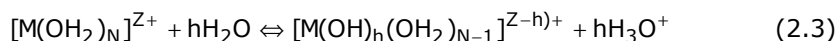
#### Formarea hidroxo liganzilor

Formarea unui hidroxo ligand are loc atunci când metalul solvatat este un acid și apa se comportă ca o bază Lewis. Acest lucru corespunde următoarei reacții:



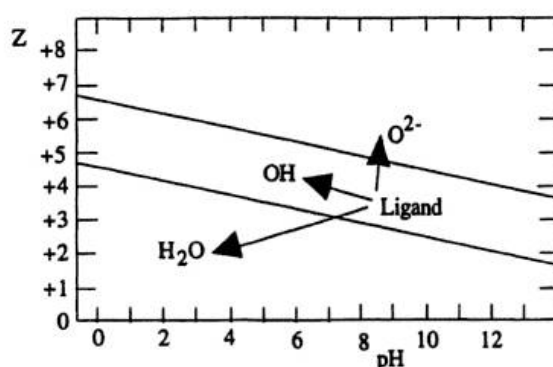
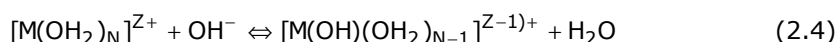
acid + baza Lewis ⇌ baza conjugata + acid conjugat

unde, K<sub>11</sub> este constanta de echilibru a primei reacții de deprotonare a unui complex ce include doar un singur atom metalic. Acest complex poate suferi alte deprotonări succesive.



În complexul  $[M(OH_2)_N]^{z+}$  toți liganzii sunt molecule de apă și este cea mai acidă formă a complexului metalic, în schimb complexul  $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$  este cea mai bazică formă a lui M; de asemenea este un complex "acvo-hidroxo" întrucât conține atât liganzi acvo ( $H_2O$ ) cât și hidroxo ( $OH^-$ ).

Dacă metalul este un oxid cu caracter acid, următoarea formă echivalentă a reacției de deprotonare (2.4.) explică formarea liganzilor hidroxo prin adăugarea unei baze în soluție.



**Figura 2.2.** Domeniile formării acvo sau oxo liganzilor puri în funcție de sarcina formală  $z$  a cationului și în funcție de pH-ul soluției [80]

Pentru cationii metalelor de tranziție, transferul de sarcină se realizează de pe orbitalul coplect al moleculei de apă pe orbitalii liberi  $d$  ai metalului de tranziție.

Conform lui Flynn [81], hidroliza soluțiilor anorganice Fe(III), constă în:

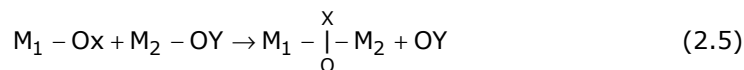
- (1) formarea speciilor cu masa moleculară mică;
- (2) condensarea ulterioară pentru a forma un polimer cationic;
- (3) maturarea (îmbătrânirea) polimerului determinând conversia în fazele oxidice;
- (4) precipitarea fazelor oxidice direct din precursori cu masa moleculară mică.

În urma reacției de hidroliză se obțin „soli” (de la latinescul „solutio” – soluție coloidală), care sunt sisteme coloidale cu grad mare de dispersie, în care faza dispersată este formată din particule solide cu dimensiuni cuprinse între 1 și 100 nm.

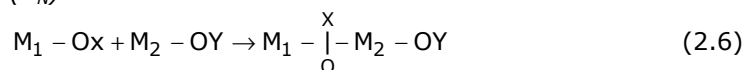
#### Condensarea

Reacțiile de condensare rezultă într-un proces de gelifiere, adică în formarea unui agregat macroscopic unitar care înglobează faza lichidă preexistentă sau rezultată din reacții, ce poartă denumirea de gel.

Condensarea poate avea loc prin oricare din cele două mecanisme nucleofile în funcție de coordinarea metalului. Când coordinarea preferențială este realizată, condensarea se produce prin *substituție nucleofilă* ( $S_N$ ):



Atunci când coordinarea preferențială nu este satisfăcută, condensarea are loc prin *adiție nucleofilă* ( $A_N$ ):



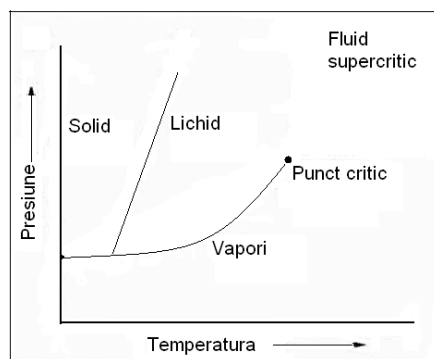
cu o creștere concomitentă a numărului de coordonare  $M_2$  ↑ [82,83].

Metoda sol-gel prezintă multe avantaje față de alte tehnici de sinteză cum ar fi: puritatea, omogenitatea, controlul stoechiometriei, ușurința în procesare, control asupra compoziției, abilitate de a acoperi suprafețe extinse și complexe.

### 2.1.3 Metoda hidrotermală

Metoda hidrotermală a apărut în secolul al XIX-lea și a devenit o tehnică industrială pentru creșterea cristalelor de cuarț de mari dimensiuni, în secolul XX [84]. În ultimii ani, metoda de sinteză hidrotermală s-a dovedit, de asemenea, foarte potrivită pentru prepararea de materiale micro- și nanocristaline.

Procesul hidrotermal este un caz particular de proces solvotermal, în care solventul este apos. În general, un proces solvotermal poate fi descris ca o reacție sau o transformare a precursorului / precursorilor în prezența unui solvent într-un sistem închis și la o temperatură mai înaltă decât temperatura de fierbere a solventului. În consecință, cel puțin presiunea autogenerată este implicată ca parametru. În funcție de proprietățile chimice corespunzătoare precursorului / precursorilor și solventului, un astfel de sistem poate fi omogen (dacă precursorii sunt solubili în condițiile respective de temperatură și presiune) și eterogen (dacă precursorul este parțial solubil în acele condiții). Adesea, pentru a crește solubilitatea, se utilizează o presiune inițială înaltă. În funcție de temperatură, sistemul poate fi în condiții subcritice sau supercritice (Figura 2.3.). Solubilitatea reactanților și capacitatea de transport a ionilor în apă aflată în stare supercritică este mult mai bună decât în condiții normale, prin urmare unele reacții care nu se pot desfășura în apă în condiții normale în sisteme deschise, pot avea loc în condiții hidrotermale supercritice.



**Figura 2.3.** Diagrama temperatura-presiune în sistemul hidrotermal

În mod normal, procesul de sinteză hidrotermală este o reacție într-o singură etapă. Toți reactanții sub formă de soluții apoase se adaugă în autoclavă care apoi este închisă ermetic. În timpul procesului hidrotermal, temperatura și presiunea în sistemul de reacție (autoclavă) sunt foarte importante pentru producția de reacție, influențând modul de cristalizare și morfologia produsului [85]. În sistemele hidrotermale, constanta dielectrică și vâscozitatea apei scade cu creșterea temperaturii și crește cu creșterea presiunii, efect predominant având temperatura [86,87].

Formarea de oxizi metalici prin metoda hidrotermală ar trebui să se desfășoare după următorul mecanism: ionii de metal din soluție reacționează cu ionii agentului de precipitare și formează precipitatul, care apoi, sub acțiunea temperaturii, se deshidratează sau se descompune în soluție la temperatură ridicată și se formează nanostructuri de oxizi metalici [88].

Controlul judicios al temperaturii, presiunii, duratei procesului, al gradului de umplere a autoclavei, a concentrației precursorilor, permit obținerea de nanocristale cu dimensiunile și tipuri de cristalizare dorite [89]. Această metodă prezintă multe avantaje, ca de exemplu obținerea unui produs cristalin omogen, ce poate fi obținut în mod direct la o temperatură de reacție relativ scăzută.

Caracteristica cea mai importantă a metodei constă în faptul că favorizează diminuarea gradului de aglomerare a particulelor, distribuție dimensională redusă, omogenitatea fazei și control asupra morfologiei particulelor. Trebuie menționat faptul că dimensiunea particulelor constituie factorul critic pentru performanța materialului în cadrul diverselor aplicații.

Deși mecanismul de reacție pentru obținerea nanostructurilor oxidice este foarte similar cu creșterea cristalelor de cuarț de mari dimensiuni prin metoda hidrotermală, autoclavele utilizate pentru sinteza acestora este mult mai simplă. La alegerea tipului de autoclavă se ține cont de condițiile de reacție: presiune, temperatură și rezistența la coroziune. Dacă reacția are loc direct în vas, rezistența la coroziune reprezintă primul factor ce determină alegerea materialului autoclavei. Materialele cele mai adecvate sunt aliajele fiabile din punct de vedere mecanic, care prezintă rezistență mare la coroziune, cum ar fi oțelurile inoxidabile austenitice, superaliaje bazate pe fier, nichel, cobalt precum și titanul și aliajele sale. Proprietatea critică pentru materialul folosit în autoclava hidrotermală este rezistența la rupere de fluaj, care măsoară timpul după care are loc ruperea materialului tensionat la o temperatură dată. De asemenea, trebuie luate în considerare rezistența la rupere și întindere. Superaliajele sunt, de regulă, mai rezistente decât oțelul inoxidabil, chiar și la temperaturi mari. Titanul pur este puțin rezistent și greu de utilizat, dar unele aliaje ale titanului au rezistență comparabilă cu oțelul inoxidabil. Titanul pur, datorită rezistenței sale superioare la coroziune, poate fi folosit ca autoclavă până la 300°C [90].

În Figura 2.4. este prezentată o autoclavă tipică pentru sinteza nanostructurilor oxidice. Deoarece aparatura de sinteză și procesul de control este foarte simplu, acesta a fost folosit pentru prepararea de nanostructuri oxidice, atât în cercetare cât și în industrie [91].

Obținerea oxizilor ternari de tipul  $AB_2O_4$  este realizată de obicei în autoclave mici de tip Morey, prevăzute cu căptușeală de teflon. Sinteza hidrotermală a particulelor de oxizi ternari se realizează de obicei la temperaturi mai mici de 250°C și presiuni sub 100 bar. Acești parametri fizici facilitează folosirea autoclavelor simple ca model, prevăzute cu căptușeală de teflon (Figura 2.4.).



**Figura 2.4.** Autoclavă de teflon prevăzută cu manta de oțel

### 2.1.3.1 Metoda hidrotermală în câmp de microunde

Metoda hidrotermală cu încălzire în câmp de microunde are la bază o serie de mecanisme fizice ce contribuie la reducerea consumului de energie prin înlăturarea pierderilor și durata mult mai mică a sintezei, precum și un control mult mai bun al câmpului termic în mediul de reacție, prin reducerea inerției termice și posibilitatea controlului temperaturii prin generatorul de microunde [92,93].

Interacțiunea dintre microunde și material poate fi descrisă prin trei procese: încărcarea spațială cu sarcină datorată conducției electronice, polarizarea ionică datorată vibrațiilor în infraroșu-îndepărat și rotația dipolilor electrici [94].

Caracteristica principală a încălzirii dielectrice cu microunde este faptul că utilizează proprietățile inerente ale lichidelor, solidelor și amestecuri ale acestora pentru a converti energia microundelor in situ în căldură care accelerează reacțiile chimice.

Utilizarea microundelor presupune un proces complex și multidisciplinar din punct de vedere al echipamentului și însușirilor materialelor, multe dintre ele depinzând semnificativ de condițiile de lucru.

În principiu, trebuie avute în vedere două criterii majore de apreciere:

*a) Caracteristicile de performanță ale utilizării microundelor:*

- putere mare de penetrare a radiației;
- încălzire rapidă la temperatura de tratament, care poate economisi energie și timp;
- controlul riguros al distribuției câmpului electric;
- creșterea cineticii de reacție, care de asemenea duce la economie de energie și timp;
- auto-limitarea reacțiilor;
- cristalizare selectivă.

*b) Caracteristicile economice ale utilizării microundelor:*

- controlul dimensiunii particulelor;
- valoarea de piață crescută a materialului obținut;
- îmbunătățirea caracteristicilor fizice ale materialului;
- consum redus de energie electrică;

– costuri scăzute de operare.

Avantajele metodei hidrotermale asistată de microunde sunt: timp de reacție scurt, randamente de reacție ridicate, precum și posibilitatea de a controla mărimea particulelor prin intermediul timpului de reacție. Aceste avantaje fac ca sinteza materialelor în microunde să fie o tehnică extrem de eficientă și promițătoare pentru producerea de nanoparticule ale oxizilor de metal pentru diferite aplicații în industrie, farmacie, biologie etc.

Dezavantajele majore ale acestei metode sunt variațiile temperaturii în conversia prin încălzire electrică deoarece prezența gradientilor de temperatură pot conduce la o distribuție largă de dimensiuni ale particulelor, în special atunci când sunt utilizate cantități mari de materii prime [95].

Măsurarea temperaturii probei este cea mai comună operație în controlul procesului de încălzire. Inacuratețea măsurării temperaturii sau perturbarea câmpului cu microunde datorită senzorilor de temperatură poate duce la indicații eronate asupra câmpului termic. Măsurătorile de temperatură într-un mediu cu microunde prezintă numeroase dificultăți. Măsurarea temperaturii trebuie făcută direct în interiorul probei și nu în vecinătatea acesteia: microundele încălzesc proba din interior. Gradientii termici care apar în timpul încălzirii cu microunde fac dificil controlul temperaturii mediului de reacție folosind un singur punct de măsurare. Este dificilă menținerea unui contact bun cu proba datorită modificării dimensiunii acesteia sau datorită mișcării probei. Procedurile convenționale de măsurare a temperaturii folosind termocuple nu sunt potrivite deoarece prezența unor metale în mediul cu microunde poate cauza interferențe electromagnetice, ducând la distorsionarea câmpului electric, cu concentrări locale mărite ale liniilor de câmp, având drept consecință încălzirea locală suplimentară mergând până la ambalarea termică. Măsurările optice presupun cunoașterea curbei emisie - temperatură pentru probă. În funcție de proprietățile optice și dimensiunea probei, emitanța sa poate face sensibilă radiația optică la mediul înconjurător mai rece din jurul probei [96].

Această metodă a fost folosită pentru a obține nanoparticule magnetice de ferită de cobalt de către S. Komarneni și colaboratorii [97].

### 2.1.3.2 Metoda hidrotermală asistată de ultrasunete

Marea majoritate a reacțiilor chimice se desfășoară în faza lichidă, în condiții omogene sau eterogene, de exemplu: sinteze chimice, determinări structurale, studii de cinetică, degradarea polimerilor. Din acest motiv efectele fizice ale iradierii ultrasonice ale proceselor chimice s-au restrâns la cele care au loc în faza lichidă [98].

Sinteza hidrotermală asistată ultrasonic a nanomaterialelor de ferită de cobalt a fost efectuată folosind un traductor ultrasonic integrat în capacul autoclavei. Iradierea directă cu ultrasunete de 40 W la 200 kHz a fost efectuată în timpul sintezei hidrotermale la o temperatură de reacție 200°C, timp de 100 min.

În metoda hidrotermală asistată de ultrasunete, autoclava care conține mediul de reacție/soluție este încălzită într-un cuptor electric clasic, iar soluția este bombardată cu unde ultrasonore, fie prin pereții autoclavei, fie direct cu ajutorul sonotrodei imersate în soluție. Datorită efectelor cauzate de cavitație, în soluție se produce o mișcare continuă a moleculelor generând zone unde moleculele sunt comprimate, urmate de zone unde există un deficit de molecule, cauzat de compresia și rarefierea dată de undă. Nanomaterialele obținute au dispersie dimensională mică și cel mai important lucru este că durata de cristalizare este redusă substanțial, cinetica de reacție este îmbunătățită și acestea pot avea loc la

temperaturi semnificativ mai mici decât în metodele hidrotermale clasice. Reducerea timpului de cristalizare se datorează pe de o parte multiplicării centrilor de nucleație din cauza cavitației, dar și datorită agitației provocată de undele ultrasonice care alimentează cristalele noi formate cu soluție proaspătă.

Utilizarea ultrasunetelor în sinteza nanocristalelor are avantaje evidente. De exemplu, un avantaj foarte important este faptul că particulele obținute prezintă dispersie dimensională mică, deoarece este inhibată formarea de conglomerate iar cele deja formate sunt dispersate datorită fenomenului de cavitație.

Principalul dezavantaj constă în modul de încălzire, care se realizează prin mijloace clasice, în cuptoare prevăzute cu rezistențe electrice. Aceste cuptoare au inerție termică ridicată; transmiterea căldurii are loc prin intermediul pereților autoclavei, care este adesea din materiale termoizolante cum ar fi teflonul. Aceasta face ca viteza de încălzire să fie redusă, ceea ce are efecte negative asupra cristalizării pentru că perioadele lungi de tranziție ar putea duce la o cristalizare prematură și prin urmare, la obținerea de nanocristale cu caracteristici greu controlabile.

#### 2.1.4 Metoda solvotermală

Metoda solvotermală are la bază același principiu ca și metoda hidrotermală, diferența constând în aceea că în cazul metodei hidrotermale se folosește ca solubilizant doar soluții apoase, pe când în cazul metodei solvotermale se folosesc alți solubilizanți (de obicei compuși organici) [99]. În general, sinteza solvotermală a materialelor nanocristaline constă în dizolvarea precursorilor într-un solvent organic și introducerea amestecului rezultat într-un sistem închis (autoclavă) rezistent la temperatură și presiune. Controlul judicios al temperaturii, presiunii, duratei procesului, a gradului de umplere al autoclavei și a concentrației precursorilor permit obținerea de nanocristale cu dimensiune și tipurile de cristalizare dorite. În funcție de temperatura de autoclavare, solventul se poate afla în stare subcritică sau supracritică. Folosind metoda solvotermală se câștigă beneficiile a două metode: sol-gel și hidrotermală.

Procedeele solvotermale prezintă următoarele avantajoase față de cele convenționale:

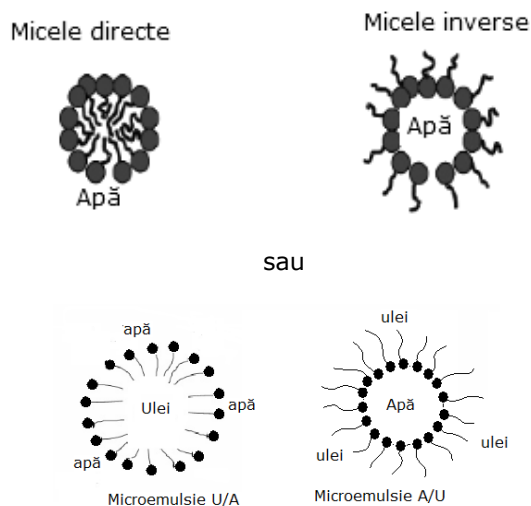
- formarea produsului preconizat într-o singură etapă,
- diminuarea gradului de aglomerare a particulelor,
- obținerea unei distribuții dimensionale mici,
- controlul asupra morfologiei particulelor la o temperatură de reacție relativ scăzută (<200°C).

Dezavantajul metodei constă în separarea greoaie de faza organică a nanoparticulelor, în cazul compușilor organici cu vâscozitate mare.

#### 2.1.5 Sinteza prin microemulsie

Microemulsiile sunt sisteme coloidale "nano-dispersii" de apă în ulei sau ulei în apă, stabilizate cu ajutorul unui surfactant. Aceste dispersii stabile termodinamic pot fi considerate ca niște mici nanoreactoare care pot fi folosite pentru a efectua reacțiile chimice și în special pentru sintetiza nanomaterialelor. Agregatele moleculelor de surfactant dispersate într-un coloid lichid sunt denumite micelii. În micelii grupările hidrofobe ale surfactanților sunt orientate spre interior, iar grupările hidrofile sunt orientate spre mediul apos.





**Figura 2.5.** Grupări hidrofile și hidrofobe în soluțiile micelare

Metoda microemulsiilor poate fi împărțită în două: metoda micelilor normale (emulsii de ulei în apă), respectiv metoda micelilor inverse (emulsii de apă în ulei). În ambele cazuri, se adaugă surfactanți pentru a forma micelii sferice, cu dimensiuni cuprinse în domeniul 10-100 nm [100,101].

Micelii inverse sunt asociații de molecule sferice ale compușilor tensioactivi (surfactanți) care încorporează un mediu apos și care se găsesc dispersate într-un solvent nepolar.

Ideea principală din spatele acestei tehnici este că prin controlul corespunzător a parametrilor de sinteză se pot folosi aceste nanoreactoare pentru a produce materiale cu dimensiuni controlate până la nivel de scară nanometrică cu proprietăți speciale și noi.

Forma și dimensiunea picăturilor nano dispersate este, în principal reglementată de energia de curbură liberă și este determinată de constanta elastică a filmului tensioactiv. Elasticitatea filmului depinde nu numai de tipul de agent tensioactiv și condițiile termodinamice, dar și de prezența aditivilor, cum ar fi alcoolii, electroliții, copolimerii și polielectroliții. În trecut, în principal picăturile sferice (în unele cazuri, alungite) de nanopicături au fost folosite pentru a obține nanoparticule de diferite tipuri de materiale și sa presupus că dimensiunea și forma acestor nanopicături ar putea "reprezenta un prototip" de sinteza a nanomaterialelor [102].

Pentru obținerea sistemelor oxidice sub formă de nanoparticule se folosește în general metoda micelilor inverse, când picăturile ultrafine de soluție apoasă (ce conțin sărurile metalelor respective) aflate în suspensie în substratul organic, acționează ca un microreactor. Emulsia este tratată cu soluție de NaOH, când are loc coprecipitarea ionilor metalici sub formă de hidroxizi în interiorul picăturilor. Avantajul acestei metode față de cea a coprecipitarii clasice este acela al morfologiei particulelor. În cazul metodei microemulsiilor, prin modificarea concentrației fazei disperse, a concentrației ionilor metalici în soluție, a concentrației surfactantului, există posibilitatea de a controla dimensiunea, proprietățile și implicit aplicațiile sistemelor oxidice obținute [103]. În vederea obținerii de nanoparticule oxidice, s-a utilizat și metoda microemulsiilor combinată cu ultrasonarea [104]. Efectul chimic al

ultrasonării se datorează fenomenului de cavitație acustică, determinând formarea unor picături foarte fine de soluție apoasă, de ordinul nanometrilor și implicit a unor nanoparticule oxidice foarte fine [105].

### 2.1.6 Sinteza prin combustie

Metoda combustiei reprezintă o tehnică importantă pentru obținerea de sisteme oxidice de tipul  $AB_2O_4$  cu proprietăți performante. Caracteristica acestei metode constă în utilizarea exotermicității unei reacții chimice (redox) pentru obținerea materialului dorit.

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

- *Combustia în soluție (SC)*, care constă în tratarea termică la temperatură moderată a unei soluții apoase ce conține azotații metalici și un compus organic corespunzător (glicina, uree, acid citric s.a.). În timpul deshidratării, are loc o reacție (redox) puternic exotermă, rapidă, autopropagată, ce determină aprinderea amestecului de reacție [106]. Se obține un produs solid foarte ușor (pufos), ce conține sistemul oxidic urmărit, care ulterior poate fi supus unor tratamente termice adecvate [107].

- *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) fie local (SHS: sinteză la temperatură ridicată cu autopropagare care se bazează pe reacții puternic exoterme) fie uniform în întreg volumul (VCS: când se utilizează reacții mai slab exoterme ce necesită activare prin încălzire sau aplicarea unui câmp electric) [108]. Avantajele metodei prin combustie sunt: simplitatea procesului, rapiditatea (toate reacțiile decurg în doar câteva minute, spre deosebire de alte metode care necesită timpi îndelungați de procesare) echipament simplu (nu sunt necesare echipamente sofisticate la această metodă, toate materialele utilizate în această metodă sunt relativ ieftine comparativ cu alte metode).

Una din variante se bazează pe încălzirea cu microunde a amestecului de reacție, când căldura este generată intern în întreg volumul materialului, spre deosebire de tehnica combustiei rapide în care căldura provine din surse externe [109-111].

Au fost dezvoltate numeroase variante ale acestei metode, bazate pe utilizarea a diferiți agenți de combustie cu proprietăți avantajoase precum și utilizarea precursorilor metalici ce conțin în molecula lor ca ligand, cel mai frecvent, un component organic [112].

Sinteza prin metoda combustiei conduce la formarea particulelor cristaline cu aria suprefeței mare.

## 2.2 Metode de caracterizare ale materialelor

Din multitudinea de metode de caracterizare (morfologică, structurală, elementală, de fază, magnetică, electromagnetică etc.) a materialelor se vor prezenta acelea care au fost utilizate la elaborarea prezentei lucrări.

Analiza structurală și morfologică a nanomaterialelor spinelice poate fi realizată prin: difracție de raze X (XRD), microscopie electronică de transmisie (TEM), microscopie electronică de baleiaj (SEM/ EDAX), microscopie de forță atomică (AFM), spectroscopie UV-VIS, spectroscopie în infraroșu (FT-IR), analiza suprafeței specifice prin metoda BET etc.

### 2.2.1 Difracție de raze X (XRD)

Natura fazelor cristaline ale materialelor studiate a fost examinată cu ajutorul difracției de raze X. Identificarea fazelor importante din fiecare probă a fost făcută cu ajutorul programului X'Pert High Score.

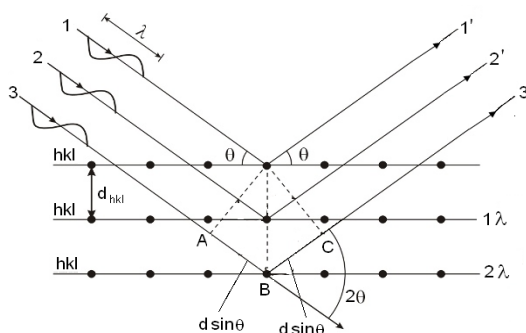
Istoria cristalografiei cu raze X începe odată cu cercetările privind difracția razelor X pe cristale efectuată de savantul german Max von Laue, laureat al Premiului Nobel pentru Fizică în anul 1912.

Max von Laue a descoperit că un cristal poate difracta razele X, confirmând ipoteza că aceste radiații, puțin cunoscute la acea vreme, au o natură ondulatorie (unde electromagnetice). În 1913 W. L. Bragg și H. W. Bragg au interpretat difracția razelor X ca o reflexie pe suprafețele planelor cristaline (reflexie Bragg sau difracție Bragg). Un cristal este constituit dintr-un aranjament regulat de atomi, ioni sau molecule dispuși în nodurile unei rețele cristaline. W. L. Bragg a intuit că un asemenea cristal poate fi privit ca fiind alcătuit dintr-un set de plane paralele, echidistante cu distanța interplanară  $d$  în care se găsesc nodurile rețelei (conținând atomi sau ioni).

Când este trimis un fascicul de raze X plan paralel pe planele cristaline, fiecare element din planele rețelei acționează ca un "centru de împrăștiere" din care pleacă unde sferice (principiul lui Huygens). Aceste unde sferice se suprapun formând un fascicul de undă reflectat. Astfel lungimea de undă  $\lambda$  rămâne neschimbată față de cea corespunzătoare undelor incidente, iar direcțiile normale pe fasciculul de undă incident respectiv reflectat îndeplinesc condiția ca: unghiul de incidență să fie egal cu unghiul de reflexie.

Astfel diferența de drum  $\delta$  este egală cu  $2d\sin\theta$ , unde  $\theta$  este unghiul Bragg (unghiul dintre fasciculul incident și planul atomilor). Pentru a avea interferență constructivă, diferența de drum  $\delta$  trebuie să fie egală cu lungimea de undă  $\lambda$  sau un multiplu întreg al acesteia:

$$\delta = n\lambda ; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$



**Figura 2.6.** Unghiul dintre fasciculul incident și planul atomilor în difracție de raze X

Pentru planele adiacente, diferența de drum  $\delta_1$  dintre razele incidente este egală cu diferența de drum  $\delta_2$  dintre razele reflectate:

$$\delta = \delta_1 + \delta_2 = 2d \sin\theta$$

Condițiile pentru interferența fasciculului reflectat de un plan cu fasciculul reflectat de un alt plan de atomi, separat de primul prin distanța interplanară  $d$ , sunt date de ecuația lui Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Distanța interplanară  $d$  este determinată prin expresia:

$$d = \frac{a_0}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}}$$

unde:  $a_0$  este parametrul rețelei cristaline iar  $hkl$  sunt indicii Miller pentru diferite plane cristaline.

Pentru caracterizarea materialelor obținute s-a folosit un difractometru cu raze X tip X'Pert Pro MPD (PANalytical) prevăzut cu un tub de raze X cu anod de Cu.

Prin difracția de raze X se determină aranjamentul atomilor dintr-o structură cristalină. În esență, avem de-a face cu un fascicul de raze X care lovește materialul cristalin studiat, iar pe baza unghiurilor de difracție și a intensității razelor împrăștiate se obține o imagine tridimensională a densității electronilor din cristal. Pe baza valorilor asociate acestei densități de electroni pot fi determinate pozițiile atomilor în cristal, precum și legăturile chimice dintre aceștia. Pentru a studia structurile cristaline a pudrelor de ferită de cobalt obținute prin diferite metode de sinteză s-a folosit atât difracția de raze X, cât și programul HighScore Plus care ne furnizează o imagine completă asupra întregii structuri, prin rafinarea spectrelor de difracție cu ajutorul metodei Rietveld.

Metoda Rietveld este o metodă computerizată de calcul a figurilor de difracție prin fitarea celui mai mic pătrat a unui model structural dat și compararea acestuia cu figura de difracție a probei obținute experimental. Rietveld a dezvoltat pentru prima dată această metodă în anul 1969 pentru a studia structurile cristaline pentru pulberi, din datele de difracție cu neutroni [113]. Apoi această metodă a fost adaptată de către Malmros și Thomas (1977) [114] și de către Khattak și Cox (1977) [115] pentru datele obținute din difracția de raze X.

Rafinările structurii cristaline au fost realizate pe datele de difracție folosind formatul SGAS (Sistemul General de Analiză a Structurii) presupunând grupul spațial Fd3m cu cationii situați în pozițiile 8a, 16d și atomii de oxigen în pozițiile 32e. Fondul a fost rafinat cu ajutorul unei funcții liniare de interpolare.

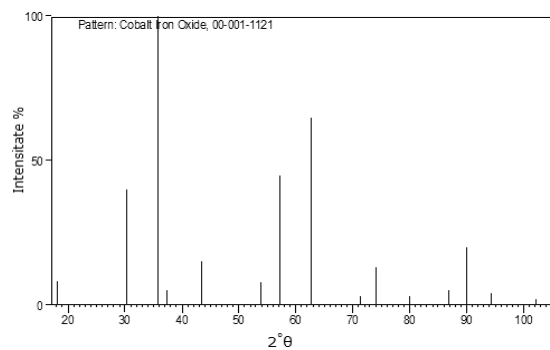
Analiza Rietveld constă în parcurgerea unui anumit număr de pași. În prima etapă, au fost rafinați parametrii globali ai instrumentului cum ar fi punctul zero al difractometrului, urmând apoi rafinarea profilelor. Profilele de difracție de raze X pe pulberi au o formă complexă datorită geometriei instrumentului, defectelor microstructurale, deformării rețelei datorată tensiunilor interne, precum și datorită dimensiunii mici a cristalitelor. În următoarea etapă, au fost rafinați parametrii structurali (coordonatele atomice, parametrul de rețea, factorii de temperatură, orientarea preferențială și ocuparea pozițiilor).

Rafinarea este atinsă atunci când suma pătratelor diferențelor ponderate dintre intensitățile calculate și cele observate pentru fiecare punct al profilului situat sub reflexiile Bragg este minim. Aceasta se obține prin ajustarea parametrilor structurali (de exemplu parametri de rețea, coordonatele fracționale ale atomului, parametrii de ocupare și parametrii termici) și ai parametrilor de profil (U,V,W, asimetria, coeficientul de transparență, defazajul probei, parametrii Lorentzieni corespunzători deformării datorită tensiunilor interne, distribuției dimensionale, etc ) pentru a obține o mai bună fitare (ajustare, potrivire) a întregii figuri de difracție.

În ultimul ciclu, atunci când factorul de discrepanță  $R_{wp}$  a atins valoarea sa minimă, toți parametrii (globali și structurali) sunt rafinați simultan dând astfel o fitare bună.

**Tabelul 2.1.** Parametrii (globali și structurali) ai compușilor spinelici de tipul  $AB_2O_4$

Nr.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	4,89000	18,127	8,0
2	2	2	0	2,95000	30,273	40,0
3	3	1	1	2,51000	35,744	100,0
4	2	2	2	2,41000	37,281	5,0
5	4	0	0	2,08000	43,473	15,0
6	4	2	2	1,70000	53,888	8,0
7	5	1	1	1,61000	57,168	45,0
8	4	4	0	1,48000	62,728	65,0
9	6	2	0	1,32000	71,403	3,0
10	5	3	3	1,28000	73,997	13,0
11	4	4	4	1,20000	79,870	3,0
12	6	4	2	1,12000	86,907	5,0
13	7	3	1	1,09000	89,934	20,0
14	8	0	0	1,05000	94,381	4,0
15	6	6	0	0,99000	102,170	2,0
16	7	5	1	0,97000	105,145	8,0



**Figura.2.6.**(a) Imaginea unui patent pentru ferită de cobalt

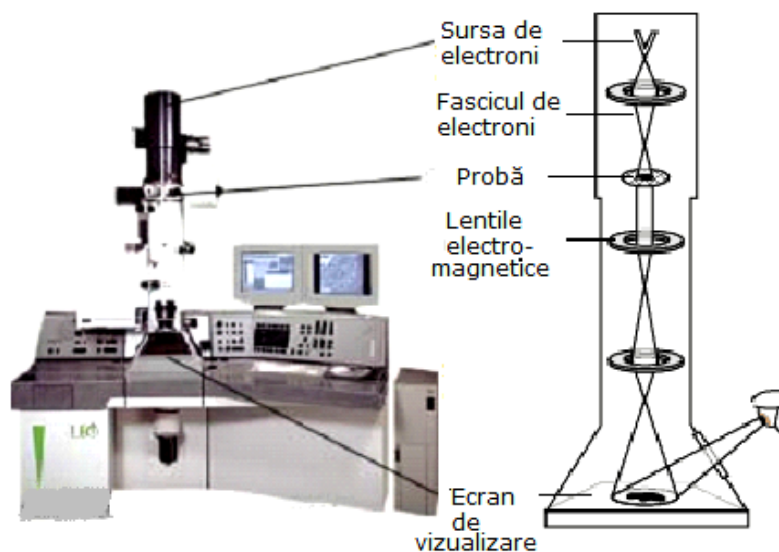
În figura 2.6 este prezentată imaginea unui patern pentru ferita de cobalt în care sunt prezentate pozițiile unghiurilor  $2\theta$  corespunzătoare structurii spinelice.

### 2.2.2 Microscopia electronică de transmisie (TEM)

Bazele microscopiei electronice au fost puse în anul 1931 când Max Knoll și Ernst Ruska, Germania, au dezvoltat ideea lentilelor electrostatice. În 1936 este construit primul microscop electronic de transmisie de către o companie privată din USA [116].

Microscopia electronică de transmisie (TEM) este o tehnică puternică și unică pentru caracterizarea structurală. Microscopul din această categorie permit vizualizarea structurilor interne, prin intermediul electronilor transmiși prin eșantioane subțiri.

Caracteristica principală în microscopia electronică de transmisie (TEM) este capacitatea acesteia de a forma imagini ale aranjamentelor atomice în regiunile localizate din materialele studiate. Acesta oferă o imagine microstructurală, sau variațiile în structură de la o regiune la alta, și interfețele dintre ele. Rolul unic al TEM apare deoarece electronii sunt particule încărcate cu sarcini electrice, și, prin urmare, spre deosebire de difracția de raze X sau de neutroni, sunt în măsură să fie accelerați și concentrați în câmpuri electromagnetice. Fasciculele dispersate pot fi colectate de către o lentilă, și reorientate pentru a forma o imagine reală în spațiu, unde fiecărui punct din imagine îi corespunde un anumit punct din probă [117].



**Figura 2.7.** Imaginea unui microscop electronic de transmisie

Într-un microscop electronic cu transmisie (TEM), un fascicul de electroni emis de un tun de electroni amplasat în partea de sus a microscopului se deplasează în vid prin coloana microscopului. TEM folosește un set de lentile electromagnetice cu ajutorul cărora electronii sunt concentrați într-un fascicul foarte subțire care străbate proba de studiat. În funcție de densitatea materialului de studiat, o parte

dintre electronii sunt dispersați și dispar din fascicul. În partea de jos a microscopului electronii sunt captați pe un ecran fluorescent, care dă naștere la o "imagine umbră". Zonele luminoase ale imaginii reprezintă zonele în care fasciculul de electroni a trecut prin probă, iar zonele întunecate reprezintă zonele în care electronii au fost dispersați ca urmare a densității mai mari a probei [118]. Se pot studia probe de până la câțiva angströmi ( $\text{\AA}$ ) ( $10^{-10}$  m) mărime.

Avantajele prezentate de acest tip de microscop constau în:

- Posibilitatea vizualizării structurii interne a probelor examinate.

Rezoluția este de ordinul distanțelor interatomice ( $1,4-3 \cdot 10^{-10}$  m).

- Posibilitățile mari de evaluare și identificare a elementelor de structură sau a morfologiei microparticulelor.
- Puterea de mărire de până la 1.000.000 de ori.

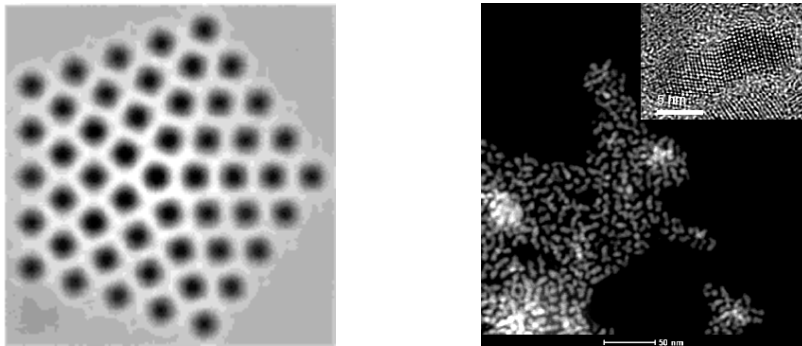


Figura 2.8. Imagine obținută cu ajutorul TEM

### 2.2.3 Microscopie electronică de baleiaj/spectroscopie de raze X cu dispersie după energie (SEM/EDAX)

Microscopia electronică de baleiaj este o tehnică complementară microscopiei electronice prin transmisie, care s-a dovedit, în ultimul timp, deosebit de valoroasă pentru studiul morfologiei suprafețelor. Acest tip de microscopie oferă posibilitatea examinării unor probe cu grosime ce variază între câțiva centimetri și 1 cm înălțime, cu suprafețe neregulate, furnizând imagini tridimensionale ale obiectelor cercetate.

Formarea imaginii se realizează cu ajutorul electronilor secundari sau reflectați, care apar în urma bombardării probei cu un fascicul primar de electroni. Fasciculul de electroni, produs de tunul electronic, este micșorat la maximum prin intermediul a 2 sau 3 lentile electromagnetice, urmărindu-se astfel obținerea unui fascicul extrem de îngust, cu diametrul sub  $100 \text{\AA}$ , care este proiectat pe probă. Cu ajutorul a două bobine de deflexie, plasate în interiorul ultimei lentile electromagnetice, activate de un curent de baleiaj, fasciculul primar de electroni astfel focalizat este determinat să efectueze o mișcare în zig-zag peste proba de analizat, realizându-se o baleiere a suprafeței acestuia.

Baleierea se poate realiza prin două metode:

- prin deviația fasciculului de electroni cu ajutorul unor câmpuri electrostatice sau electromagnetice variabile pe două direcții reciproc perpendiculare;

- prin deplasarea mecanică a probei în fasciculul electronic menținut fix.

Un detector utilizat pe scară largă este detectorul cu semiconductori, în care electronii incidenți care lovesc detectorul produc perechi electron-gol, care determină apariția unui curent electric în circuitul exterior.

Principalele avantaje ale microscopiei electronice de baleiaj în comparație cu cele ale microscopiei electronice prin transmisie, sunt următoarele:

- Posibilitatea investigării unor *probe mai mari (monocristale, bulk)*, fără o pregătire tehnică specială și fără *distrugere termică* deosebită, chiar și în cazul probelor biologice;
- *Claritatea mare în profunzime* (cca 0,8mm), conjugată cu posibilitatea realizării unei imagini aparent spațiale;
- *Gama puterii de mărire este foarte mare*, ea putând varia între 20 de ori și 50.000 de ori, iar în situații speciale poate să depășească 100.000 de ori, fără ca această mărire să afecteze calitatea imaginii.

## 2.2.4 Spectroscopie UV-VIS

Spectroscopia este o tehnică analitică axată pe măsurarea interacțiunilor energiei radiante cu materia (uzual absorbția, transmisia sau emisia), utilizând aparatură adecvată. Spectrele obținute ne furnizează informații fundamentale despre nivelele energetice moleculare și atomice, distribuția speciilor între aceste nivele, natura proceselor care implică schimbarea de la un nivel la altul, geometria moleculară, legătura chimică și interacțiunea moleculelor în soluție. Din punct de vedere practic, compararea spectrelor furnizează informații de bază calitative despre compoziția și structura chimică precum și analize chimice cantitative. Spectrul unei radiații electromagnetice se obține prin descompunerea ei într-un aparat spectral (spectroscop, spectrograf cu prismă/rețea, etc.) și constă dintr-o succesiune de imagini ale fantei de intrare, formată de diferitele radiații monocromatice ale luminii incidente [119].

Prin spectroscopie se măsoară absorbția, transmisia, împrăștierea sau emisia radiației electromagnetice prin interacțiunea cu atomi sau molecule. *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.

Spectrele pot fi:

- *de emisie* — se obțin în urma trecerii particulelor probei în stări cu energie mai mare, stări excitate (de exemplu prin excitare termică), stări de pe care revin la cea cu energie mai mică, starea fundamentală, prin emisie de radiații. Aceste radiații sunt analizate.

- *de absorbție* — se obțin la iradierea probei cu radiații a căror frecvență (sau lungime de undă) variază continuu, din care, în urma trecerii particulelor respective în stări excitate, vor fi absorbite anumite porțiuni caracteristice [120].

Probele analizate cu ajutorul spectrofotometriei UV-VIS pot fi: materiale solide, probe lichide, cristale, plăcuțe metalizate sau depuse. Analiza probelor solide se face cu modulul de reflectanță difuză, iar cele lichide cu modulul de absorbție/transmisie.

Spectroscopia UV-VIS este folosită ca metodă analitică din două motive. Primul motiv este acela că poate fi folosită la identificarea unor grupări funcționale din molecule, iar al doilea motiv este acela că poate fi folosită pentru verificarea acestor grupări funcționale [121].



Interpretarea spectrelor ne furnizează informații fundamentale despre nivelele energetice moleculare și atomice, distribuția speciilor între aceste nivele, natura proceselor care implică schimbarea de la un nivel la altul, geometria moleculară, legătura chimică și interacțiunea moleculelor în soluție. Din punct de vedere practic, compararea spectrelor furnizează informații de bază calitative despre compoziția și structura chimică precum și analize chimice cantitative.

### 2.2.5 Microscopie de forță atomică (AFM)

Microscopia de forță atomică (AFM) este o tehnică de vizualizare utilizată în studierea topografică la scară atomică a proprietăților suprafețelor. Prin această tehnică se măsoară forțe atractive și repulsive între vârful de scanare și suprafața probei [122-124]. Vârful de scanare este elementul de interferență dintre AFM și probă și este cel care detectează în amănunt diversele caracteristici ale suprafeței probei, iar cantileverul controlează poziția precisă a vârfului în raport cu suprafața, atât vertical cât și lateral. Mișcările cantileverului sunt detectate cu ajutorul unei unde laser care este reflectată ajungând apoi la o fotodiodă. Curentul generat de fotodiodă este preluat de un computer, care generează o imagine topografică a probei [125,126].

În funcție de distanța de separare dintre cantilever și suprafață există două moduri principale de operare pentru un AFM: *modul contact și modul non-contact* [127,128]. Desigur, există și multe alte combinații ale acestora.

La scanarea probelor s-a operat cu modul non-contact, prin acest procedeu vârful AFM-ului nu atinge suprafața probei. În schimb acest mod de operare este influențat de forțele de interacțiune la distanță mare van der Waals.

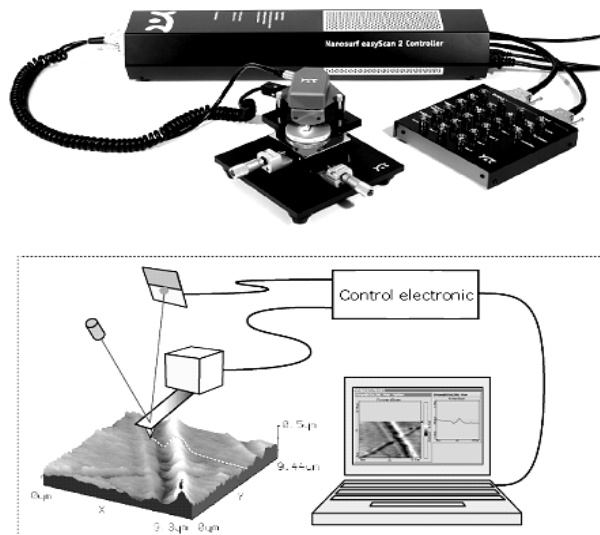
Forțele de interacțiune dintre vârf și suprafața probei determină încovoierea sau deformarea cantileverului. Un detector măsoară deformarea cantileverului pe măsură ce vârful scanează proba. Măsurarea deformărilor cantileverului permite unui computer să genereze o hartă a topografiei suprafeței.

Microscopul de forță atomică pot atinge o rezoluție de 10 pm și, față de microscopul electronic, permit analizarea probei atât în aer, cât și în medii lichide.

AFM înglobează un număr de tehnici capabile să producă rezoluția la scară atomică: detecție sensibilă, console flexibile, extremități sensibile, rezoluție înaltă.

Microscopia de forță atomică AFM este o soluție utilă în analiza cantitativă a defectelor de structură la scară mică. Microscopul AFM tip EasyScan2 permite vizualizarea directă a suprafețelor până la nivel atomic, obținându-se astfel informații utile în ceea ce privește dependența structurii suprafeței în funcție de metoda de obținere.

Aplicațiile generale ale acestor microscopie includ: rugozitatea suprafeței, coroziunea, tensiunea suprafeței etc. Imaginile unui microscop de forță atomică și a unei probe văzută la microscop sunt prezentate în figura 2.9.



**Figura 2.9.** Microscop de forță atomică

### 2.2.6 Spectroscopia FT-IR

Spectroscopia FT-IR este o tehnică analitică bazată pe principiul absorbției radiațiilor electromagnetice din domeniul infraroșu de către materie. Radiația din domeniul infraroșu corespunde energiei de vibrație a moleculelor. Când lungimea de undă (energia) a luminii incidente este apropiată de energia unei vibrații moleculare, ea va fi absorbită și se va înregistra o reducere a intensității reflectate sau transmise.

Radiația IR cuprinde domeniul din spectrul electromagnetic cu numere de undă cuprinse între  $13000\text{--}10\text{ cm}^{-1}$  sau lungimi de undă între  $0,78$  și  $1000\text{ }\mu\text{m}$ .

Pozițiile absorbției IR sunt în general prezentate fie ca și numere de undă ( $\nu$ ) sau lungimi de undă ( $\lambda$ ). Numărul de undă este inversul lungimii de undă, fiind direct proporțional cu frecvența și cu energia radiației. Unitatea de măsură  $\text{cm}^{-1}$  este cel mai des utilizată în spectroscopia IR. Lungimile de undă sunt invers proporționale cu frecvențele și energia asociată lor. În prezent unitatea de măsură recomandată pentru domeniul IR este micrometrul ( $\mu\text{m}$ ). Domeniul IR este divizat în trei subdomenii: IR apropiat, IR mijlociu și IR îndepărtat [129].

### 2.2.7 Metoda BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Suprafața specifică și porozitatea sunt caracteristici foarte importante, capabile să determine calitatea și utilitatea a numeroase materiale [130].

Metoda cea mai utilizată pentru estimarea suprafeței specifice este așa-numita metoda BET (Brunauer, Emmett, Teller) [131].

Conceptul acestei teorii este o extensie a teoriei Langmuir, care introduce ideea că adsorbția fizică a gazelor la suprafața unui solid se realizează în straturi monomoleculare suprapuse, introducând următoarele simplificări:

- a) nu există interacțiuni între straturile monomoleculare suprapuse;
- b) numărul de straturi suprapuse este nelimitat;
- c) pentru fiecare strat monomolecular adsorbit se aplică teoria Langmuir;
- d) se neglijează interacțiunile laterale între moleculele adsorbite ale aceluiași strat;
- e) numai moleculele din ultimul strat adsorbit sunt în echilibru cu vaporii de gaz;
- f) căldura de adsorbție a straturilor superioare este egală cu căldura de lichiefiere.

Pentru caracterizarea proprietăților texturale ale unui material solid sub formă de pulbere prin metoda BET, acesta se tratează cu un volum cunoscut de  $N_2$  lichid, într-un vas ermetic, la presiuni crescânde. La temperatura de lichiefiere atracția dintre moleculele de  $N_2$  este foarte slabă, astfel că acestea se vor adsorbi fizic la suprafață și în porii materialului solid. Înregistrând presiunea aplicată azotului, respectiv presiunea parțială a acestuia, se poate determina, pe baza legii gazelor ideale, volumul de  $N_2$  adsorbit. Dependența volumului de gaz adsorbit funcție de presiunea parțială a azotului, reprezintă izoterma de adsorbție. La scăderea presiunii aplicată gazului, are loc fenomenul de desorbție a acestuia de la suprafața materialului, când se înregistrează izoterma de desorbție.

Procesul de adsorbție este considerat complet reversibil, dar în anumite condiții concrete izoterma evoluează diferit în timpul desorbției, generând un ciclu de histerezis. Forma ciclului de histerezis oferă informații asupra structurii și dimensiunii porilor adsorbantului. Conform acestei metode, suprafața specifică a materialelor solide în formă de pulbere poate fi calculată din izotermele de adsorbție-desorbție ale  $N_2$ , la temperatura azotului lichid.

Din izotermele BET se pot evalua cu o precizie satisfăcătoare datele experimentale în cazul multor sisteme și într-un domeniu larg de presiune, dar cu toate acestea modelul BET a fost adesea criticat ca fiind nerealist din următoarele motive:

- suprafața unui material solid nu este uniformă datorită dislocațiilor, fisurilor și altor defecte, respectiv atomi impuritate la suprafață, astfel încât o energie de adsorbție uniformă nu este probabilă;
- moleculele de azot adsorbite interacționează cel mai probabil și formează clustere înainte de adsorbția unui al doilea strat;
- căldura de adsorbție se schimbă, probabil gradual odată cu creșterea numărului de straturi adsorbite;
- suprafețele adsorbantului nu sunt în realitate plane, ci conțin pori de dimensiuni diferite, unii dintre ei fiind suficient de mici încât să limiteze numărul de straturi adsorbite posibile.

Dezavantajul major este că în timpul determinărilor, proba vine în contact cu azotul lichid aflat la temperatura de  $-196^{\circ}\text{C}$ , ceea ce poate duce la distrugerea acesteia.

Deși metoda prezintă o serie de dezavantaje și se bazează pe o serie de aproximări și neconcordanțe în special cu forma porilor, analiza porozimetrică prin metoda BET rămâne o metodă foarte utilă în determinarea suprafeței specifice, a volumului și distribuției porilor pentru o serie de materiale solide poroase sub formă de pulberi, granule, pastile sau bulk. Ea permite analiza oricărui tip de material solid: sticle poroase, adezivi, aliaje, abrazivi, aditivi alimentari, rășini, materiale

minerale, ceramice, de construcții pe bază de cimenturi, farmaceutice, cosmetice, polimerice, pe bază de cărbune activ, catalizatori, membrane poroase, pulberi de orice tip etc.

### 2.2.8 Spectroscopia Mössbauer

Principiul de bază al metodei de spectroscopie Mössbauer este absorbția sau emisia fără recul a razelor gama de către nucleele înglobate într-o matrice solidă. În general, razele gamma sunt produse de tranziții nucleare de pe un nivel de energie înaltă instabil, pe un nivel de energie joasă stabil. De exemplu o tranziție de rezonanță pentru <sup>57</sup>Fe are loc între stratul fundamental și primul stat excitat situat la 14.41 keV superior stării fundamentale a nucleului stabil. Este practic, o tranziție pură M1 între straturile nucleare  $I_g = 1/2^{(-)}$  și  $I_e = 3/2^{(-)}$ . Fierul metalic având structură BCC (cubică centrată), la temperatura camerei, este un material feromagnetic foarte moale, cu axa de magnetizare ușor aliniată cu una dintre muchiile celulei chimice unitare. Prin urmare, divizarea hiperfină se datorează interacțiunilor magnetice între momentul magnetic nuclear și câmpul magnetic hiperfine al nucleului de fier. Pozițiile liniilor depind de cuplajul dipolilor magnetici în starea fundamentală, de cuplajul magnetic în stare excitată, precum și de transferul total față de linia de bază (nepolarizată) a sursei [132].

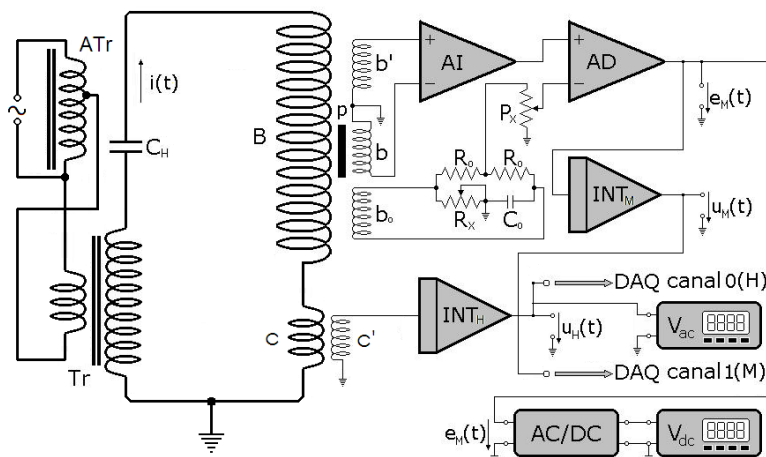
Spectroscopia Mössbauer este o tehnică utilizată în scopul caracterizării materialelor având la bază fenomene de absorbție-emisie de energie. Aceasta permite identificarea relativ rapidă a compușilor unui element (cel mai frecvent fierul) direct în fază solidă, fără un tratament distructiv al probei. Pentru caracterizarea diferitelor forme chimice este necesară cunoașterea parametrilor spectrelor etalon pentru compușii căutați și anume: deplasarea izomeră (IS), despicarea cvadrupolară (QS), despicarea magnetică hiperfină ( $H_{hf}$ ) și lărgimea liniei ( $\Gamma$ ), fiecare compus având spectrul său caracteristic. În plus, atunci când într-o probă solidă sunt prezenți mai mulți compuși, din evaluarea ariilor spectrelor caracteristice se poate determina concentrația relativă a acestora, mărimea suprafeței spectrului fiind proporțională cu concentrația acestora în proba de analizat [133]. Spectroscopia Mössbauer este o tehnică nedestructivă care poate fi aplicată pentru a investiga suprafețe de grosimi variabile, având capacitatea de a efectua simultan analize de volum și suprafață.

### 2.2.9 Măsurători magnetice și electromagnetice

Au fost studiate proprietățile magnetice (cuasistatice) și electromagnetice (dinamice) ale materialelor obținute sub formă de pulbere.

#### 2.2.9.1 Măsurarea proprietăților magnetice a feritelor

Pentru studiul proprietăților magnetice ale feritelor obținute, a fost utilizat un stand de măsură (figura 1) de tip fluxmetru integrator, cu frecvența de lucru de 50 Hz, în circuit magnetic deschis. Instalația permite trasarea curbei fundamentale de magnetizare  $M=M(H)$  și a dependenței de câmp a susceptibilității magnetice ( $H$ ), precum și înregistrarea în format ASCII a ciclului de histerezis magnetic și determinarea energiei disipate pe ciclu.



**Figura 2.10.** Schema bloc a standului utilizate în studiul proprietăților magnetice în circuit deschis

Semnificația notațiilor din schema bloc de mai sus este:

Tr – transformator electric, B – bobină de câmp de tip solenoid,  $cc'$  – bobine cuplate mutual (transformator fara miez magnetic),  $b, b'$  - dispozitiv de sondaj compensat,  $b_0, R_0, C_0, R_x, P_x$  – circuit de compensare fină (cu rețea defazoare), AI – amplificator linear (de instrumentație), AD – amplificator diferențial,  $INT_H, INT_M$  – integratoare analogice, AC / DC – convertor ca/cc de precizie,  $V_{ac}, V_{dc}$  – voltmetre digitale de precizie (clasa 0,01% HM 8122 Hameg GMBH), DAQ canal 0,1 – intrări analogice ale unui sistem de achiziție de date (DT 9816A – Data Translation Inc.) cu conversie analog/digitală (16 bit).

Funcționarea acestei instalații este prezentată mai jos.

- Curentul electric de intensitate  $i(t) = I_{max} \sin(\omega t)$  va genera în interiorul bobinei B, în direcția axială, un câmp magnetic  $H(t) = H_{max} \sin(\omega t)$ , în fază cu intensitatea curentului și proporțional cu aceasta:  $H(t) = k_H i(t)$ , unde  $k_H = 1680 \text{ Oe/A}$  este constanta de câmp a bobinei.

Corespunzător, cu înfășurarea  $c'$  se induce o tensiune proporțională cu  $dH/dt$ , iar după integrarea analogică (cu  $INT_H$ ) rezultă semnalul:

$$u_H(t) = \alpha_H H(t)$$

care constituie o măsură directă a valorii instantanee a câmpului magnetizant; constanta  $\alpha_H$  se determină prin calibrare cu ajutorul unui gaussmetru. Având în vedere forma de undă simetrică (sinus) a semnalului  $u_H(t)$ , acesta este transmis, pe de o parte, la intrarea unui voltmetru digital de precizie  $V_{ac}$  (HM 8122 Hameg GMBH - clasa 0,01%), iar pe de altă parte, canalului 0(H) al sistemului de achiziții de date. Indicația voltmetrului este o măsură directă a amplitudinii intensității câmpului.

În centrul bobinei de câmp se introduce o pereche de bobine identice  $b$  și  $b'$  ( $n=7500$  spire,  $Cu$  Em  $\phi = 0,08$  mm, 20 mm lungime,  $\phi_{ext} = 8$ mm,  $\phi_{int} = 4$  mm) înseriate în opoziție și orientate cu axele paralele cu cea a bobinei de câmp; ele

constitue dispozitivul de sondaj compensat pentru fluxul în aer. Compensarea de precizie (fină) este asigurată de rețeaua auxiliară  $b_0, R_0 C_0 R_x P_x$  care furnizează un semnal de corecție aplicat pe intrarea neinversoare a amplificatorului diferențial AD. Plasând în interiorul bobinei sondă  $b$  proba feromagnetică, la ieșirea AD apare o diferență de potențial.

$$e_M(t) = -ngS_p\mu_0(1 - N_d)\frac{dM}{dt} \quad (2.7.)$$

unde:  $g$  este câștigul total (de ordinul zecilor de dB, reglabil în funcție de caracteristicile probei) în cc al lanțului AI,AD,  $S_p$  este aria secțiunii transversale a probei,  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  H/m este permeabilitatea magnetică a vidului,  $N_d$  - factorul de demagnetizare al probei, iar  $M$  - magnetizația. Pentru factorul de demagnetizare  $N_d$ , dependent de geometria probei (mai exact, de raportul dintre dimensiunea transversală și lungime) se utilizează valori tabelate; în cazul măsurătorilor pe pulberi, influența câmpului demagnetizant macroscopic, caracteristic materialelor omogene, este mascată de cel local, la nivelul particulei și, în consecință, se neglijează (se determină, astfel, comportarea pulberilor în câmpul extern aplicat).

- Semnalul  $e_M(t)$  este transmis, pe de o parte, unui convertor AC/DC iar pe de altă parte, integratorului analogic INT<sub>M</sub> și, de aici, canalului 1(M) al sistemului de achiziții de date. Convertorul, având drept principiu de funcționare *redresarea de precizie dublă alternanță*, urmată de *filtrare activă trece-jos*, furnizează la ieșire o tensiune continuă

$$U_M = \beta M_{\max} \quad (2.8.)$$

unde  $M_{\max}$  reprezintă valoarea maximă a magnetizării pe parcursul ciclului de histerezis, iar

$$\beta = \frac{4}{T} gg'nS_p\mu_0 M_{\max} \quad (2.9.)$$

în care  $T$  este perioada ciclului, iar  $g'$  câștigul în cc al convertorului (în funcție de caracteristicile probei, acesta poate fi modificat corespunzător). Tensiunea  $U_M$  este măsurată cu ajutorul volmetrului digital de precizie de același tip.

- La ieșirea integratorului se obține un semnal:

$$u_M(t) = -\frac{1}{RC} \int e_M(t)dt \quad (2.10.)$$

unde  $R$  (de ordinul 10kΩ) este rezistența de intrare, iar  $C$  (de ordinul μF) este capacitatea condensatorului din bucla de reacție negativă. Acest semnal urmărește legea de variație în timp a magnetizării:

$$u_M(t) = \gamma M(t) \quad \text{unde} \quad \gamma = \frac{gnS_p}{RC} \mu_0$$

Pentru calibrare s-a folosit o proba etalon din Ni de puritate 99.8%, de dimensiuni corespunzătoare (o bandă cu lungimea de 29 mm și masa de 20 mg).

### 2.2.9.2 Tehnici de măsurare a parametrilor de propagare a undelor electromagnetice printr-un mediu

Pentru caracterizarea electromagnetică a pulberilor obținute s-a utilizat analizorul de rețea tip FieldFox podus de Agilent (fig. 2.11)



**Figura 2.11** Analizor de rețea tip FieldFox (Agilent).

Datorită faptului că parametrii de propagare ai undelor electromagnetice printr-un mediu pot fi calculați cu ajutorul parametrilor magnetici

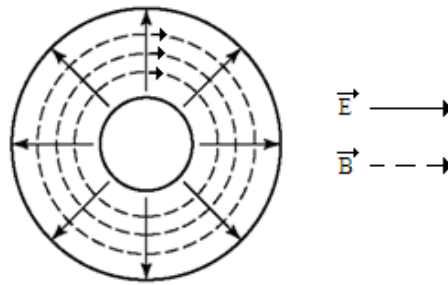
$$\mu_r(\omega) = \mu'(\omega) - j\mu''(\omega) \quad \text{și dielectrice} \quad \epsilon_{r,ef}(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\left(\epsilon'' + \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0}\right),$$

tehnicile de măsurare a parametrilor de propagare se bazează pe metodele de măsurare a parametrilor magnetici și dielectrice ai mediului de propagare.

Măsurarea parametrilor de propagare a undelor electromagnetice printr-un mediu se face cu ajutorul unor celule de măsură care derivă din linii de transmisie sau ghiduri de undă [134]. În domeniul 300MHz–10GHz se utilizează în mod frecvent celule de măsură de tipul liniilor de transmisie coaxiale, care au următoarele avantaje:

- modul de propagare este de tip transversal electromagnetic (TEM), în care configurația liniilor de câmp este ca și în cazul static (figura 2.12);
- liniile de câmp se închid doar prin probă;
- în domeniul microundelor, dimensiunile celulelor care derivă din linii de transmisie sunt mici și, deci, nu este nevoie de o cantitate mare de probă.

Din multitudinea de lucrări de specialitate referitoare la determinarea parametrilor magnetici și dielectrici ai materialelor în câmp de microunde, cu frecvențe de până la 20GHz, două pot fi considerate de referință, în care se descrie tehnica de măsură [135, 136]. O tehnică care folosește linia coaxială ca celulă de măsură și Q-metrul ca aparat de măsură este descrisă în referința [137], dar pentru măsurători în câmp de radiofrecvență.

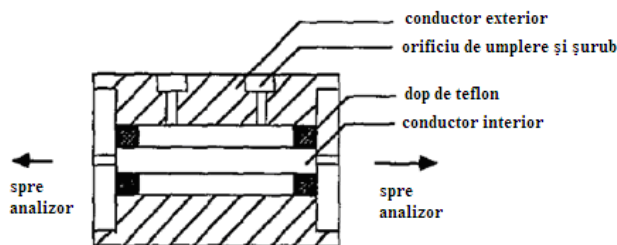


**Figura 2.12** Configurația liniilor de câmp într-o linie de transmisie coaxială

În referința [137] este descrisă tehnica de măsură cunoscută sub numele de *metoda transmisiei/reflexiei* (transmission/reflection method - TRM) pentru determinarea parametrilor magnetici și dielectrici ai materialelor. Măsurătorile se fac pe o probă introdusă într-o linie de transmisie coaxială sau într-un ghid de undă. Pe baza parametrilor de împrăștiere  $S$  furnizați de analizorul de rețea se determină  $\epsilon_{r,ef}(\omega)$  și  $\mu_r(\omega)$  [138], cu relațiile Nicolson-Ross [139] și Weir [140]. Această metodă nu este adaptată pentru materiale cu pierderi mici, datorită lipsei de precizie în cazul în care semilungimea de undă a semnalului este un multiplu întreg al lungimii probei. Baker-Jarvis et.al. au arătat că este posibil să se evite această dificultate cu ajutorul unui algoritm de calcul potrivit [141,142].

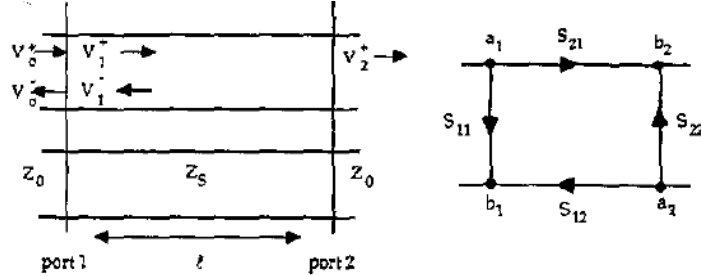
Linia coaxială permite utilizarea metodei TRM într-un domeniu larg de frecvențe. Pentru a obține simultan valorile  $\epsilon_{r,ef}(\omega)$  și  $\mu_r(\omega)$  ale unui lichid, acesta trebuie reținut în linie prin două dopuri etanșe, a căror poziție și grosime trebuie cunoscută.

În referința [134], măsurătorile s-au efectuat cu un analizor HP 8510 și o linie coaxială de 20 mm lungime din oțel. Pentru etanșeitate s-au folosit două dopuri de teflon (figura 2.13).



**Figura 2.13.** Celula de măsură cu linie coaxială [134]





**Figura 2.14.** Linia coaxială umplută cu material.  $V^+$  și  $V^-$  sunt tensiunile incidentă și reflectată [134]

În cazul simplu în care materialul umple complet celula de măsură (fig. 2.13), avem ecuațiile:

$$S_{11}(\omega) = \frac{(1 - T_L^2)\Gamma}{1 - T_L^2\Gamma^2} \quad (2.11.)$$

$$S_{21}(\omega) = \frac{(1 - \Gamma^2)T_L}{1 - T_L^2\Gamma^2} \quad (2.12.)$$

unde  $\Gamma$  este coeficientul de reflexie între  $Z_0$  și  $Z_s$  când lungimea materialului este infinită și este dat de:

$$\Gamma = \frac{Z_s - Z_0}{Z_s + Z_0} = \frac{\left(\frac{\mu_r}{\epsilon_{r,ef}}\right)^{1/2} - 1}{\left(\frac{\mu_r}{\epsilon_{r,ef}}\right)^{1/2} + 1} \quad (2.13.)$$

cu  $Z_0$  și  $Z_s$  impedanțele caracteristice ale liniei coaxiale fără și cu material.  $T_L$  este coeficientul de transmisie al materialului de lungime finită:

$$T_L = \exp\left(-j\frac{\omega}{c}(\mu_r\epsilon_{r,ef})^{1/2}l\right) \quad (2.14)$$

unde  $c$  este viteza luminii în aer. Din aceste ecuații se găsește

$$S_{11}\Gamma^2 - (S_{11}^2 - S_{21}^2 + 1)\Gamma + S_{11} = 0 \quad (2.15)$$

Rezolvarea acestei ecuații conduce la

$$\Gamma_L = K \pm (K^2 - 1)^{1/2} \quad (2.16)$$

cu

$$K = \frac{S_{11}^2 - S_{21}^2 + 1}{2S_{11}} \quad (2.17)$$

Din ecuațiile (2.11.) și (2.12.) se obține:

$$T_L = \frac{S_{21}}{1 - S_{11}\Gamma} \quad (2.18)$$

Deci, se poate calcula permitivitatea  $\epsilon_{r,ef}(\omega)$  și permeabilitatea  $\mu_r(\omega)$  din:

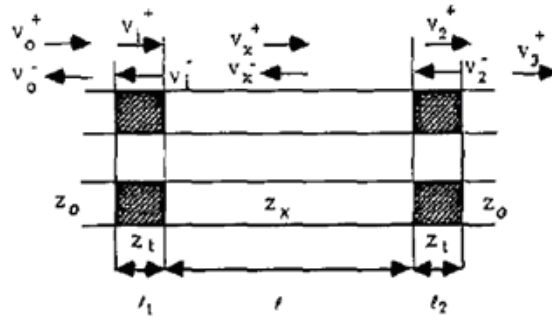
$$\frac{\mu_r}{\varepsilon_{r,ef}} = \left( \frac{1 + \Gamma}{1 - H} \right)^2 = x \quad (2.19)$$

$$\mu_r \varepsilon_{r,ef} = \left[ \frac{c}{\omega l} \ln \left( \frac{1}{T_L} \right) \right]^2 = y \quad (2.20)$$

$$\mu_r = (xy)^{1/2} \quad (2.21)$$

$$\varepsilon_{r,ef} = \left( \frac{y}{x} \right)^{1/2} \quad (2.22)$$

Grosimea dopurilor nu este neglijabilă, astfel încât trebuie să fie luată în calcul pentru a obține valoarea corectă a mărimilor  $\varepsilon_{r,ef}(\omega)$  și  $\mu_r(\omega)$  ale probei (figura 2.15).



**Figura 2.15.** Linia coaxială umplută cu material și dopuri de teflon [134]

În acest caz, ecuațiile (2.11) și (2.12.) devin:

$$S_{11} = \frac{(1 + \Gamma_x \Gamma_0 T_2^2)(T_2^2 \Gamma_x + \Gamma_0) - T_x^2(\Gamma_0 T_2^2 + \Gamma_x)(T_1^2 + \Gamma_x \Gamma_0)}{(1 + \Gamma_x \Gamma_0 T_2^2)(1 + T_1^2 \Gamma_x \Gamma_0) - T_x^2(\Gamma_0 T_2^2 + \Gamma_x)(\Gamma_0 T_1^2 + \Gamma_x)} \quad (2.23)$$

$$S_{21} = \frac{T_x T_1 T_2 (1 - \Gamma_0^2)(1 - \Gamma_x^2)}{(1 + \Gamma_x \Gamma_0 T_2^2)(1 + T_1^2 \Gamma_x \Gamma_0) - T_x^2(\Gamma_0 T_2^2 + \Gamma_x)(\Gamma_0 T_1^2 + \Gamma_x)} \quad (2.24)$$

unde  $Z_0$  este impedanța caracteristică a liniei goale ( $50\Omega$ ),  $Z_t$  este impedanța caracteristică a liniei umplute cu teflon, iar  $Z_x$  este impedanța caracteristică a liniei umplute cu dielectricul de studiat. Cu  $\Gamma_0 = (Z_t - Z_0)/(Z_t + Z_0)$  s-a notat coeficientul de reflexie între  $Z_0$  și  $Z_t$ , când lungimea teflonului este infinită.  $\Gamma_x = (Z_x - Z_t)/(Z_x + Z_t)$  este coeficientul de reflexie între  $Z_t$  și  $Z_x$ , când lungimea materialului de studiat este infinită.  $Z_t = \frac{Z_0}{\sqrt{\varepsilon_t}}$ , unde  $\varepsilon_t$  este partea reală a permitivității teflonului (pierderile sale se neglijează).

Rezultă coeficientul de reflexie  $\Gamma_x$ :

$$\Gamma_x = \frac{\left(\frac{\mu_r}{\epsilon_{r,ef}}\right)^{1/2} - \frac{1}{\sqrt{\epsilon_t}}}{\left(\frac{\mu_r}{\epsilon_{r,ef}}\right)^{1/2} + \frac{1}{\sqrt{\epsilon_t}}} \quad (2.25)$$

Coeficienții de transmisie vor fi:

$$T_1 = \exp\left(-j\frac{\omega}{c}\sqrt{\epsilon_t}l_1\right) \quad (2.26)$$

prin dopul 1,

$$T_2 = \exp\left(-j\frac{\omega}{c}\sqrt{\epsilon_t}l_2\right) \quad (2.27)$$

prin dopul 2 și

$$T_x = \exp\left(-j\frac{\omega}{c}\sqrt{\mu_r\epsilon_t}l\right) \quad (2.28)$$

prin material. Din  $\Gamma_x$  și  $T_x$  se obțin valorile:

$$\frac{\mu_r}{\epsilon_{r,ef}} = \left(\frac{1 + \Gamma_x}{1 - \Gamma_x} \cdot \frac{1}{\sqrt{\epsilon_t}}\right)^2 \quad (2.29)$$

Și

$$\mu_r\epsilon_{r,ef} = \left[\frac{c}{\omega l} \ln\left(\frac{1}{T_x}\right)\right]^2 \quad (2.30)$$

Pentru a calcula  $\Gamma_x$  trebuie rezolvată ecuația

$$A\Gamma_x^2 + B\Gamma_x + C = 0 \quad (2.31)$$

cu

$$A = C = T_1^2 T_2^2 [S_{21}^2 \Gamma_0 - (1 - S_{11} \Gamma_0)(\Gamma_0 - S_{11})] \quad (2.32)$$

$$B = S_{21}^2 T_1^2 (1 + \Gamma_0^2 T_2^4) - T_2^2 [T_1^4 (1 - S_{11} \Gamma_0)^2 + (S_{11} - \Gamma_0)^2] \quad (2.33)$$

La fel ca în cazul precedent simplificat, avem din ecuația (3.37)

$$\Gamma_x = K \pm (K^2 - 1)^{1/2} \quad (2.34)$$

cu  $K = -B/2A$  și

$$T_x = \frac{S_{21}(1 + \Gamma_x \Gamma_0 T_2^2) T_1}{[\Gamma_x(\Gamma_0 - S_{11}) + T_1^2(1 - S_{11} \Gamma_0)] T_2} \quad (2.35)$$

În referința [135] este descrisă tehnica de măsură cunoscută sub numele de *metoda liniei coaxiale în gol și în scurt-circuit* (open- and short-circuit transmission line technique - OSTLT), pentru determinarea parametrilor magnetici ai materialelor în câmp de radiofrecvență și microunde.

Impedanța de intrare a unei linii de transmisie la o distanță x de impedanța de sarcină Z<sub>R</sub>, (fig. 2.16) este dată de [138]:

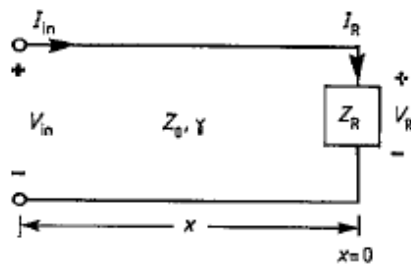
$$Z_{in} = \frac{V_{in}}{I_{in}} = \frac{V_R \cosh(\gamma x) + Z_0 I_R \sinh(\gamma x)}{I_R \cosh(\gamma x) + (V_R / Z_0) \sinh(\gamma x)} \quad (2.36)$$

unde Z<sub>0</sub> este impedanța caracteristică și γ este constanta de propagare. În cazul în care linia are pierderi foarte mici, se consideră că α ≈ 0 și γ = iβ, iar ecuația (2.36.) devine:

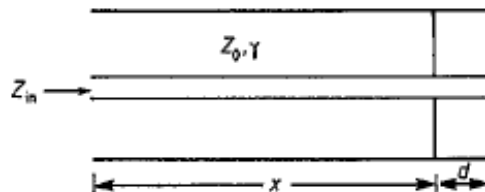
$$Z_{in} = Z_0 \frac{Z_R + iZ_0 \tan(\beta x)}{Z_0 + iZ_R \tan(\beta x)} \quad (2.37)$$

Dacă sarcina este un scurtcircuit, Z<sub>R</sub>=0 și V<sub>R</sub>=0, atunci impedanța de intrare va fi:

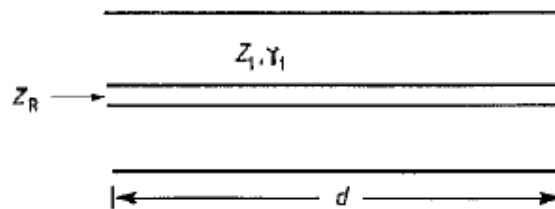
$$Z_{in} = iZ_0 \tan(\beta x) \quad (2.38)$$



**Figura 2.16** Circuitul echivalent al linii de transmisie terminată pe o impedanță de sarcină Z<sub>R</sub> [6]



**Figura 2.17** Modelul linii coaxiale scurtcircuitate conținând o probă toroidală [135]



**Figura 2.18** Modelul unei probe toroidale scurtcircuitate

Să considerăm cazul unei linii de transmisie scurtcircuitate, cu aer, cu impedanța caracteristică  $Z_0$  și constanta de propagare  $\gamma$ , terminată cu o probă toroidală de grosime  $d$  (figura 2.17.). Sarcina poate fi modelată printr-o impedanță ca cea din figura 2.17., cu  $Z_R$  ca impedanță de intrare (figura 2.18) și cu  $Z_1$  și  $\gamma_1$  ca impedanță de intrare și respectiv constantă de propagare a zonei de linie umplută cu material. În acest caz nu se mai poate considera că linia nu are pierderi, deci va trebui să fie folosită ecuația generală (ecuația (2.36.)). Deoarece linia este scurtcircuitată, impedanța de intrare  $Z_R$  se poate scrie:

$$Z_R = Z_1 \tanh(\gamma_1 d) \quad (2.39)$$

Impedanța intrinsecă  $Z$  a mediului se poate scrie funcție de valorile absolute ale permeabilității complexe ca:

$$Z = \frac{i\omega\mu}{\gamma} \quad (2.40)$$

În timp ce impedanța caracteristică  $Z_1$  a unei linii coaxiale care conține un astfel de mediu va fi [142]:

$$Z_1 = \frac{1}{2\pi} Z \ln\left(\frac{a}{b}\right) \quad (2.41)$$

unde  $b$  este raza conductorului exterior iar  $a$  este raza conductorului interior al liniei coaxiale. Ținând seama de ecuațiile (3.61) și (3.62) în (3.60) se obține:

$$Z_R = A \frac{i\omega\mu_1}{\gamma_1} \tanh(\gamma_1 d) \quad (2.42)$$

unde  $A = \frac{1}{2\pi} \ln\left(\frac{a}{b}\right)$ .

Se poate face o simplificare dacă se consideră că  $\gamma_1 d \ll 1$ , adică grosimea probei este mult mai mică decât lungimea de undă a radiației electromagnetice în mediul probei. În aceste condiții,  $\tanh(\gamma_1 d) \approx \gamma_1 d$ , iar ecuația (2.42.) devine:

$$Z_R = iA\omega\mu_1 d \quad (2.43)$$

Înlocuind ecuația (2.43.) în (2.44.) se obține:

$$Z_{in} = Z_0 \frac{iA\omega\mu_1 d + iZ_0 \tan(\beta x)}{Z_0 - A\omega\mu_1 d \tan(\beta x)} \quad (2.44)$$

din care se obține permeabilitatea probei  $\mu_1$ :

$$\mu_1 = Z_0 \frac{Z_{in} - iZ_0 \tan(\beta x)}{iA\omega d Z_0 + Z_{in} A\omega d \tan(\beta x)} \quad (2.45)$$

Prin eliminarea constantei  $A$  care ține seama de dimensiunile liniei coaxiale se obține:

$$\frac{\mu_1}{\mu_0} = \frac{\lambda}{2\pi d} \frac{Z_{in} - i \tan(\beta x)}{Z_0 \tan(\beta x) + i} \quad (2.46)$$

Știind că  $\mu_1 = \mu_0 \mu_r$  și scriind în formă complexă  $\mu_r = \mu_r' + i\mu_r''$ , cu  $Z_{in} = R_{in} + iX_{in}$  și  $Z_0 = R_0$ , rezultă:

$$\mu_r' = \frac{\lambda}{2\pi d} \frac{R_{in}^2 \tan(\beta x) + [X_{in} - R_0 \tan(\beta x)] \cdot [X_{in} \tan(\beta x) + R_0]}{[R_{in} \tan(\beta x)]^2 + [X_{in} \tan(\beta x) + R_0]^2} \quad (2.47)$$

$$\mu_r'' = \frac{\lambda}{2\pi d} \frac{R_{in}^2 [X_{in} \tan(\beta x) + R_0] - [X_{in} - R_0 \tan(\beta x)] \cdot R_{in} \tan(\beta x)}{[R_{in} \tan(\beta x)]^2 + [X_{in} \tan(\beta x) + R_0]^2} \quad (2.48)$$

Componentele susceptibilității complexe se determină imediat, știind că:

$$\mu'(\omega) = 1 + \chi'(\omega) \quad (2.49)$$

$$\mu''(\omega) = \chi''(\omega) \quad (2.50)$$

În referința [135], măsurătorile s-au făcut cu un analizor de rețea HP 8753C, în domeniul de frecvențe 0,1–6 GHz. Acest aparat măsoară parametrii de reflexie și transmisie ai probelor, prin intermediul parametrilor  $S$  (de împrăștiere), care sunt o măsură a raportului dintre puterea reflectată de o probă și puterea incidentă pe probă. Când aparatul funcționează cu un singur port, măsoară parametrul  $S_{11}$ :

$$S_{11} = \frac{Z_R - Z_0}{Z_R + Z_0} \quad (2.51)$$

unde  $Z_R$  este impedanța de sarcină, iar  $Z_0$  este impedanța caracteristică a instrumentului. Aparatul are posibilitatea de a converti măsurătorile de parametru  $S_{11}$  în componentele reală și imaginară a impedanței de sarcină  $Z_R$  prin relația:

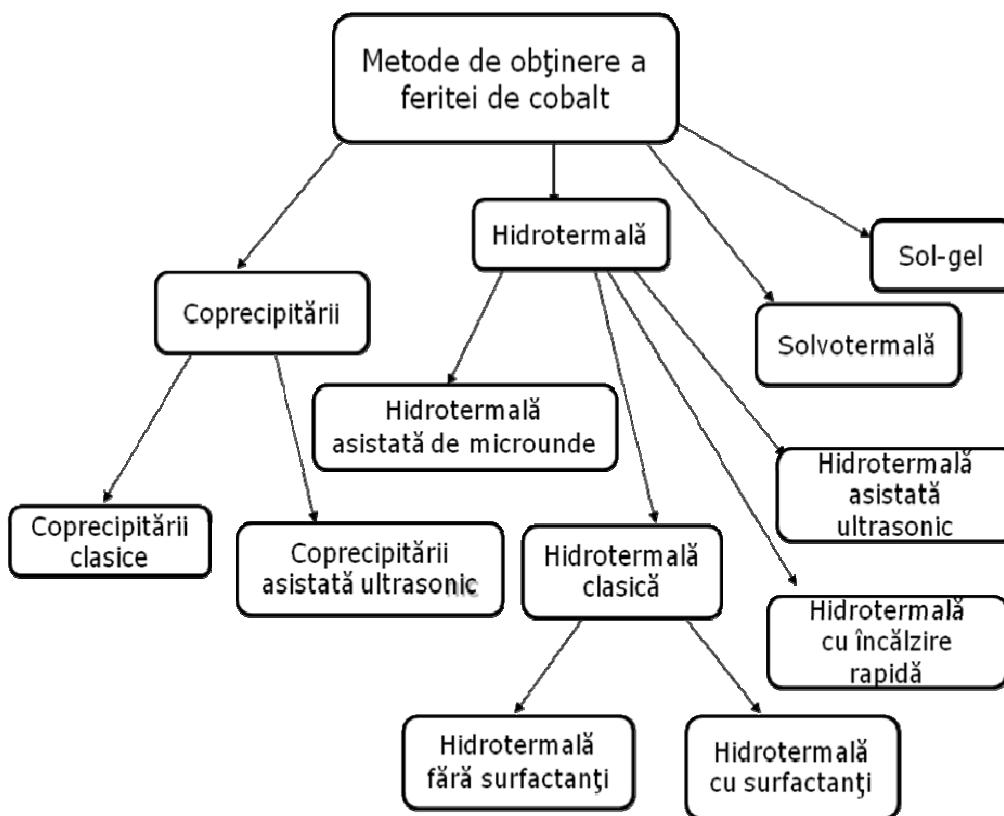
$$Z_R = \frac{Z_0(1 + S_{11})}{1 - S_{11}} \quad (2.52)$$

Măsurătorile de permeabilitate magnetică complexă,  $\mu_r(\omega) = \mu'(\omega) - j\mu''(\omega)$ , și permitivitate dielectrică complexă,  $\epsilon_{r,ef}(\omega) = \epsilon'(\omega) - j(\epsilon'' + \sigma / \omega \epsilon_0)$  în domeniul de frecvențe 0,2GHz – 5GHz, au fost făcute cu metoda OSTLT [135].

## CAPITOLUL III

### OBȚINEREA FERITEI DE COBALT ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) PRIN METODE ALTERNATIVE

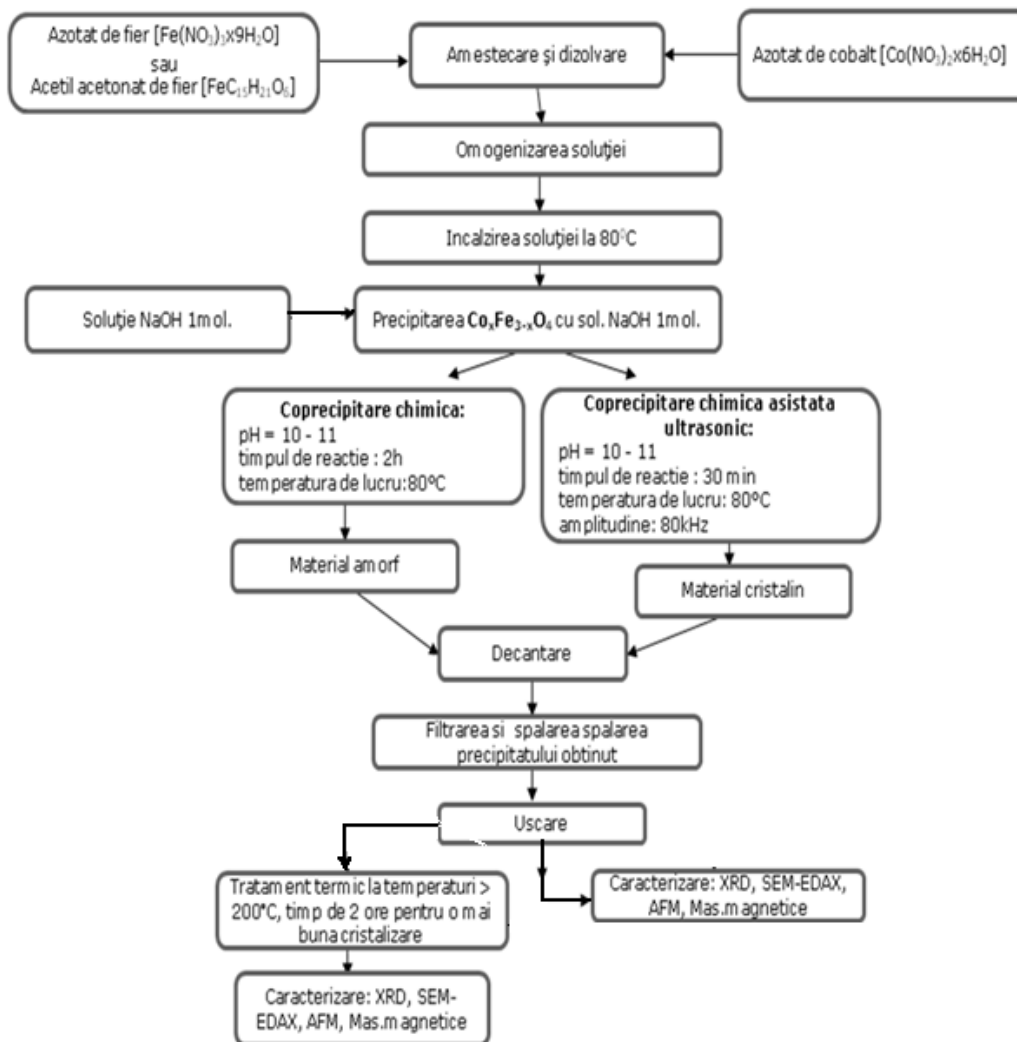
Găsirea unor metode de sinteză pentru obținerea  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  în condiții de puritate maximă, reproductibile și cu eficiență optimă este justificată de faptul că structura și proprietățile sistemelor oxidice mixte depind în mare măsură de metoda folosită pentru obținerea lor. În cadrul acestei teze s-au utilizat trei categorii de metode: coprecipitarea chimică, metoda hidrotermală și metoda sol-gel, în diverse variante ale acestora, conform Schemei 3.1.



**Schema 3.1.** Metodele neconvenționale de sinteză utilizate la sinteza feritei de cobalt

### 3.1 Metoda coprecipitării chimice

Modul de lucru pentru sinteza feritei de cobalt prin metoda coprecipitării chimice este prezentat în schema 3.2.



**Schema 3.2.** Protocolul de lucru pentru sinteza feritei de cobalt prin metoda coprecipitării chimice

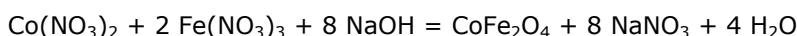


### 3.1.1 Metoda coprecipitării chimice, cu reactivi diferiți

Reactivii folosiți pentru obținerea feritei de cobalt au fost de puritate înaltă 99,9% (achiziționați de la firmele Merck și Aldrich):

- Azotat de cobalt ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )
- Azotat de fier ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )
- Acetil acetonat de fier ( $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{FeO}_6$ )
- Hidroxid de sodiu ( $\text{NaOH}$ )

Reacțiile posibile sunt:



#### Modul de lucru

Reactivii utilizați pentru obținerea particulelor de ferită de cobalt au fost amestecați în raport stoechiometric  $\text{Co}:\text{Fe}=1:2$  și dizolvați în apă distilată. Amestecul de reactanți a fost încălzit la temperatura de  $80^\circ\text{C}$  pe un agitator magnetic tip Heidolph MR 3001 prevăzut cu plită de încălzire. Precipitarea feritei de cobalt s-a făcut cu soluție 1M de  $\text{NaOH}$  și s-a continuat agitarea timp de 4 ore pentru definitivarea reacției. Culoare precipitatului obținut variază de la maro la negru în funcție de temperatura utilizată, concentrația reactanților, pH și timpul de reacție. Separarea precipitatului s-a făcut prin decantare și filtrare, apoi s-a spălat de mai multe ori cu apă distilată pe hârtia de filtru până când pH-ul filtratului a ajuns la  $\sim 7$  (pH-ul apei distilate), iar apoi s-a spălat de 2-3 ori cu alcool etilic și s-a uscat în etuvă la temperatura  $80^\circ\text{C}$ , timp de 2 ore.

Pulberea obținută a fost caracterizată prin difracție de raze X și s-a pus în evidență gradul slab de cristalizare. Pentru o mai bună cristalizare pulberea obținută a fost tratată termic la temperatura de  $200^\circ\text{C}$ , timp de 2 ore. Identificarea fazelor din probele tratate termic s-a făcut prin difracție de raze X folosind un difractometru de tip D8 Advance-Bruker AXS, utilizând radiația  $\text{Mo-K}_\alpha$  ( $\lambda_{\text{Mo}} = 0.7093 \text{ \AA}$ ). Morfologia și structura suprafeței a fost studiată cu ajutorul microscopului electronic de baleaj (SEM-EDX) de tip FEI, Inspect S, topografia suprafeței s-a studiat cu ajutorul microscopului de forță atomică (AFM) de tip NanoSurf EasyScan2. Proprietățile magnetice ale pulberilor obținute au fost studiate folosind o metodă convențională de inducție în câmpuri magnetice AC.

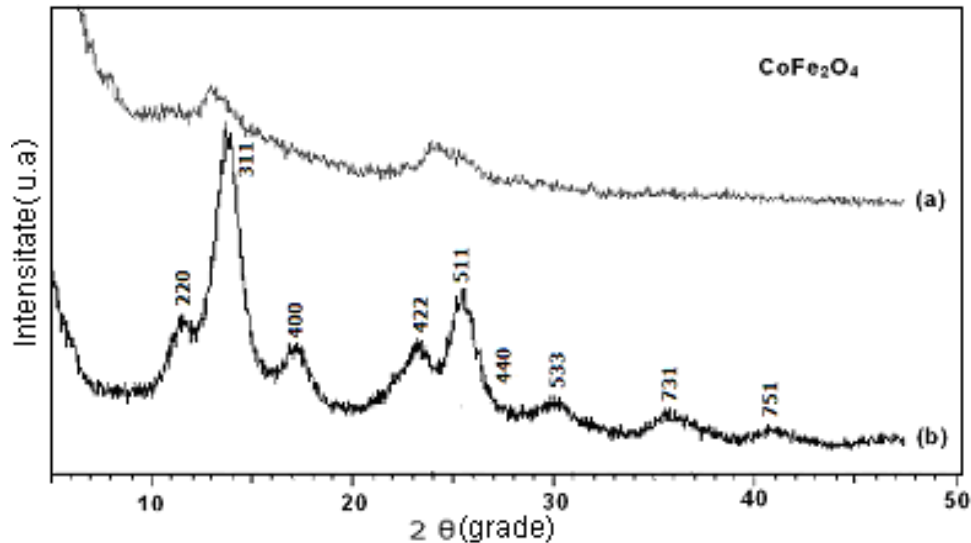
#### 3.1.1.1 Sinteza feritei de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) prin coprecipitare din $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ și $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Difractogramele RX (XRD) pentru proba obținută prin **coprecipitare** inițial la  $80^\circ\text{C}$  (a) și pentru proba tratată termic la temperatura de  $200^\circ\text{C}$  (b), timp de 2 ore sunt prezentate în (figura 3.1.).

Difractograma probei obținută la temperatura  $80^\circ\text{C}$  evidențiază un grad scăzut de cristalizare. Cele două benzi largi de difracție, de intensitate scăzută pot fi atribuite feritei de cobalt slab cristalizată. Benzile de difracție sunt puțin deplasate, această deplasare putând fi corelată cu gradul de cristalinitate, conform literaturii de

specialitate și nu neapărat cu existența unui amestec de faze incomplet reacționat [143].

Difractograma probei calcinată la temperatura de  $200^\circ\text{C}$  (Figura.1b.) prezintă peak-urile de difracție caracteristice fazei spinelice  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (fișa ASTM (JCPDS) nr. 22 - 1086). Benzile de difracție sunt însă largi, sugerând faptul că ferita de cobalt este prezentă sub formă de nanocristalite.



**Figura.3.1.** Difractograma RX pentru proba obținută: (a) la temperatura inițială de  $80^\circ\text{C}$  și (b) după tratamentul termic la  $200^\circ\text{C}$  timp de 2 ore

Dimensiunea medie a cristalitelor a fost calculată din lățimea peak-urilor de difracție la jumătatea înălțimii acestora (FWHM), folosind ecuația lui Scherrer:

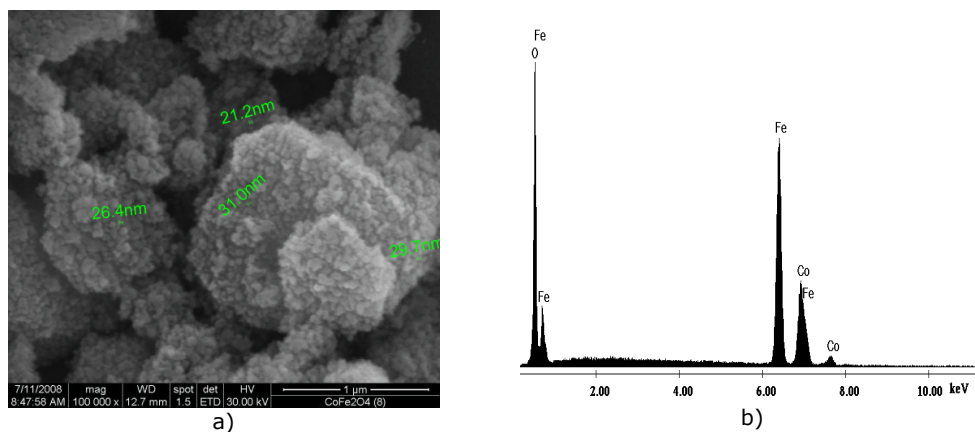
$$D = K\lambda / \beta \cos\theta_\beta$$

unde:

- D – este dimensiunea medie a cristalitelor;
- K – este factor de corecție pentru forma particulelor ( $K=0.9$ )
- $\lambda$  – este lungimea de undă a radiației,  $\text{Cu K}\alpha$
- $\beta$  – lățimea maximă la jumătate (FWHM), corectată cu precizia aparatului
- ( $\beta^2 = \beta_a^2 - \beta_b^2$ ) ( $\beta_a$ -lățimea experimentală și  $\beta_b$  – lărgirea introdusă de aparat)
- $\theta_\beta$  – Unghiul de difracție Bragg.

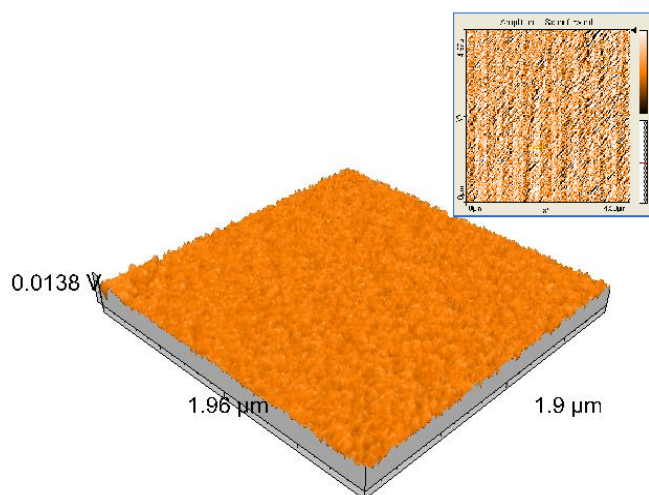
Valoarea medie ( $D= 18,6 \text{ nm}$ ) confirmă că particulele de ferită de cobalt sunt de ordinul zecilor de nanometri.

Imaginea SEM prezentată în figura 3.2.(a) pentru pulbera de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , evidențiază natura fină, nanometrică a particulelor. Din imaginea SEM se observă că particulele au formă sferică, iar dimensiunea acestora este între 20 și 30 nm. Nanoparticulele sunt aglomerate formând agregate micrometrice. Rezultatele analizei elementale EDAX figura 3.2(b) confirmă raportul molar Co:Fe = 1:2 caracteristic feritei de cobalt stoechiometrice.



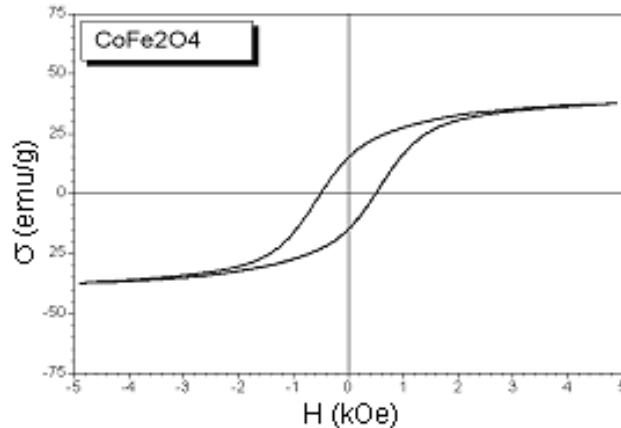
**Figura.3.2.** Imaginea SEM (a) și EDAX (b) pentru ferita de cobalt tratată termic la temperatura de 200°C, timp de 2 ore

Imaginea AFM a pulberii obținute, confirmă faptul că aceasta este constituită din nanoparticule, având o distribuție dimensională relativ uniformă.



**Figura.3.3.** Imagine AFM pentru ferita de cobalt după tratamentul termic la 200°C, timp de 2 ore

În figura 3.4. este prezentat ciclul de magnetizare pentru pulbera de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obținută din **azotat de fier și azotat de cobalt** la temperatura de  $200^\circ\text{C}$ , timp de 2ore.

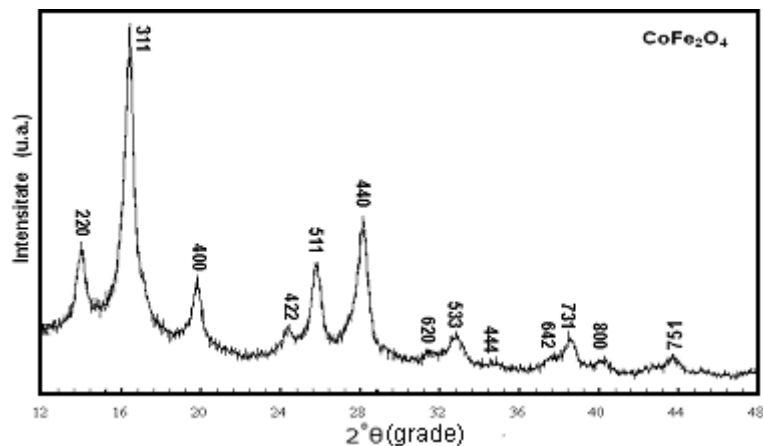


**Figura.3.4.** Ciclul de magnetizare pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  tratată termic la  $200^\circ\text{C}$ , timp de 2 ore

Ciclul de magnetizare a nanopulberii de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  prezintă o magnetizare de saturație de  $\sim 37\text{emu/g}$  și un câmp coercitiv de  $H_c = 490\text{ Oe}$ , valori caracteristice feritelor de cobalt în stare de pulbere, în concordanță cu datele din literatură [144].

### 3.1.1.2 Sinteza feritei de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) prin coprecipitare din $(\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{FeO}_6)$ și $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

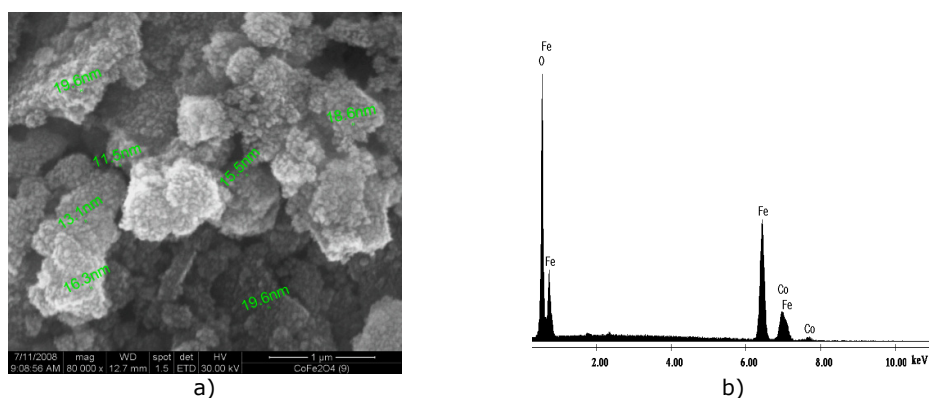
În figura 3.5. este prezentată difractograma RX pentru pulbera obținută prin **coprecipitare** la  $80^\circ\text{C}$  și tratată termic la  $200^\circ\text{C}$ .



**Figura.3.5.** Difractograma RX pentru pulbera tratată termic la  $200^\circ\text{C}$ , timp de 2 ore

Din difractogramă se evidențiază un grad de cristalinitate ridicat, iar benzile de difracție corespund fazei spinelice a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , conform fișei ASTM (JCPDS nr. 22 - 1086). Diametrul mediu al cristalitelor, calculat cu ecuația lui Scherrer este de 16.3 nm.

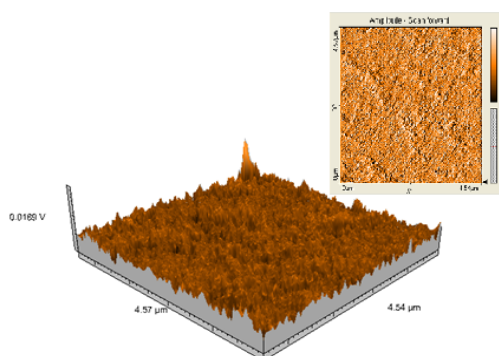
Imaginea SEM prezentată în figura. 3.6.a evidențiază faptul ca pulberea de ferită obținută la 200°C este constituită din nanoparticule fine, cu diametrul cuprins între 10 și 20 nm, aglomerate sub formă de agregate cu dimensiuni sub 1μm.



**Figura.3.6.** Imaginea SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru ferita de cobalt după tratamentul termic la 200°C, timp de 2 ore

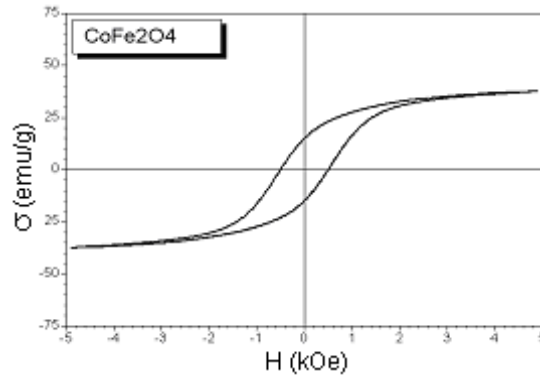
Rezultatele analizei elementale EDAX (Figura 3.6.b) indică un raport molar  $\text{Co:Fe} = 0,97$ , mai mic decât cel introdus în sinteză. Aceasta se poate atribui utilizării ca solvent a unei soluții hidroalcoolice (alcool etilic : apă = 1:1) datorită solubilității limitate în apă a acetilacetonatului de fier. Există probabilitatea, în acest caz, ca ionul  $\text{Co}^{2+}$  să nu fi precipitat complet, alături de  $\text{Fe(III)}$ . Astfel, este posibil ca pe lângă ferita de cobalt să se formeze și cantități mici de fază spinelică  $\text{Co}_3\text{O}_4$  care nu apar în spectrul RX datorită gradului scăzut de cristalizare și/sau suprapunerii benzilor de difracție.

Imaginea AFM a pulberii de ferită de cobalt obținută la 200°C (figura.3.7), evidențiază o morfologie neregulată a suprafeței, datorită prezenței agregatelor de dimensiuni mai mici care se aglomerează pe suprafață.



**Figura.3.7.** Imaginea AFM pentru ferita de cobalt tratată termic la 200°C, timp de 2 ore

În figura.3.8. este prezentat ciclul de magnetizare pentru pulberea de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obținută din **acetil acetonat de fier și azotat de cobalt** la temperatura de  $200^\circ\text{C}$ .



**Figura.3.8.** Curba de magnetizare pentru ferita de cobalt după tratamentul termic la  $200^\circ\text{C}$ , timp de 2 ore

În acest caz comportamentul magnetic este unul particular: ciclul de magnetizare indică un comportament superparamagnetic cu o magnetizare de saturație mult mai greu de atins (sunt necesare câmpuri cu un ordin de mărime mai mari). Explicăm aceasta, pe de o parte, prin faptul că diametrul particulelor este mai mic ( $D_m=16,3\text{nm}$ ) în comparație cu sinteza din precursori azotați, iar pe de altă parte pulberea de ferită obținută prin această metodă este cel mai probabil un amestec de compuși spinelici de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (indiscernabili prin difracție de raze X la scară nanometrică). Curba de magnetizare din figura 3.8. are alura celei pentru  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [145] cu deosebirea că s-a obținut la un câmp maxim cu un ordin de mărime mai mic, ceea ce este în concordanță cu prezența fierului în rețea.

### 3.1.2 Metoda coprecipitării asistate ultrasonic

Metoda coprecipitării asistată ultrasonic are la bază același principiu ca și coprecipitarea simplă, doar că utilizează unde ultrasonore pentru a agita acustic sau a modifica timpul de reacție, influențând astfel viteza de cristalizare.

Procesul de ultrasonare se bazează pe fenomenul de: formare, creștere și prăbușire a unor bule care se formează în lichid (cavitație). În urma acestor fenomene apar puncte de încălzire locală intense și presiuni ridicate într-un interval foarte scurt de timp de ordinul nanosecundelor.

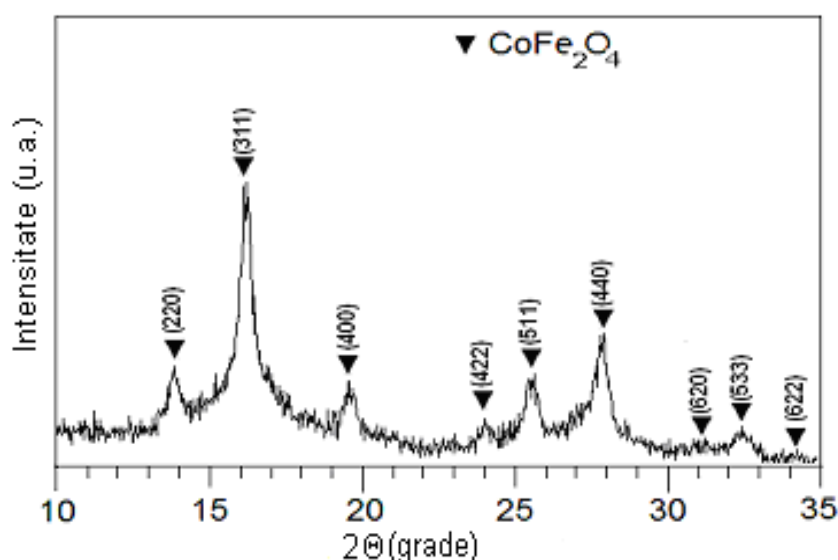
Pentru ultrasonare s-a folosit un procesor de ultrasonare tip *SONICS VIBRA-CELL model VCX - 750* cu sonotrodă imersată în soluție, cu puterea de 750 W și frecvență de 20 KHz.

Reactivii folosiți în sinteza feritei de cobalt prin metoda coprecipitării asistate ultrasonic au fost:

- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- NaOH soluție 1M folosit ca reactiv de precipitare.

Sărurile metalice amestecate în raport stoichiometric de 1:2 ( $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) au fost dizolvate în apă distilată într-un pahar berzelius în care s-a imersat o sondă de ultrasonare. Pentru precipitare s-a adăugat soluție 1M de NaOH până când pH-ul a atins valoarea 12. Suspensia rezultată a fost ultrasonată timp de 30 minute, menținându-se temperatura la 80°C, pentru definitivarea procesului de reacție.

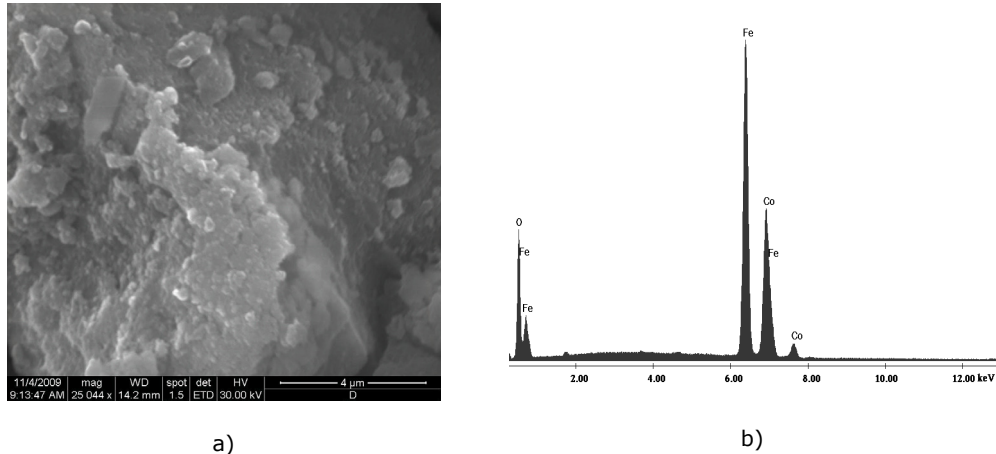
Separarea precipitatului obținut s-a realizat prin decantare și filtrare, apoi acesta a fost spălat de mai multe ori cu apă distilată până ce pH-ul apei de filtrare a fost egal cu pH-ul apei distilate (~7). Uscarea precipitatului s-a făcut în etuvă timp de 2 ore la temperatura de 80 C. Pulberea obținută a fost caracterizată prin difracție de raze X (XRD), microscopie electronică de baleaj (SEM-EDAX) și măsurători magnetice (magnetizare de saturație).



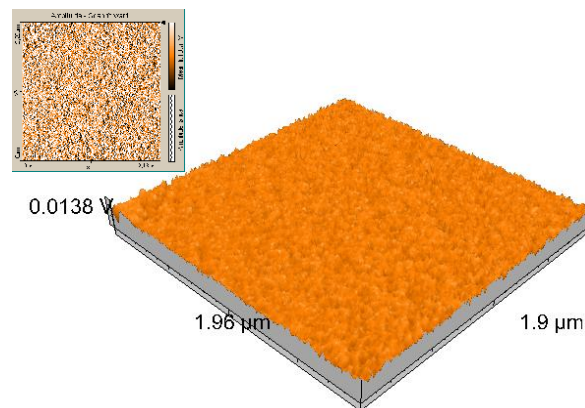
**Figura.3.9.** Diffractograma RX pentru ferita de cobalt obținută prin metoda coprecipitării asistată ultrasonic obținută la temperatura de 80°C

Diffractograma RX a pulberii obținută prin această metodă prezintă picurile de difracție caracteristice fazei spinelice, însă lărgimea acestora sugerează prezența cristalitelor de dimensiuni mici. Se remarcă totuși gradul de cristalizare relativ ridicat față de cazul coprecipitării simple pentru temperatura de 80°C, fără un tratament termic ulterior, cel mai probabil datorat „punctelor fierbinți” prezente în masa de reacție ca urmare a fenomenului de cavitație. Diametrul mediu al nanocristalitelor, calculate cu relația Scherrer este de 10,4 nm. Datorită acestor dimensiuni mici, particulele de ferită de cobalt obținute sunt puternic aglomerate, formând agregate micrometrice compacte, după cum reiese din imaginea SEM prezentată în figura 3.10.a.

Analiza elementală EDAX (Figura.3.10.b) a pus în evidență faptul că cei doi ioni metalici ( $\text{Co}^{2+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$ ) se găsesc în raport molar  $\text{Co}:\text{Fe} = 1:2$  caracteristic feritei de cobalt stoichiometrice.



a) b)  
**Figura.3.10.** Imaginea SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru ferita de cobalt obținută la 80°C prin metoda coprecipitării asistată ultrasonic

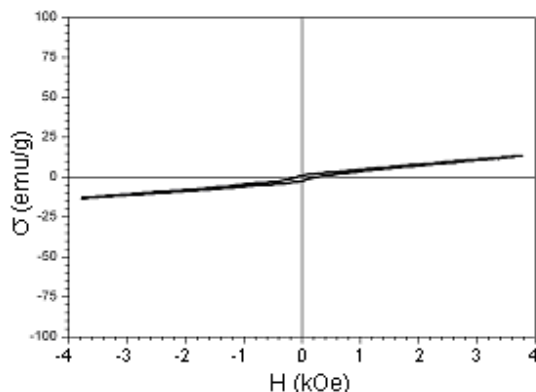


**Figura 3.11.** Imaginea AFM pentru ferita de cobalt obținută la 80°C prin metoda coprecipitării asistată ultrasonic

Morfologia suprafeței este regulată și evidențiază o distribuție uniformă a dimensiunii nanoparticulelor, cu diametre de până la 50 nm după cum se observă în figura 3.11.

În figura.3.12. este reprezentată curba de magnetizare a pulberii de ferită de cobalt obținută la 80°C direct din sinteză. Această pulbere prezintă o comportare slab magnetică, asemănătoare celei la care se referă figura 3.8. O posibilă explicație rezidă în faptul că este de așteptat ca la diametre de ordinul 10 nm particulele în stare nativă să prezinte tensiuni interne mari, care blochează rotația magnetizației sub acțiunea câmpului extern.





**Figura.3.12.** Ciclul de magnetizare pentru ferita de cobalt obținută prin metoda coprecipitării asistată ultrasonic

## 3.2 Metoda hidrotermală

Sinteza hidrotermală este una dintre cele mai utilizate tehnici de obținere a nanoparticulelor de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , prezentând multe avantaje cum ar fi: obținerea unui produs pur cu o omogenitate cristalină ridicată (care poate fi obținut direct în soluție la o temperatură de reacție relativ scăzută ( $<200^\circ\text{C}$ )), controlul asupra formei și dimensiunii particulelor, a dispersiei dimensionale, etc. Modul de lucru este prezentat în Schema 3.3.

Prin această metodă se obțin (din soluții apoase) diferite categorii de materiale nanostructurate, folosindu-se autoclave mici de tip Morey prevăzute cu căptușeală din teflon.

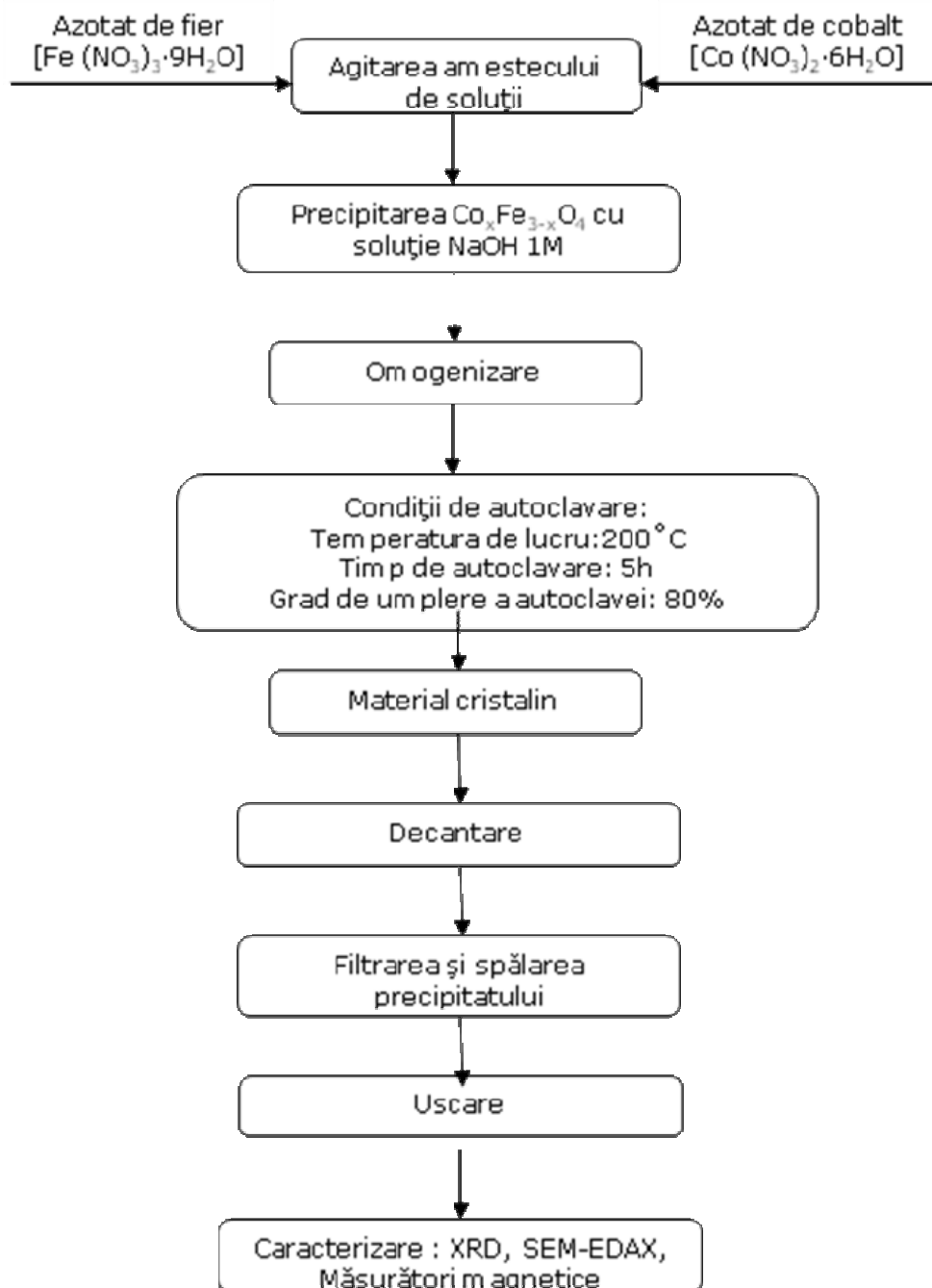
Controlul temperaturii, timpului și a pH-ului mediului de reacție contribuie la obținerea unor particule cu forma și de dimensiunile dorite.

### 3.2.1 Metoda hidrotermală clasică

*Reactivii folosiți în metoda hidrotermală clasică:*

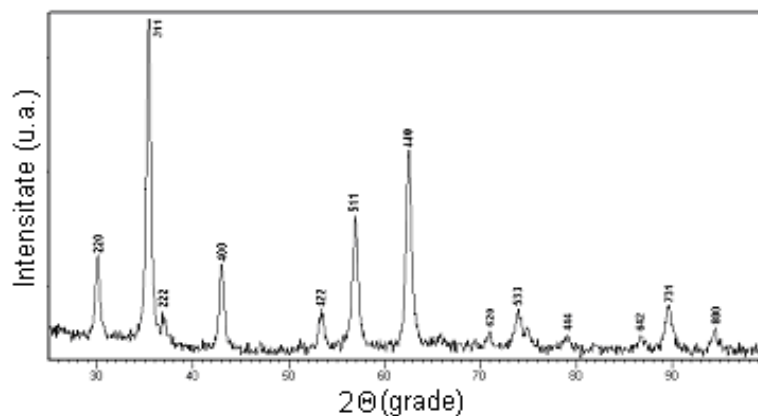
- azotat de fier ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ );
- azotat de cobalt ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ );
- soluție 1M de NaOH.

Procedeul experimental constă în realizarea amestecului de săruri (azotați de fier și cobalt) în rapoarte molare stabilite și precipitarea cu soluție 1M de NaOH sub agitare puternică pentru obținerea unei suspensii apoase omogene. Suspensia este introdusă în autoclava de teflon prevăzută cu manta de oțel pentru a asigura o bună etanșare. Procesul de autoclavare are loc la temperatura de  $200^\circ\text{C}$ , timp de 5 ore. După autoclavare, separarea particulelor s-a realizat prin decantare și filtrare, după care au fost uscate în etuvă la  $80^\circ\text{C}$  timp de 2 ore. Caracterizarea pulberii s-a făcut prin: difracție de raze X (XRD), microscopie electronică de baleiaj (SEM/EDAX), microscopie de forță atomică (AFM) și măsurători magnetice.



**Schema 3.3.** Protocolul de lucru pentru sinteza feritei de cobalt prin metoda hidrotermală

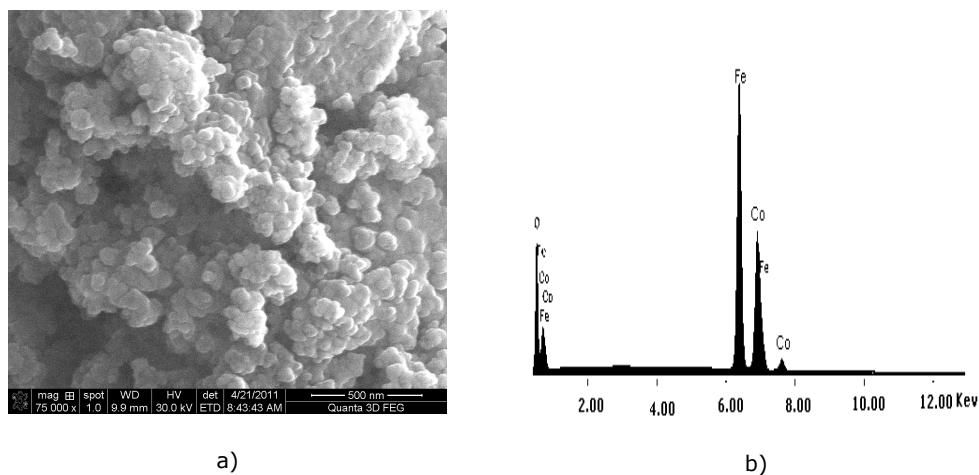
În figura 3.13. se prezintă difractograma RX a pulberii obținute la 200°C, timp de 5 ore.



**Figura 3.13.** Spectrul de difracție de raze X pentru ferita de cobalt obținută prin metoda hidrotermală

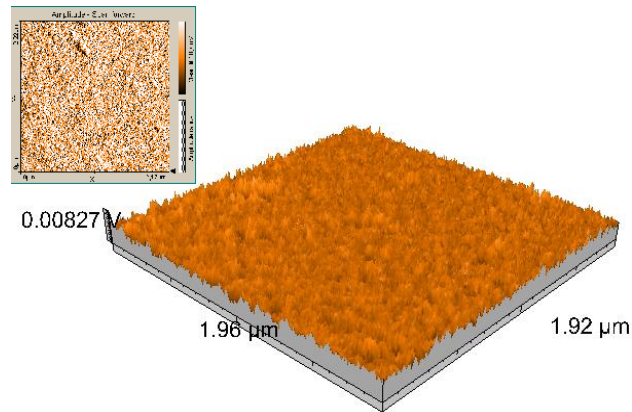
Din difractograma RX s-a identificat ca fază unică bine cristalizată faza spinelică  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (fisa ASTM (JCPDS) nr. 22-1086). Diametrul cristalitelor, obținute cu relația lui Scherrer din lățimea la jumătatea înălțimii maximelor de difracție a fost de 36,3 nm.

Imaginea SEM prezentată în figura 3.14.a evidențiază formarea de particule sferice de ferită, cu diametrul cuprins între 20 și 50 nm, aglomerate în formațiuni micrometrice.



**Figura 3.14.** Imaginea SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru ferita de cobalt obținută prin metoda hidrotermală

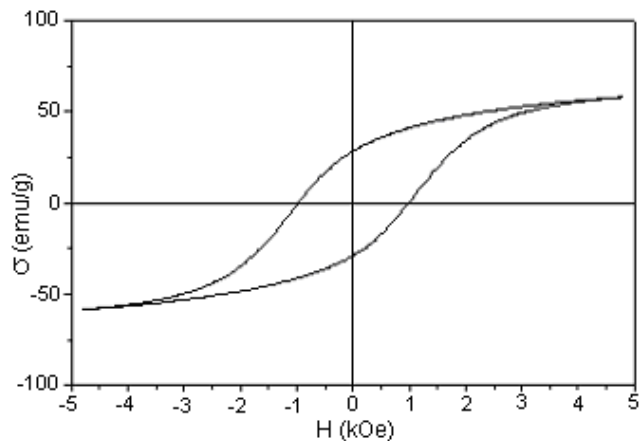
Raportul molar Co:Fe obținut prin analiza elementală EDAX (Figura 3.14.b) este foarte apropiat de 0.5, corespunzător feritei de cobalt stoichiometrice.



**Figura.3.15.** Imaginea AFM pentru ferita de cobalt obținută la 200°C prin metoda hidrotermală

Imaginea AFM prezentată în figura 3.15. evidențiază o morfologie neregulată, cu diametre ale particulelor de la suprafață de până la 50 nm, însă cu o distribuție dimensională ceva mai largă.

Curba de magnetizare (Figura 3.16.) evidențiază o comportare de tip histerezis magnetic caracteristică pulberilor de ferită în stare nativă (cu tensiuni interne mari). Magnetizația de saturație a fost estimată la 70 emu/g, valoare apropiată de cea raportată în literatură.

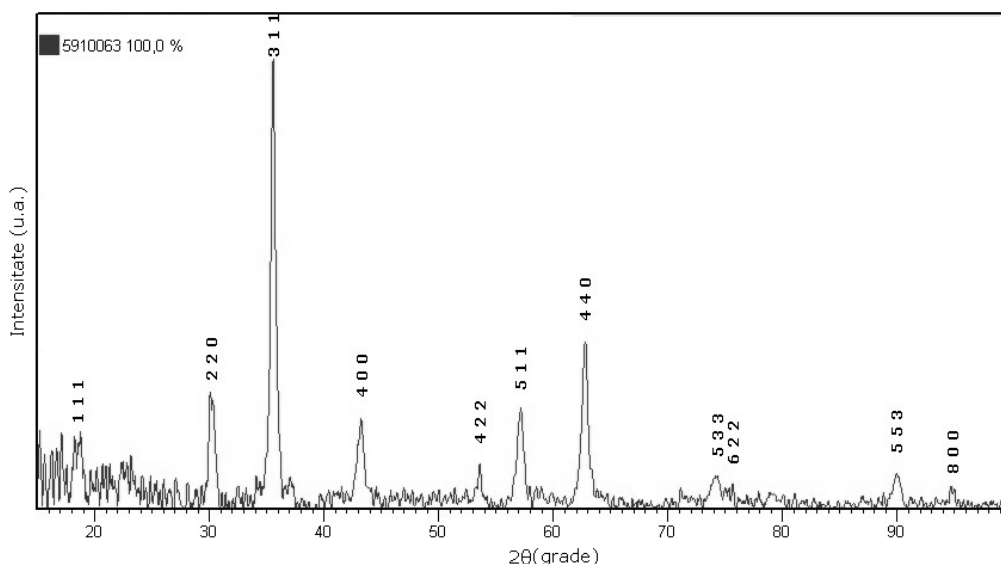


**Figura 3.16.** Ciclul de magnetizare pentru pulberea obținută prin metoda hidrotermală

### 3.2.1.1 Metoda hidrotermală cu surfactant dodecil sulfat de sodiu (DSS)

În acest caz, s-au folosit aceiași reactanți: azotat de cobalt ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) și azotat de fier  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  care au fost dizolvați în soluție 0,03M dodecil sulfat de sodiu (DSS), astfel încât raportul molar DSS:ioni metalici ( $\text{Co}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+}$ ) a fost 4:1. Precipitarea s-a realizat cu soluție 1M de NaOH până la pH=12. Suspensia obținută a fost introdusă în autoclava de teflon prevăzută cu manta de oțel pentru o etanșare cât mai bună. Condițiile de reacție au fost aceleași ca și la metoda hidrotermală clasică: temperatură 200°C, timp de autoclavare 5 ore și grad de umplere 80%.

Rolul surfactantului este acela de a proteja nanoparticulele de procesul de oxidare cu oxigenul atmosferic, precum și de a preveni aglomerarea acestora [146]. În figura 3.17. este prezentată difractograma RX pentru pulberea obținută la 200°C în prezența DSS.



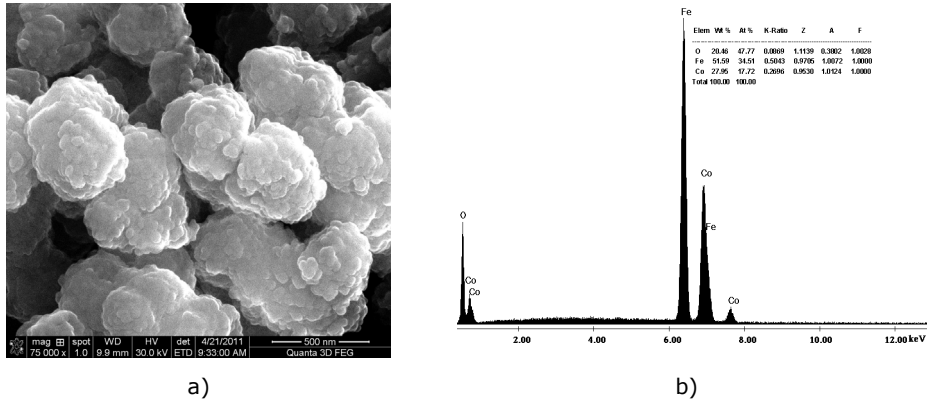
**Figura 3.17** Difractograma RX pentru pulberea obținută la 200°C în prezența DSS

Din difractograma prezentată în figura 3.17. s-au identificat liniile de difracție ale  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  bine cristalizate, ca fază unică. Diametrul mediu al cristalitelor calculat din maximele de difracție este de 26,1 nm.

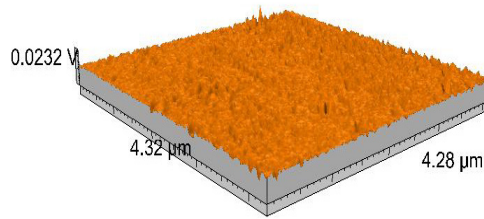
Imaginea SEM (Figura 3.18.) a pus în evidență prezența nanoparticulelor sferice de ferită de cobalt cu diametre sub 30 nm, formând agregate regulate submicrometrice.

Imaginea AFM prezentată în figura 3.19. evidențiază o morfologie relativ regulată a suprafeței.

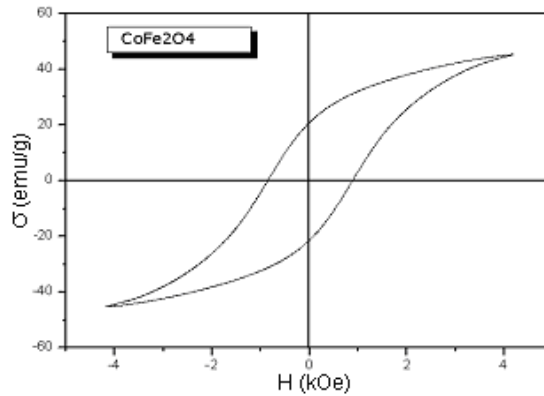
În figura 3.20. este prezentat ciclul de magnetizare pentru ferita de cobalt obținută la 200°C prin metoda hidrotermală în prezență de DSS.



**Figura 3.18.** Imaginea SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru ferita de cobalt obținută la 200°C prin metoda hidrotermală în prezență de DSS



**Figura 3.19.** Imaginea AFM pentru ferita de cobalt obținută la 200°C prin metoda hidrotermală



**Figura 3.20.** Ciclul de magnetizare pentru ferita de cobalt obținută prin metoda hidrotermală în prezența dodecil sulfatului de sodiu

Proprietățile magnetice ale pulberii sintetizate (Figura 3.20.) sunt asemănătoare celei prezentate în figura 3.16; magnetizația specifică de saturație a fost estimată la 60 emu/g, ușor mai mică decât în cazul pulberii sintetizate fără surfactant. Acest fenomen poate fi pus pe seama existenței pe suprafața nanoparticulelor de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a unei pelicule de agent tensioactiv (DDS) și acest lucru se observă în figura 3.18. (aglomerarea particulelor este mai scăzută).

### 3.2.2 Metoda hidrotermală asistată ultrasonic

Principiul acestei metode este același ca și în cazul metodei hidrotermale clasice, dar în acest caz se folosește agitarea amestecului de reactanți cu ajutorul ultrasunetelor, timpul de autoclavare este de 100 minute, condițiile de reacție fiind similare cu cele de la metoda hidrotermală clasică (temperatura 200°C, grad de umplere 80%).

Reactivii utilizați:

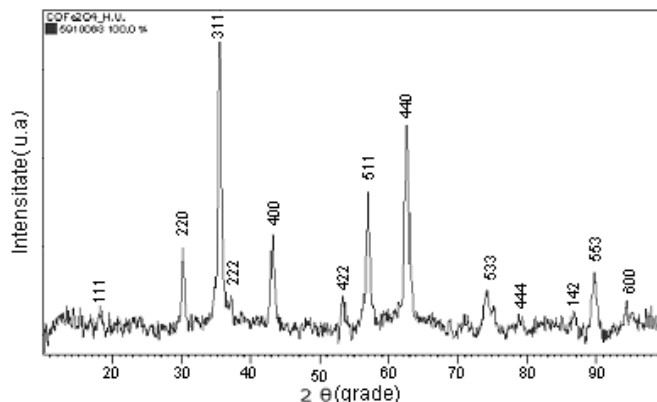
- azotat de fier ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ );
- azotat de cobalt ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ );
- soluție 1M de NaOH.

Motivul folosirii ultrasunetelor ca mediu de obținere a nanocristalelor este acela că producerea cristalizării feritei de cobalt din suspensie este favorizată de câmpul ultrasonic și apare la temperaturi și presiuni mult mai mici decât în cazul metodei hidrotermale clasice.

În acest caz viteza de cristalizare crește datorită creșterii numărului de centri de nucleație produși prin agitația dată de ultrasunete. Pe de altă parte, fenomenul de cavitație controlată din mediul de reacție împiedică creșterea cristalelor și formarea de conglomerate, iar particulele obținute au distribuție dimensională îngustă.

Caracterizarea nanopulberilor obținute la 200°C, timp de 100 minute a fost făcută prin difracție de raze X, microscopie electronică de baleiaj (SEM/EDAX), microscopie de forță atomică (AFM) și măsurători magnetice.

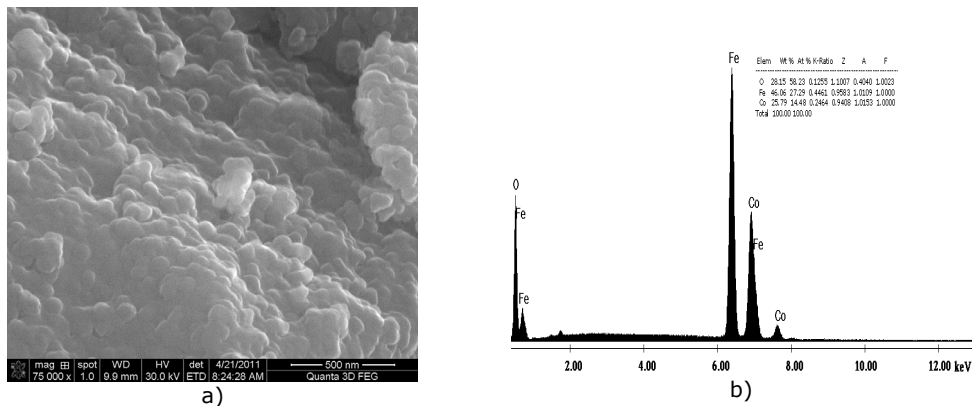
În figura 3.21. se prezintă difractograma RX a pulberii obținută la 200°C prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic.



**Figura 3.21.** Difractograma de raze X pentru ferita de cobalt obținută prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic

Difractograma RX prezintă liniile de difracție caracteristice feritei de cobalt (Fisa ASTM – JCPDS nr. 22 – 1086). Se remarcă intensitatea mare a picurilor, ceea ce sugerează un grad de cristalizare ridicat. Dimensiunea medie a cristalitelor calculată cu relația Scherrer este de 25,1 nm.

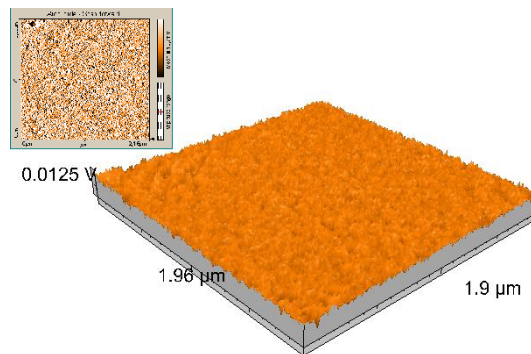
Imaginea SEM (Figura 3.22.a) evidențiază aglomerări compacte de particule sferice, cu diametrul cuprins între 30 și 80 nm, iar spectrul Edax (Figura 3.22.b) a evidențiat puritatea materialelor obținute, fiind identificate doar peak-urile corespunzătoare O, Fe, Co.



**Figura 3.22.** Imaginea SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru ferita de cobalt obținută prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic

Din cuantificarea EDAX (figura 3.22.b) rezultă că raportul atomic Co:Fe este de 0,53 corespunzător feritei de cobalt stoichiometrice.

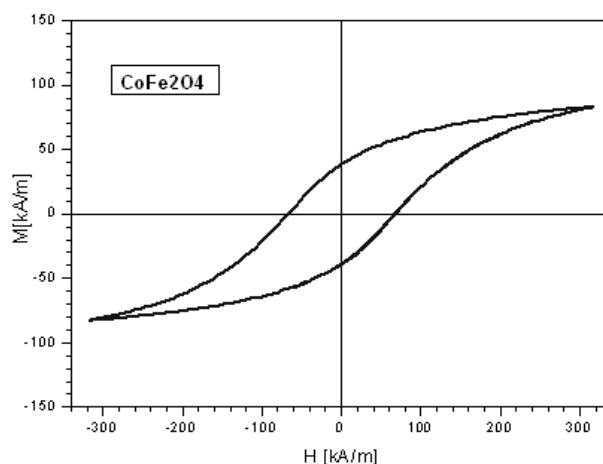
Imaginea AFM (Figura 3.23.) evidențiază o morfologie regulată a suprafeței, dimensiunile nanoparticulelor fiind în concordanță cu cele stabilite prin microscopie electronică de baleiaj.



**Figura 3.23.** Imagine AFM pentru ferita de cobalt obținută prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic



Curba de magnetizare din figura 3.24.evidențiază o comportare de tip histerezis magnetic asemănătoare celei din figura 3.16, caracteristică pulberilor de ferită în stare nativă (cu tensiuni interne mari). Magnetizația de saturație a fost estimată la 70 emu/g, valoare apropiată de cea raportată în literatură.



**Figura 3.24.** Ciclu de magnetizare pentru pulberea de ferită de cobalt obținută la 200°C prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic

### 3.2.3 Metoda hidrotermală în câmp de microunde

Principiul metodei este același ca și în cazul metodei hidrotermale clasice doar că în acest caz se folosește agitarea și încălzirea amestecului de reacție cu ajutorul microundelor. Condițiile de reacție pentru sinteza feritei de cobalt prin metoda hidrotermală asistată de microunde sunt: temperatura de lucru =200°C, timp de autoclavare de 30 minute și gradul de umplere al autoclavei a fost 80%.

Reactanții utilizați:

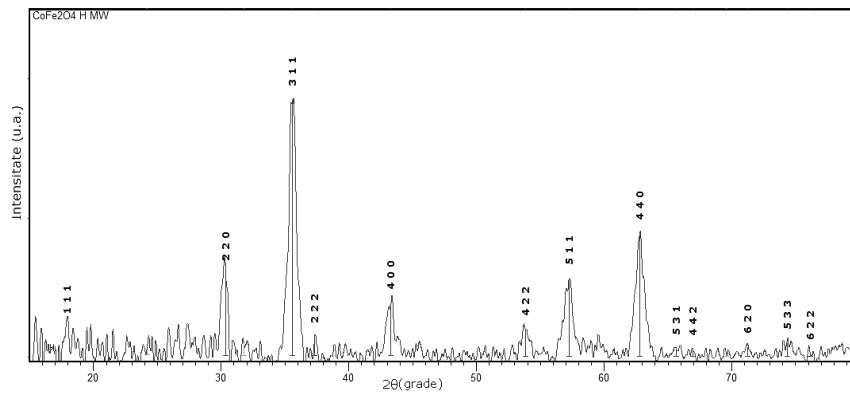
- azotat de fier ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ );
- azotat de cobalt ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ );
- soluție 1M de NaOH pentru precipitarea fazei oxidice.

Pulberea rezultată din sinteză la 200°C, timp de 30 minute a fost caracterizată prin difracție de raze X, microscopie electronică de baleiaj (SEME/DAX), microscopie de forță atomică (AFM) și măsurători magnetice.

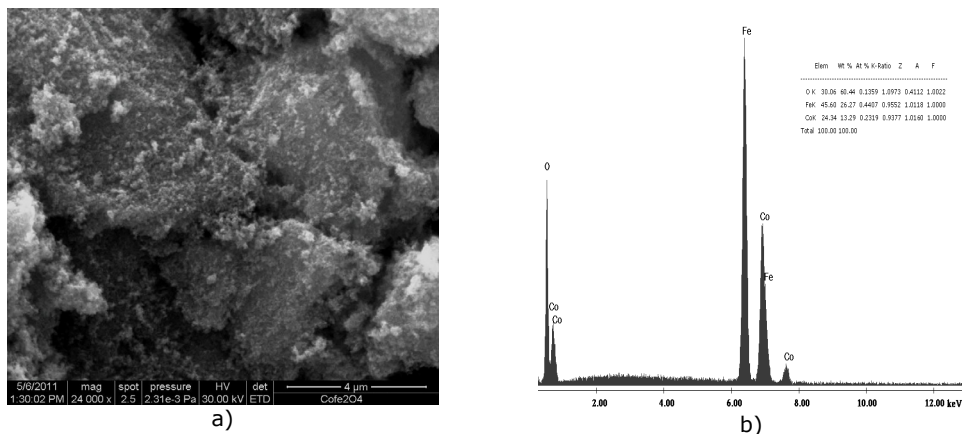
Difractograma RX prezentată în figura 3.25. confirmă formarea feritei de cobalt ca fază unică cristalină cu dimensiunea medie a cristalitelor de 16,7 nm.

Imaginea SEM (figura 3.26.a) a pulberii de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obținută la 200°C, evidențiază aglomerări micrometrice de particule sferice de ferită. Este dificil de estimat din imaginea SEM diametrul particulelor; cuantificarea EDX a pulberii a pus în evidență raportul molar stoichiometric Co:Fe=0,505. (figura 3.26.b).

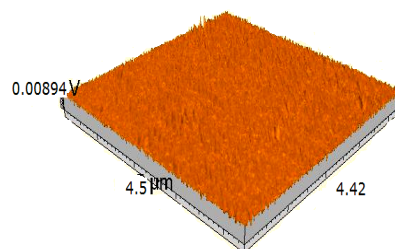
Morfologia suprafeței pulberii de ferită depusă pe suprafața netedă (sticlă), conform imaginii AFM prezentată în figura 3.27. este relativ uniformă, evidențiind nanoparticule cu diametre cuprinse între 20 și 50 nm.



**Figura 3.25.** Difractogramă de raze X pentru ferita de cobalt obținută la 200°C prin metoda hidrotermală asistată de microunde

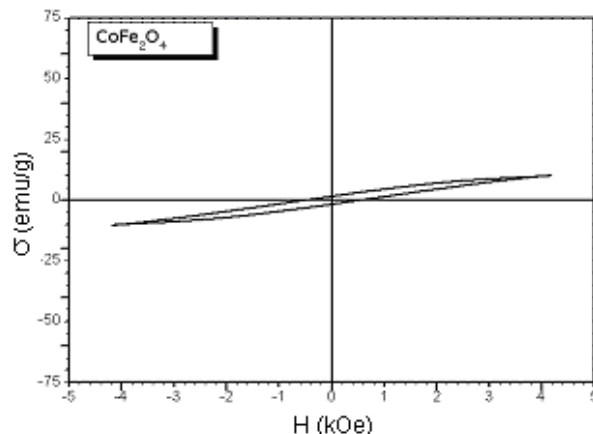


**Figura 3.26.** Imagine SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru ferita de cobalt obținută prin metoda hidrotermală asistată de microunde



**Figura 3.27.** Imagine AFM pentru ferita de cobalt obținută prin metoda hidrotermală asistată de microunde

Ciclul de magnetizare, prezentat în figura 3.28. indică un comportament de tip feromagnetic slab. Explicăm aceasta, prin existența unor importante tensiuni interne în nanocristalele aflate în stare nativă ( greu magnetizabile).



**Figura 3.28.** Cicluri de magnetizare pentru ferita de cobalt obținută prin metoda hidrotermală asistată de microunde

### 3.2.4 Metoda hidrotermală cu încălzire rapidă

Procedeul experimental constă în încălzirea amestecului de reacție într-o baie cu ulei siliconic preîncălzit. Reactanții utilizați au fost: azotații de cobalt și fier în rapoart molar 1:2, care au fost dizolvați în apă și omogenizați pe un agitator magnetic prevăzut cu plită de încălzire de tip *Heidolph MR 3001*.

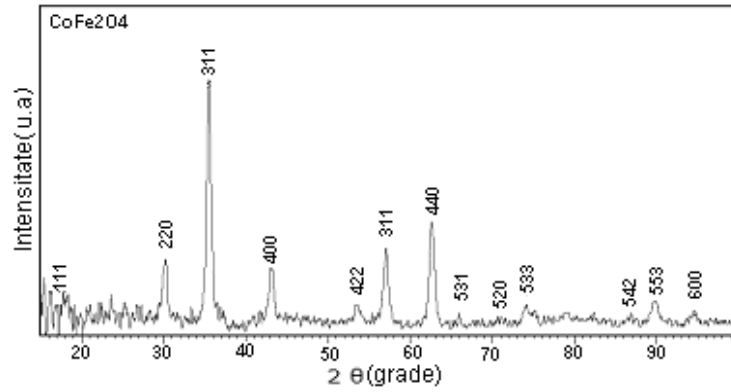
Precipitarea s-a făcut cu soluție 1M de NaOH sub agitare continuă. Amestecul de reacție a fost transferat în autoclava de cuarț prevăzută cu manta de oțel, care apoi a fost introdusă în baia cu ulei siliconic încălzit în prealabil la 200°C. Temperatura s-a menținut la 200°C timp de 30 minute, după care autoclava a fost răcită rapid într-o baie de apă. Precipitatul obținut, după filtrare și spălare, a fost uscat în etuvă la 80°C, timp de 2 ore.

Materialul obținut a fost caracterizat prin difracție de raze X, microscopie electronică de baleiaj (SEM/EDAX), microscopie de forță atomică (AFM) și măsurători magnetice.

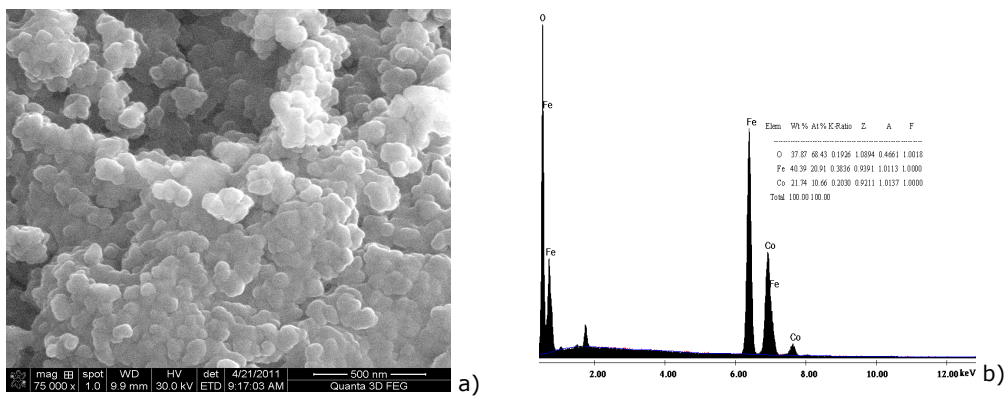
În figura 3.29. este prezentată difractograma de raze X a pulberii rezultate din sinteză la 200°C, 30min. Difractograma prezintă peak-uri caracteristice CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> conform fișei ASTM (JCPDS) nr. 22 - 1086) și se constată că nu se înregistrează linii ale altor faze secundare. Diametrul mediu al cristalitelor este de 16,7 nm.

Imaginea SEM (figura 3.30.a) pune în evidență faptul că în aceste condiții ferita se obține sub formă de nanoparticule sferice aglomerate, cu diametru curpîns între 30 și 50 nm.

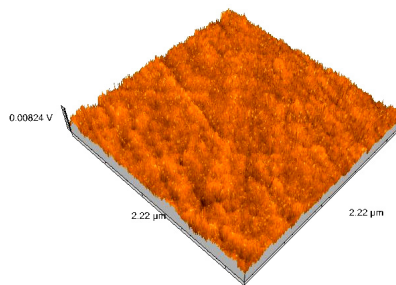
Imaginea AFM prezentată în figura 3.31. evidențiază o morfologie neregulată a suprafeței agregatelor micrometrice.



**Figura 3.29.** Difractograma de raze X pentru pulberea obținută la 200°C prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă

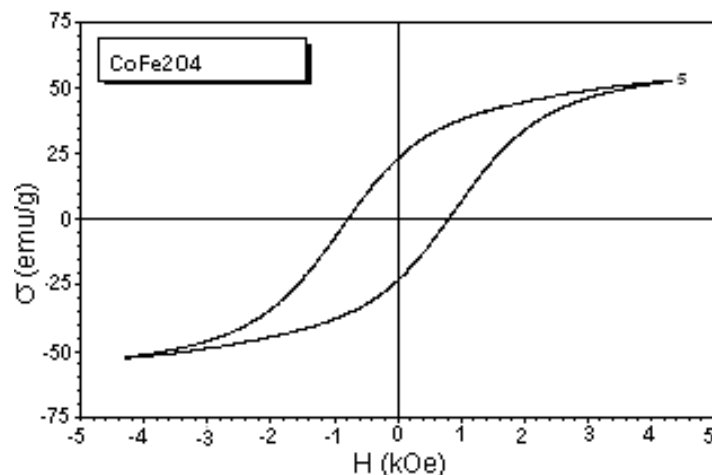


**Figura 3.30.** Imaginea SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru ferita de cobalt obținută la 200°C prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă



**Figura 3.31.** Imagine AFM pentru ferita de cobalt obținută la 200°C prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă

Curba de magnetizare reprezentată în figura 3.32 evidențiază o comportare de tip histerezis magnetic caracteristică pulberilor de ferită în stare nativă (cu tensiuni interne mari). Magnetizația de saturație a fost estimată la 60 emu/g.



**Figura 3.32.** Ciclu de magnetizare pentru ferita de cobalt obținută la 200°C prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă

### 3.3 Metoda solvotermală

Metoda solvotermală se bazează pe același principiu ca metoda hidrotermală, cu deosebirea că în acest caz se folosesc de obicei ca mediu de reacție solvenți organici. Alegerea solventului potrivit și controlul judicios al parametrilor de reacție permit obținerea de nanocristale cu dimensiuni și forme de cristalizare controlate. Prin această metodă se urmărește diminuarea gradului de aglomerare a particulelor, obținerea unei distribuții dimensionale mici și controlul asupra morfologiei suprafețelor.

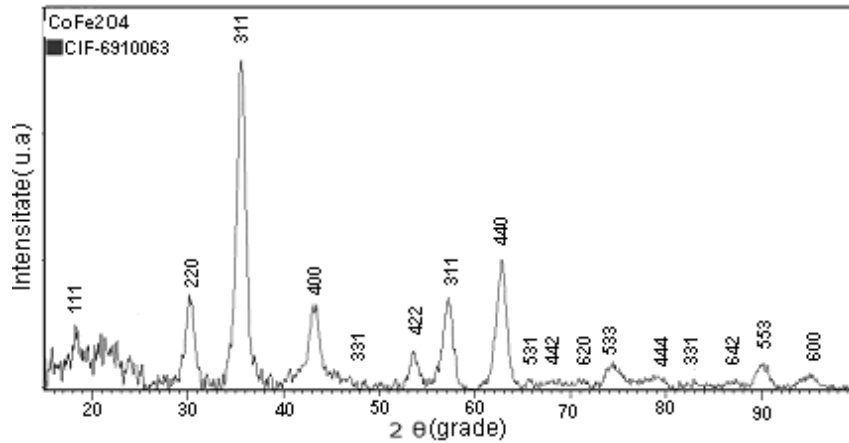
Reactivii utilizați au fost:

- azotat de fier ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ );
- azotat de cobalt ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ );
- soluție 1M de NaOH.

Mediul de reacție folosit a fost amestec 1:1 etilen glicol:polietilen glicol (PEG 400).

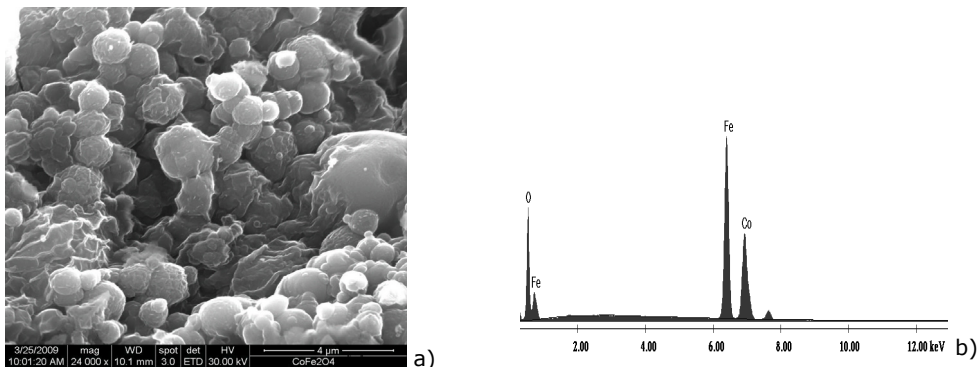
În figura 3.33. este prezentată difractograma de raze X a pulberii obținute la 200°C, timp de 5 ore.

În difractograma de raze X se identifică toate peak-urile de difracție ale feritei de cobalt în concordanță cu fișa ASTM (JCPDS) nr. 22 – 1086. Dimensiunea medie a nanocristalitelor, calculată cu relația lui Sherrer este de 11,8 nm.



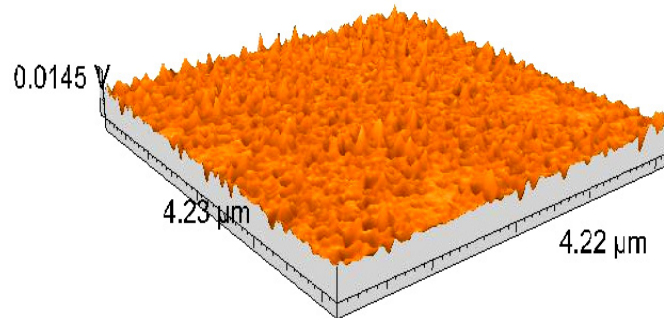
**Figura 3.33.** Difractograma de raze X pentru pulberea obținută prin metoda solvotermală

Imagina SEM prezentată în figura 3.34. evidențiază agregate aproximativ sferice de particule mici de ferită, majoritatea de până la 1  $\mu\text{m}$ . Aspectul pulberii este unul particular, agregatele de particule feritice părând a fi "învelite" într-o peliculă superficială.



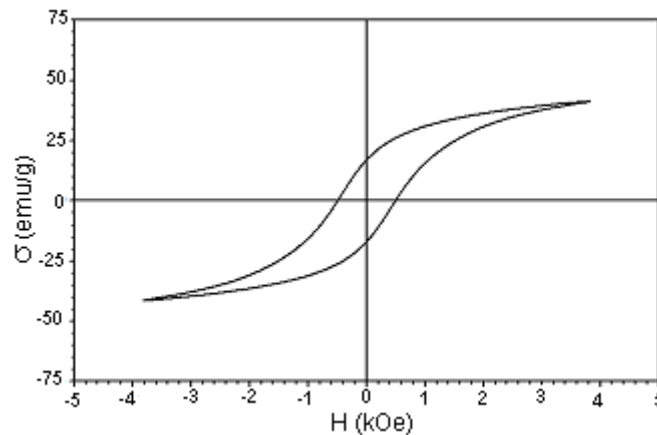
**Figura 3.34.** Imaginea SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru ferita de cobalt obținută prin metoda solvotermală

Imagina AFM (Figura 3.35.) pune în evidență caracterul nanometric al particulelor de ferită de cobalt obținută prin metoda solvotermală. Diametrul particulelor variază între 20-70 nm, cu o distribuție a dimensiunilor destul de largă, imprimând o morfologie neuniformă a suprafeței.



**Figura 3.35.** Imaginea AFM pentru ferita de cobalt obținută la 200°C prin metoda solvotermală

În figura 3.36. se prezintă ciclul de magnetizare pentru ferita de cobalt obținută prin metoda solvotermală la temperatura de 200°C, timp de 5ore.



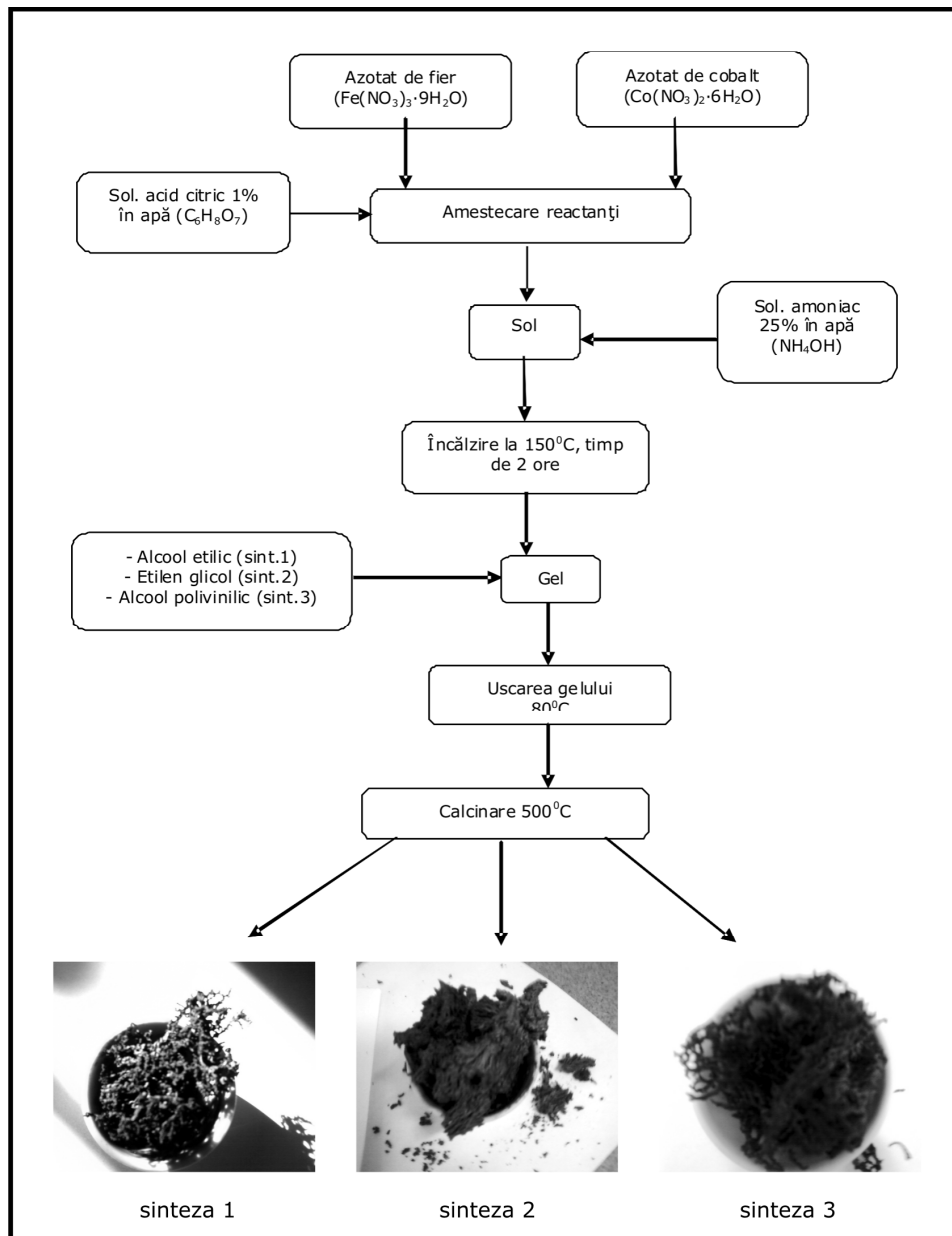
**Figura 3.36.** Curba de magnetizare pentru ferita de cobalt obținută prin metoda solvotermală

Comportarea magnetică a pulberii obținute prin metoda solvotermală este prezentată în figura 3.36. În comparație cu probele anterioare, se observă un ciclu de histerezis mai îngust, respectiv un câmp coercitiv ( $H_c$ )  $\sim$  500 Oe. Magnetizația de saturație a fost estimată la 50emu/g. În acest caz există posibilitatea, după cum a reieșit și din imaginea SEM, ca particulele să se fi acoperite cu o peliculă superficială de polimer ceea ce duce la o comportare mai apropiată de cea superparamagnetică.

### 3.4 Metoda sol-gel

#### 3.4.1 Metoda sol-gel (cu săruri azotați de fier și cobalt)

Sintezele au fost efectuate conform schemei de mai jos (Schema 3.4.)



**Schema 3.4.** Schema de obținere a feritei de cobalt prin metoda sol-gel



Reactivii utilizați au fost:

- Azotat de cobalt ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ );
- Azotat de fier ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ );
- Acid citric ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ );
- Alcool etilic; (*sinteza 1*)
- Etilen glicol; (*sinteza 2*)
- Alcool polivinilic; (*sinteza 3*)
- Amoniac soluție 25% ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

Metoda sol-gel constă în amestecarea în cantități stoichiometrice a azotaților de fier (III) și cobalt (II) și dizolvarea în soluție 1% de acid citric, sub agitare continuă pe un agitator magnetic de tip Heidolph MR 3001 prevăzut cu plită de încălzire. Temperatura s-a menținut la  $60^\circ\text{C}$ , timp de 10 minute, după care s-a adăugat soluție de  $\text{NH}_4\text{OH}$  până la  $\text{pH}=8$ . Temperatura s-a ridicat treptat până la  $150^\circ\text{C}$  și s-a menținut până la obținerea unei soluții vâscoase, moment în care se adaugă agentul de gelifiere: alcool etilic (*sinteza 1*), etilen glicol (*sinteza 2*) și alcool polivinilic (*sinteza 3*) când se formează gelul propriu zis.

Gelurile obținute în cele trei sinteze au fost uscate la temperatura de  $80^\circ\text{C}$  și calcinate la  $500^\circ\text{C}$ , timp de 2 ore. În urma tratamentului termic au rezultat unele structuri agregate care prin mojarare s-au transformat într-o pulbere fină, care a fost caracterizat prin: spectroscopie FT-IR, difracție de raze X, SEM/EDAX și măsurători magnetice.

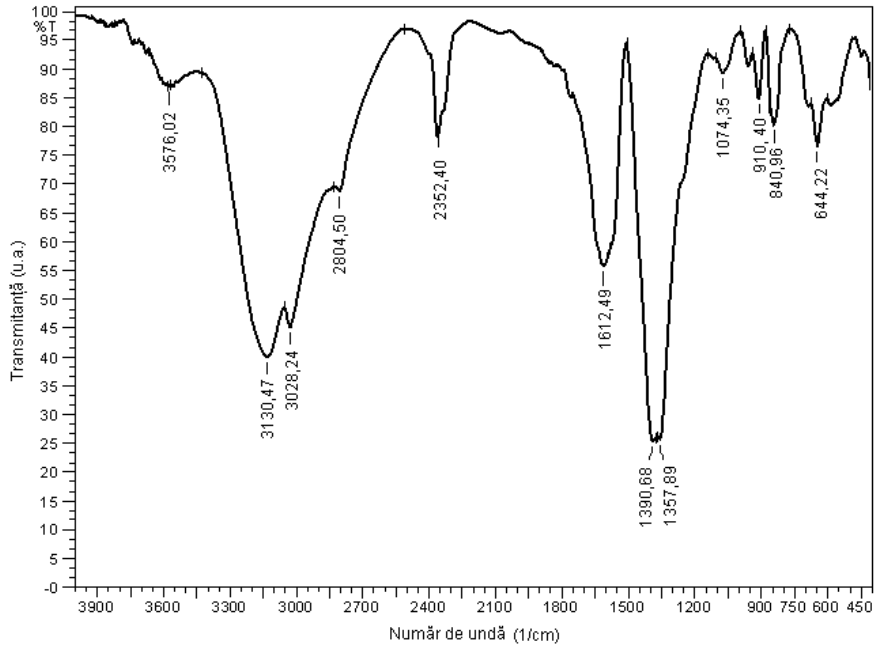
### 3.4.2 Metoda sol-gel cu alcool etilic (Sinteza 1)

Gelul obținut la  $150^\circ\text{C}$  a fost caracterizat prin spectrometrie FT-IR, pentru a identifica formarea compușilor organometalici.

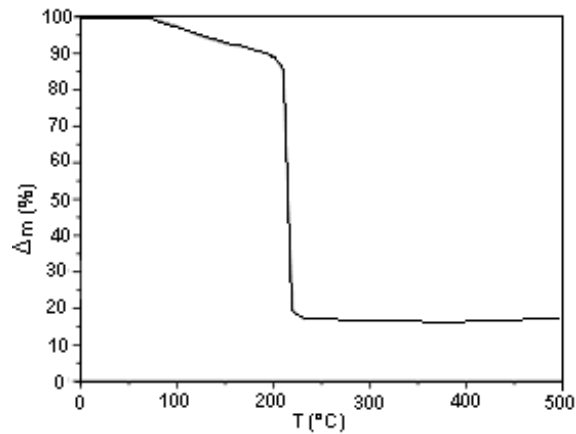
Spectrul FT-IR obținut este prezentat în figura 3.37. Benzile din domeniul  $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  corespund vibrațiilor caracteristice grupărilor  $\text{--OH}$  neasociate prin legături de hidrogen, provenite din acidul citric [147]. Banda largă din acest domeniu include probabil și benzile corespunzătoare grupărilor  $\text{CH}$  și  $\text{CH}_2$  din domeniul  $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ . Banda localizată la  $1612\text{ cm}^{-1}$  se datorează vibrațiilor asimetrice la grupărilor  $\text{COO--}$ , în timp ce banda intensă de la  $1390\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$  corespunde vibrațiilor simetrice ale grupărilor  $\text{--COO--}$  [148]. Prezența acestor benzi confirmă faptul că grupările carboxilat sunt coordonate la ionii metalici, respectiv formarea carboxilaților metalici, a chelaților ionilor metalici cu acidul citric. Intensitatea pronunțată a benzii din domeniul  $1340\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$  și desplicarea vârfului acesteia se datorează suprapunerii vibrațiilor simetrice ale grupărilor carboxilat cu vibrațiile asimetrice ale grupărilor  $\text{--C--O--C--}$  [149].

Din evoluția curbei TG a gelului ( $150^\circ\text{C}$ ) figura 3.38. se constată că în intervalul  $180\text{--}200^\circ\text{C}$  are loc o pierdere de masă cu viteză mare atribuită descompunerii precursorului organo-metalic format. Pierderea de masă de aproximativ 10% în intervalul  $80\text{--}180^\circ$  se datorează eliminării substanțelor volatile (apă, alcool etilic).

Creșterea ușoară de masă înregistrată până la  $500^\circ\text{C}$  se poate datora reducerii ionilor metalici ( $\text{Fe}^{3+} \Rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ) care poate avea loc datorită mediului reducător generat la descompunerea părții organice a precursorului care ulterior  $\text{Fe}^{2+}$  se reoxidează la  $\text{Fe}^{3+}$ . La  $500^\circ\text{C}$  se poate spune că se găsește formată ferita de cobalt.

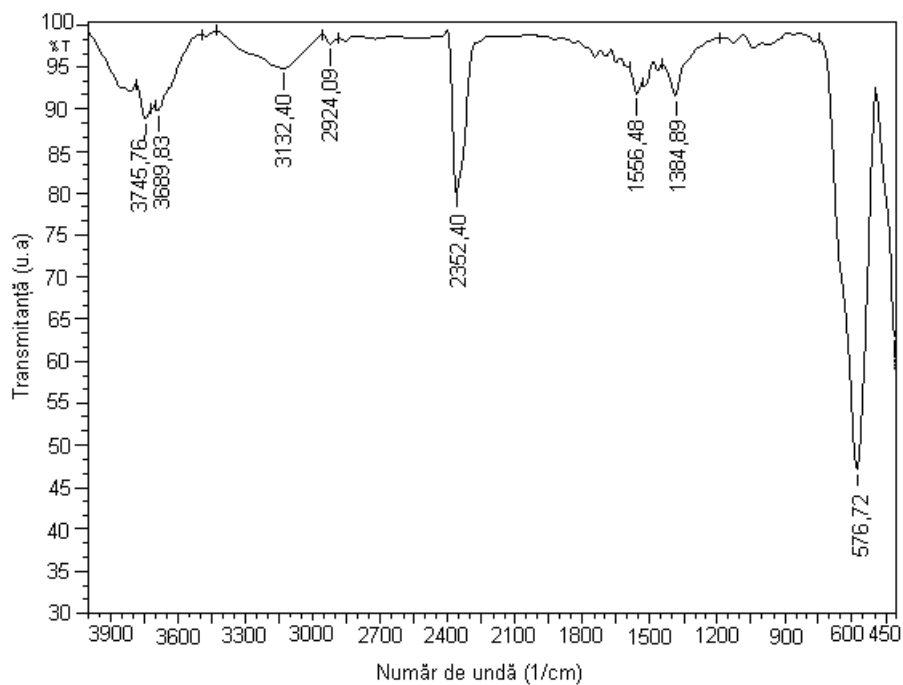


**Figura 3.37.** Spectrul FT-IR al gelului obținut la 150°C prin metoda sol-gel cu alcool etilic



**Figura 3.38.** Curba TG a gelului obținut la 150°C prin metoda sol-gel cu alcool etilic

Produsul de descompunere al gelului precursor la 500°C a fost studiat prin spectrometrie FT-IR. Spectrul FT-IR obținut prezentat în figura 3.39. evidențiază arderea completă a părții organice și formarea feritei de cobalt identificată prin banda intensă de la  $576\text{ cm}^{-1}$  [150].



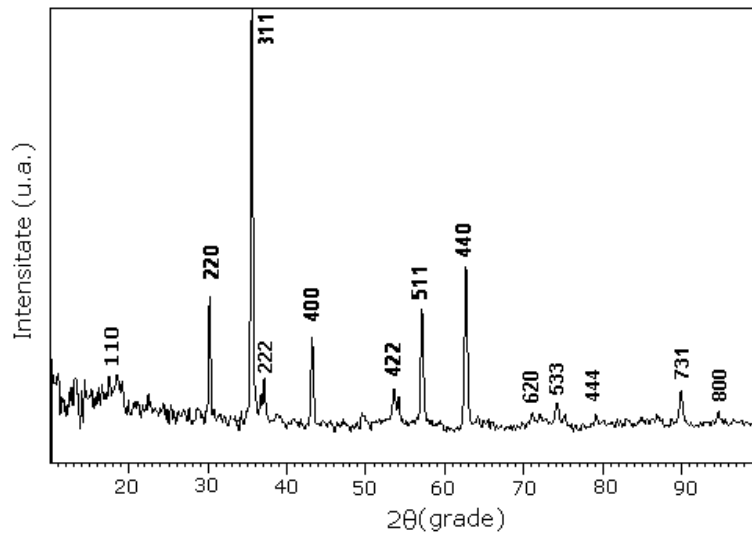
**Figura 3.39.** Spectrul FT-IR al pulberii oxidice obținută prin calcinarea gelului la 500°C

În vederea arderii cât mai complete a părții organice, precursorii obținuți (gelurile) au fost calcinați pentru 2 ore la temperatura de 500°C. În urma calcinării s-a obținut o pulbere foarte fină, cu volum mare, datorită gazelor degajate în timpul arderii, după cum se observă din imaginea prezentată în figura 3.40.



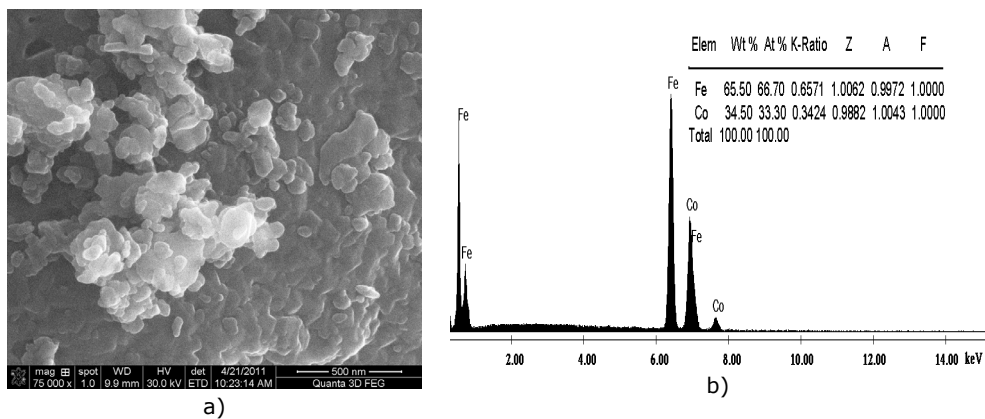
**Figura 3.40.** Imaginea pulberii obținute în urma calcinării gelului la 500°C

Difractograma RX a pulberii obținute la  $500^\circ\text{C}$  evidențiază prezența liniilor caracteristice feritei de cobalt bine cristalizată (Figura 3.41.). Dimensiunea medie a nanocristalitelor, obținută din lățimea la jumătatea înălțimii a pick-urilor de difracție este de 29,7 nm.



**Figura 3.41.** Difractograma RX a pulberii calcinate la  $500^\circ\text{C}$  obținută prin metoda sol -gel în alcool etilic

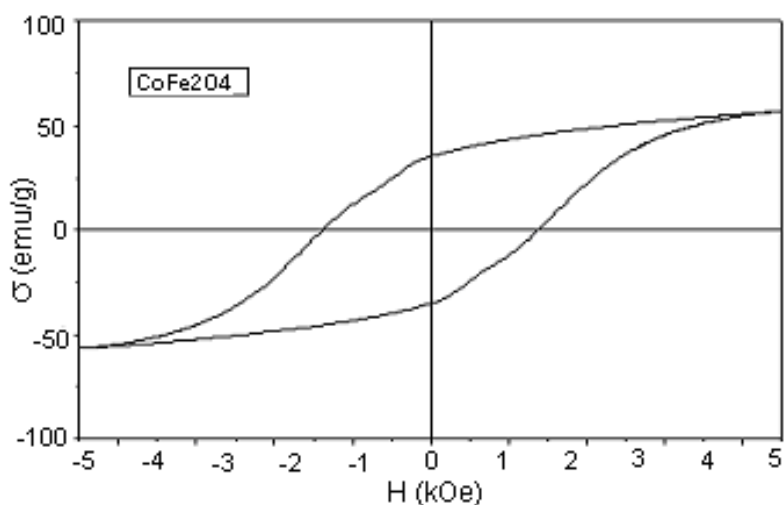
Imaginea SEM a pulberii obținute  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  la  $500^\circ\text{C}$  evidențiază un aspect particular al aglomerărilor de nanoparticule, care poate fi datorat prezenței carbonului rezidual ce acoperă suprafața agregatelor ca o peliculă (Figura 3.42.a).



**Figura 3.42.** Imagine SEM și spectrul EDAX pentru  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=1$ ) obținută prin metoda sol-gel în alcool etilic

Analiza EDAX a confirmat raportul stoichiometric Co:Fe=1:2 în pulberea de ferită de cobalt sintetizată (Figura 3.42.b).

Comportarea magnetică a pulberii de ferită de cobalt sintetizată prin metoda sol-gel în prezența alcoolului etilic (figura 3.43.) pune în evidență, prin valoarea ridicată a câmpului coercitiv ( $H_c = 1400$  Oe), existența tensiunilor interne mari în stare nativă un comportament apropiat de cel al pulberilor micrometrice de ferită de cobalt [151]. O influență asupra acestei comportări poate fi datorată prezenței particulelor foarte fine de carbon care acoperă nanocristalitele magnetice de ferită de cobalt. Magnetizația de saturație a fost estimată la 60 emu/g.

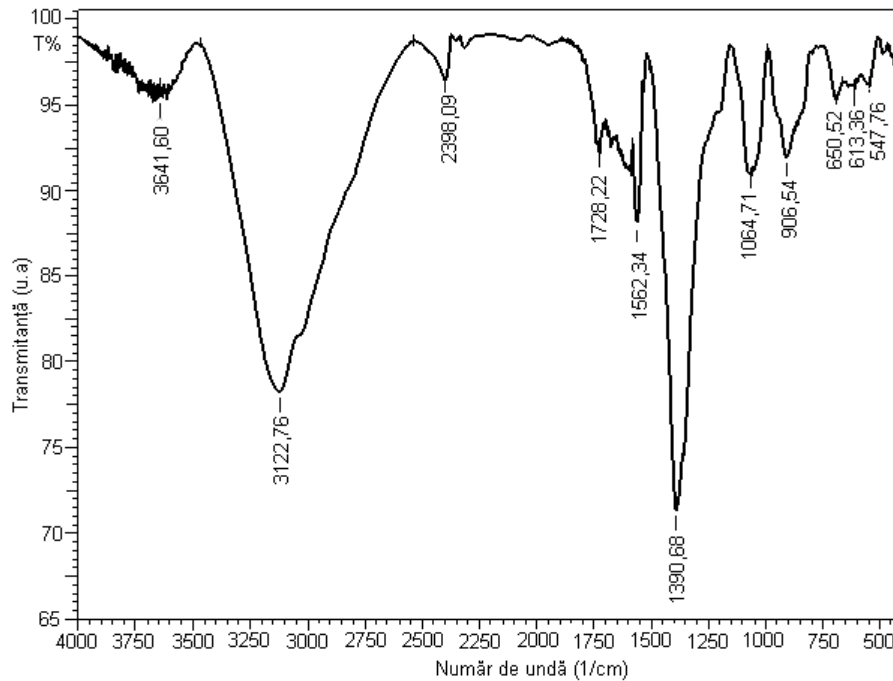


**Figura 3.43.** Ciclul de magnetizare pentru pulberea de ferită de cobalt obținută prin metoda sol-gel cu alcool etilic

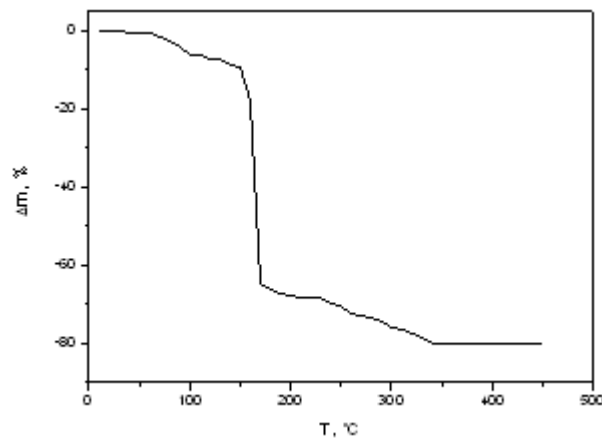
### 3.4.3 Metoda sol-gel cu etilenglicol (Sinteza 2)

În figura 3.44. se prezintă spectrul FT-IR al gelului obținut la 150°C în prezența etilen glicolului. Se evidențiază prezența grupărilor -OH asociate prin legături de hidrogen, prin banda largă cu vârful la  $\sim 3130$   $\text{cm}^{-1}$ , precum și prezența grupărilor -C - O - C - prin banda intensă de la 1390  $\text{cm}^{-1}$ . În spectru se evidențiază și benzi atribuite grupării carboxilice COO- simetrice și asimetrice dar și banda de la aproximativ 1380  $\text{cm}^{-1}$  atribuită grupării  $\text{NO}_3^-$  [152]. Aceasta face să considerăm că gelul este un amestec de compuși organometalici și azotați metalici.

Gelul supus analizei termice (figura 3.45.) are o comportare similară gelului obținut în prezența alcoolului etilic (figura 3.40.). Pierderea de masă până la 150°C de aproximativ 10% se poate datora eliminării compușilor volatili (etilen glicol, apă). În intervalul 150-170°C are loc o pierdere de masă cu viteză mare ce poate fi atribuită combustiei părții organice din compusul organo-metalic. Pierderea de masă cu viteză mică din intervalul 170-340°C se poate datora descompunerii azotaților reziduali prezenți în proba sintetizată.



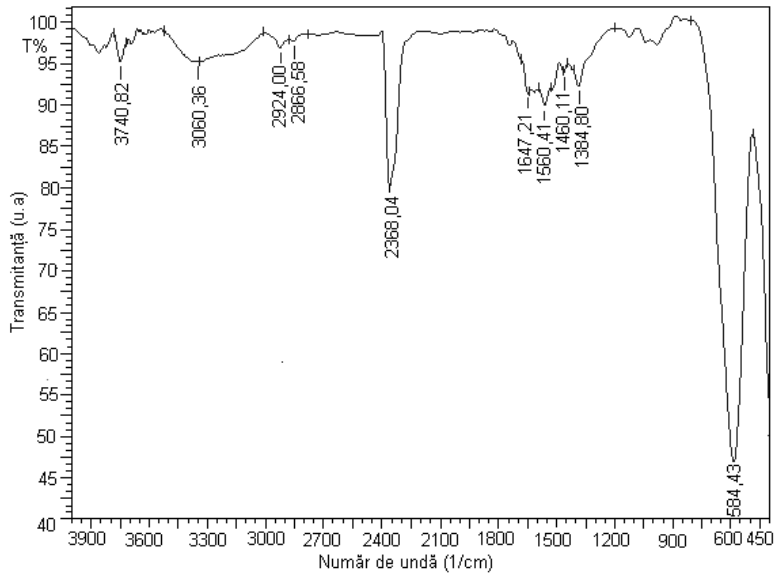
**Figura 3.44.** Spectrul FTIR al gelului obținut la 150°C prin metoda sol-gel cu etilenglicol



**Figura 3.45.** Curba TG a gelului obținut la 150°C prin metoda sol-gel cu etilenglicol

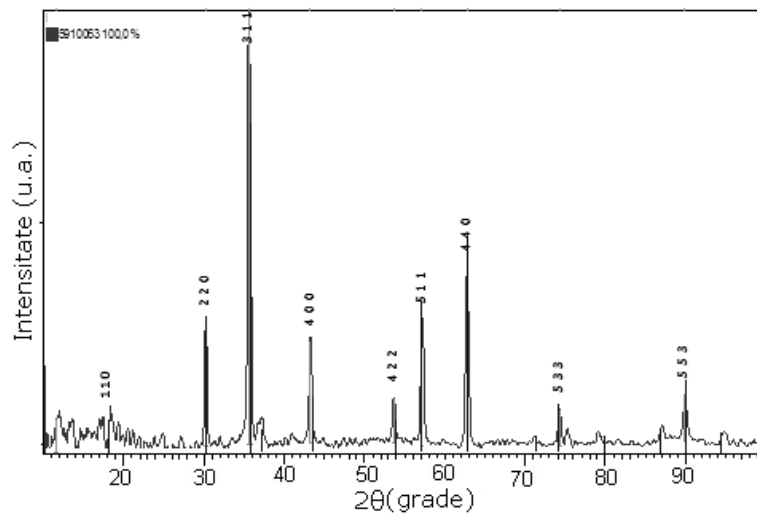
Din rezultatele obținute în urma analizei termice s-a stabilit ca temperatură de calcinare a gelului, temperatura de 500°C.

Spectrul FT-IR al produsului de calcinare la 500°C a gelului, prezentat în figura 3.46, arată descompunerea aproape totală a părții organice și formarea feritei spinelice ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) evidențiată prin banda intensă cu vârful la  $584\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 3.46.** Spectrul FT-IR al produsului de descompunere la 500°C a gelului obținut cu etilenglicol

Formarea feritei de cobalt ca produs al calcinării gelului precursor la 500°C timp de 2 ore este confirmată prin prezența picurilor de difracție caracteristice feritei de cobalt (figura 3.47.). Dimensiunea medie a cristalitelor, obținută din lățimea picurilor de difracție la jumătatea înălțimii a fost de 20,9 nm.



**Figura 3.47.** Difractograma RX a pulberii obținută prin calcinarea la 500°C a gelului cu etilenglicol

Imaginea SEM (figura 3.48.a) a pulberii obținute la  $500^\circ\text{C}$  evidențiază prezența nanoparticulelor de ferită cu dimensiuni sub 100 nm, mai puțin aglomerate, comparativ cu cele obținute prin metoda sol-gel cu etilen glicol. Analiza elementală EDAX (figura 3.48.b) a pus în evidență un raport atomic  $\text{Co} : \text{Fe} = 0.45$ , ușor mai mic decât cel teoretic.

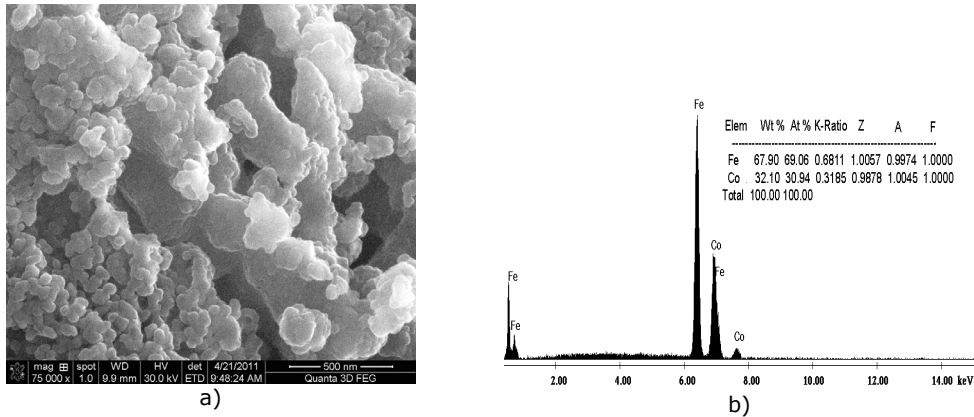


Figura 3.48. Imaginea SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru pulberea de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obținută prin metoda sol-gel cu etilenglicol

Curba de magnetizare a pulberii de ferită obținută prin calcinarea gelului cu etilenglicol la  $500^\circ\text{C}$ , redată în figura 3.49, prezintă caracteristici asemănătoare cu cele ale pulberii obținute cu alcool etilic. Datorită gradului mai scăzut de aglomerare, evidențiat în acest caz prin microscopia SEM, atât magnetizarea de saturație cât și câmpul coercitiv au valori mai mici:  $M_s = 50 \text{ emu/g}$ ,  $H_c = 1000 \text{ Oe}$ . În plus sunt evidențiate două faze magnetice, posibil din cauza unor tensiuni mecanice neuniform distribuite în stare nativă.

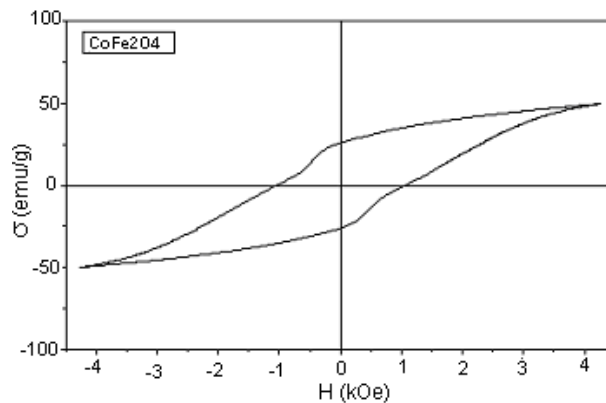
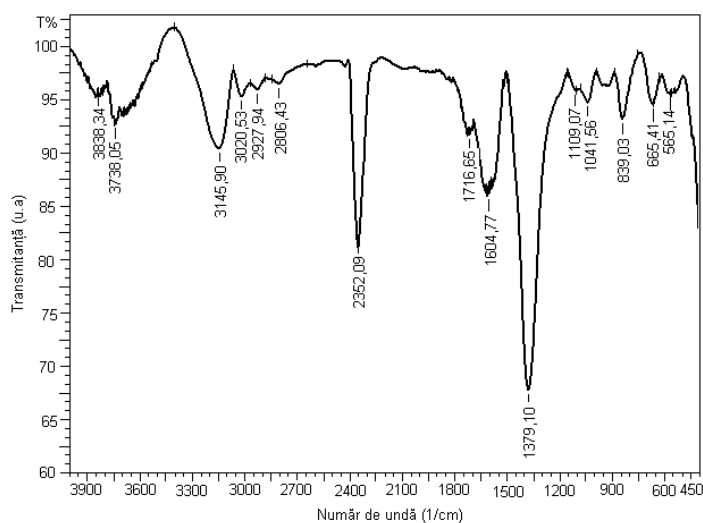


Figura 3.49. Ciclul de magnetizare pentru pulberea de ferită de cobalt obținută prin metoda sol-gel cu etilenglicol



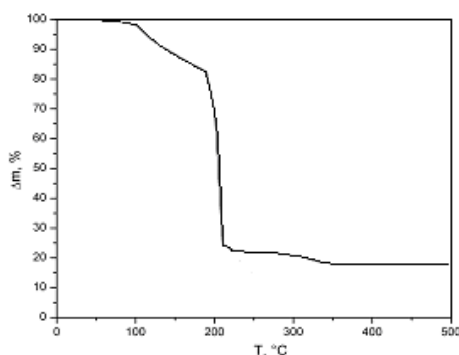
### 3.4.4 Metoda sol-gel cu alcool polivinilic (Sinteza 3)

Gelul obținut la 150°C în prezența alcoolului polivinilic a fost analizat prin spectrometrie FT-IR. Spectrul FT-IR obținut (Figura 3.50.) evidențiază faptul că în acest caz gelul obținut are un conținut scăzut de apă adsorbită, respectiv de grupări asociate prin legături de hidrogen, banda caracteristică, localizată la 3145 cm<sup>-1</sup> fiind îngustă și de intensitate scăzută. Banda intensă localizată la 1380 cm<sup>-1</sup> se poate datora suprapunerii benzii caracteristice legăturilor –C-O-C- cu banda caracteristică ionului NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.



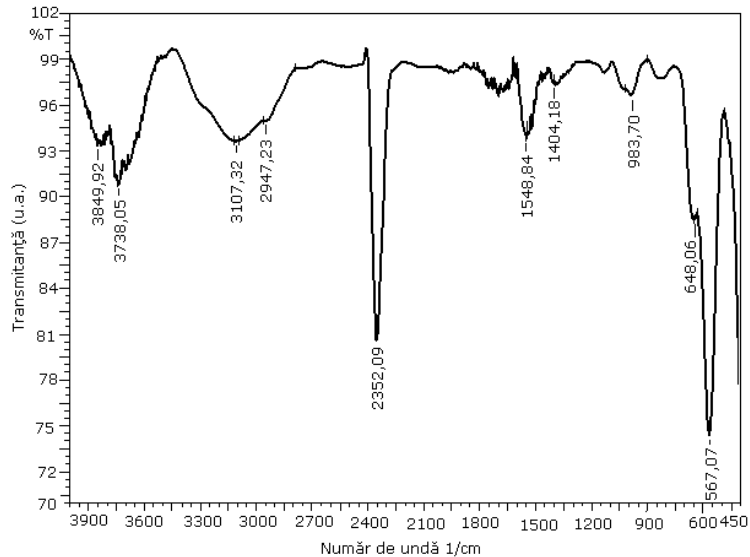
**Figura 3.50.** Spectrul FT-IR al gelului obținut la 150°C prin metoda sol-gel cu alcool polivinilic

Comportarea termică a gelului obținut în alcool polivinilic, exemplificată prin curba TG prezentată în figura 3.51. evidențiază faptul că descompunerea este completă până la 400°C, astfel că s-a ales și în acest caz ca temperatură optimă de calcinare temperatura de 500°C.



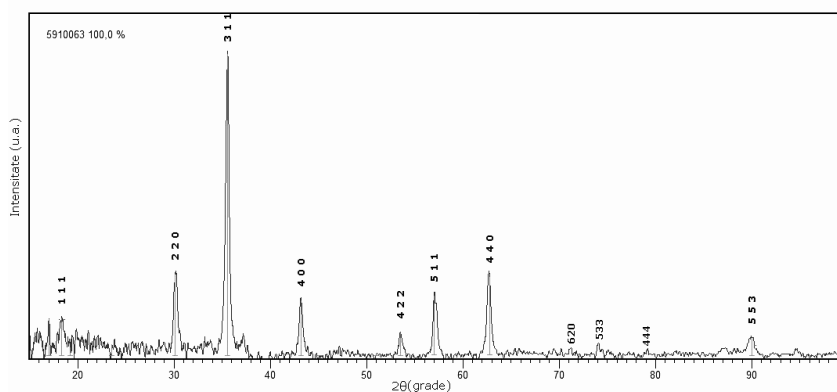
**Figura 3.51.** Curba TG a gelului polimeric sintetizat cu alcool polivinilic

Spectrul FT-IR al produsului de descompunere la  $500^\circ\text{C}$  (Figura 3.52.) evidențiază faptul că mai există urme de fracțiuni organice incomplet degradate, alături de ferita de cobalt formată, evidențiată prin banda intensă de la  $567\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 3.52.** Spectrul FT-IR al produsului de descompunere la  $500^\circ\text{C}$  a gelului obținut cu alcool polivinilic

Formarea feritei de cobalt ca fază cristalină unică este confirmată de spectrul RX prezentat în figura 3.53. în care înregistrează maximele de difracție corespunzătoare fazei spinelice. Dimensiunea medie a cristalitelor, calculată cu relația lui Scherrer a fost de 24 nm.

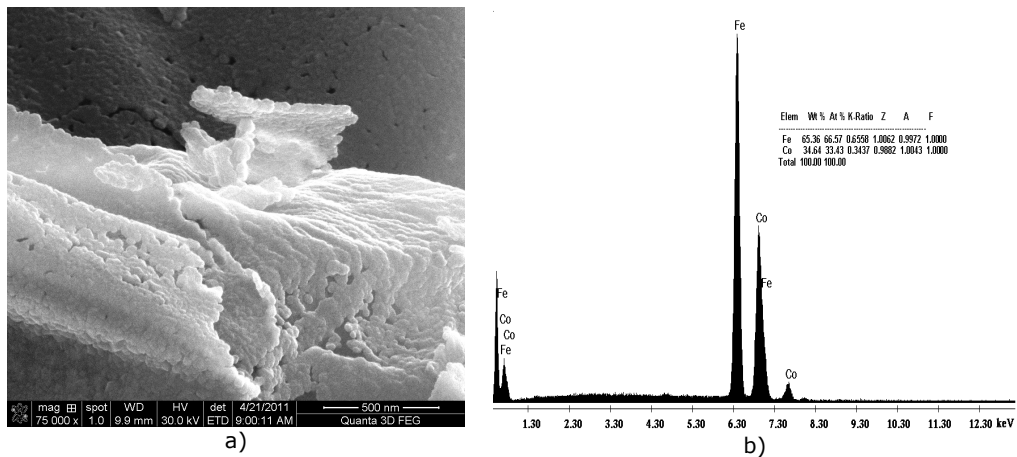


**Figura 3.53.** Difractograma RX pentru ferita de cobalt obținută prin metoda sol-gel cu PVA

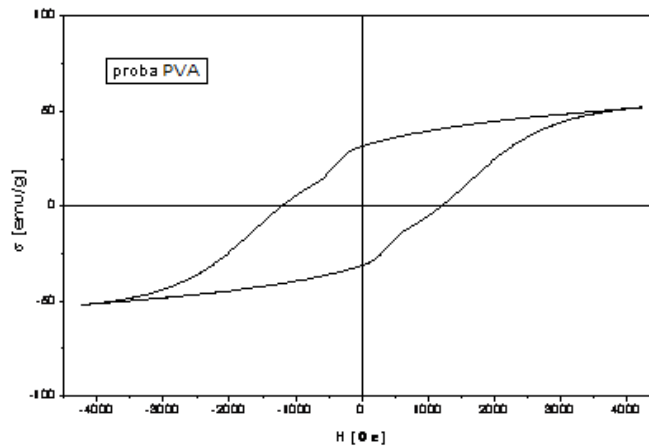
Imaginea SEM a pulberii obținute prin calcinarea gelului la 500°C (Figura 3.54.a) evidențiază formarea de particule sferice de ferită, cu dimensiuni sub 50 nm, aglomerate sub formă de straturi.

Analiza EDAX (figura 3.54.b) confirmă raportul atomic Co:Fe = 1:2, corespunzător formării feritei stoichiometrice.

Curba de magnetizare din figura 3.55 evidențiază un ciclu de histerezis larg, cu o valoare a câmpului coercitiv de  $\sim 1300$  Oe, și o valoare a magnetizării de saturație în jur de 50 emu/g.



**Figura 3.54.** Imaginea SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru ferita de cobalt obținută prin metoda sol-gel cu alcool polivinilic



**Figura 3.55.** Ciclul de magnetizare pentru ferita de cobalt obținută prin metoda sol-gel cu PVA

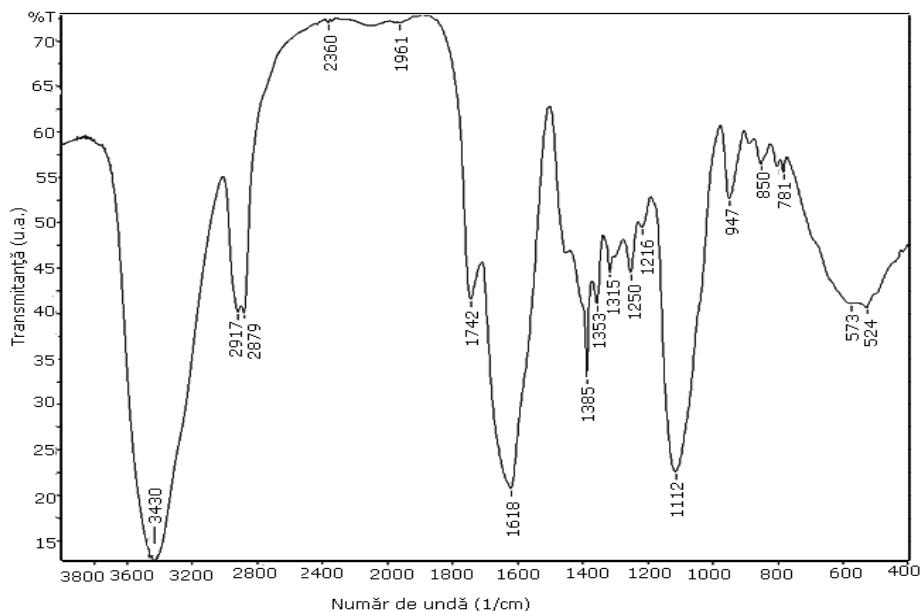
### 3.4.5 Metoda sol-gel (cu acetil acetonat de fier și cobalt)

În acest caz modul de lucru este similar cu cel de la sinteza sol-gel cu săruri azotați metalici. Reactanții utilizați:

- Acetil acetonat de fier ( $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{FeO}_6$ );
- Acetil acetonat de cobalt ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{CoO}_4$ );
- Acid citric ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ );
- Alcool etilic ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ );
- Amoniac sol. 25% ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

Gelul obținut la  $150^\circ\text{C}$  a fost uscat în etuvă la  $80^\circ\text{C}$  timp de 6 ore când s-a obținut o masă aglomerată (tip rășină) care a fost caracterizat prin analiză spectrometrie FT-IR și analiză termică.

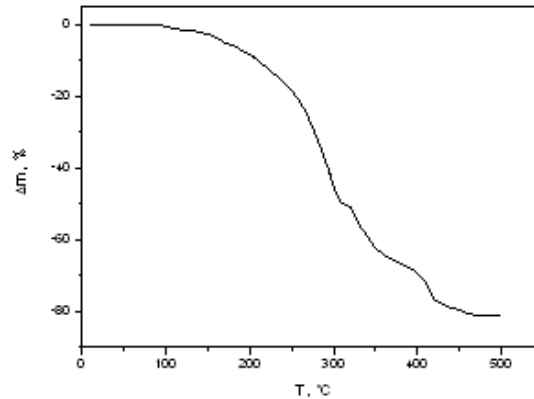
În figura 3.58. se prezintă spectrul FT-IR al produsului obținut după uscarea gelului.



**Figura 3.56.** Spectrul FT-IR al gelului obținut la  $150^\circ\text{C}$  din săruri acetil acetonat de fier și cobalt

Banda largă înregistrată la  $\sim 3380\text{ cm}^{-1}$  și banda mai puțin intensă de la  $1250\text{ cm}^{-1}$  sunt atribuite vibrațiilor grupelor hidroxil. Banda alungită de la  $2877\text{ cm}^{-1}$  atribuită grupărilor alifatiche de tip  $-\text{CH}_3$ , și banda de la  $1743\text{ cm}^{-1}$  este atribuită grupelor carbonil corespunzătoare esterilor alifatici ai acizilor carboxilici saturați. Benzile înregistrate la  $\sim 1622$  și  $1353\text{ cm}^{-1}$  sunt atribuite legăturilor asimetrice și simetrice ale grupărilor carboxilat, care confirmă coordinarea ionilor metalici cu formarea de complecși. Banda de vibrație de la  $1113\text{ cm}^{-1}$  corespunde legăturii  $-\text{C}=\text{O}$  asociată grupării  $-\text{OH}$  a alcoolului etilic și gruparea carboxilat al acidului citric [153].

Benzile de vibrație de la 948, 851 și 802  $\text{cm}^{-1}$  sunt atribuite vibrațiilor de deformare ale grupării = C- H. Banda largă de vibrație de la  $\sim 579 \text{ cm}^{-1}$  este atribuită legăturilor Me-O din ferita de cobalt.

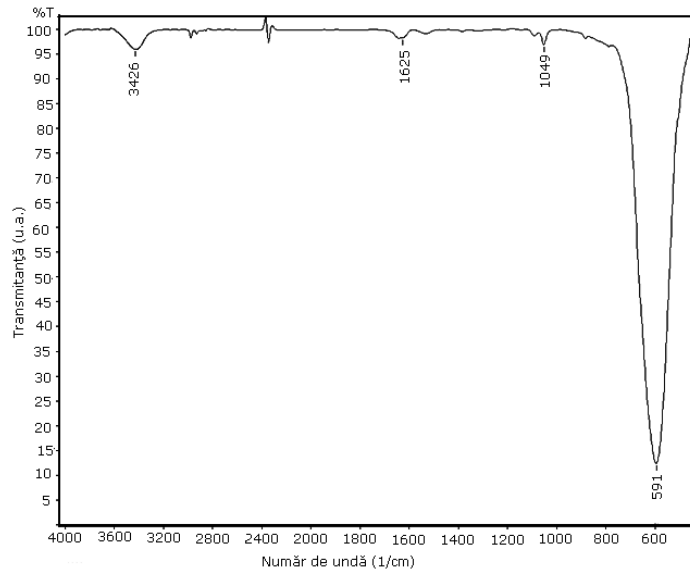


**Figura 3.57.** Curba TG a gelului polimeric sintetizat din săruri acetil acetonat de fier și cobalt

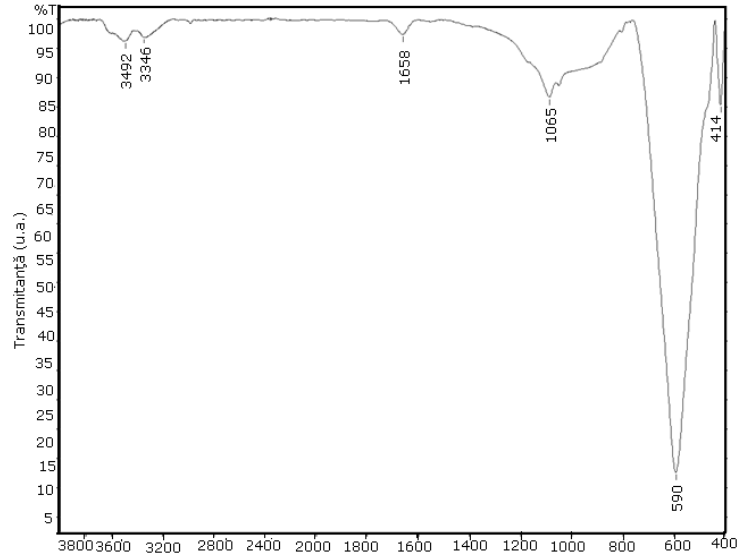
Comportarea termică a gelului sintetizat din săruri acetil acetonat de fier și cobalt, exemplificată prin curba TG prezentată în figura 3.57, conduce la ideea că compusul sintetizat este de natură polimerică. Din evoluția curbei TG se constată că pierderea de masă are loc în intervalul 150-460°C cu o viteză aproximativ constantă și se datorează arderii masei polimerice.

Până la temperatura de 500°C masa rămâne constantă, astfel că s-a ales această valoare ca temperatură de calcinare.

În figurile 3.58. și 3.59. sunt prezentate spectrele FT-IR pentru pulberea calcinată la 500°C și respectiv 1000°C.



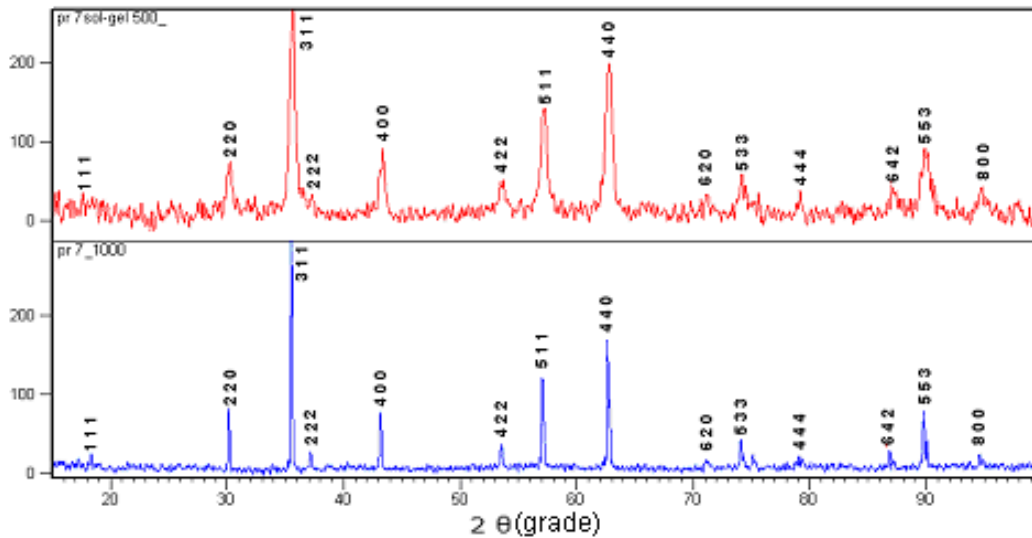
**Figura 3.58** Spectrul FT-IR pentru pulberea obținută prin calcinare la 500°C.



**Figura 3.59** Spectrul FT-IR pentru pulberea obținută prin calcinare la 1000°C.

În ambele cazuri, în spectrele FT-IR se înregistrează benzile caracteristice la 590 și 414  $\text{cm}^{-1}$  ce corespund feritei de cobalt. Vibrațiile de la  $\sim 3492$ , 3346 și 1658  $\text{cm}^{-1}$  sunt atribuite grupării HO-H-O, respectiv O-H, corespunzătoare apei absorbite pe suprafață.

În figura 3.60. se prezintă difractogramele pulberilor calcinate la 500°C și 1000°C.



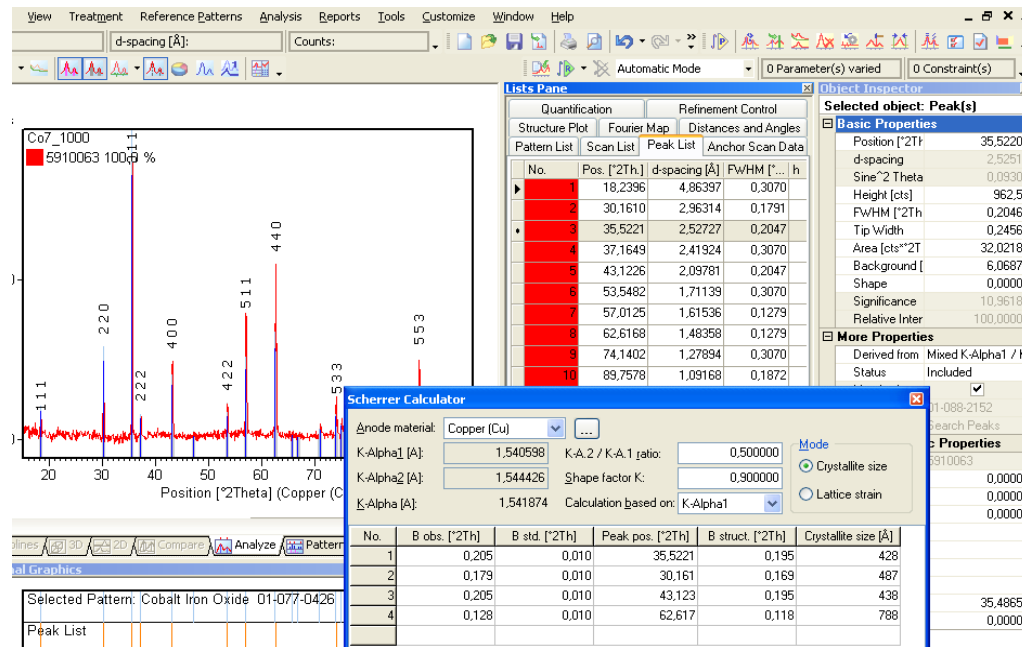
**Figura 3.60** Difractogramele de raze X pulberile calcinate la 500°C și 1000°C.

Probele calcinate la 500 respectiv 1000°C evidențiază planurile de reflecție de la: (111), (220), (222), (311), (400), (422), (511), (440), (533) și (553), (ICDD PDF: 22 - 1086) care confirmă formarea feritei de cobalt cu o structură cubică cu fețe centrate [135]. Rezultatele arată că, odată cu creșterea temperaturii de calcinare, liniile de difracție se intensifică și devin mai înguste. Acest lucru indică o creștere a cristalinității care se poate datora creșterii raportului de volum cristalin.

Prin rafinarea spectrelor de difracție cu programul HighScorePlus s-au obținut date privind structura cristalină a pulberii:

În imaginea SEM (figura 3.62.a) a pulberii obținute la 500°C se observă că nanoparticulele de ferită de cobalt au dimensiuni sub 100 nm și puțin aglomerate.

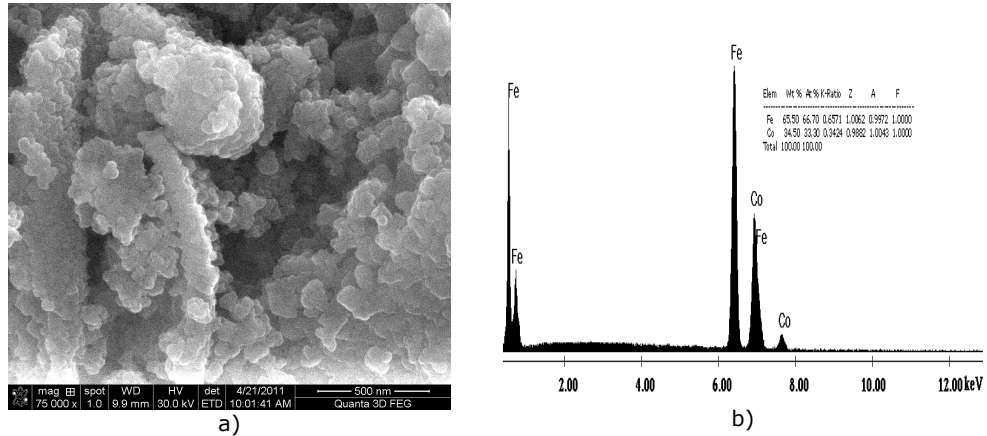
Analiza elementală EDAX (figura 3.62.b) a pus în evidență un raport atomic Co:Fe = 0,499, aproape egal cu cel teoretic.



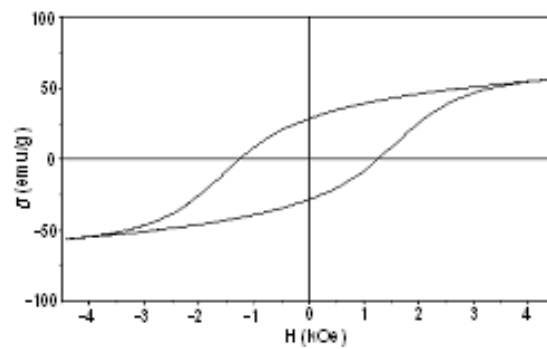
**Figura 3.61** Rafinarea cu programul HighScorePlus a spectrului de difracție

În figurile 3.63.a) și 3.63.b) sunt prezentate curbele de magnetizare a pulberilor de ferită de cobalt obținute prin calcinarea gelului la 500°C (a) și respectiv 1000°C (b).

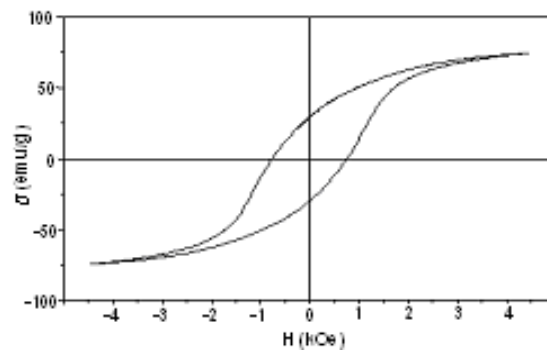
Comportarea magnetică în stare nativă (figura 3.63.a) este asemănătoare cu cea a feritelor obținute prin metoda sol-gel din precursori azotați (figurile 3.43 și 3.55). Cum era de așteptat tratamentul termic la 1000°C a determinat o reducere considerabilă a tensiunilor interne, și prin urmare a câmpului coercitiv. La aceasta se adaugă, cu același efect, creșterea dimensiunii medii a particulelor de la 18,5nm la 53,5nm.



**Figura 3.62** Imagine SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  tratată termic la 500°C.



(a)



(b)

**Figura 3.63** Ciclul de magnetizare pentru: (a)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  în stare nativă (500°C) și (b) tratată termic la 1000°C.



În tabelul 3.1. Sunt prezentate rezultatele pentru materialele sintetizate.

**Tabelul 3.1** Rezultate experimentale pentru nanomaterialele sintetizate

Metoda	Procedeu	Reactanți	Tratament termic T [°C]	Faze	Diametrul mediu a particulelor (din XRD) [nm]	Parametri de rețea a=b=c [Å]	Magnetizația de saturație Ms [emu/g]	Câmp coercitiv Hc [Oe]
Coprecipitării	clasică	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O și Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •9H <sub>2</sub> O	200	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	18,6	8,3877	37	490
		Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O și C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> FeO <sub>6</sub>	200	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	16,3	8,3607	3,7	60
	asistată ultrasonic	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O și Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •9H <sub>2</sub> O	80	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10,4	8,3521	15	200
Hidrotermală	clasică	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O și Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •9H <sub>2</sub> O	200	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	34,3	8,3987	50	1000
	cu surfactant (DDS)				26,1	8,3685	43	1000
	solvotermală (EG+PEG)				11,8	8,3702	40	500
	asistată ultrasonic				25,1	8,3948	30	700
	asistată de microunde				16,7	8,3746	10	500
	cu încălzire rapidă				17,6	8,3940	50	800
Sol-gel	metoda Pechini modificată	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ; Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O; Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •9H <sub>2</sub> O și C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	500	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	29,7	8,3669	57	1400
		C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ; Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O; Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •9H <sub>2</sub> O și HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	500	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20,9	8,3607	55	1000
		C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ; Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O; Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •9H <sub>2</sub> O și (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>n</sub>	500	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	24,0	8,3720	50	1300
	săruri organometalice	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ; C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> CoO <sub>4</sub> ; C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> FeO <sub>6</sub> ; și C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	500	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	18,5	8,372(1)	55	1200
		C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ; C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> CoO <sub>4</sub> ; C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> FeO <sub>6</sub> ; și C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1000	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	53,5	8,384(1)	75	800

### 3.5 Caracterizarea structurală prin spectroscopie Mössbauer

Au fost supuse analizei Mössbauer șapte probe obținute prin metodele și în condițiile prezentate în tabelul 3.2.

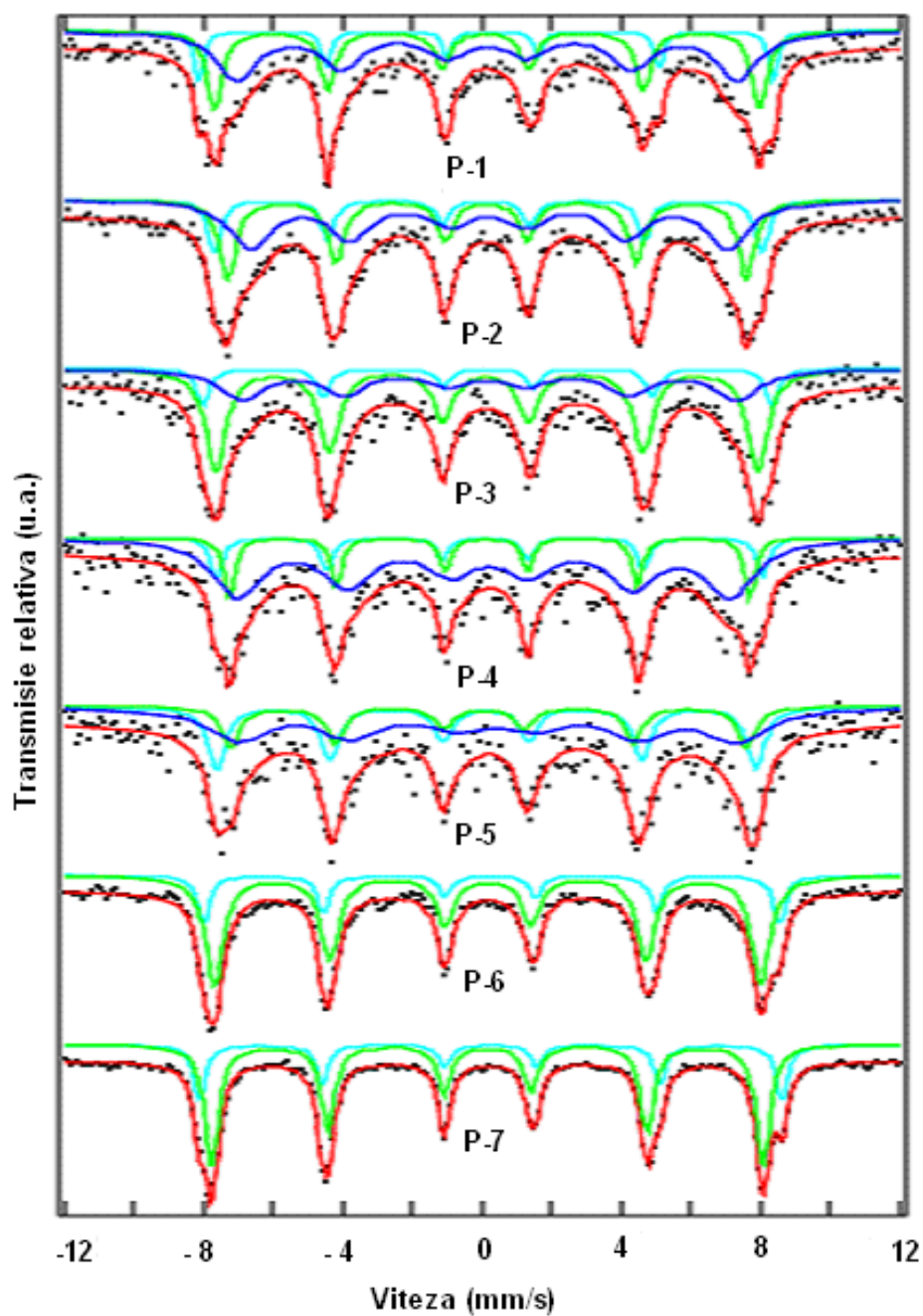
Tabel 3.2.

Nr.Probă	Metoda	Reactivi	Temperatura [°C]
<b>P1</b>	Hidrotermală	$(\text{NO}_3)^-$	200
<b>P2</b>	Hidrotermală asistată ultrasonic	$(\text{NO}_3)^-$	200
<b>P3</b>	Sol – gel	$(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)^-$	500°C
<b>P4</b>	Hidrotermală(FH)	$(\text{NO}_3)^-$	200
<b>P5</b>	Hidrotermală cu surfactant	$(\text{NO}_3)^-$	200
<b>P6</b>	Sol – gel	$(\text{NO}_3)^-$	500°C
<b>P7</b>	Sol – gel	$(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)^-$	1000°C

În Figura 3.64. sunt prezentate spectrele experimentale și fitările adecvate ale celor 7 probe investigate la temperatura camerei.

O primă observație este legată de absența oricăror faze paramagnetice care ar fi sugerat faze nereacționate conținând fier sau a prezenței hematitei ca fază secundară. Aceasta sugerează, în acord cu datele obținute prin difracție de raze X (XRD) prezentate anterior, că toți ionii de fier se află în structură spinelică. Se poate afirma că la temperatura de 200°C sau la temperaturi mai mari s-a format structura spinelică a feritei de cobalt. De menționat este faptul că sensibilitatea deosebită a Spectroscopiei Mossbauer (SM) și caracteristicile sale specifice pot pune în evidență și faze amorfe sau slab cristalizate, care de regulă nu sunt observabile (când sunt în cantități mai mici de 5-7%) prin XRD. Din analiza figurii 3.64. reiese că pentru primele cinci probe descompunerea/fitarea spectrului s-a făcut cu trei componente, iar pentru ultimele două probe numai cu două componente. Cauza este legată de gradul de dezordine în jurul ionilor de Fe aflați în cele două configurații specifice structurii spinelice.

Datele experimentale sunt prezentate în tabelul 3.3, în care se face și atribuirea sextetelor. În aceste cazuri numărul pozițiilor de suprafață față de cele de volum (bulk) sunt majoritare și la acestea se adaugă acele poziții cu număr variabil de vecini de Co și, respectiv, Fe sau având în configurația locală defecte de rețea (cationice și anionice), toate situațiile menționate fiind asociate poziției care a fost denumită "Fe-distribuit"



**Figura 3.64.** Spectrele experimentale Mössbauer pentru probele **P1-P7**

**Tablelul 3.3** Parametrii Mössbauer ai probelor investigate la 295 K

Proba	Componența	B (T)	$\epsilon$ (mm.s <sup>-1</sup> )	IS (mm.s <sup>-1</sup> )	W (mm.s <sup>-1</sup> )	C (%)	Atribuire
1.	1	51.2	-0.19	0.33	0.33	12.9	Fe-Tetraedric
	2	48.6	-0.05	0.24	0.53	32.9	Fe-Octaedric
	3	44.6	0.01	0.11	1.41	54.2	Fe-distribuit
2.	1	48.8	0.06	0.26	0.46	17.4	Fe-Tetraedric
	2	46.3	0.02	0.25	0.58	33.1	Fe-Octaedric
	3	42.5	0.05	0.30	1.44	49.5	Fe-distribuit
3.	1	50.7	-0.02	0.28	0.44	11.7	Fe-Tetraedric
	2	48.3	0.02	0.24	0.70	53.4	Fe-Octaedric
	3	44.1	0.09	0.29	1.53	34.9	Fe-distribuit
4.	1	48.7	0.13	0.28	0.37	10.8	Fe-Tetraedric
	2	46.4	0.09	0.30	0.38	15.2	Fe-Octaedric
	3	44.0	-0.18	0.26	1.68	74.0	Fe-distribuit
5.	1	49.4	-0.06	0.36	0.46	10.2	Fe-Tetraedric
	2	47.2	0.07	0.20	0.53	25.3	Fe-Octaedric
	3	44.7	-0.05	0.33	1.63	64.5	Fe-distribuit
6.	1	51.3	0.04	0.37	0.42	22.3	Fe-Tetraedric
	2	48.7	-0.01	0.29	0.64	77.7	Fe-Octaedric
7.	1	51.9	0.00	0.37	0.41	27.7	Fe-Tetraedric
	2	49.1	-0.01	0.28	0.48	72.3	Fe-Octaedric

Parametri Mössbauer ai probelor investigate la 295 K:

**B**=câmp la nucleu

**$\epsilon$** =proiecția despiciării cuadripolare

**IS**=deplasare izomeră

**W**=lărgimea liniei

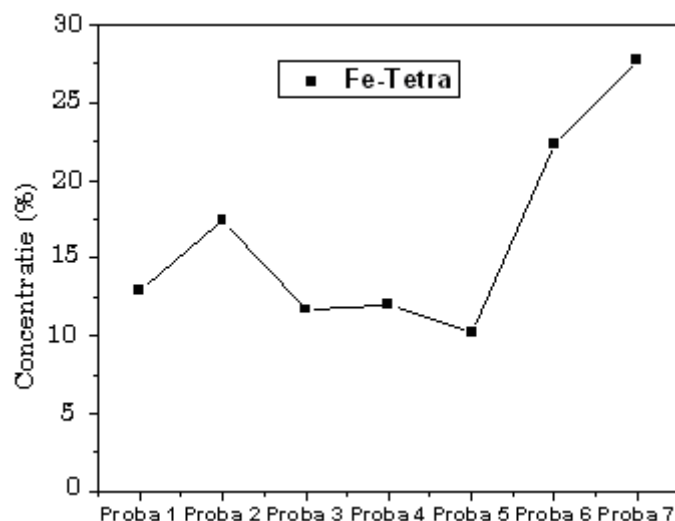
**C**=concentrația/proporția relativă

Erori: +/- 0.03mm/s , +/- 0.3 T si +/- 0.5 %

Sextetele indică ioni de Fe în poziție tetraedrică, respectiv octaedrică. Atribuirea lor a avut în vedere interacțiile indirecte mai puternice dintre ionii de oxigen mai apropiați cu ionii vecini de  $\text{Co}^{2+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$  pentru Fe tetraedric față de cel octaedric.

Din analiza măsurătorilor prin Spectroscopie Mössbauer se observă apariția, în toate cazurile, a feritei de cobalt în configurație de spinel intermediar, adică cu ionii  $\text{Co}^{2+}$  distribuiți pe ambele poziții cristalografice,  $\text{Fe}^{3+}$  se găsește atât în pozițiile teraedrice/octaedrice, cât și distribuit probele **P1-P5**.

În mod normal ferita de Co este un spinel perfect invers cu toți ionii  $\text{Co}^{2+}$  în poziția octaedrică și cu câte un ion de  $\text{Fe}^{3+}$  în fiecare poziție (Fe- tetraedric și Fe-octaedric), (a se vedea valorile pentru probele **P6** și **P7** unde nu există poziția Fe-distribuit). Analizând probele obținute printr-o singură etapă de procesare (adică cele care nu includ și un tratament termic) se observă că la temperatura de 200°C nu este asigurată o difuzie adecvată a ionilor și ca urmare o distribuție a acestora într-un spinel perfect invers, așa cum se obține prin tehnologia pulberilor la temperaturi de 1200°C sau mai mari (depinzând și de natura precursorilor). Pentru comparație în Figura 3.65. este prezentată variația concentrației ionilor de fier din poziția tetraedrică, în funcție de numărul probei.



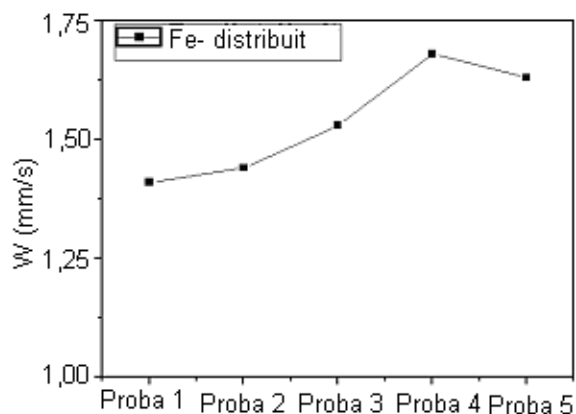
**Figura 3.65.** Distribuția  $\text{Fe}^{3+}$  în poziția tetraedrică

Se remarcă o distribuție mai substanțială pentru probele **P6** și **P7** ceea ce era de așteptat în absența fierului distribuit. Dar și pentru aceste probe ocuparea cu ioni de  $\text{Fe}^{3+}$  este la jumătate din cea așteptată pentru un spinel perfect invers.

De menționat este faptul că în toate celelalte cazuri valorile sunt afectate și de cantitatea mare de fier (Fe-distribuit) aflat în vecinătăți defecte de pe suprafață, cu legături nesaturate sau în volum, dar cu distribuție variată și variabilă de ioni de Co și Fe în vecinătatea lor.

Pentru a înțelege evoluția (prezentată în Tabelul 3.3.) s-au reprezentat valorile lărgimilor de linii de absorbție pentru poziția „etichetată” ca Fe- distribuit (Figura 3.66.). Pentru a evalua cu acuratețea valorile și comportamentul trebuie să se țină cont că lărgimea naturală pentru fier, derivată din principiul de incertitudine [154] care este de 0,195 mm/s, adică de aproximativ opt ori mai mică decât valorile ce apar în graficul de mai sus, aspect ce pledează pentru un număr extrem de mare

de poziții cu vecinătăți neechivalente, în legătură cu compoziția acestor poziții pentru Fe- distribuit [155].



**Figura 3.66.** Gradul de distribuire al fierului în subrețeaua (sextetul) a treia

În tabelul 3.3 se observă în coloana  $W$  valori precum 0,41-0,42 mm/s pentru probele P6 și P7, mai apropiate de cele obținute pentru materiale oxidice bine formate (sinterizate la temperaturi ridicate) la care s-au obținut lărgimi de 0,22-0,25 mm/s.

O ultimă comparație este legată de probele care au fost tratate termic (la 1000°C) într-o a doua etapă a procesării și cele obținute inițial la 500°C, astfel vom compara proba **3** și proba **7** obținute prin metoda sol gel din precursori acetil-acetonați de fier și cobalt. În mod evident, lărgimea liniei ( $W$ ) scade ca urmare a tratamentului termic la 1000°C (proba 7) și, în același timp, cantitatea de Fe-tetraedric crește pentru că vecinătățile/coordinațiile spinelice specifice se mai omogenizează în distribuție datorită reactivității și mobilității crescute generate de temperatura destul de ridicată la care s-a făcut tratamentul termic.

Pentru proba **6** sol-gel unde nu s-a făcut tratament termic la 1000°C, deși nu se găsește Fe-distribuit, faza de formare este inferioară față de proba **7** care a fost tratată termic la 1000°C.

### 3.6 Concluzii

- ❖ Prin toate cele trei metode, respectiv cele 12 procedee (variante) utilizate în condițiile experimentale stabilite s-a obținut  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanocrystalină ca fază unică;
- ❖ Prin coprecipitarea clasică (200°C) cu reactant *acetilacetona de Fe(III)* (mai puțin solubil în apă) comportamentul magnetic este unul particular: ciclul de magnetizare indică un comportament superpararmagnetic cu o magnetizare de saturație mult mai greu de atins. În comparație cu sinteza din reactanți azotați, pulberea obținută prin această metodă este cel mai probabil un amestec de compuși spinelici de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ .

- ❖ Prin *coprecipitarea asistată ultrasonic* la 80°C s-a obținut  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  cu particule mult mai mici ( $\sim 10$  nm). Această pulbere prezintă o comportare slab magnetică. O posibilă explicație rezidă în faptul că este de așteptat ca la diametre de ordinul 10 nm particulele în stare nativă să prezinte tensiuni interne mari, care blochează rotația magnetizației sub acțiunea câmpului extern.
- ❖ Prin *metoda hidrotermală* cu cele șase variante de sinteză, utilizând aceeași reactanți (azotați de Fe(III) și Co(II)) la 200°C s-a obținut faza unică  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  cu dimensiuni ale cristalitelor cuprinse între 12 – 35nm.
- ❖ Valorile magnetizației de saturație și a câmpului coercitiv s-au dovedit a fi dependente de procedeele de sinteză, fiind influențate în mod deosebit de mărimea cristalitelor.
- ❖ Pentru pulberile obținute prin *metoda hidrotermală clasică* și prin *metoda hidrotermală asistată ultrasonic* curbele de magnetizare evidențiază o comportare de tip histerezis magnetic caracteristică pulberilor de ferită de cobalt în stare nativă (cu tensiuni interne mari), iar magnetizația de saturație a fost estimată la 70 emu/g, valoare apropiată de cea raportată în literatură.
- ❖ Pulberile obținute prin *metoda hidrotermală cu surfactant (DDS)* prezintă o magnetizație specifică de saturație de 60 emu/g, ușor mai mică decât în cazul pulberii sintetizate fără surfactant. Acest fenomen poate fi pus pe seama existenței pe suprafața nanoparticulelor de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a unei pelicule de agent tensioactiv (DDS).
- ❖ *Metoda hidrotermală cu încălzire rapidă (fast hidrotermal)* utilizată pentru prima dată la sinteza  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , a condus la obținerea unor pulberi cu diametre ale cristalitelor  $< 17$  nm, cu comportare magnetică de tip histerezis. Magnetizația de saturație a fost estimată la 60 emu/g.
- ❖ Comportarea magnetică a pulberilor de ferită de cobalt sintetizate prin *metoda sol-gel* cu cei trei agenți de gelifiere (*alcool etilic, etilenglicol și alcool polivinilic*) pune în evidență, prin valoarea ridicată a câmpurilor coercitive ( $H_c > 1000$  Oe), existența unor tensiuni interne mari. O influență asupra acestei comportări poate fi datorată prezenței particulelor foarte fine de carbon rezidual care acoperă nanocristalitele magnetice de ferită de cobalt. Magnetizația de saturație a fost estimată la 60 emu/g.
- ❖ Tehnicile utilizate la caracterizarea fizico chimică a materialelor obținute : morfologia suprafeței și distribuția nanoparticulelor (SEM, AFM), raportul de combinare a reactanților (EDAX), structura cristalină (XRD), măsurători magnetice au permis o apreciere a limitelor și performanțelor metodelor de sinteză a feritei de cobalt.
- ❖ Parametri Mössbauer obținuți prin prelucrarea spectrelor experimentale confirmă datele obținute prin difracție de raze X, că toți ionii de fier se află în structură spinelică la temperaturile de 200°C sau mai mari.
- ❖ Spectrele Mössbauer indică ionii de  $\text{Fe}^{3+}$  în poziție tetraedrică respectiv octaedrică confirmând o structură de spinel intermediar (mixt).

- ❖ Probele obținute prin sol-gel din săruri: azotați de Fe(III) și Co(II) tratată termic la  $500^\circ\text{C}$  (**P6**) și din săruri organometalice: acetilacetonat de Fe(III) și Co(II) tratată termic la  $1000^\circ$  (**P7**) nu prezintă poziția *Fe-distribuit*, însă ocuparea cu ioni de  $\text{Fe}^{3+}$  este la jumătate față de cea așteptată pentru un spinel perfect invers.
- ❖ Valorile parametrilor de rețea ( $a=b=c$ ) sunt caracteristice fazei spinelice  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  și depind de metoda de sinteză utilizată.



## CAPITOLUL IV

### INFLUENȚA VARIAȚIEI RAPORTULUI MOLAR Co/Fe ȘI A TEMPERATURII DE CALCINARE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR STRUCTURALE ȘI MAGNETICE ÎN SISTEMUL OXIDIC $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

#### 4.1. Influența variației lui x în sistemul $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (unde $x=0,5; 1,0; 1,5$ ) și a tratamentului termic asupra structurii și a proprietăților magnetice

În acest capitol s-a studiat influența variației concentrației de cobalt și fier în sistemul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x=0,5; 1,0; 1,5$ ) privind structura și proprietățile magnetice a pulberilor obținute prin metoda ***coprecipitării asistată ultrasonic***. [156]. A fost utilizată metoda de sinteză descrisă în subcapitolul 3.1.2. Reactanții utilizați în sinteza  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  au fost următorii: azotații de Fe (III) și Co (II), agentul de precipitare soluție 1M de NaOH. Reacțiile de coprecipitare s-au realizat la temperatura de lucru de  $80^\circ\text{C}$ , utilizându-se următoarele rapoarte masice:

- **Sinteza A** -  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  -  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ; Co(II) : Fe(III) = 1:5
- **Sinteza B** -  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  -  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ; Co(II) : Fe(III) = 1:2
- **Sinteza C** -  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  -  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ; Co(II) : Fe(III) = 1:1

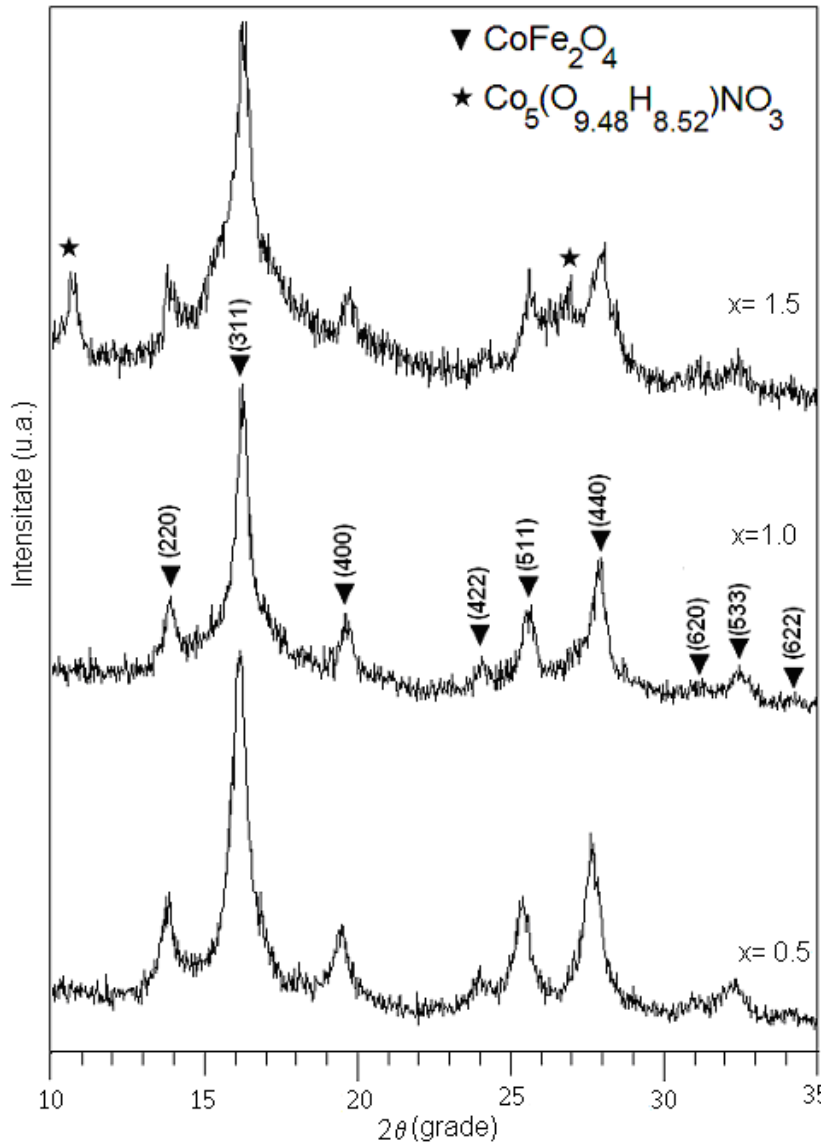
Precipitatele rezultate au fost spălate cu apă distilată și alcool etilic și uscate la temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , timp de 2 ore. Pentru studiul influenței temperaturii de calcinare asupra proprietăților morfologice, structurale și magnetice ale materialelor obținute s-a realizat calcinarea acestora la temperaturile de  $400^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  și  $1000^\circ\text{C}$ .

Caracterizarea din punct de vedere structural s-a realizat cu un difractometru de tip *Bruker - AXS D8 Advance*.

Pentru analiza morfologică și elementală a materialelor obținute a fost utilizat un microscop electronic de baleiaj de tip *Inspect S* prevăzut cu modul pentru analiza elementală EDAX a materialelor.

Proprietățile magnetice au fost examinate prin metoda inducției convenționale în curent alternativ cu câmpuri magnetice de până la 4000Qe.

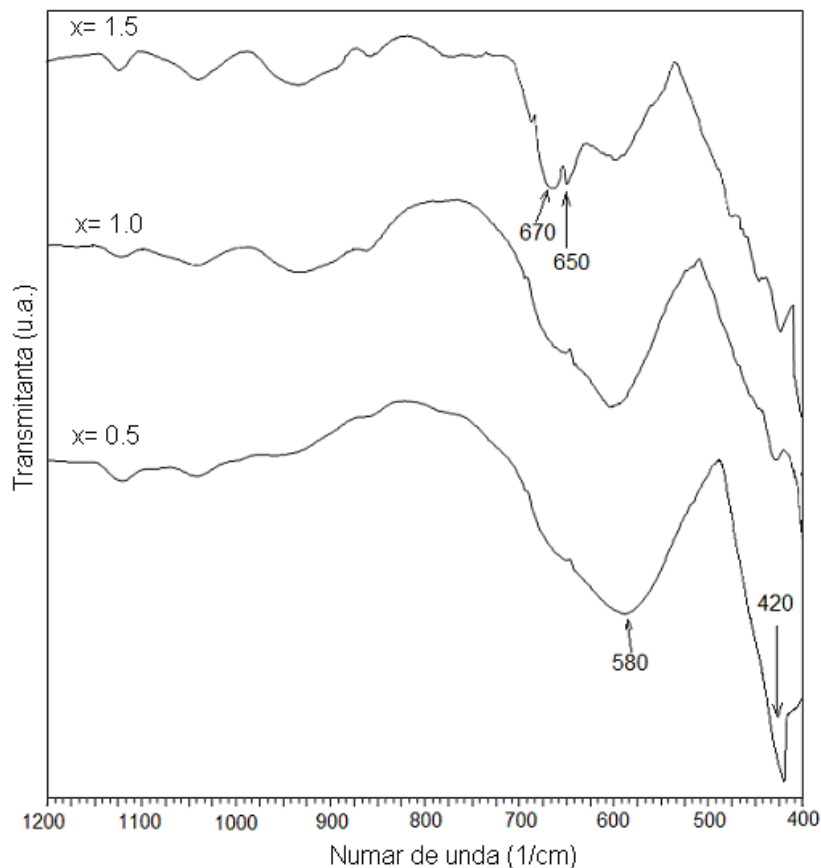
În figura 4.1. sunt prezentate difractogramele materialelor obținute la temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , prin cele trei metode de sinteză.



**Figura.4.1.** Difractogramele RX pentru materialele obținute la temperatura de 80°C pentru sintezele: A (x=0,5); B (x=1); C (x=1,5)

Difractogramele de raze X pentru probele obținute prin sintezele A și B prezintă picurile caracteristice structurii fazei spinelice  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Este foarte posibil ca forma lărgită a picurilor să presupună prezența și a altor faze spinelice mai puțin cristalizate precum  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sau  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a căror benzi de difracție se suprapun cu a feritei de cobalt. Difractograma de raze X a probei obținută prin sinteza C prezintă linii de difracție a unei faze secundare identificată ca fiind  $\text{Co}_5(\text{O}_{9.48}\text{H}_{8.52})\text{NO}_3$  (hidroxi-nitrat de cobalt).

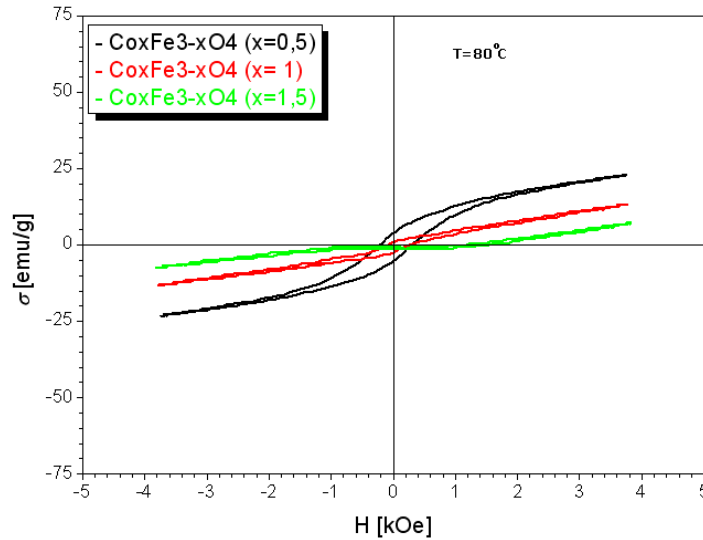
Spectrele FT-IR prezentate în figura 4.2. sunt caracteristice probelor obținute prin sintezele A, B, C la temperatura de 80°C.



**Figura 4.2.** Spectrele FT-IR pentru materialele obținute la 80°C, sintezele: A (x=0,5); B (x=1); C (x=1,5)

Toate spectrele prezintă benzi caracteristice legăturii Me–O din  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  la  $\sim 420 \text{ cm}^{-1}$  și  $580 \text{ cm}^{-1}$  [157]. În cazul sintezei C, spectrul FT-IR, pe lângă benzile caracteristice feritei de cobalt prezintă două benzi la 650 și  $670 \text{ cm}^{-1}$  care pot fi atribuite formării fazei secundare ( $\text{Co}_5(\text{O}_{9,48}\text{H}_{8,52})\text{NO}_3$ ) în acord cu difractograma de raze X.

În figura 4.3. sunt prezentate curbele de magnetizare pentru probele A,B,C obținute la temperatura de 80°C.



**Figura 4.3.** Ciclurile de magnetizare ale probelor obținute la 80°C, sintezele: A (x= 0,5) ; B (x= 1); C (x= 1,5)

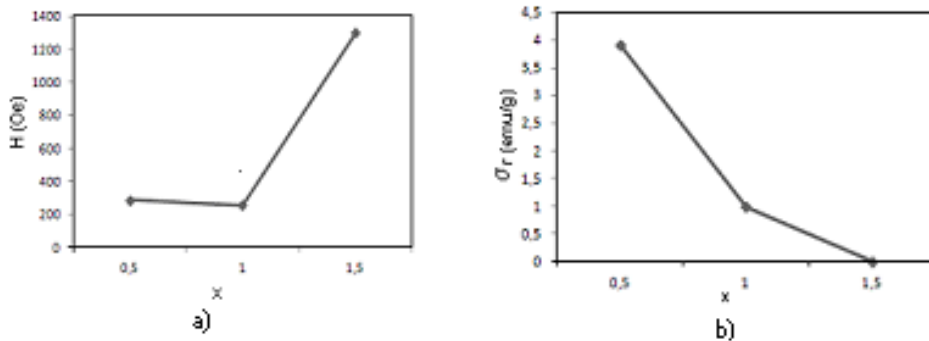
Valorile magnetizării de saturație și ale câmpului coercitiv, precum și fazele cristaline prezente în sistem sunt date în tabelul 4.1.

**Tabelul 4.1.** Valorile magnetizării de saturație, ale câmpului coercitiv și fazele cristaline pentru materialele obținute

Proba	T(°C)	Dimensiunea medie a particulelor (nm)	H <sub>c</sub> [Oe]	σ <sub>r</sub> [emu/g]	σ <sub>s</sub> [emu/g] (estimată)	Faze cristaline
A	80	11.5	289	3,92	22,8	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
B	80	13,3	258	0,98	12,9	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
C	80	5.9	1300	0	7,1	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + Co <sub>5</sub> (O <sub>9,48</sub> H <sub>8,52</sub> )NO <sub>3</sub>

Se constată că în cazul sintezei A, magnetizarea de saturație  $\sigma_s$  are valoarea cea mai mare, lucru care se poate datora prezenței a două faze magnetice, magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) alături de ferita de cobalt. În cazul sintezei C unde, alături de ferită se găsește faza secundară Co<sub>5</sub>(O<sub>9,48</sub>H<sub>8,52</sub>)NO<sub>3</sub>, magnetizarea de saturație este mai mică decât în cazul sintezei B unde este prezentă numai faza spinelică CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

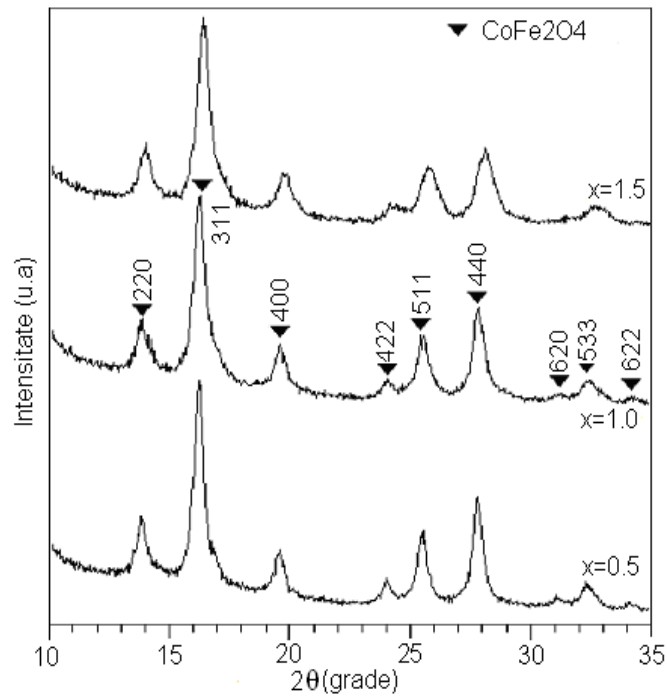
În figura 4.4. (a și b) sunt reprezentați parametri de magnetizare ( $\sigma_r$  și H<sub>c</sub>) în funcție de raportul atomic Co:Fe.



**Figura 4.4.** Variația câmpului coercitiv  $H_c$  (a) și a magnetizării remanente  $\sigma_r$  (b) în funcție de x.

Pulberile obținute la temperatura de 80°C au fost tratate termic la temperaturile de 400, 700 și 1000°C și au fost caracterizate prin difracție de raze X, spectrometrie FT-IR și măsurători magnetice.

În figura 4.5. sunt prezentate difractogramele de raze X pentru pulberile calcinate la 400°C.

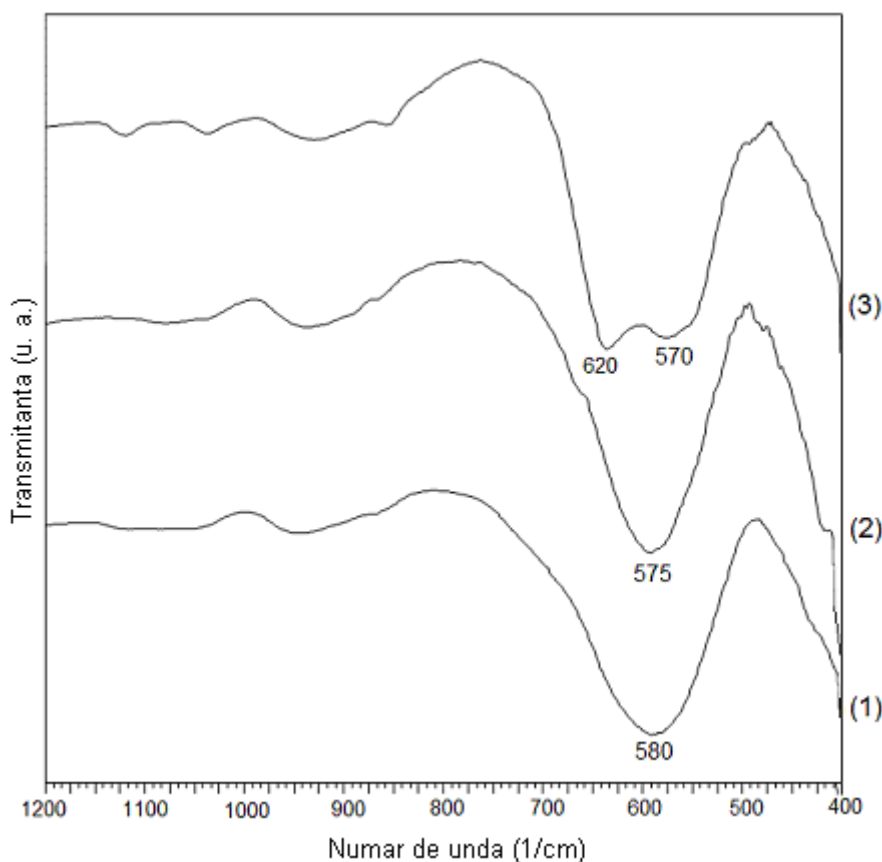


**Figura 4.5.** Difractogramele de raze X pentru pulberile calcinate la 400°C timp de o oră.

Sintezele: A.(x= 0,5) ; B.(x= 1) ; C.(x= 1,5).

Prin creșterea temperaturii de calcinare la  $400^\circ\text{C}$  se constată dispariția fazei secundare  $\text{Co}_5(\text{O}_{9,48}\text{H}_{8,52})\text{NO}_3$  din proba pentru  $x = 1,5$  (sinteza C) și formarea feritei de cobalt mai bine cristalizată în toate cele trei sinteze. De remarcat este faptul că în sinteza A (exces de fier) alături de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  se găsește și  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , iar în sinteza C (exces de cobalt) alături de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  se formează  $\text{Co}_3\text{O}_4$  prin transformarea compusului  $\text{Co}_5(\text{O}_{9,48}\text{H}_{8,52})\text{NO}_3$ .

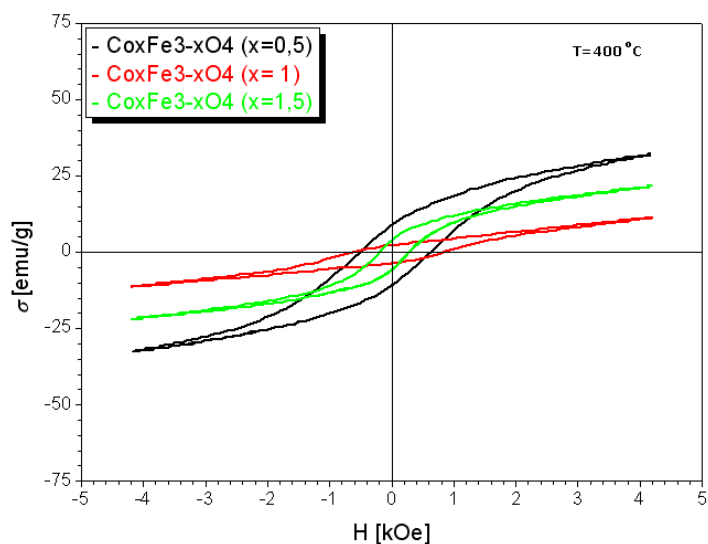
În figura 4.6. sunt prezentate spectrele FT-IR pentru pulberile calcinate la  $400^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.6.** Spectrele FT-IR pentru pulberile calcinate la  $400^\circ\text{C}$  timp de o oră. Sintezele: A. ( $x = 0,5$ ); B. ( $x = 1$ ); C. ( $x = 1,5$ ).

Toate spectrele prezintă benzi caracteristice legăturii Me–O din  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  la  $\sim 580\text{ cm}^{-1}$ , iar în spectrul pentru proba cu  $x = 1,5$  se înregistrează și o bandă la  $620\text{ cm}^{-1}$  atribuită la  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

În figura 4.7. sunt prezentate ciclurile de magnetizare pentru probele: A, B, C tratate termic la temperatură de  $400^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.7.** Ciclurile de magnetizare pentru probele calcinate la 400°C,  
Sintezele: A.( $x= 0,5$ ) ; B.( $x= 1$ ); C.( $x= 1,5$ ).

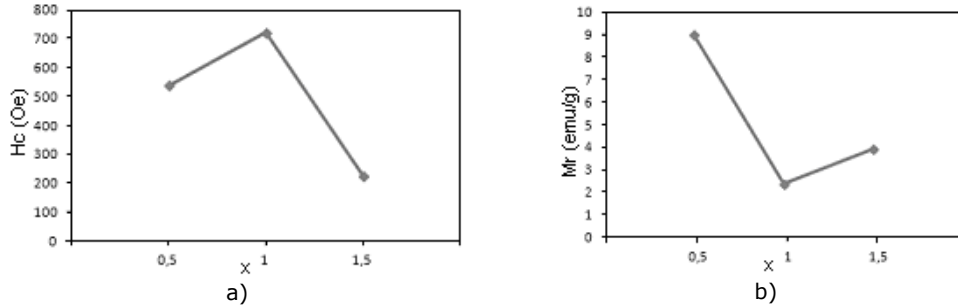
Valorile magnetizării de saturație și ale câmpului coercitiv, precum și fazele cristaline prezente în sistem sunt date în tabelul 4.2.

**Tabelul 4.2.** Valorile magnetizării de saturație, ale câmpului coercitiv și fazele cristaline pentru materialele obținute

Proba	T(°C)	Dimensiunea Medie a particulelor	$H_c$ [Oe]	$\sigma_r$ [emu/g]	$\sigma_s$ [emu/g] (estimată)	Faze cristaline
A	400	12,3	562	9,01	48	$\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4$
B	400	13,6	745	2,35	16	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$
C	400	7.6	250	3,92	31	$\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{Co}_3\text{O}_4$

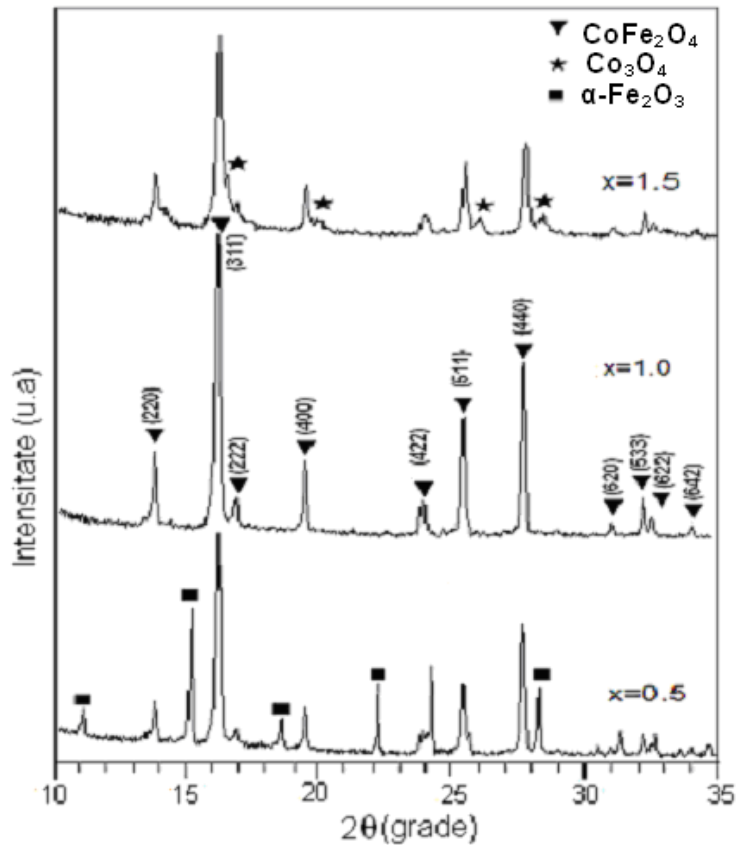
Prin creșterea temperaturii de calcinare la temperatura de 400°C față de probele inițiale la temperatura de 80°C se constată că în cazul sintezei A, valoarea magnetizării de saturație este mai mare și se poate datora creșterii gradului de cristalizare a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . În cazul sintezei C unde la temperatura de 400°C se găsesc două faze magnetice (prin transformarea fazei secundare  $\text{Co}_5(\text{O}_{9,48}\text{H}_{8,52})\text{NO}_3$  în faza magnetică  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), astfel magnetizarea de saturație crește de aproximativ trei ori. În cazul sintezei B magnetizarea de saturație se menține aproximativ aceeași la această temperatură.

În figura 4.8. (a și b) sunt reprezentați parametri de magnetizare ( $\sigma_r$  și  $H_c$ ) în funcție de raportul atomic Co:Fe pentru pulberile calcinate la 400°C.



**Figura 4.8** Variația câmpului coercitiv  $H_c$  (a) și a magnetizării remanente  $M_r$  (b) în funcție de valoarea lui  $x$ .

În figura 4.9. sunt prezentate difractogramele probelor calcinate la temperatura de  $700^\circ\text{C}$ .



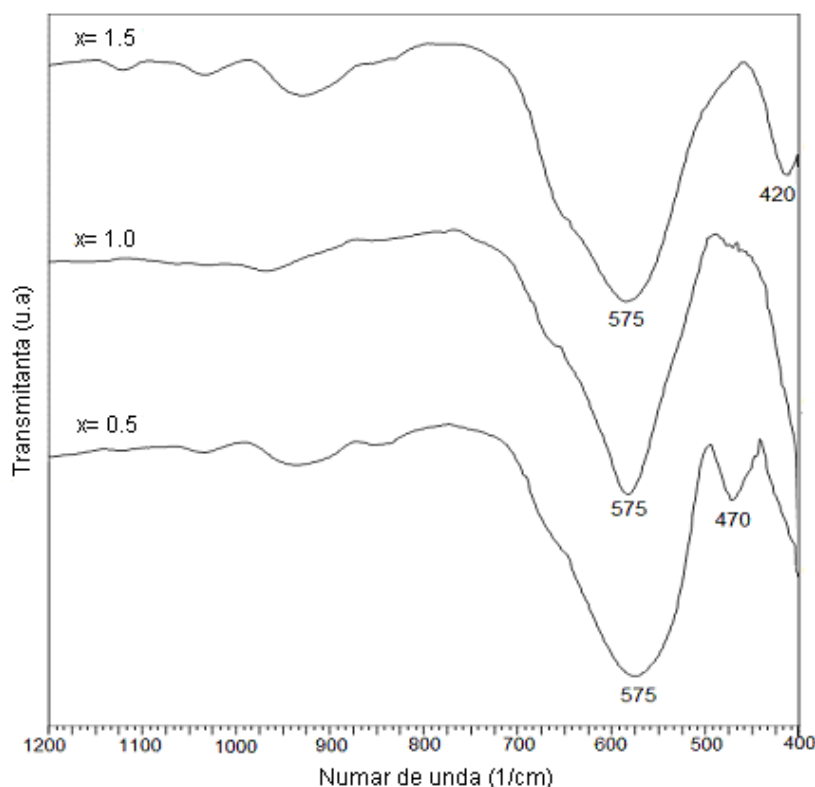
**Figura 4.9.** Difractograme de raze X pentru pulberile calcinate la  $700^\circ\text{C}$  timp de o oră.  
Sintezele: A.( $x=0,5$ ) ; B.( $x=1$ ) ; C.( $x=1,5$ ).



Prin creșterea temperaturii de calcinare la temperatura de 700°C în difractograma probei A pentru  $x = 0,5$  alături de liniile de difracție ale  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  se găsesc și linii de difracție atribuite fazei cristaline  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  care se formează la această temperatură prin transformarea lui  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

În cazul probei C pentru  $x = 1,5$  în difractogramă sunt puse în evidență și linii atribuite lui  $\text{Co}_3\text{O}_4$  bine cristalizat alături de liniile de difracție ale feritei de cobalt. Difractograma probei B pentru  $x = 1$  prezintă numai liniile de difracție ale feritei de cobalt ca fază unică.

În figura 4.10. sunt prezentate spectrele FT-IR pentru probele calcinate la temperatura de 700°C.



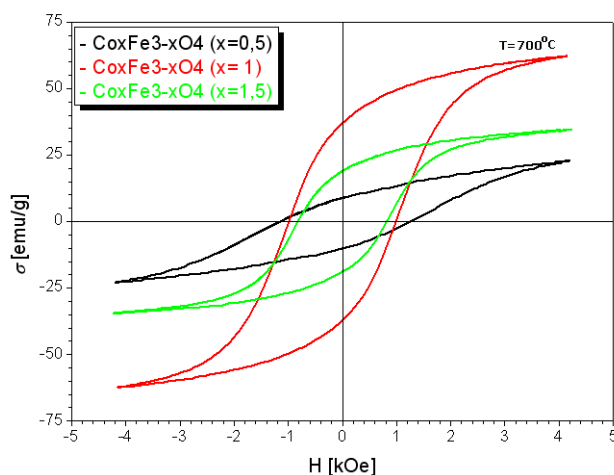
**Figura 4.10.** Spectrele FT-IR pentru pulberile calcinate la 700°C timp de o oră.

Sintezele: A.( $x = 0,5$ ) ; B.( $x = 1$ ); C.( $x = 1,5$ ).

Toate spectrele prezintă benzi caracteristice legăturii Me-O din  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  la  $\sim 575 \text{ cm}^{-1}$ , iar pentru proba cu  $x = 1,5$  se înregistrează banda de la  $650 \text{ cm}^{-1}$  atribuită la  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Spectrul FT-IR pentru proba în care  $x = 0,5$  prezintă o bandă suplimentară la  $\sim 470 \text{ cm}^{-1}$  caracteristică vibrației Fe-O din  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

În figura 4.11. sunt prezentate ciclurile de magnetizare pentru probele: A,B,C tratate termic la temperatura de 700°C.



**Figura 4.11.** Ciclurile de magnetizare pentru probele caltinate la 700°C.

Sintezele: A.( $x = 0,5$ ) ; B.( $x = 1$ ) ; C.( $x = 1,5$ ).

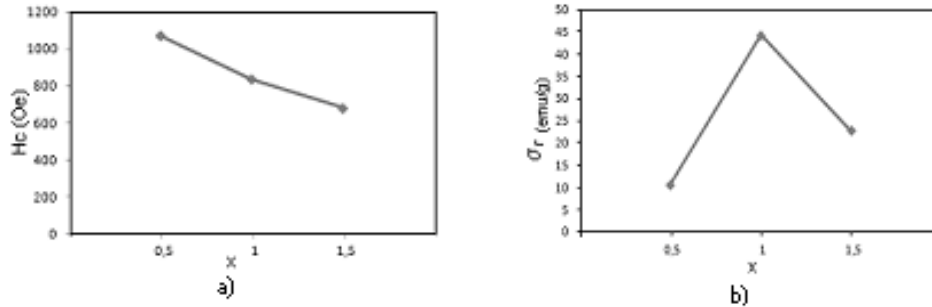
Valorile magnetizării de saturație și ale câmpului coercitiv, precum și fazele cristaline prezente în sistem sunt date în tabelul 4.3.

**Tabelul 4.3.** Valorile magnetizării de saturație, ale câmpului coercitiv și fazele cristaline pentru materialele obținute

Proba	T(°C)	Dimensiunea Medie a particulelor	$H_c$ [Oe]	$\sigma_r$ [emu/g]	$\sigma_s$ [emu/g] (estimată)	Faze cristaline
A	700	14,6	1120	10,7	30	$\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$
B	700	42,8	886	44,3	75	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$
C	700	15,1	730	22,8	40	$\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{Co}_3\text{O}_4$

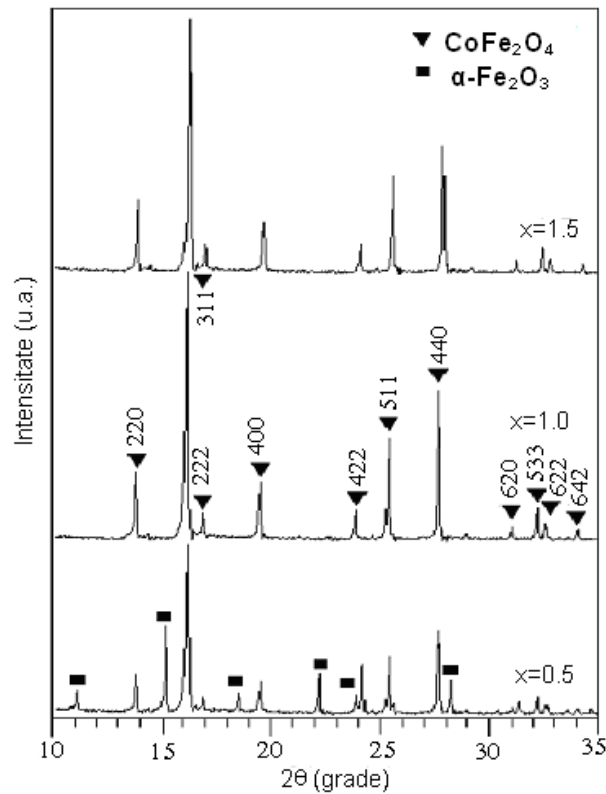
În acest caz se constată că valoarea magnetizării de saturație pentru proba A cu  $x = 0,5$  scade comparativ cu valoarea înregistrată pentru pulberea caltinită la temperatura de 400°C datorită transformării fazei  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetice în  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nemagnetică. În cazul probei C cu  $x = 1,5$  magnetizarea de saturație crește de aproximativ două ori față de cea înregistrată pentru pulberea caltinită la temperatura de 400°C datorită creșterii cristalinității celor două faze magnetice. Și în cazul probei B pentru  $x = 1$  magnetizarea de saturație crește foarte mult datorită creșterii gradului de cristalizare a particulelor de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

În figura 4.12. sunt prezentate diagramele pentru variația câmpului coercitiv  $H_c$  (a) și a magnetizării remanente  $\sigma_r$  (b) în funcție de  $x$  a pulberilor caltinate la temperatura de 700°C.



**Figura 4.12.** Variația câmpului coercitiv Hc (a) și a magnetizării remanente Mr (b) în funcție de valoarea lui x.

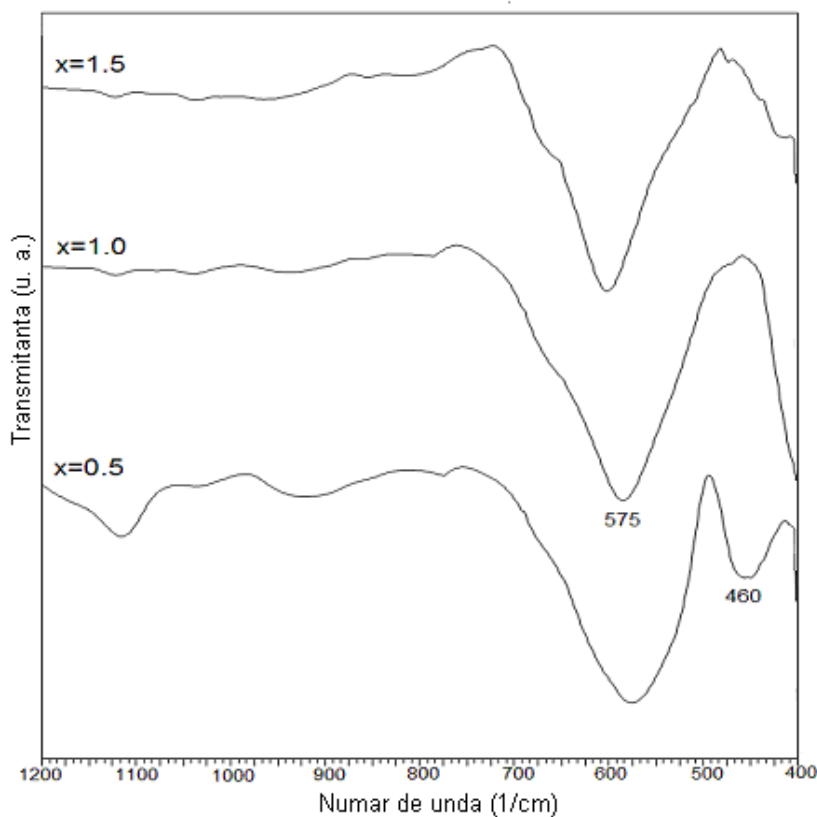
În figura 4.13. sunt prezentate difractogramele probelor calcinate la temperatura de 1000°C.



**Figura 4.13.** Difractogramele RX pentru pulberile calcinate la 1000°C timp de o oră. Sintezele: A.(x= 0,5) ; B.(x= 1); C.(x= 1,5).

Pentru pulberile tratate termic la temperatura de  $1000^\circ\text{C}$ , au loc schimbări semnificative în cazul probei C unde  $x=1.5$ , când  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se transformă în  $\text{CoO}$  la temperatura de  $\sim 900^\circ\text{C}$ , a căror linii de difracție se suprapun cu cele ale feritei de cobalt [158]. În cazul probelor A și B difractogramele sunt similare cu cele înregistrate la temperatura de  $700^\circ\text{C}$  fiind prezente aceleași faze mai bine cristalizate.

În figura 4.14. sunt prezentate spectrele FT-IR pentru pulberile calcinate la temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  timp de o oră.



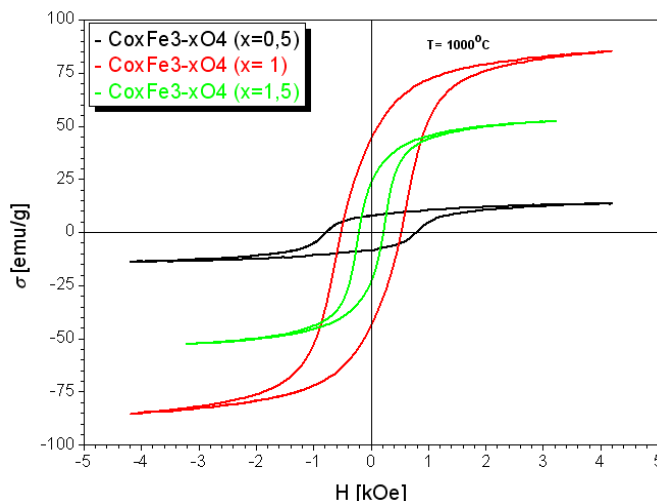
**Figura 4.14.** Spectrele FT-IR pentru pulberile calcinate la  $1000^\circ\text{C}$  timp de o oră.

Sintezele: A.( $x=0,5$ ) ; B.( $x=1$ ) ; C.( $x=1,5$ ).

Spectrele FT-IR pentru probele tratate termic la temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  duc la concluzia că în proba A cu exces de fier se înregistrează alături de banda de la  $575\text{ cm}^{-1}$  atribuită feritei de cobalt și banda de la  $460\text{ cm}^{-1}$  ce confirmă în mod clar prezența fazei secundare  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Spectrele probelor cu  $x=1$  și  $x=1,5$  evidențiază doar prezența Co (II) octaedric prin banda situată la numărul de undă  $575\text{ cm}^{-1}$ . Acest tip de vibrații sunt prezente în ferita de cobalt dar și în  $\text{CoO}$ , care, probabil, există în sistem.

Din datele obținute rezultă că dimensiunea nanocristalitelor de ferită crește odată cu creșterea temperaturii de calcinare. Creșterea semnificativă a dimensiunii nanocristalitelor pentru proba tratată termic la temperatura de 1000°C sugerează o posibilă sinterizare a acestor pulberi, datorită dimensiunii mici a cristalitelor.

În figura 4.15. sunt prezentate ciclurile de magnetizare pentru probele calcinate la temperatura de 1000°C.



**Figura 4.15.** Ciclurile de magnetizare pentru probele calcinate la temperatura de 1000°C.

Sintezele: A. ( $x= 0,5$ ) ; B. ( $x= 1$ ); C. ( $x= 1,5$ ).

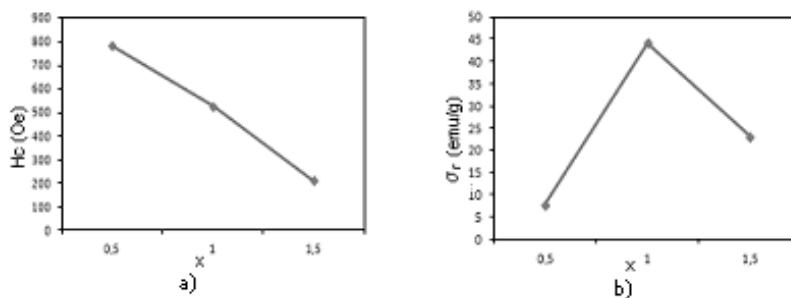
**Tabelul 4.4.** Valorile magnetizării de saturație, ale câmpului coercitiv și fazele cristaline pentru materialele obținute

Proba	T(°C)	Dimensiunea Medie a particulelor	$H_c$ [Oe]	$\sigma_r$ [emu/g]	$\sigma_s$ [emu/g] (estimată)	Faze cristaline
A	1000	27,7	781	7,8	13,6	$\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
B	1000	70,7	525	44,2	85	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$
C	1000	43.07	211	23,1	52,2	$\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{CoO}$

Din valorile prezentate în tabelul 4.4. se observă că valoarea magnetizării de saturație pentru proba A scade comparativ cu valoarea înregistrată la 700°C cu toate că există aceleași faze cristaline. Explicația acestui fapt constă în aceea că în urma calcinării la temperatura de 1000°C apare  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , într-o formă sinterizată care înglobează ca o matrice particulele de ferită de cobalt, aceasta conducând la scăderea magnetizării de saturație.

În cazul probelor B și C magnetizarea de saturație crește datorită faptului că odată cu creșterea dimensiunii particulelor, suprafața totală a acestora scade. După cum se știe, alinierea spinilor este perturbată în stratul superficial (spin canting), ceea ce conduce la scăderea magnetizării particulei. Prin urmare, odată cu scăderea suprafeței totale, magnetizația (care se datorează spinilor aliniați) crește.

În figura 4.16. sunt prezentate diagramele pentru variația câmpului coercitiv  $H_c$  (a) și a magnetizării remanente  $\sigma_r$  (b) în funcție de valoarea lui  $x$ , a pulberilor calcinate la  $1000^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.16.** Variația câmpului coercitiv  $H_c$  (a) și a magnetizării remanente  $\sigma_r$  (b) în funcție de valoarea lui  $x$ .

## 4.2. Studiul comparativ al influenței temperaturii de calcinare asupra proprietăților structurale și magnetice pentru $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Pentru ferita de cobalt stoichiometrică  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  s-a studiat influența temperaturii de calcinare asupra structurii și proprietăților magnetice. În acest sens, probele sintetizate la temperatură de  $80^\circ\text{C}$  prin **metoda coprecipitării asistată ultrasonic** au fost tratate termic la  $400$ ;  $700$  și  $1000^\circ\text{C}$ . Pentru a evidenția modificările care apar în structura acestora, probele au fost analizate prin difracție de raze X, cu un difractometru de tip PANALYTICAL-X'Pert PRO MPD, cu anod de Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 1.54060\text{\AA}$ ). Datele obținute au fost prelucrate prin rafinare Ritveld cu ajutorul programului HighScore Plus.

Difractogramele RX pentru probele de ferită de cobalt obținute la temperatura de  $80^\circ\text{C}$  și calcinate la diferite temperaturi ( $400$ ;  $700$  și  $1000^\circ\text{C}$ ), sunt prezentate în Figura 4.17. Toate peak-urile de difracție au confirmat formarea fazei unice de ferită de cobalt, cu structură spinelică cubică cu fețe centrate și grup de simetrie spațial  $Fd-3m$  (227). Odată cu creșterea temperaturii de calcinare, intensitatea liniilor de difracție crește și devin mai înguste. Acest lucru indică o creștere a gradului de cristalinitate, precum și o creștere a dimensiunii medii a particulelor ceea ce se reflectă și în comportamentul magnetic.

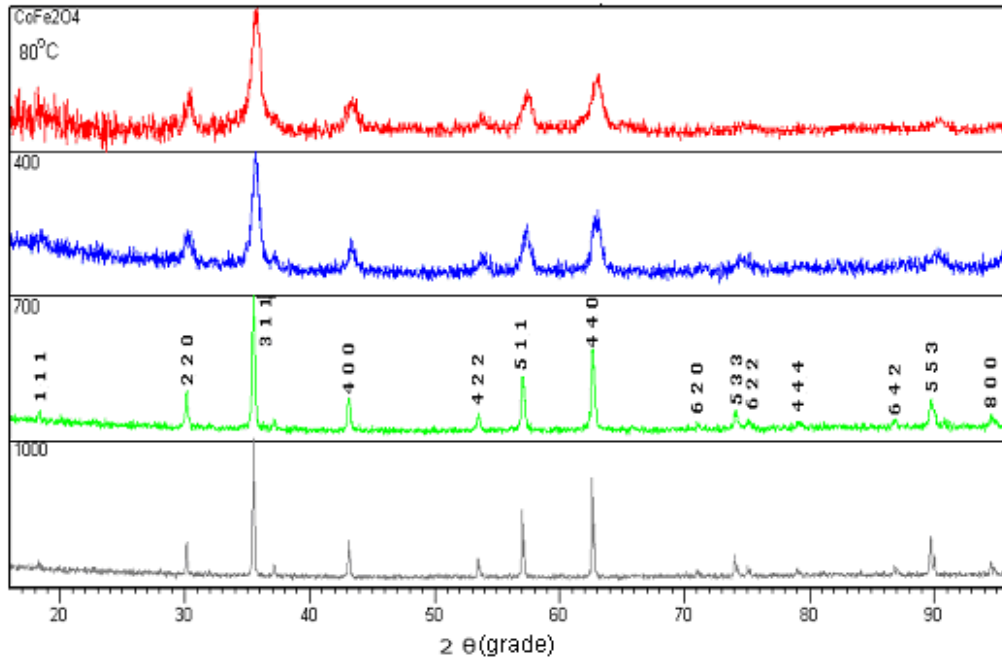
Dimensiunea cristalitelor pentru toate probele calcinate la diferite temperaturi au fost calculate din difracția de raze X folosind ecuația lui Scherrer:

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cos \theta$$

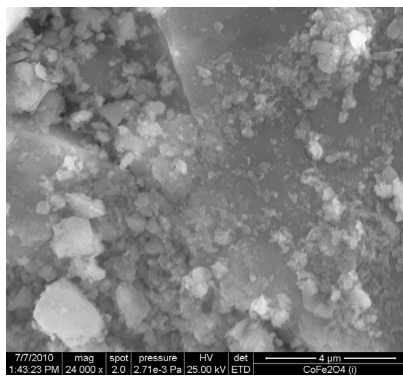
unde:

$K$  - este factorul de formă ( $K=0,9$  pentru particule cu formă sferică),  
 $\lambda$  - este lungimea de undă a radiației X ( $\text{CuK}\alpha$ );  $\theta$  - este unghiul Bragg  
 $\beta$  - maximum la jumătatea (FWHM) vârfului de difracție cel mai intens.

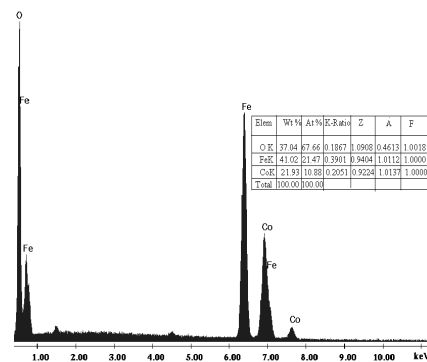
În figura 4.18. sunt prezentate, imaginea SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru ferita de cobalt obținută la temperatura de 80°C.



**Figura 4.17** Difractogramele RX pentru pulberile obținute la temperatura de 80°C și calcinate la temperaturile: 400, 700 și 1000°C, timp de o oră

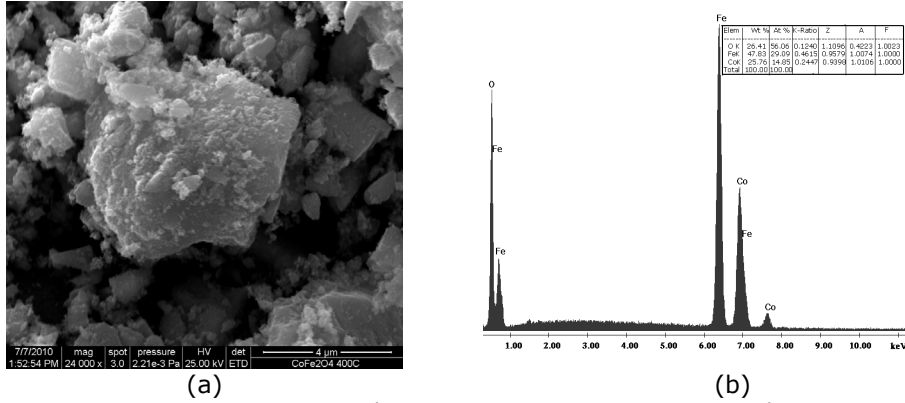


(a)

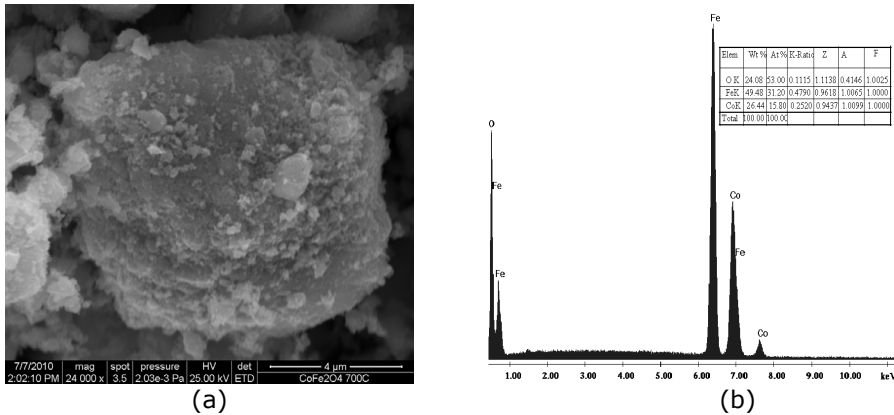


(b)

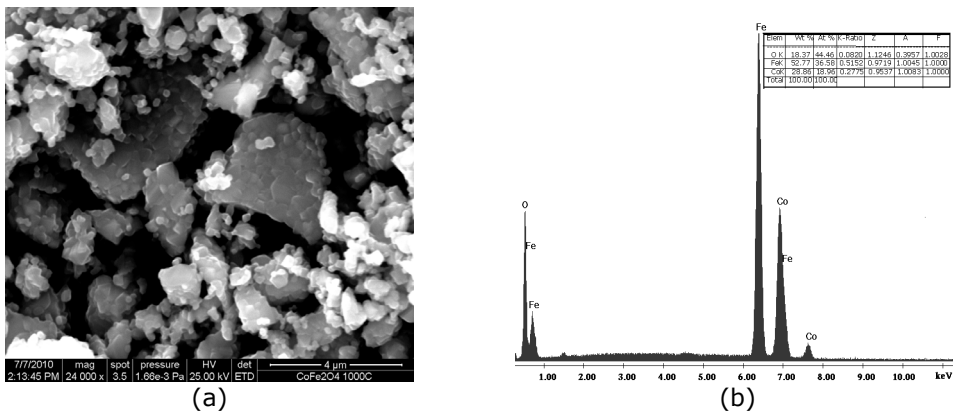
**Fig.4.18** Imagini SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obținută la temperatura de 80°C (inițial) prin ultrasonare, timp de 30min.



**Figura 4.19** Imagine SEM și spectrul EDAX pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  tratat termic la temperatura de  $400^\circ\text{C}$ , timp de o oră.



**Figura 4.20** Imagine SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  tratat termic la temperatura de  $700^\circ\text{C}$ , timp de o oră



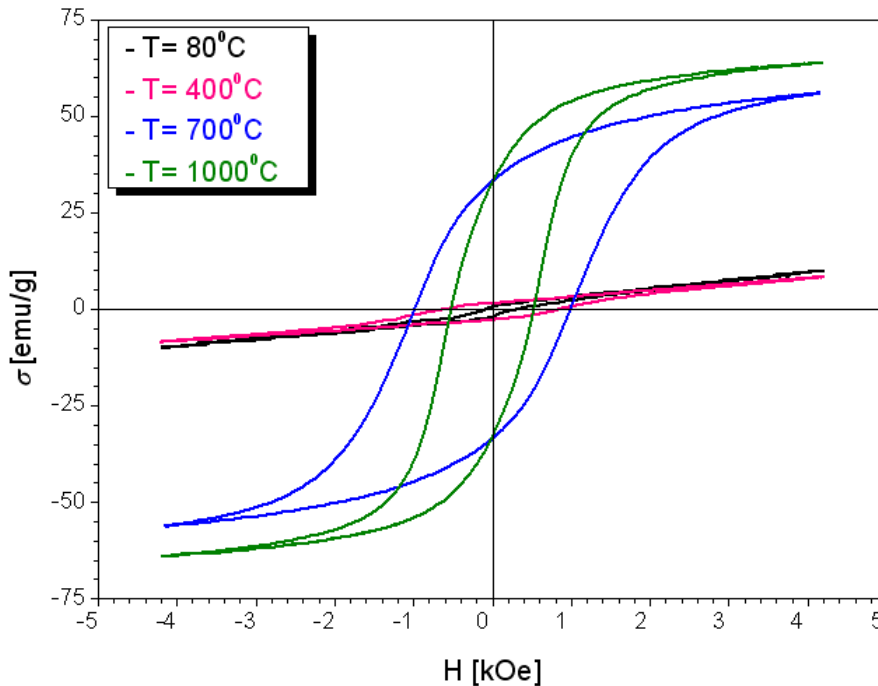
**Figura 4.21** Imagine SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  tratat termic la temperatura de  $1000^\circ\text{C}$ , timp de o oră



Imaginile SEM prezentate pentru probele de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (Figurile 4.18-4.21a) sintetizate la temperatura de  $80^\circ\text{C}$  și tratate termic la  $400$  și  $700^\circ\text{C}$ , pun în evidență faptul că nanoparticulele de ferită de cobalt au dimensiuni relativ mici și sunt puternic aglomerate în formațiuni asimetrice. În cazul probei sintetizate la temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  se poate observa o aranjare a nanoparticulelor cu un început de sinterizare, factor ce determină modificări și în comportamentul magnetic.

Din analiza elementală EDAX (Figurile 4.18-4.21b) este pus în evidență raportul Co:Fe care se păstrează 1:2 în toate cele patru situații ( $80$ ,  $400$ ,  $700$  și  $1000^\circ\text{C}$ ), dar se observă o scădere a conținutului de oxigen de la  $67,66\%$  At. inițial ( $80^\circ\text{C}$ ) la  $44,46\%$  At. la  $1000^\circ\text{C}$ , fenomen ce sugerează o rearanjare a nanoparticulelor datorată reducerii tensiunilor existente între particule.

În figura 4.22 sunt prezentate ciclurile de magnetizare pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obținută la temperatura de  $80^\circ\text{C}$  și tratată termic la  $400$ ,  $700$  și  $1000^\circ\text{C}$ .



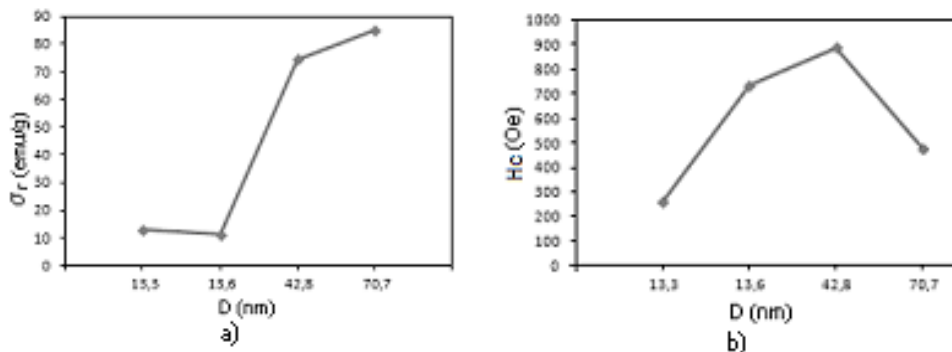
**Fig.4.22** Ciclu de magnetizare pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obținută prin metoda coprecipitării asistată ultrasonic la temperatura de  $80^\circ\text{C}$  și calcinată la  $400$ ;  $700$  și  $1000^\circ\text{C}$ , timp de o oră

Variația proprietăților magnetice cu dimensiunea particulelor nanocristaline pentru probele de ferită de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) calcinate la diferite temperaturi ( $400$ ;  $700$  și  $1000^\circ\text{C}$ ) este prezentată în figura 87. Rezultatele arată că valorile magnetizației de saturație ( $\sigma_s$ ) cresc cu creșterea dimensiunii particulelor (Figura 4.23.a). În ceea ce privește câmpul coerciv ( $H_c$ ), valorile acestuia cresc cu creșterea dimensiunii particulelor (Figura 4.23.b) până la  $700^\circ\text{C}$ , iar la  $1000^\circ\text{C}$  se observă o

scădere aproape la jumătate (de la 878,33 la 466,25). Apreciem că această scădere importantă se datorează relaxării rețelei, posibilă pe durata tratamentului (1h) la  $1000^\circ\text{C}$ , dar puțin probabilă la temperaturi mai mici, când creșterea dimensiunii particulei (prin reacție în fază solidă) este însoțită de apariția unor tensiuni interne în rețea.

**Tabelul 4.5** Valorile magnetizării de saturație, ale câmpului coercitiv și fazele cristaline pentru materialele obținute

T ( $^\circ\text{C}$ )	Parametri de rețea (a=b=c) Å		Dimensiunea medie a particulelor	$H_c$ [Oe]	$\sigma_r$ [emu/g]	$\sigma_s$ [emu/g] (estimată)	Faze cristaline
	$\alpha = \beta = \gamma$ ( $^\circ$ )						
80	90	8,34(1)	13,3	247,64	1,05	12,9	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$
400	90	8,35(1)	13,6	725,49	2,45	11,2	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$
700	90	8,386(1)	42,8	878,33	44,65	74,3	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$
1000	90	8,391(1)	70,7	466,25	43,95	85	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$



**Figur 4.23** Variația magnetizării de saturație –  $M_s$  (a) și a câmpului coercitiv -  $H_c$  (b) cu dimensiunea particulelor (D)

Valorile mai mici ale magnetizării de saturație asociate cu particule de dimensiuni mici ar putea fi atribuite la doi factori [159]:

1) *distorsiunea de suprafață*, ca urmare a interacțiunii dintre ionii metalelor de tranziție cu atomi de oxigen din rețeaua spinelică poate reduce momentul magnetic net în particule. Acest efect este deosebit de important pentru particulele ultrafine, datorită suprafeței specifice mari în raport cu volumul acestora.

2) *anizotropia magnetică* a particulelor depinde de gradul de cristalinitate. Pentru probele caldinate la temperaturi mici pot apărea defecte în cristal și dislocații în rețeaua de cristalizare, în cele mai multe cazuri. Acest lucru determină o reducere semnificativă a momentului magnetic în particule ca urmare a denaturării

anizotropie magnetice. Pentru probele calcinate la temperaturi mai ridicate, ciclul de histerezis este mai restrâns și evidențiază o creștere a magnetizării de saturație. Atunci când proba a fost tratată termic la temperaturi mari de calcinare (1000°C) apare fenomenul de agregare a particulelor, care este în acord cu rezultatele SEM (Figura 4.21.a). Acest lucru duce la formarea rapidă a grăunților care vor afecta foarte mult interacțiunile de cuplare și de schimb dintre particule, fenomen ce se reflectă și în proprietățile magnetice.

***Astfel, metoda de sinteză utilizată în obținerea materialelor de ferită de cobalt a jucat un rol important asupra morfologiei și proprietăților magnetice. Prin creșterea temperaturii a crescut și dimensiunea cristalitelor și magnetizarea saturație.***

### 4.3 Concluzii

- ❖ În acest capitol s-a urmărit evoluția fazelor oxidice cu temperatura de calcinare în funcție de raportul Co/Fe introdus în sinteză.
- ❖ Sistemul oxidic cu compoziție variabilă  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  sub formă de nanoparticule a fost obținut prin **metoda coprecipitării asistată ultrasonic** pentru un domeniu larg de valori ale lui  $x$  (0,5 ÷ 1,5).
  - Indiferent de raportul de amestecare a reactanților, direct din sinteză la 80°C se formează faza spinelică corespunzătoare sistemului  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ .
  - La temperaturi mai mari (400; 700; 1000°C) se obține ferita de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) cristalizată ca fază unică pentru:  $x=1$  sau în amestec cu alte faze pentru  $x \neq 1$ .
  - În cazul în care  $x=0,5$  (exces de  $\text{Fe}^{3+}$ ) sau  $x=1,5$  (exces de  $\text{Co}^{2+}$ ) la 400°C alături de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  se formează și fazele spinelice  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  respectiv  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cu proprietăți magnetice.
  - La 700°C și 1000°C pentru cazul în care  $x=0,5$  în difractogramă se înregistrează alături de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  bine cristalizată și faza cristalină  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  nemagnetică.
  - Pentru cazul în care  $x=1,5$  la 700°C se înregistrează fazele spinelice  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  și  $\text{Co}_3\text{O}_4$  iar la 1000°C se înregistrează o singură fază bine cristalizată atribuită cel mai probabil soluției solide  $\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{CoO}$  (nemagnetic).
- ❖ S-a constatat că toate probele obținute au o comportare magnetică dură ca urmare a anizotropiei ridicate a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  având cicluri de histereză largi, cu câmpul coercitiv de ordinul a sute Oersted.
- Valorile magnetizației de saturație ( $M_s$ ) și forma ciclului de magnetizare sunt influențate de temperatură, de asemenea aceasta are influență asupra dimensiunii nanoparticulelor și a naturii fazelor cristaline formate.

136 Influența raportului Co/Fe și a temperaturii în sistemul oxidic  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  – IV

- În cazul probelor unde  $x=1$  ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) valorile magnetizației de saturație ( $M_s$ ) cresc cu creșterea temperaturii de calcinare, datorită gradului de cristalizare a nanoparticulelor magnetice.
- În cazul probelor unde  $x=0,5$ , respectiv  $x=1,5$ , valorile magnetizației de saturație și forma curbelor de magnetizare sunt influențate de fazele oxidice formate și de temperatura de calcinare.

## CAPITOLUL V

### OBȚINEREA $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ÎN SISTEMUL OXIDIC $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ( $x=0,5; 0,8; 1; 1,2; 1,5$ ) PRIN METODA HIDROTERMALĂ ȘI METODA SOL-GEL

#### 5.1 Metoda hidrotermală

**Metoda hidrotermală clasică** este una dintre metodele folosite cu succes în sinteza materialelor, deoarece este o metodă economică de obținere a unei game diversificate de nanomateriale oxidice dopate sau nedopate, în particular a nanoferitelor. Această metodă asigură un control bun al formei și distribuției dimensionale a particulelor, neimplicând temperaturi extrem de ridicate pentru obținerea acestora sau un proces sofisticat de lucru [160].

Scopul acestei sinteze este acela de a obține nanomateriale cu o singură fază cristalină și de a controla pe cât posibil morfologia produsului final în conformitate cu aplicațiile urmărite, prin modificarea parametrilor și a condițiilor experimentale.

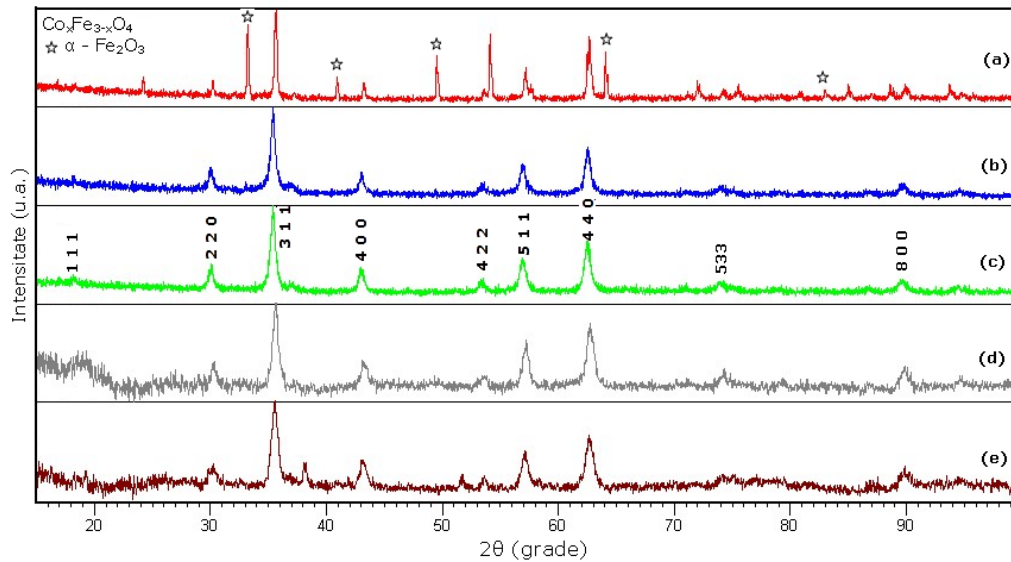
Pentru sinteza nanoparticulelor de ferită de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x = 0,5; 0,8; 1,0; 1,2$  și  $1,5$ ) s-au utilizat următorii precursori:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , iar pentru precipitare s-a folosit soluție de  $\text{NaOH}$  1 molar.

Condițiile de sinteză utilizate pentru obținerea materialelor au fost următoarele: temperatura de lucru:  $200^\circ\text{C}$ ; timpul de autoclavare: 5 h, iar gradul de umplere al autoclavei a fost de 80%. Materialele obținute au fost pulberi a căror culoare a variat de la brun la negru.

Caracterizarea materialelor obținute prin metoda hidrotermală s-a realizat prin difracție de raze X (XRD), microscopie electronică de baleaj –SEM – EDAX și măsurători magnetice.

În figura 5.1 sunt prezentate spectrele de difracție cu raze X pentru  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x = 0,5; 0,8; 1,0; 1,2$  și  $1,5$ ).

Din analiza spectrelor de difracție cu raze X se observă că în cazul experimentelor efectuate pentru obținerea  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , unde  $x$  are valorile: 0,8 (5.1.b); 1,0 (5.1.c) și 1,2 (5.1.d) s-a obținut o singură fază cristalină pură ce corespunde fazei spinelice a feritei de cobalt în concordanță cu baza de date (fișa ASTM, JCPDS: 00-001-1121). La valorile lui  $x=0,5$  (5.1.a) și 1,5 (5.1.e) se observă că pe lângă maximele corespunzătoare feritei de cobalt apar maxime suplimentare ce corespund oxizilor de fier în cazul valorii lui  $x=0,5$  ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ;  $2\theta=33,28$ ), datorită excesului de fier prezent în mediul de reacție, iar pentru  $x=1,5$  apar maxime suplimentare corespunzătoare oxizilor de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ;  $2\theta=38,5$ ) datorită faptului că s-a lucrat cu exces de cobalt în sistemul de reacție.



**Figura 5.1.** Difractograma RX pentru pulberile de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  unde:  $x=0,5$  (a);  $0,8$  (b);  $1$  (c);  $1,2$  (d);  $1,5$  (e) obținute prin metoda hidrotermală la  $200^\circ\text{C}$

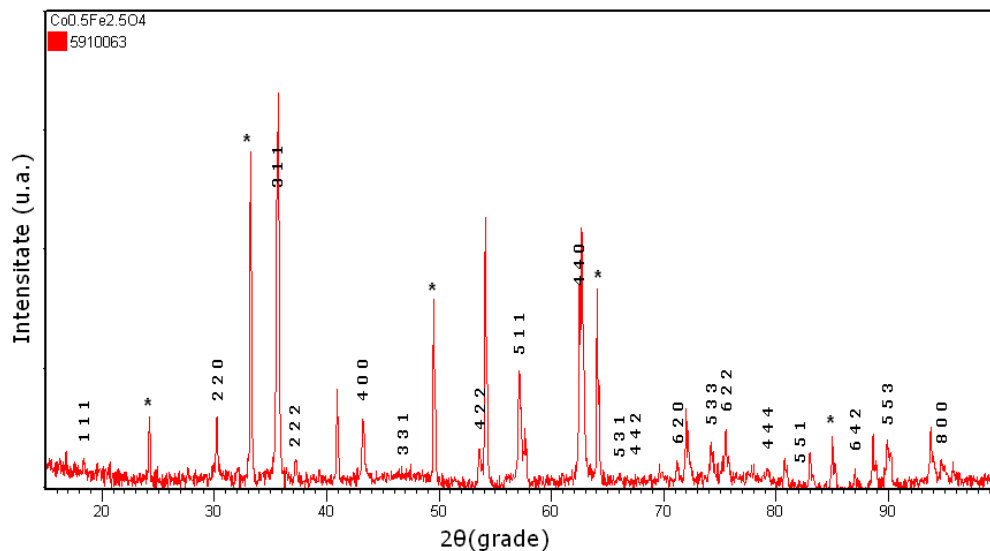
Dimensiunea medie a cristalitelor ( $D$ ) a fost calculată folosind ecuația lui Scherrer [161]:

$$d = \frac{K\lambda}{(\beta^2 - \beta_0^2)^{1/2}} \cos \theta \quad (5.1)$$

unde:  $\lambda$  este lungimea de undă a radiației X, iar  $K$  este o constantă ce depinde de indicii ( $hkl$ ) și de forma cristalitelor;  $\beta_0$  este lățimea în radiani la jumătatea picului ( $311$ ), iar  $\theta$  este unghiul de difracție Bragg

În figura 5.2. este prezentat spectrul de difracție cu raze X utilizat pentru calculul parametrilor de rețea și a dimensiunilor medii a particulelor a materialelor  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , unde valoarea lui  $x=0,5$ . S-au luat în considerare pentru rafinarea spectrului doar picurile corespunzătoare  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  utilizând CIF 5910063 din baza de date cristalografice.

În tabelul 5.1. sunt prezentate rezultatele obținute din determinările parametrilor de rețea pentru materialul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=0,5$ ). Din datele obținute a rezultat că dimensiunea medie a particulelor este  $49,4$  nm, grupul spațial al feritei de cobalt este  $Fd-3m$  ( $227$ ), iar volumul celulei elementare este  $579,09 \text{ \AA}^3$ . De asemenea, se observă că parametrii de rețea  $a=b=c=8,34 \text{ \AA}$ , în conformitate cu datele din literatură [162].

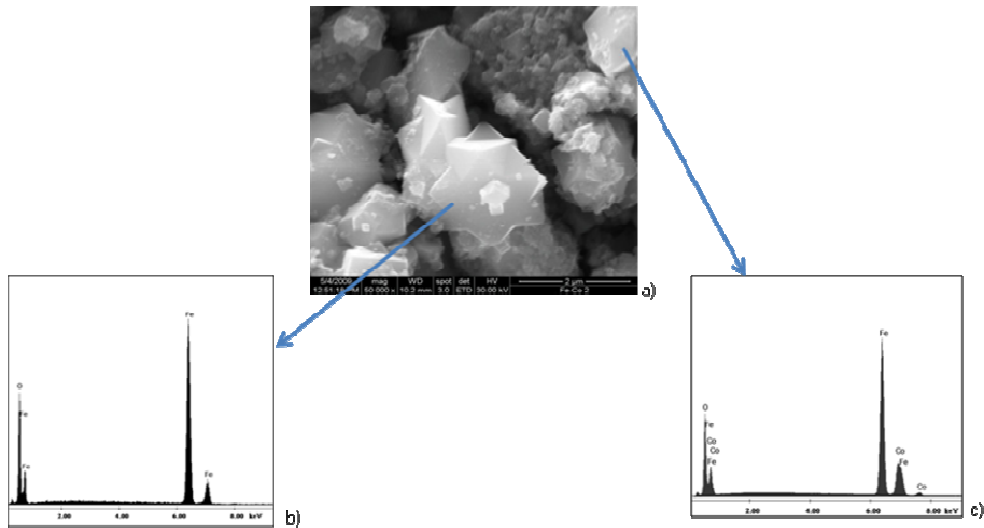


**Figura 5.2.** Difractograma RX pentru materialele  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  și  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $x=0,5$ ) utilizat pentru calculul parametrilor de rețea

**Tabelul 5.1.** Parametrii de rețea pentru materialul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=0,5$ )

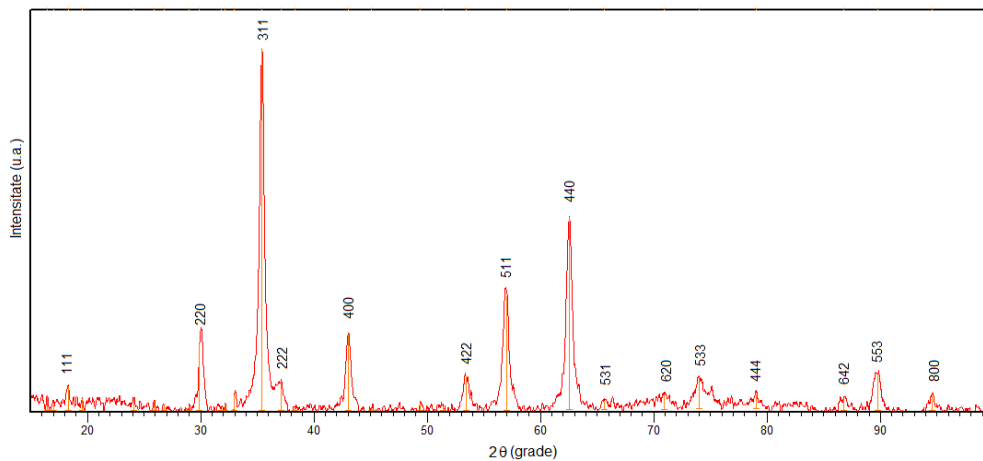
Grup spațial	Parametrii de rețea ai celulei unitare						Volum celulă [ $\text{\AA}^3$ ]	D [nm]
	a [ $\text{\AA}$ ]	b [ $\text{\AA}$ ]	c [ $\text{\AA}$ ]	$\alpha$ [ $^\circ$ ]	$\beta$ [ $^\circ$ ]	$\gamma$ [ $^\circ$ ]		
Fd - 3m (227)	8.34(1)	8.34(1)	8.34(1)	90	90	90	579,09	49,4

În figura 5.3 sunt prezentate imaginea SEM (5.3.a) și spectrul EDAX (5.3.b) pentru  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=0,5$ ) sintetizat prin metoda hidrotermală clasică. Din imaginea SEM se observă că materialul are aspect de monolit, particulele prezentând formă hexagonală sau cubică. Acest aspect se poate datora faptului că la  $x=0,5$  s-a obținut amestec de faze cristaline corespunzătoare  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  și  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , fapt demonstrat din spectrele de difracție cu raze X. Particulele de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  au forma cubică cu fețe centrate, iar particulele de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  prezintă forma hexagonală [163]. Spectrele EDAX au pus în evidență compoziția elementală a compusului  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (5.3.c) și a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (b).



**Figura 5.3.** Imagine SEM (a) și spectrele EDAX pentru  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (b) și  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (c) la valoarea lui  $x=0,5$

În figura 5.4. este prezentat spectrul de difracție cu raze X utilizat pentru calculul parametrilor de rețea și a dimensiunilor medii a particulelor a materialului  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , unde valoarea lui  $x=0,8$ . Pentru rafinarea spectrului s-a utilizat CIF 5910063 din baza de date cristalografice.



**Figura 5.4.** Difractograma RX pentru materialul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=0,8$ ) utilizat pentru calculul parametrilor de rețea

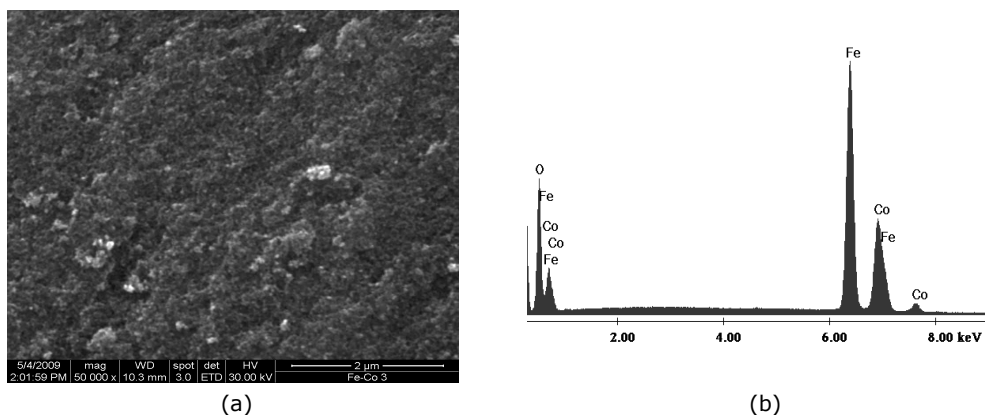


În tabelul 5.2. sunt prezentate rezultatele obținute din determinările parametrilor de rețea pentru materialul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=0,8$ ). Din datele obținute a rezultat că dimensiunea medie a particulelor este 49,3 nm, grupul spațial al feritei de cobalt este Fd-3 m (227), iar volumul celulei elementare este  $590,84 \text{ \AA}^3$ . De asemenea se observă că parametrii de rețea  $a=b=c=8.391 \text{ \AA}$ .

**Tabelul 5.2.** Parametrii de rețea pentru materialul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=0,8$ )

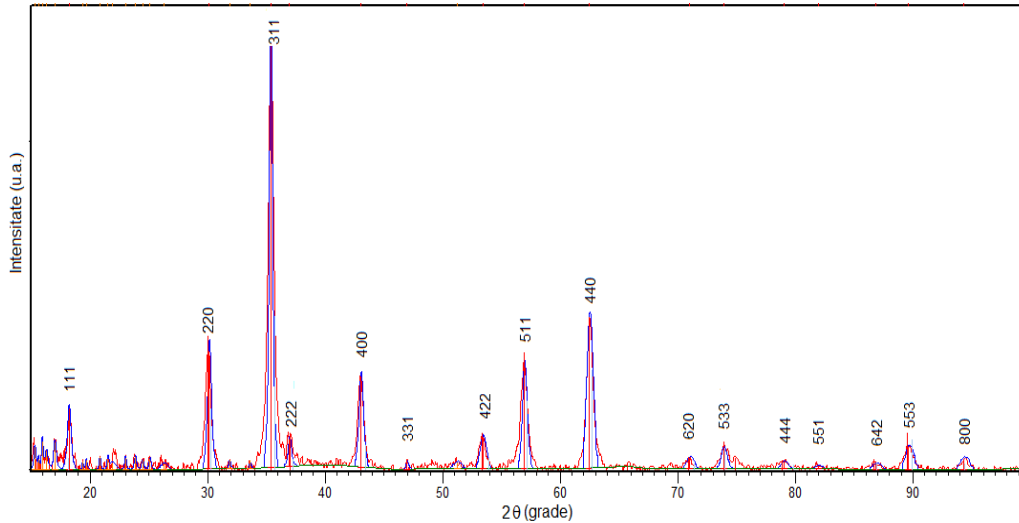
Grup spațial	Parametrii de rețea ai celulei unitare						Volum celulă [ $\text{\AA}^3$ ]	D [nm]
	a [ $\text{\AA}$ ]	b [ $\text{\AA}$ ]	c [ $\text{\AA}$ ]	$\alpha$ [ $^\circ$ ]	$\beta$ [ $^\circ$ ]	$\gamma$ [ $^\circ$ ]		
Fd-3m (227)	8.391(2)	8.391(2)	8.391(2)	90	90	90	590,84	49,3

În figura 5.5 sunt prezentate imaginea SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru materialul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , unde  $x=0,8$  sintetizat prin metoda hidrotermală. Din imaginea SEM se observă că particulele au forma cubică bine diferențiate, cu o dispersie dimensională mică. Spectrul EDAX a scos în evidență puritatea materialului  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , fiind prezente picurile corespunzătoare elementelor Fe, Co, și O.



**Figura 5.5.** Imagine SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru materialul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=0,8$ ) obținut prin metoda hidrotermală

În figura 5.6. este prezentat spectrul de difracție cu raze X utilizat pentru calculul parametrilor de rețea și a dimensiunilor medii a particulelor a materialului  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , unde valoarea lui  $x=1$ . Pentru rafinarea spectrului s-a utilizat CIF 5910063 din baza de date cristalografice.



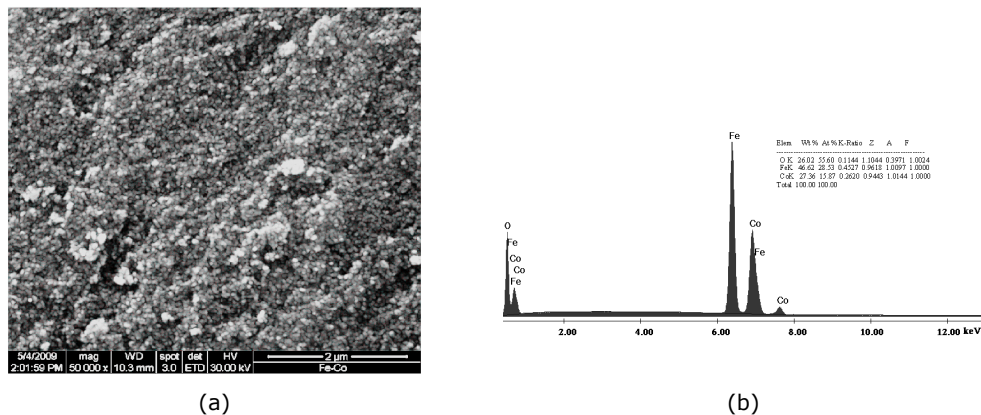
**Figura 5.6.** Difractograma RX pentru materialul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=1$ ) utilizat pentru calculul parametrilor de rețea

În tabelul 5.3. sunt prezentate rezultatele obținute din determinările parametrilor de rețea pentru materialul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=1$ ). Din datele obținute a rezultat că dimensiunea medie a particulelor este 37 nm, grupul spațial al feritei de cobalt este Fd-3 m (227), iar volumul celulei elementare este  $591,76 \text{ \AA}^3$ . De asemenea se observă că parametrii de rețea  $a=b=c=8.396 \text{ \AA}$ .

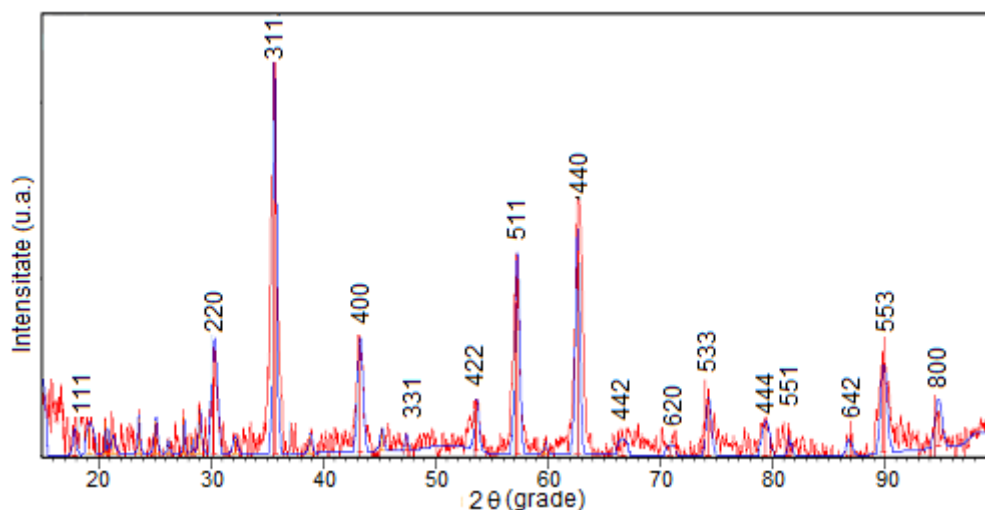
**Tabelul 5.3.** Parametrii de rețea pentru materialul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=1$ )

Grup spațial	Parametri de rețea a celulei unitare						Volum celulă [ $\text{\AA}^3$ ]	D [nm]
	a [ $\text{\AA}$ ]	b [ $\text{\AA}$ ]	c [ $\text{\AA}$ ]	$\alpha$ [ $^\circ$ ]	$\beta$ [ $^\circ$ ]	$\gamma$ [ $^\circ$ ]		
Fd-3m (227)	8.396(2)	8.396(2)	8.396(2)	90	90	90	591,76	37

În figura 5.7 sunt prezentate imaginea SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru materialul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , unde  $x=1$  sintetizat prin metoda hidrotermală. Din imaginea SEM se observă că particulele au formă cubică cu o dispersie dimensională mică. Spectrul EDAX a scos în evidență puritatea materialului  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , fiind prezente picurile corespunzătoare elementelor Fe, Co, și O.



**Figura 5.7.** Imagine SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=1$ ) obținut prin metoda hidrotermală



**Figura 5.8.** Difractograma RX pentru materialul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=1,2$ ) utilizat pentru calculul parametrilor de rețea

În figura 5.8. este prezentat spectrul de difracție cu raze X utilizat pentru calculul parametrilor de rețea și a dimensiunilor medii a particulelor a materialului  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , unde valoarea lui  $x=1,2$ . Pentru rafinarea spectrului s-a utilizat CIF 5910063 din baza de date cristalografice.

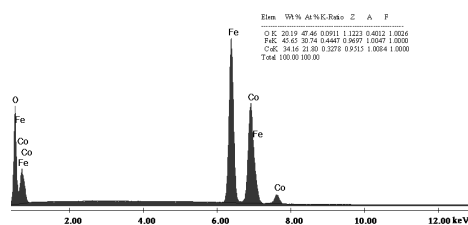
În tabelul 5.4. sunt prezentate rezultatele obținute din determinările parametrilor de rețea pentru materialul/  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=1,2$ ). Din datele obținute a rezultat că dimensiunea medie a particulelor este 30,8 nm, grupul spațial al feritei de cobalt este  $Fd-3m$  (227), iar volumul celulei elementare este  $586,24 \text{ \AA}^3$ . De asemenea se observă că parametrii de rețea  $a=b=c=8.369 \text{ \AA}$ .

**Tabelul 5.4.** Parametrii de rețea pentru materialul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=1,2$ )

Grup spațial	Parametri de rețea a celulei unitare						Volum celulă [ $\text{Å}^3$ ]	D [nm]
	a [ $\text{Å}$ ]	b [ $\text{Å}$ ]	c [ $\text{Å}$ ]	$\alpha$ [ $^\circ$ ]	$\beta$ [ $^\circ$ ]	$\gamma$ [ $^\circ$ ]		
Fd -3m (227)	8.369(2)	8.369(2)	8.369(2)	90	90	90	586,24	30,8



(a)



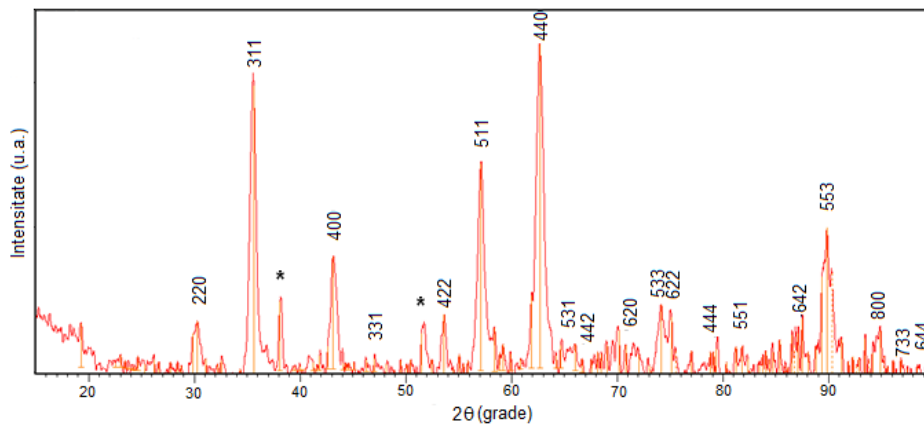
(b)

**Figura 5.9.** Imagine SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=1,2$ ) obținuta prin metoda hidrotermală

În cazul materialului  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=1,2$ ) din imaginea SEM (5.9.a) se poate observa că particulele au formă cubică puternic aglomerate, cu dimensiuni sub 30 nm. Spectrul EDAX a scos în evidență puritatea materialului, fiind prezente doar picurile O, Fe și Co.

În figura 5.10. este prezentat spectrul de difracție cu raze X utilizat pentru calculul parametrilor de rețea și a dimensiunilor medii a particulelor a materialului  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , unde valoarea lui  $x=1,5$ . Pentru rafinarea spectrului s-a utilizat CIF 5910063 din baza de date cristalografice.

În tabelul 5.5. sunt prezentate rezultatele obținute din determinările parametrilor de rețea pentru materialul/  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=1,5$ ). Din datele obținute a rezultat că dimensiunea medie a particulelor este 30,8 nm, grupul spațial al feritei de cobalt este Fd-3 m (227), iar volumul celulei elementare este 589,16  $\text{Å}^3$ . De asemenea se observă că parametrii de rețea  $a=b=c=8,383 \text{ Å}$ .

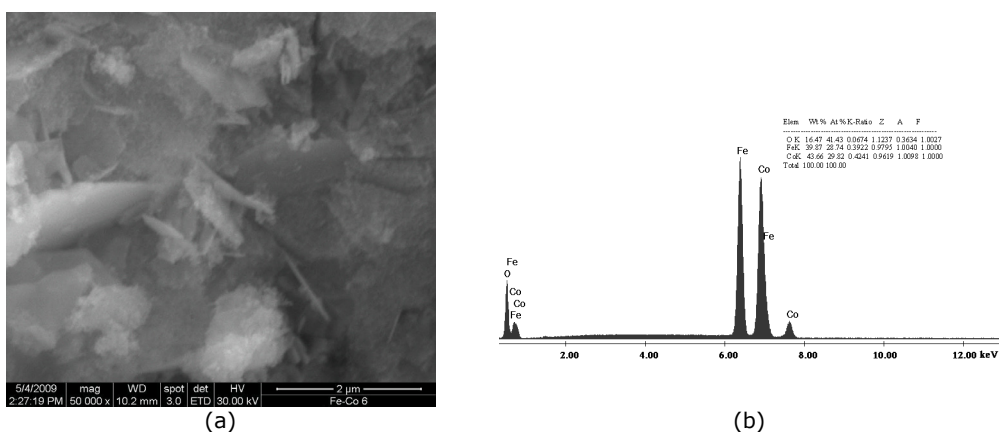


**Figura 5.10.** Difractograma RX pentru materialul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=1,5$ ) utilizat pentru calculul parametrilor de rețea

**Tabelul 5.5.** Parametrii de rețea pentru materialul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=1,5$ )

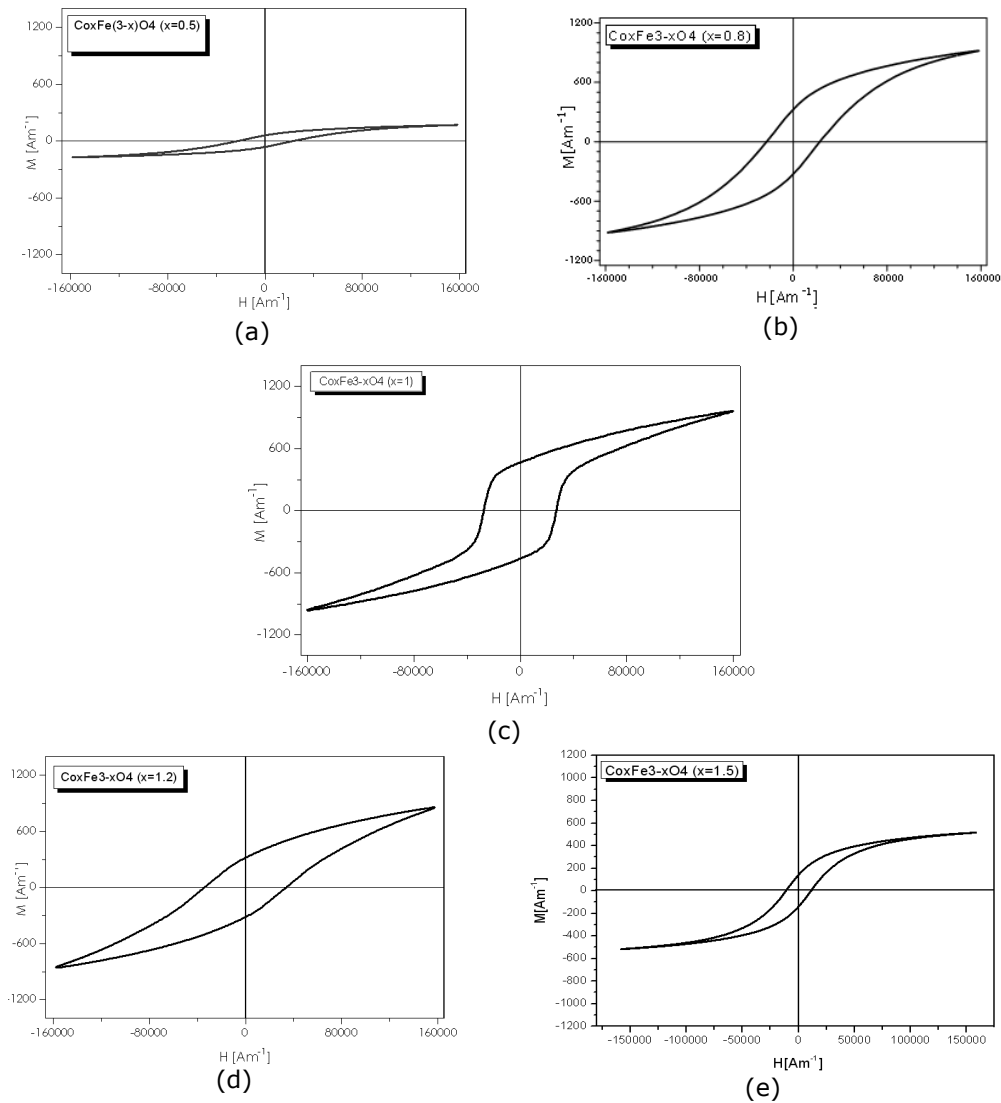
Parametri de rețea a celulei unitare								
Grup spațial	a [Å]	b [Å]	c [Å]	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]	$\gamma$ [°]	Volum celulă [Å <sup>3</sup> ]	D [nm]
Fd-3m (227)	8,383(3)	8,383(3)	8,383(3)	90	90	90	589,16	30,8

Pentru materialul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=1,5$ ) morfologia suprafeței este prezentată în figura 5.11. Din imaginea SEM se poate observa că materialul are aspect acicular și lamelar.



**Figura 5.11.** Imagine SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=1,5$ ) obținut prin metoda hidrotermală

În figura 5.12. sunt prezentate ciclurile de magnetizare pentru  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x=0,5$ ;  $0,8$ ;  $1,0$ ;  $1,2$  și  $1,5$ ) obținută prin metoda hidrotermală din precursori azotați de fier și cobalt la temperatura de  $200^\circ\text{C}$ .



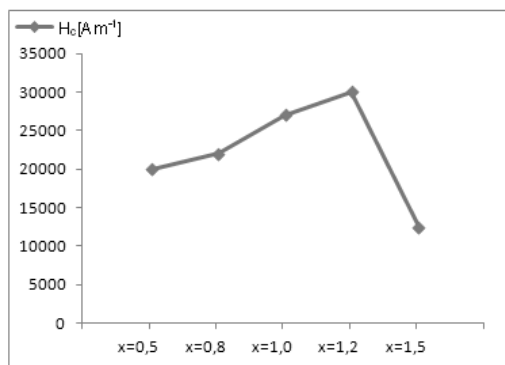
**Figura 5.12.** Ciclurile de magnetizare pentru ferita de cobalt ( $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  unde  $x=0,5$  (a);  $0,8$  (b);  $1,0$  (c);  $1,2$  (d) și  $x=1,5$  (e)) obținută prin metoda hidrotermală

Rezultatele măsurătorilor magnetice sunt prezentate în tabelul 5.6 și în diagramele din figura 5.13 (a) și (b).

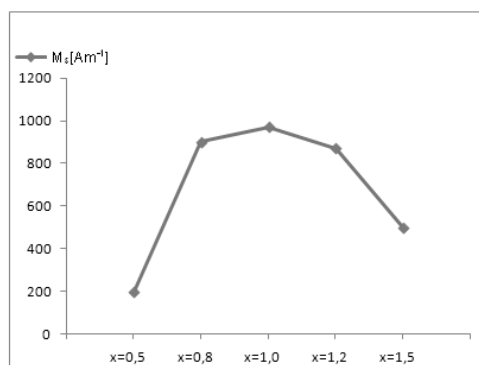
Din datele obținute se observă o creștere a câmpului coercitiv (figura 5.12.a) cu creșterea concentrației de cobalt până la  $x=1,2$  când se constată o scădere accentuată a acestuia. În cazul magnetizării de saturație (figura 5.12.b) se observă o creștere bruscă de la  $200 \text{ Am}^{-1}$  pentru  $x=0,5$  la  $900 \text{ Am}^{-1}$  pentru  $x=0,8$ , magnetizația crește în continuare dar puțin astfel că la  $x=1,0$  valoarea acesteia este de  $970 \text{ Am}^{-1}$  și începe să scadă ușor la  $x=1,2$  după care scade brusc la  $M_s=500 \text{ Am}^{-1}$  pentru  $x=1,5$ . Acest fenomen indică faptul că, concentrația ionilor de metal joacă un rol important în cazul proprietăților magnetice precum și asupra purității fazelor obținute la precipitarea nanoparticulelor de ferită de cobalt [164].

**Tabelul 5.6.** Valorile magnetizatiei de saturație, a câmpului coercitiv și fazele cristaline pentru  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  sintetizat prin metoda hidrotermală

$\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	T(°C)	$H_c$ ( $\text{Am}^{-1}$ )	$M_s$ ( $\text{Am}^{-1}$ )	Faze cristaline
x=0,5	200	20000	200	$\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
x=0,8		22000	900	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$
x=1,0		27000	970	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$
x=1,2		30000	870	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$
x=1,5		12500	500	$\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{Co}_3\text{O}_4$



(a)



(b)

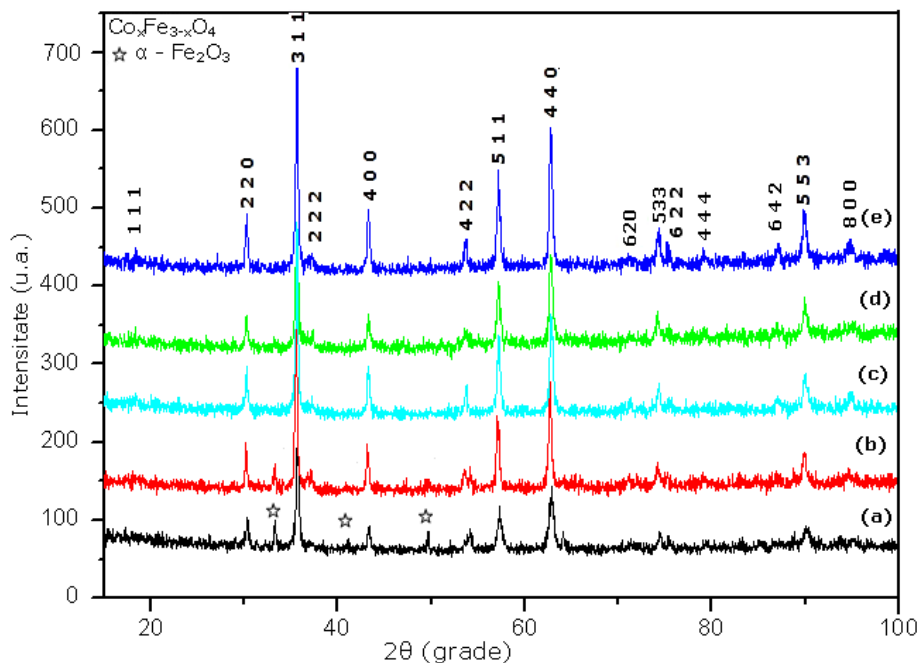
Figura 5.13. Variația câmpului coercitiv  $H_c$  (a) și a magnetizării de saturație  $M_s$  (b) în funcție de valorile lui  $x$ .

## 5.2 Obținerea feritei de cobalt în sistemul $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ( $x=0,5; 0,8; 1; 1,2; 1,5$ ) prin metoda sol-gel

Nanoparticulele de ferită de cobalt au fost sintetizate prin metoda sol-gel, folosind ca materii prime reactivi de înaltă puritate (>99,9%).

Reactivii utilizați în sinteza  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  sunt următorii: azotat de cobalt ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), azotat de fier ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), acid citric ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ), alcool etilic; etilen glicol; alcool polivinilic, amoniac soluție 25% ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

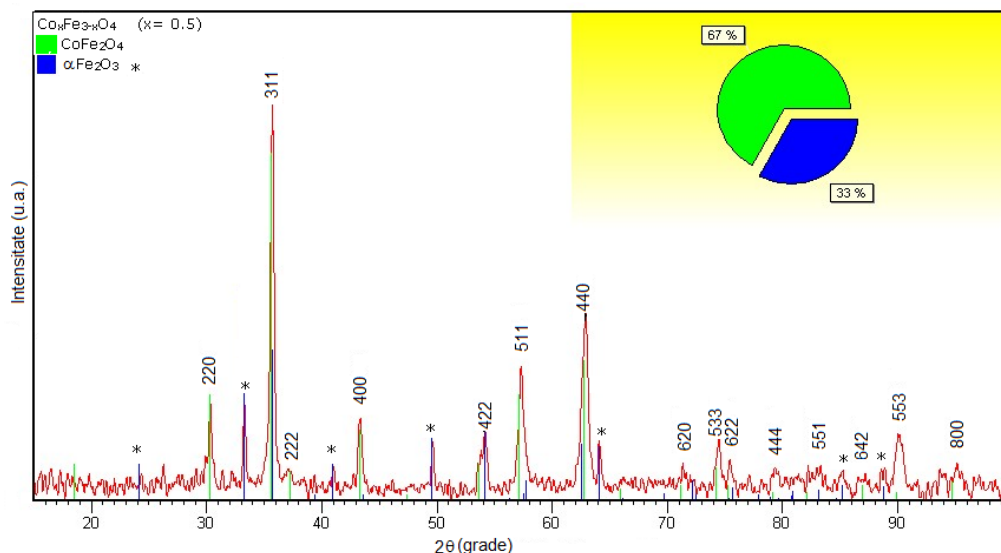
Azotații metalici au fost amestecați în cantități stoechiometrice și dizolvați în soluție 1% de acid citric în apă distilată, sub agitare continuă pe un agitator magnetic de tip *Heidolph MR 3001* prevăzut cu plită de încălzire. În timpul agitării temperatura s-a menținut la  $60^\circ\text{C}$  timp de 10 minute, pH-ul a fost ajustat la 8 cu  $\text{NH}_4\text{OH}$  soluție 25%. Valoarea temperaturii a fost crescută treptat până la  $150^\circ\text{C}$  și a fost menținută la aceeași valoare până la obținerea unei soluții vâscoase, apoi s-a adăugat alcool etilic pentru legarea ionilor de metal și formarea gelului propriu zis. Gelul obținut a fost uscat în etuvă la temperatura de  $80^\circ\text{C}$  și calcinat la  $500^\circ\text{C}$  timp de 2 ore. Doar în cazul  $x=1$ , materialul a fost calcinat la temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  pentru punerea în evidență influența temperaturii asupra proprietăților magnetice. Probele obținute sub formă de pulbere foarte fină au fost caracterizate prin difracție de raze X, microscopie electronică de baleaj (SEM-EDAX), și măsurători magnetice. În figura 5.14. sunt prezentate difractogramele RX pentru  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  pentru valori diferite ale lui  $x$  sintetizat prin metoda sol-gel.



**Figura 5.14.** Difractogramele de raze X pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  unde  $x=0,5$  (a); 0,8 (b); 1 (c); 1,2 (d); 1,5 (e) sintetizată prin metoda sol-gel la  $500^\circ\text{C}$



În figura 5.15. este prezentată rafinarea difractogramei pentru ferita de cobalt ( $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ) unde  $x=0,5$  iar în tabelul 5.7. sunt prezentați parametrii de rețea caracteristici pentru principalele maxime din difractograma RX.



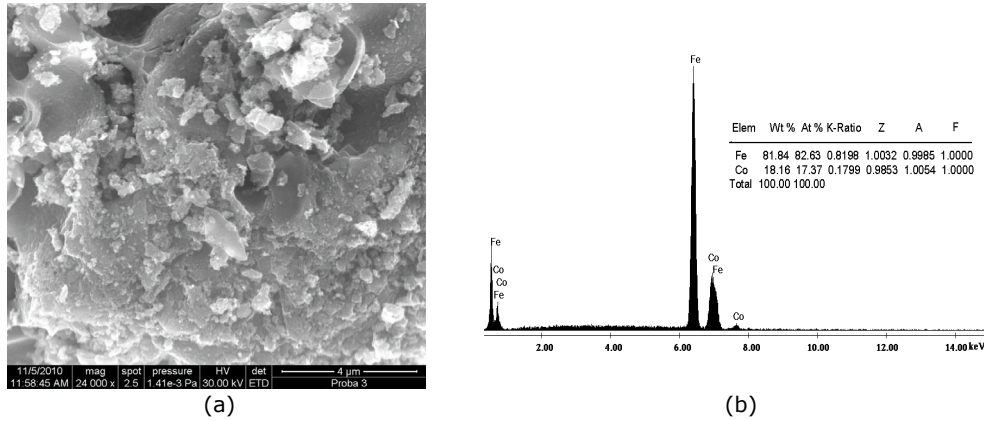
**Figura 5.15.** Difractograma de raze X pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x=0,5$ ) obținută prin metoda sol-gel

După cum se observă din difractograma RX, în acest caz, pe lângă maximele de difracție caracteristice feritei de cobalt, apar și maxime de difracție caracteristice fazei  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Dacă luăm în considerare formarea în sistem a unui amestec de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  și  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , pentru sistemul  $\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$  ar trebui să rezulte o compoziție procentuală masică a fazelor de 49,5%  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , respectiv 50,5 %  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Compoziția procentuală obținută din date RX (66% ferrită; 33%  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) se poate datora fie intrării în mică măsură a fierului excedentar în rețeaua spinelică, fie cristalizării incomplete a  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . S-a raportat în literatură că la descompunerea termică a precursorilor de tip carboxilat de fier se formează, la temperaturi joase (350-400°C) faza  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$  care la temperaturi de peste 400°C trece în  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  [165]. Există posibilitatea ca în acest caz o parte din fierul excedentar să fie prezent sub forma fazei spinelice  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , ale cărei maxime se suprapun cu cele caracteristice  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Imaginea SEM prezentată în figura 5.16 este tipică produșilor de descompunere ai precursorilor organici, evidențiind o masă poroasă formată din aglomerări de particule fine, greu de individualizat la această scară. Cuantificarea EDAX obținută confirmă raportul Co:Fe introdus în sinteză.

**Tabelul 5.7.** Parametrii de rețea pentru  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x=0.5$ )

No.	Poz. [ $^{\circ}2\theta$ ]	d-spațială [Å]	FWHM [ $^{\circ}2\theta$ ]	h	k	l
1	30,2932	2,94807	0,5730	2	2	0
2	33,3490	2,69126	0,2123			
3	35,6655	2,51535	0,4401	3	1	1
4	43,2924	2,08824	0,5736	4	0	0
5	49,5803	1,83713	0,5041			
6	53,9989	1,69676	0,9451	4	2	2
7	57,2708	1,60735	0,4532	5	1	1
8	62,7553	1,47942	0,6812	4	4	0
9	64,2165	1,45284	0,0010			
10	71,4645	1,31901	2,0074	6	2	0
11	74,2665	1,27602	0,3937	5	3	3
12	75,3250	1,26070	1,2935	6	2	2
13	79,2461	1,20787	0,7606	4	4	4
14	82,9470	1,16311	1,1728	5	5	1
15	84,8186	1,14216	1,0074			
16	86,9287	1,11978	0,7569	6	4	2
17	87,1989	1,11978	0,7569			
18	90,0286	1,08910	1,0779	5	5	3
19	95,0031	1,04476	1,1348	8	0	0

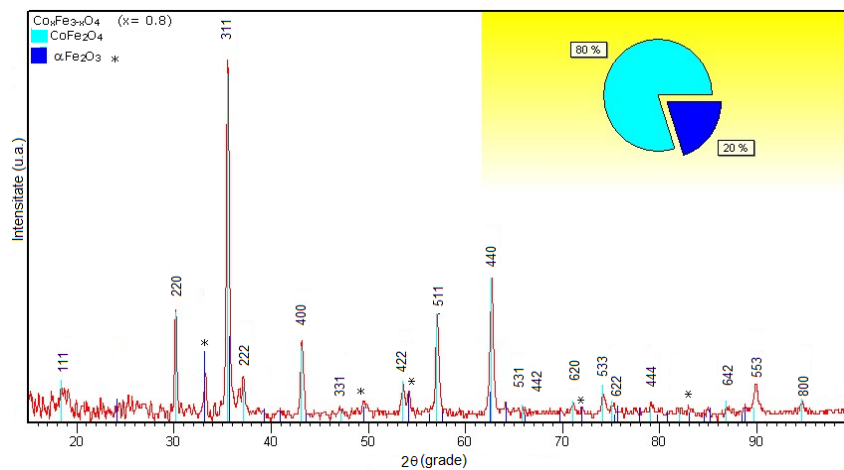


**Figura 5.16.** Imagine SEM (a) și cuantificare EDAX (b) pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x=0.5$ ) obținută prin metoda sol-gel

În figura 5.17 este prezentată difractograma RX a materialului obținut la temperatura de calcinare de  $500^\circ\text{C}$ , în sistemul  $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_4$  unde  $x=0.8$ . Se observă și în acest caz prezența fazei  $\alpha$  –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  alături de ferita de cobalt spinelică.

În acest caz, dacă cele două faze ar fi perfect separate și cristalizate, compoziția procentuală (% masă) a amestecului de faze ar fi: 79.65%  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , respectiv 20.35%  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Deasemenea, se observă că, compoziția procentuală a amestecului de faze obținută experimental este foarte apropiată de cea teoretică, ceea ce conduce la concluzia că faza  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  este complet cristalizată la această temperatură.

Parametrii caracteristici maximelor de difracție ale feritei de cobalt, obținuți din date experimentale sunt prezentați în tabelul 5.8.

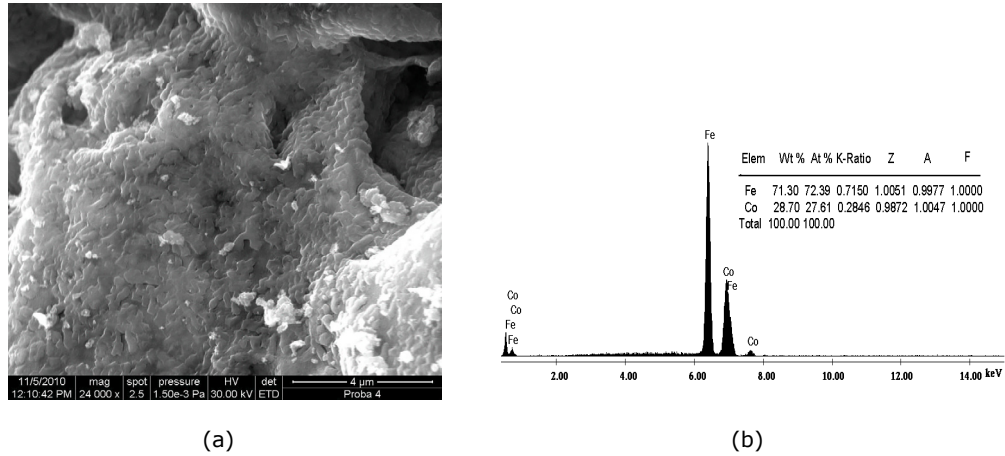


**Figura 5.17.** Difractograma de raze X pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x=0.8$ ) obținută prin metoda sol-gel

**Tabelul 5.8.** Parametri caracteristici maximelor de difracție ale  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 

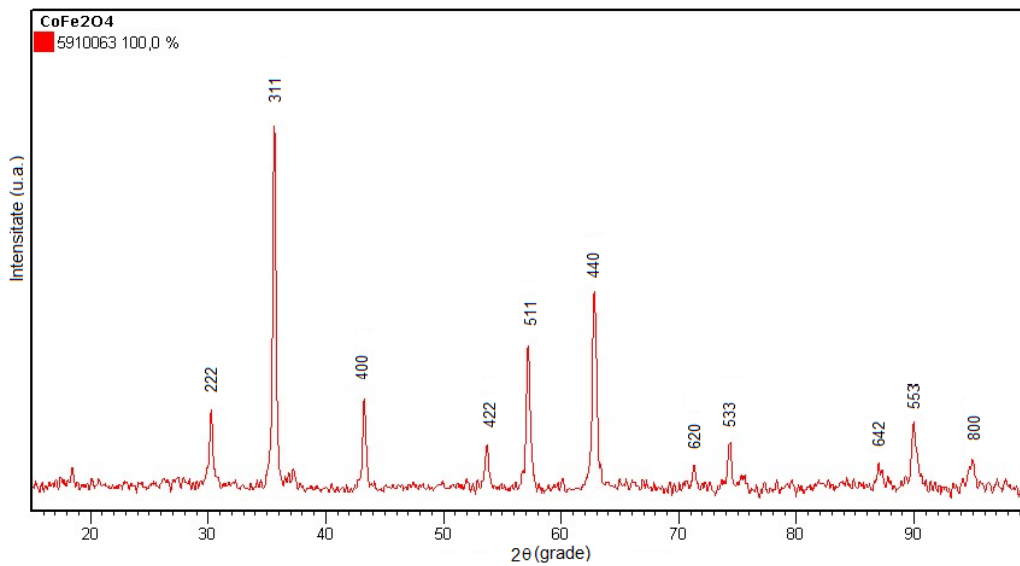
No.	Poz. [°2 $\theta$ ]	d-spațială [Å]	FWHM [°2 $\theta$ ]	h	k	l
1	18,8661	4,70385	0,0900	1	1	1
2	30,1151	2,96755	0,2047	2	2	0
3	33,2544	2,69423	0,1032			
4	35,5581	2,52479	0,2047	3	1	1
5	37,4301	2,40271	0,0900			
6	43,1181	2,09802	0,2558	4	0	0
7	47,1216	1,92868	0,3070	3	3	1
8	53,5827	1,71037	0,3070	4	2	2
9	54,2229	1,69168	0,2303			
10	57,0015	1,61564	0,2814	5	1	1
11	62,6574	1,48272	0,3326	4	4	0
12	64,1284	1,45222	0,2047			
13	65,4912	1,42526	0,1535	5	3	1
14	66,5538	1,40506	0,1023			
15	67,2055	1,39186	0,2496	4	4	2
16	71,1127	1,32467	0,3744	6	2	0
17	72,5871	1,30135	0,0936			
18	74,1141	1,27827	0,3744	5	3	3
19	75,2930	1,26116	0,2496	6	2	2
20	79,0672	1,21015	0,1872	4	4	4
21	81,7973	1,17653	0,2496	5	5	1
22	84,8802	1,14149	0,3744			
23	86,8019	1,12109	0,1872	6	4	2
24	89,9163	1,09016	0,4368	5	5	3
25	94,5817	1,04830	0,3120	8	0	0

În figura 5.18.a este prezentată imaginea SEM pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x=0.8$ ). Din imagine se evidențiază aglomerări de particule cu dimensiuni sub 50 nm. Cuantificarea EDAX (figura 5.18.b.) a confirmat raportul molar Co:Fe introdus în sinteză.



**Figura 5.18.** Imagine SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x=0.8$ ) obținută prin metoda sol-gel

În cazul probei  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  cu valoarea lui  $x=1$ , spectrul RX din figura 5.19 confirmă formarea feritei de cobalt ca fază cristalină pură. Parametrii caracteristici maximerelor de difracție sunt prezentați în tabelul 5.9.

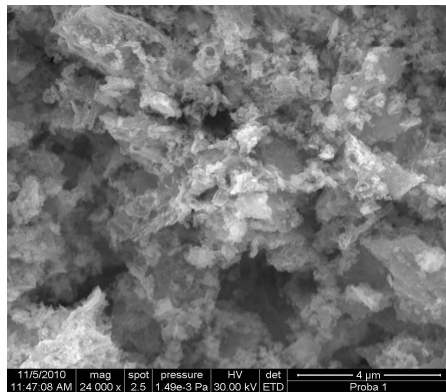


**Figura 5.19.** Difractograma de raze X pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x=1$ ) obținută prin metoda sol-gel

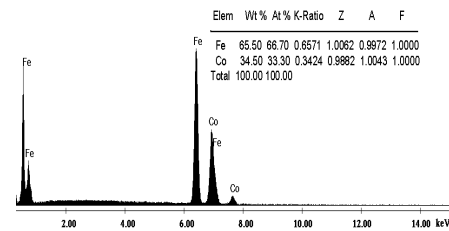
**Tabelul 5.9.** Parametri caracteristici maximelor de difracție ale  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=1$ )

No.	Poz. [ $^{\circ}2\theta$ ]	d-spațială [Å]	FWHM [ $^{\circ}2\theta$ ]	h	k	l
1	30,2504	2,95459	0,2047	2	2	0
2	35,6188	2,52063	0,2047	3	1	1
3	43,2455	2,09213	0,2558	4	0	0
4	53,6902	1,70720	0,4093	4	2	2
5	57,1882	1,61081	0,3070	5	1	1
6	62,7567	1,48062	0,2558	4	4	0
7	71,2452	1,32362	1,2280	6	2	0
8	74,3146	1,27638	0,3070	5	3	3
9	87,0259	1,11970	0,6140	6	4	2
10	89,9263	1,09097	0,4093	5	5	3
11	94,8668	1,04590	0,7488	8	0	0

Imaginea SEM pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x=1$ ) prezentată în figura 5.20.a. evidențiază în acest caz o pulbere „pufoasă”, constituită din particule fine de ferită. Raportul atomic Co:Fe prezentat în cuantificarea EDAX (figura 5.20.b) este identic cu cel introdus în sinteză (1:2).



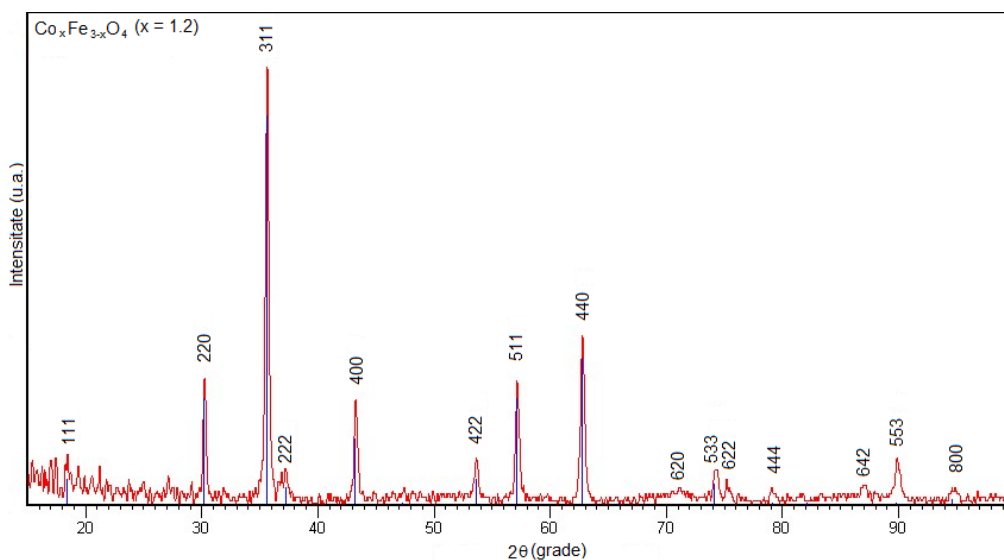
(a)



(b)

**Figura 5.20.** Imagine SEM (a) și cuantificare EDAX (b) pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x=1$ ) obținută prin metoda sol-gel

În cazul probei de ferită de cobalt cu valoarea lui  $x=1,2$  corespunzătoare sistemului  $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ , difractograma RX prezentată în figura 5.21. pune în evidență doar maximele caracteristice fazei spinelice  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Dacă luăm în considerare situațiile prezentate anterior, în care s-a constatat că se obține în general un amestec de faze, ar trebui ca, teoretic, să avem un amestec de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  și  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , cu o compoziție procentuală de 89,78%  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , respectiv 11,22%  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Lipsa din spectru a maximelor de difracție caracteristice  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se poate datora, fie intrării ionilor de cobalt excedentari în sistemul spinelic al feritei (ferită de cobalt îmbogățită în cobalt), fie gradului scăzut de cristalizare a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ca urmare a dispersării acesteia pe rețeaua cristalină a feritei de cobalt.



**Figura 5.21.** Difractograma de raze X pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x=1,2$ ) obținută prin metoda sol-gel

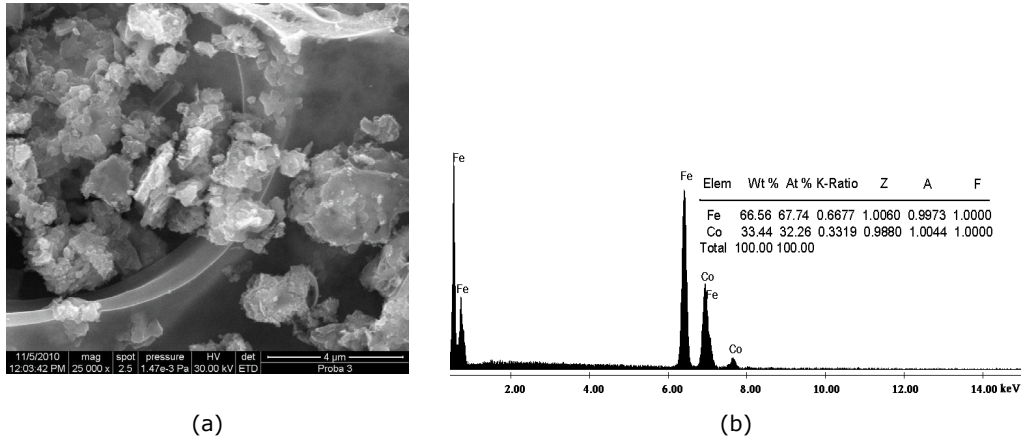
În tabelul 5.10. sunt prezentați parametrii caracteristici maximelor de difracție ale feritei de cobalt, obținute experimental.

Din imaginea SEM prezentată în figura 5.22.a se poate observa că particulele par a fi înglobate într-o matrice, care poate fi carbon rezidual, situație raportată frecvent în literatură. Nu pot fi evidențiate particule individuale de ferite, probabil datorită naturii fine a acestora. Cuantificarea EDAX (figura 5.22.b) indică un raport Co: Fe (0.47) mai mic decât cel teoretic (0.67), ceea ce ar sugera varianta dispersiei mai mult sau mai puțin omogene a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  printre ferita de cobalt.

**Tabelul 5.10.** Parametri caracteristici maximelor de difracție ale  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$   
( $x=1,2$ )

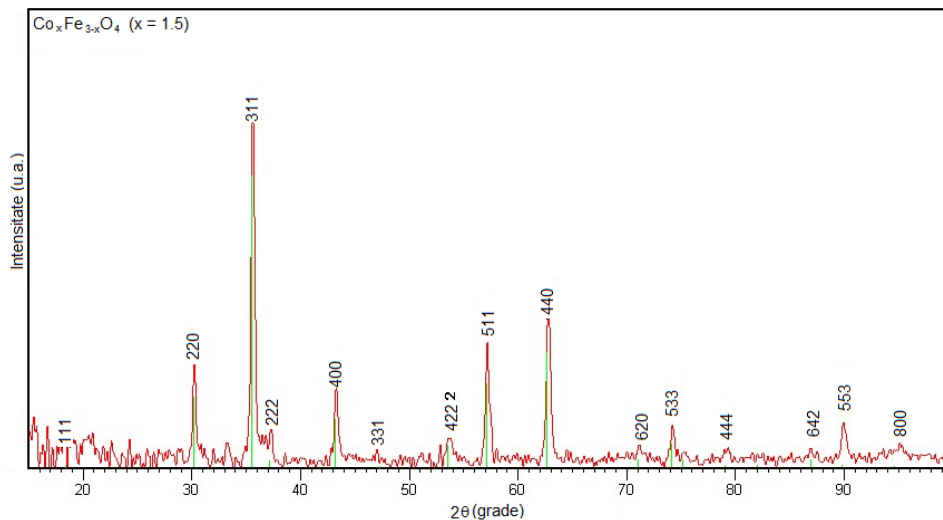
No.	Poz. [°2 $\theta$ ]	d-spațială [Å]	FWHM [°2 $\theta$ ]	h	k	l
1	18,4393	4,81176	0,2814	1	1	1
2	30,1943	2,95995	0,2558	2	2	0
3	35,5639	2,52439	0,3070	3	1	1
4	37,3115	2,41007	0,3070	2	2	2
5	43,3473	2,08746	0,3326	4	0	0
6	53,4111	1,71546	0,6140	4	2	2
7	57,1639	1,61144	0,2814	5	1	1
8	62,7044	1,48172	0,4093	4	4	0
9	71,3553	1,32185	1,6374	6	2	0
10	74,2263	1,27767	0,4093	5	3	3
11	79,1584	1,20999	0,6140	4	4	4
12	87,1610	1,11832	0,8187	6	4	2
13	89,9171	1,09106	0,5117	5	5	3
14	95,0066	1,04473	2,4960	8	0	0





**Figura 5.22.** Imagine SEM și cuantificare EDAX pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x=1.2$ ) obținută prin metoda sol-gel

În cazul probei de ferită de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  cu  $x=1,5$  corespunzătoare sistemului  $\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$  difractograma RX prezentată în figura 5.23. prezintă o serie de asimetrii și deplasări ale maximelor, care indică cel puțin prezența altei faze mai slab cristalizată alături de ferita de cobalt. Teoretic, compoziția sistemului ar trebui să fie: 74.54%  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  și 25.46%  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Dat fiind dispersia  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pe rețeaua feritei de cobalt, se explică lipsa clară a maximelor de difracție caracteristice  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . În tabelul 5.11 sunt prezentați parametrii experimentali corespunzători maximelor de difracție ale feritei de cobalt.

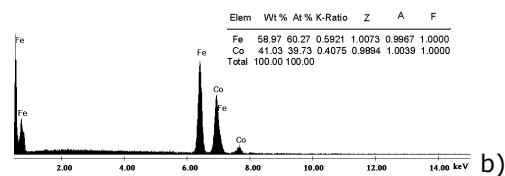
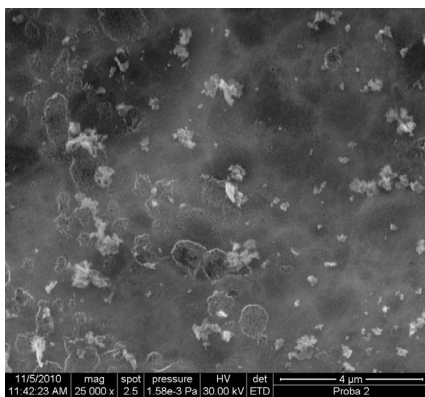


**Figura 5.23.** Difractograma de raze X pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x=1.5$ ) obținută prin metoda sol-gel

Imaginea SEM (figura 5.24.a) obținută pentru materialul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=1,5$ ) nu este relevantă pentru determinarea formei și mărimii particulelor. Spectrul EDAX însă prezintă din nou un raport Co: Fe = 0.66, mai mic decât cel introdus în sinteză ceea ce confirmă dispersia  $\text{Co}_3\text{O}_4$  în  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (figura 5.24.b).

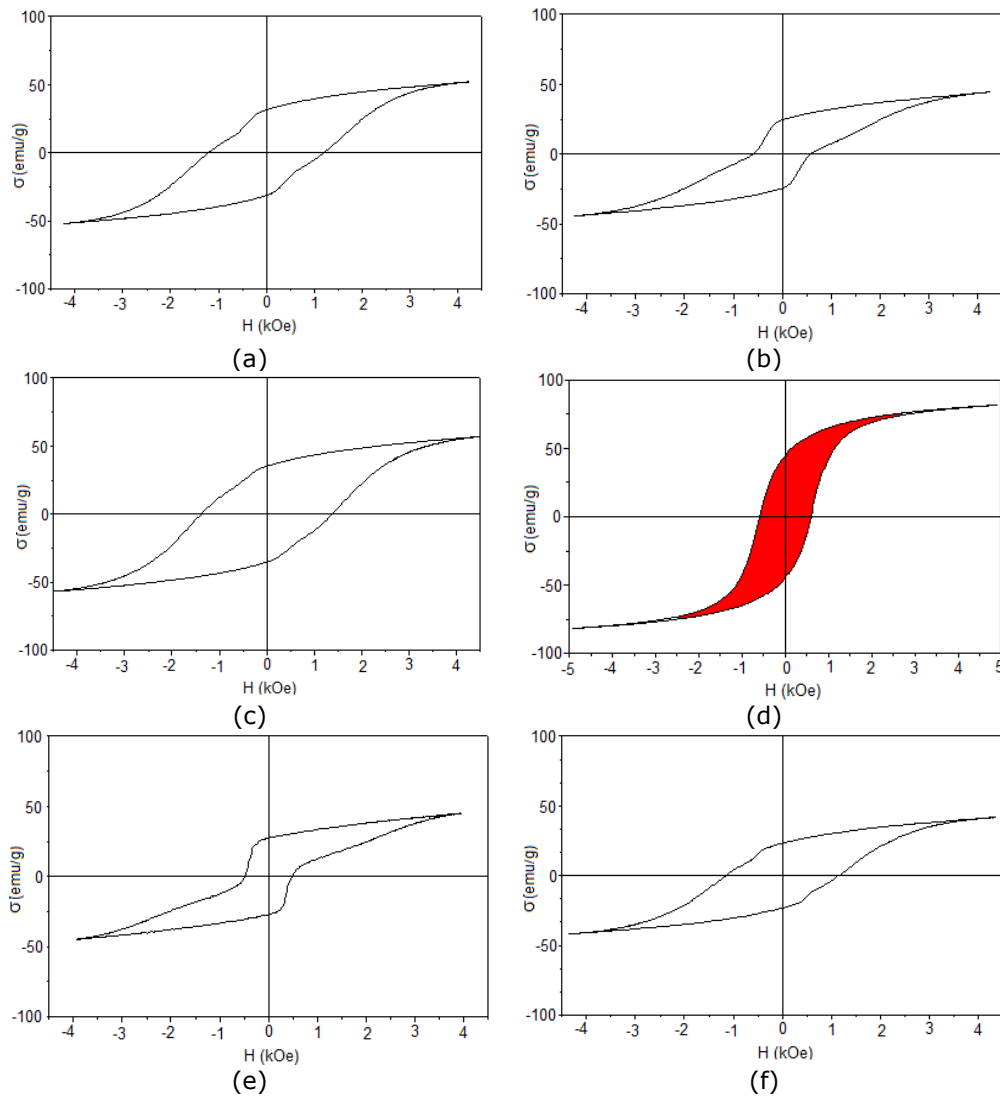
**Tabel 5.11.** Parametri caracteristici maximelor de difracție ale  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=1,5$ )

No.	Poz. [°2 $\theta$ ]	d-spațială [Å]	FWHM [°2 $\theta$ ]	h	k	l
1	18,3839	4,82612	0,4093	1	1	1
2	30,2350	2,95605	0,3070	2	2	0
3	35,6468	2,51871	0,2047	3	1	1
4	37,0893	2,42400	0,6140	2	2	2
5	43,2111	2,09372	0,3582	4	0	0
6	53,6685	1,70784	0,3070	4	2	2
7	57,1543	1,61169	0,3582	5	1	1
8	62,7486	1,48079	0,3070	4	4	0
9	74,2602	1,27717	0,4093	5	3	3
10	75,2392	1,26297	0,5117	6	2	2
11	79,1934	1,20954	0,6140	4	4	4
12	89,9124	1,09110	0,4093	5	5	3
13	94,7858	1,04658	0,7488	8	0	0



**Figura 5.24.** Imagine SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x=1,5$ ) obținută prin metoda sol-gel

În figura 5.25. sunt prezentate ciclurile de magnetizare pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x=0,5$ ;  $0,8$ ;  $1,0$ ;  $1,2$  și  $1,5$ ) obținută prin metoda sol-gel.



**Figura 5.25.** Ciclurile de magnetizare pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  unde  $x=0,5$  (a);  $0,8$  (b);  $1,0$  (c- $500^\circ\text{C}$  și  $d=1000^\circ\text{C}$ );  $1,2$  (e) și  $x=1,5$  (f) obținută prin metoda sol - gel

Rezultatele arată că magnetizația de saturație ( $\sigma_s$ ) pentru  $x=0,5$  și  $0,8$  are aceeași valoare (50 emu/g) care crește la 70 emu/g pentru  $x=1$  după care la  $x=1,2$  și  $x=1,5$  magnetizarea scade la 60 emu/g. Ciclurile de histerezis indică existența (în proporții diferite) a două faze cu duritate magnetică diferită: una cu un câmp coercitiv mai mic (aprox. 500Oe) și alta cu un câmp coercitiv mai mare (peste 1500Oe). Atribuim această situație unor tensiuni interne neuniform distribuite la nivelul particulelor, și nu variației compoziției chimice a celor două faze magnetice. Este de așteptat ca în urma unui tratament termic de relaxare a tensiunilor interne faza magnetic dură să se transforme în faza magnetic moale. Întrădevăr, când proba  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=1,0$ ) a fost supusă calcinării la (1000°C), câmpul coercitiv a scăzut de la 1400Oe la 600Oe, iar magnetizația de saturație a crescut semnificativ.

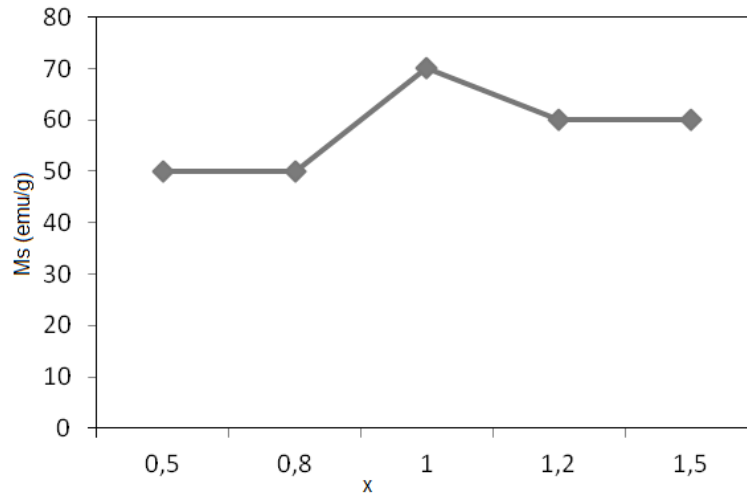
Pentru  $x=0,5$  și  $0,8$  valoarea mai mică a magnetizației se datorează cel mai probabil prezenței fazei cristaline,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (antiferomagnetică). O creștere substanțială a magnetizației s-a obținut la valoarea  $x=1$ .

Variația proprietăților magnetice cu concentrația  $x$  pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x=0,5; 0,8; 1; 1,2; 1,5$ ) este prezentată în tabelul 5.12.

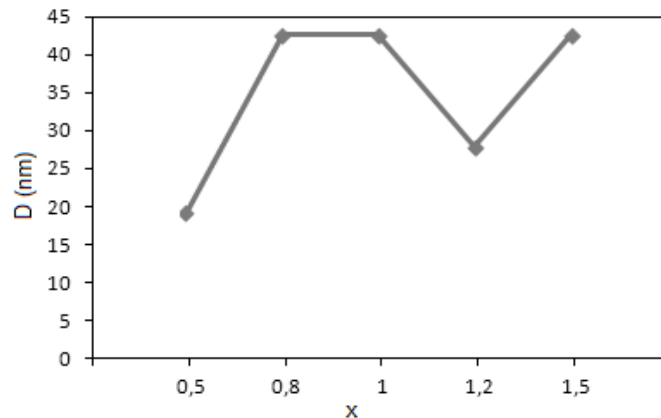
**Tabelul 5.12.** Variația proprietăților magnetice cu concentrația  $x$  a cobaltului pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x=0,5; 0,8; 1; 1,2; 1,5$ )

Temperatura calcinare (°C)	Valori ale lui $x$	Parametri de rețea $a=b=c$ [Å]	Diametrul mediu al particulelor [nm]	Magnetizația remanentă $\sigma_r$ [emu/g]	Câmpul coercitiv- $H_c$ [Oe]	Magnetizația de saturație $\sigma_s$ [emu/g]
500	0,5	8,370(5)	19,4	30	1200	50
500	0,8	8,376(1)	42,8	25	550	50
500	1	8,365(2)	42,8	40	1400	70
500	1,2	8,369(2)	28,1	25	500	60
500	1,5	8,388(3)	42,8	35	1200	60
1000	1	8,384(1)	70,7	47	600	85

În figurile 5.26 și 5.27 sunt prezentate variațiile magnetizației de saturație ( $\sigma_s$ ) și a diametrului mediu a particulelor în funcție de valorile lui  $x$ . La valori mari ale lui  $x$  (în cazul  $x=1,2$ ; respectiv  $x=1,5$ ) se observă o scădere ușoară a valorii  $\sigma_s$ , fenomen se poate atribui formării fazei secundare  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , care prezintă o valoare mai mică a magnetizației de saturație față de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .



**Figura 5.26.** Variația magnetizării de saturație Ms în funcție de valorile lui X



**Figura 5.27.** Variația diametrului particulelor materialelor sintetizate prin metoda sol-gel în funcție de valorile lui X

După cum se poate observa în diagrama din figura 5.27, diametrul mediu a particulelor prezintă o variație ușoară în funcție de valorile lui  $x$ . Astfel, la valoarea lui  $x=0,5$  se obțin particule cu dimensiuni sub 20 nm. Între valorile  $x=0,8-1$ , dimensiunile particulelor cresc până la maxim 42,8 nm.

### 5.3 Concluzii

- ❖ În acest capitol scopul a fost de a obține nanomateriale cu o singură fază cristalină ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) în sistemul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ . S-a apelat la metoda hidrotermală clasică și metoda sol-gel atribuindu-se valori intermediare pentru  $x$  ( $x=0,8$  și  $x=1,2$ ) cât mai apropiate de valoarea  $x=1$ .
- Ferita de cobalt cristalizează în structură de spinel parțial invers. Interacțiunile de schimb de tipul  $\text{Fe}^{3+}\text{A} - \text{B Fe}^{3+}$  diferă de interacțiunile  $\text{Co}^{2+}\text{A} - \text{B Fe}^{3+}$ , variația distribuției cationilor între pozițiile tetraedrice (A) și pozițiile octaedrice (B) conduce la modificări ale proprietăților magnetice.
- Materialele sintetizate pentru  $x=0,5$ ;  $1,0$ ;  $1,5$  prin metoda hidrotermală la  $200^\circ\text{C}$  și metoda sol-gel la  $500^\circ\text{C}$  prezintă aceleași faze cristaline ca și cele obținute prin metoda coprecipitării asistată ultrasonic (cap 6)
- ❖ Din analiza difractogramelor RX pentru compușii obținuți prin metoda hidrotermală la  $200^\circ\text{C}$  pentru  $x=0,8$  și  $x=1,2$  se identifică ca fază unică nanocristalină  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .
- ❖ Prin metoda sol-gel la  $500^\circ\text{C}$ , pentru  $x=0,8$  și  $x=1,2$  în difractogramă pe lângă  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  bine cristalizat se înregistrează și linii slabe ce pot fi atribuite lui  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pentru  $x=0,8$  și  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pentru  $x=1,2$ ;
- ❖ Metoda de sinteză și tratamentul termic sunt importante pentru a obține variația distribuției cationilor.
- ❖ Valorile magnetizației de saturație și formarea ciclurilor de magnetizare sunt puternic influențate de temperatură care determină mărimea nanoparticulelor magnetice și natura fazelor cristaline formate.
- ❖ În cazul metodei sol-gel forma ciclurilor de magnetizare este influențată de prezența în sistem a două faze magnetice. Acesta este un caz particular fiind rezultatul suprapunerii ciclurilor magnetice individuale.

## CAPITOLUL VI

### FERITA DE COBALT ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) SUBSTITUITĂ ȘI DOPATĂ CU IONI DE $\text{Pd}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Gd}^{3+}$ ȘI $\text{In}^{3+}$ SINTETIZATĂ PRIN METODA HIDROTERMALĂ CU ÎNCĂLZIRE RAPIDĂ

Procedeu experimental constă în obținerea soluției de reactanți ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) în raport molar Co:Fe (1:2) și amestecarea lor pe un agitator magnetic prevăzut cu plită de încălzire de tip *Heidolph MR 3001* pentru omogenizare. Precipitarea feritei de cobalt s-a făcut cu soluție 1M de NaOH sub agitare continuă. Suspensia obținută a fost transferată în autoclava de cuarț prevăzută cu manta de oțel care apoi a fost introdusă în baia termostată (cu ulei siliconic) încălzită în prealabil la 200°C. Temperatura s-a menținut la 200°C timp de 30 minute, apoi autoclava a fost scoasă din baia de ulei și lăsată 3-4 minute pentru a se scurge uleiul de pe suprafața autoclavei. Ulterior autoclava a fost răcită rapid într-o baie cu apă.

Pentru obținerea proprietăților fizico-chimice dorite în vederea atingerii obiectivelor propuse privind posibilele aplicații, ferita de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) a fost dopată cu ioni de  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  și  $\text{In}^{3+}$  în concentrație de 0,1M. Tot în acest scop s-a procedat la substituția ionilor de  $\text{Co}^{2+}$  și respectiv  $\text{Fe}^{3+}$  cu ionii metalelor menționate în concentrații de: 0,05; 0,1; și 0,5M.

Deoarece localizarea ionilor atât în pozițiile tetredrice cât și în pozițiile octaedrice depinde fundamental de mărimea razei ionice a elementelor, de condițiile de reacție precum și de preferința orbitală față de coordonarea specifică, în tabelul 6.1 sunt prezentate câteva din razele ionice ale elementelor utilizate în sinteze.

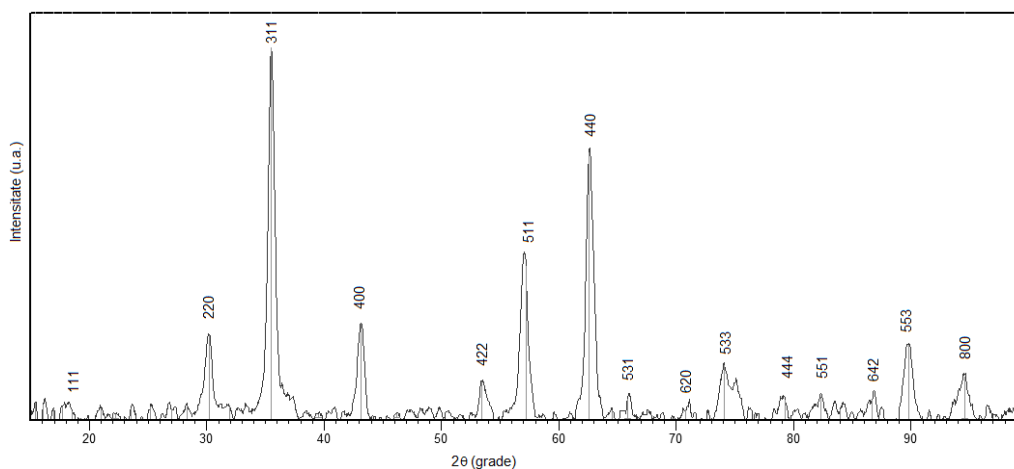
Caracterizarea materialelor obținute prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă s-a făcut prin difracție de raze X (XRD), microscopie electronică de transmisie (TEM), microscopie electronică de transmisie de înaltă rezoluție (HRTEM), difracție de electroni (SAED) și măsurători magnetice.

Din difractograma de raze X (figura 6.1) pentru ferita de cobalt obținută prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă se observă că toate liniile de difracție corespund fazei spinelice  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , picurile fiind indexate în baza de date (fișa ASTM, JCPDS: 00-002-1045) și corespund valorilor  $2\theta$ :  $\sim 18,240$  (111),  $\sim 30,060$  (220),  $\sim 35,450$  (311),  $\sim 37,280$  (222),  $\sim 47,870$  (331),  $\sim 53,890$  (422),  $\sim 57,160$  (511),  $\sim 62,730$  (440),  $\sim 74,000$  (533) și  $\sim 79,080$  (444); acest lucru a fost pus în evidență și cu ajutorul difracției de electroni (figura 6.2.a.)

Diametrul mediu al cristalitelor a fost determinat din spectrul de difracție de raze X cu ecuația Debye-Scherrer și având dimensiunea cuprinsă între 15 și 20 nm, fapt confirmat și de imaginea TEM (figura 6.2.b.)

**Tabelul. 6.1.** Razele ionice ale ionilor de metalici utilizați pentru sinteză

Nr.crt.	Ion	Tip de Coordinare	Raza ionica [pm]
1	Co(II)	6-coordinare octaedrica	79
2	Co(II)	4-cordinare, tetraedrica	72
3	Co(III)	6-coordinare octaedrica	68.5
4	Fe(III)	6- coordinare octaedrica	69
5	Fe(III)	4-cordinare, tetraedrica	63
6	Mn(II)	6- coordinare octaedrica	81
7	Mn(II)	4-coordinare tetraedrica	80
8	PdII)	6- coordinare octaedrica	100
9	In(III)	4-coordinare tetraedrica	76
10	In(III)	6- coordinare octaedrica	94.0
11	Gd(III)	6- coordinare octaedrica	107.8

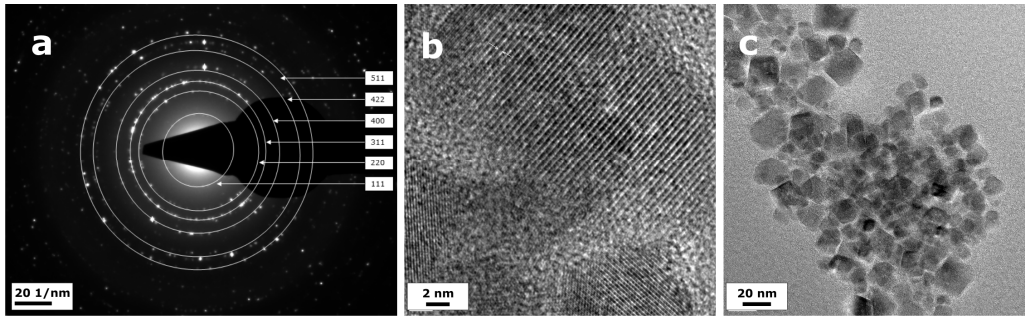
**Figura 6.1.** Difractograma de raze X pentru ferita de cobalt (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) obținută prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă

Studiul morfologiei particulelor de ferită de cobalt a fost făcut cu ajutorul microscopului electronic de transmisie (TEM) TECNAI tip F30 G<sup>2</sup> cu rezoluție liniară de 1 Å și o rezoluție punctuală de 1,4 Å. Cu ajutorul HRTEM au fost determinate distanțele dintre rețelele cristaline, iar poziția planelor de cristalizare a fost determinată cu ajutorul difracției de electroni (SAED). Probele supuse analizei TEM au fost preparate astfel: o cantitate mică din proba de analizat a fost amestecată cu alcool etilic absolut și după o omogenizare avansată prin ultrasonare, a fost depusă



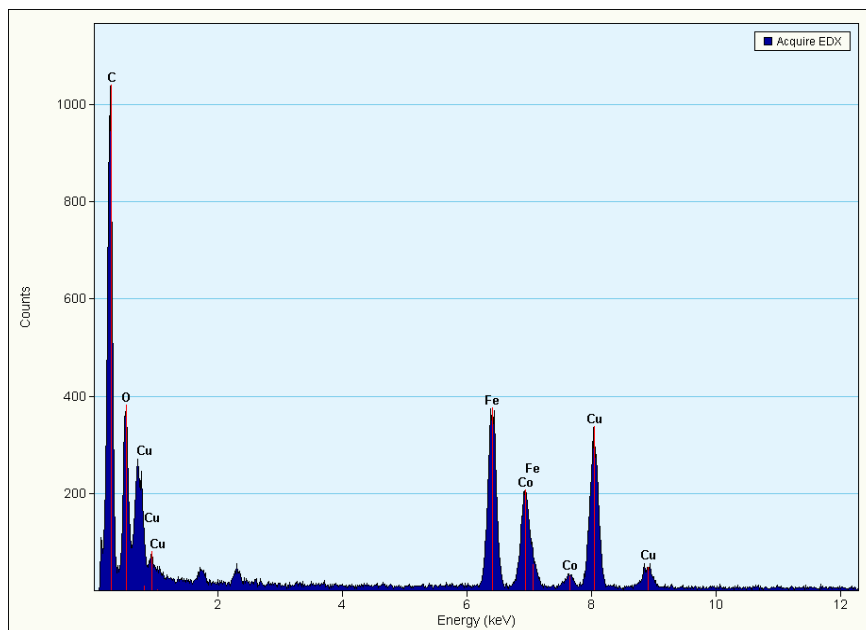
pe o grilă de cupru cu 400 de ochiuri acoperită cu un strat subțire de carbon și lăsată să se usuce în aer la temperatura camerei.

În figura 6.2. sunt prezentate difracția de electroni (a), TEM (b) și imaginea HRTEM (c) pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obținută prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă.



**Figura 6.2.** Difracție de electroni (a), imagine TEM (b) și HRTEM (c) pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obținută prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă

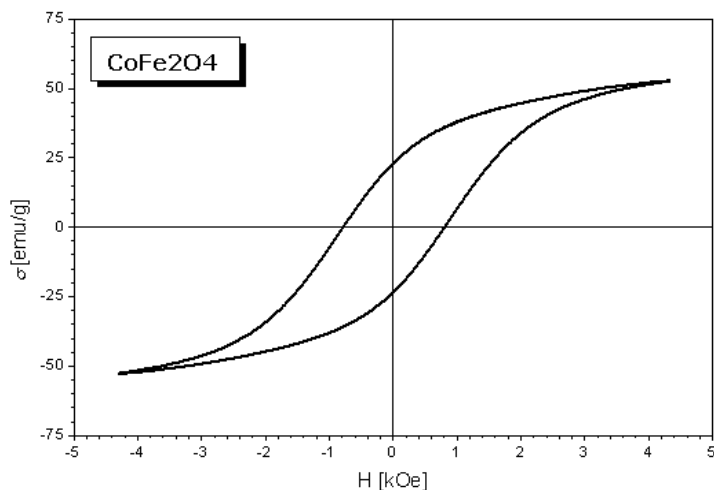
Din imaginea TEM se observă că particulele sunt bine dispersate, au forme cubice clar definite, iar dimensiunea particulelor este sub 20nm în concordanță cu datele obținute din difracția de raze X.



**Figura 6.3.** Spectrul EDX pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obținută prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă

Rezultatele EDX (figura 6.3) confirmă formarea nanoparticulelor de ferită de cobalt. Picurile atribuite cuprului (Cu) apar datorită grilei (de cupru) pe care a fost depusă proba de analizat.

În figura 6.4. este prezentat ciclul de magnetizare pentru ferita de cobalt obținută la  $200^\circ\text{C}$  prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă.



**Figura 6.4.** Ciclul de histerezis pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obținută prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă

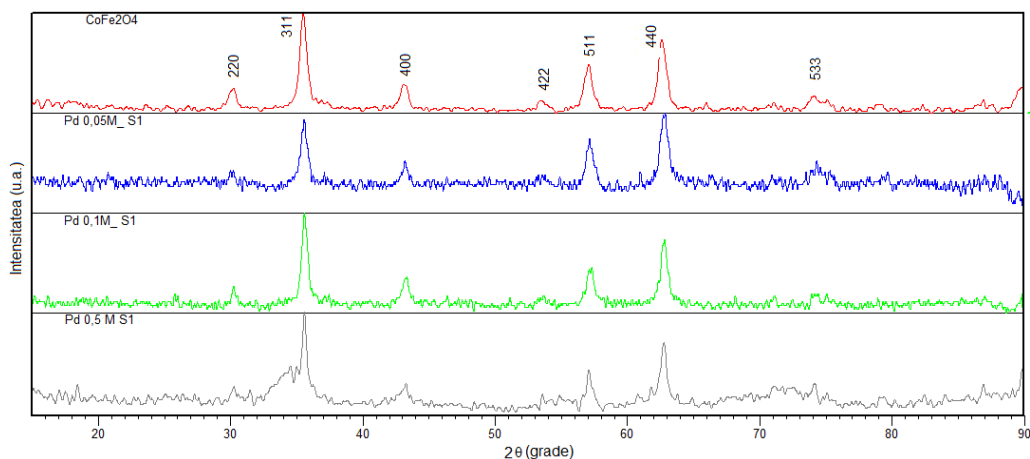
Din ciclul de magnetizare prezentat în figura 6.4. se observă că magnetizarea de saturație ( $\sigma_s$ ) este estimată la  $60\text{emu/g}$ , iar câmpul coercitiv este de  $800\text{Oe}$  în concordanță cu datele din literatură.[166].

### 6.1. Sinteza feritei de cobalt de tipul $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $x=0; 0,05; 0,1$ și $0,5$ )

În procesul de sinteză a feritei de cobalt de tipul  $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  în care fracțiuni din ionul de  $\text{Co}^{2+}$  a fost substituit cu  $\text{Pd}^{2+}$  (unde  $x=0,05; 0,1$  și  $0,5$  moli) au fost utilizați aceiași precursori și aceiași parametri de reacție ca și în cazul feritei de cobalt obținută prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă (FH), deosebirea constă în adăugarea soluției de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ca și substituent al cobaltului. Probele sinterizate cu diferite concentrații de ( $\text{Pd}^{2+}$ ) au fost studiate prin difracție de raze X pentru a confirma formarea fazei cristaline cu structură spinelică. Toate spectrele de difracție (XRD) au fost analizate folosind programul HighScorePlus pentru a obține date legate de structura materialelor sintetizate.

Din difractograma prezentată în figura 6.5. se observă că pentru cazul în care  $\text{Co}^{2+}$  a fost substituit cu  $\text{Pd}^{2+}$  pentru  $x=0,05$  și  $0,1$  se formează o singură fază indexată în baza de date a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (JCPDS Card No. 22 - 1086). Pentru  $x=0,5$  difractograma de raze X se modifică; astfel picurile sunt lărgite și în cazul picului (311) apare și o desplicare a acestuia. Acest fenomen poate fi pus pe seama formării compusului secundar  $\text{PdO}$  care corepund picurilor de la  $2\theta \sim 34,467; 42, \sim 42,612;$

~ 61,345 indexate în baza de date (JCPDS Card No. 00-002-1432). Este posibil ca în acest caz datorită razei ionice mari (100pm) a paladiului față de cobalt (79pm) la concentrații mai mari a lui x acesta să nu mai intre în rețea și să formeze compuși secundari.



**Figura.6.5.** Difractogramele de raze X pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0; 0,05; 0,1$  și  $0,5$ )

În tabelul 6.2. sunt prezentate datele cristalografice obținute din rafinarea spectrelor de difracție.

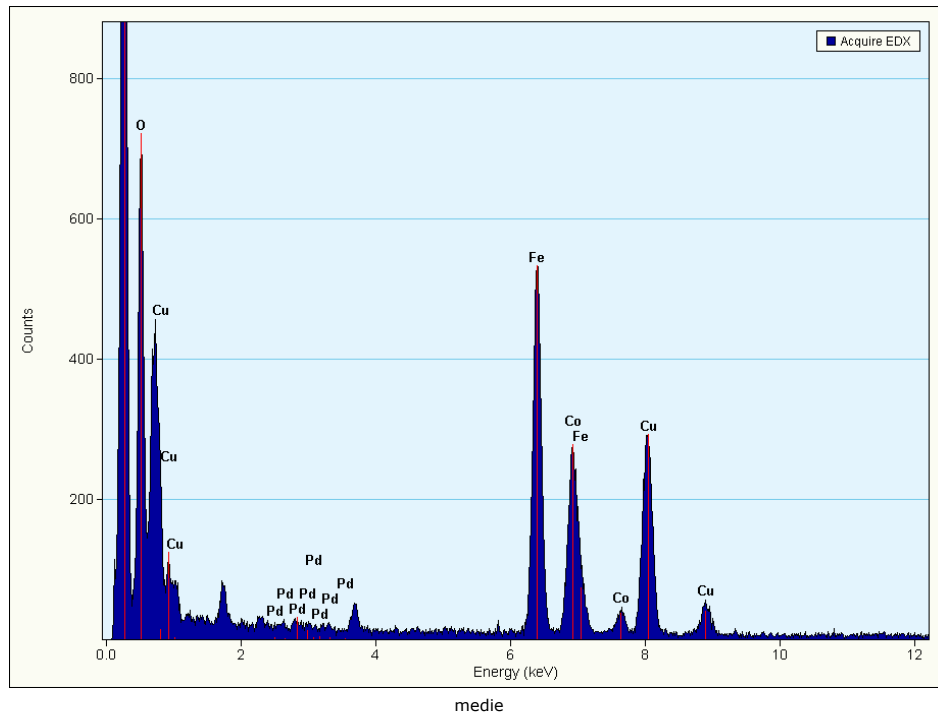
**Tabelul 6.2** Date cristalografice pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0; 0,05; 0,1$  și  $0,5$ ).

$\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	Parametri de rețea		Volumul celulei unitare [Å <sup>3</sup> ]	Dimetrul mediu al particulelor [nm]	Grup spațial
	$a=b=c$ [Å]	$\alpha=\beta=\gamma$ [°]			
$x=0$	8,39(1)	90	591,564	17,6	F d -3 m
$x=0,05$	8,370(3)	90	587,145	16,6	F d -3 m
$x=0,1$	8,365(2)	90	586,166	28,1	F d -3 m
$x=0,5$	8,41(1)	90	599,077	5,6	F d -3 m

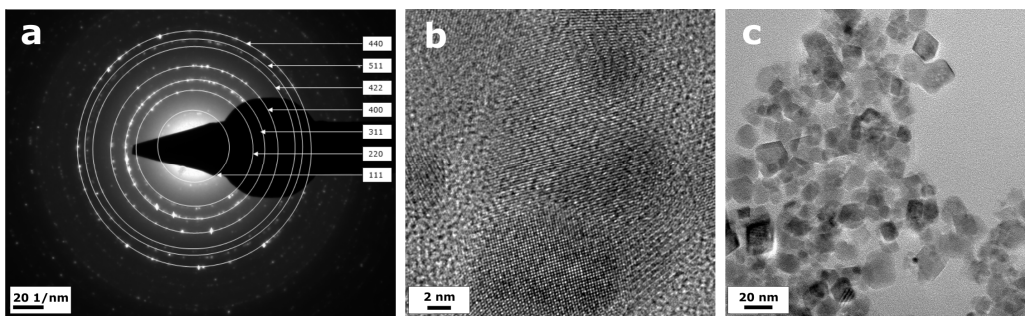
În spectrul EDX din figura 6.6. este pusă în evidență prezența Pd în proba de tipul  $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (unde  $x=0,1$ ).

În figura 6.7.(a) este prezentată difracția de electroni pentru compusul  $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0,1$ ) în care sunt puse în evidență planele de cristalizare confirmate și în difracția de raze X. Din imaginea TEM figura 6.7.(b) se observă că particulele sunt bine conturate și au formă cubică, iar dimensiunea medie a acestora este ~20 nm în concordanță cu datele obținute din difracția de raze X.

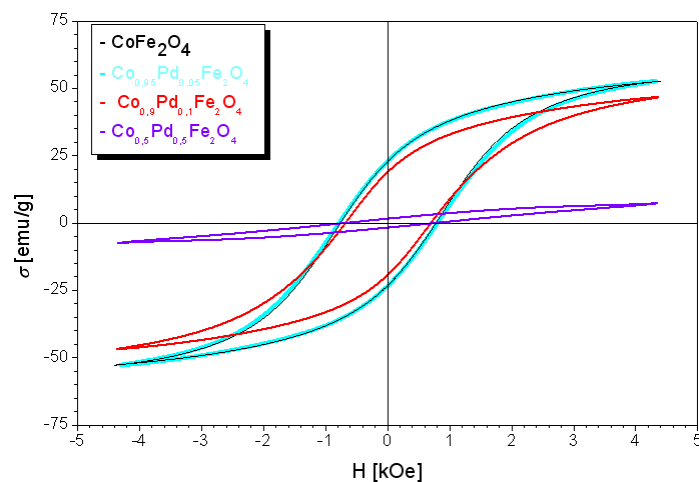
În figura 6.8. este prezentat ciclul de histerezis pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0; 0,05; 0,1$  și  $0,5$ ) în care se observă că odată cu creșterea gradului de substituție, magnetizarea de saturație ( $\sigma_s$ ) scade de la  $\sim 52\text{emu/g}$  pentru  $x=0$  la  $\sim 7\text{emu/g}$  pentru  $x=0,5$ .



**Figura 6.6** .Spectru EDX pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0,1$ )



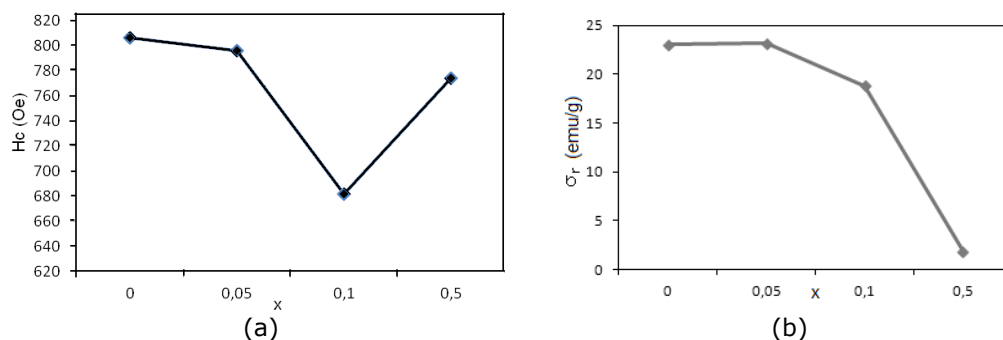
**Figura 6.7.** Difracție de electroni (a), imagine HRTEM (b) și TEM (c) pentru  $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0,1$ )



**Figura 6.8.** Ciclu de histerezis pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0; 0,05; 0,1$  și  $0,5$ )

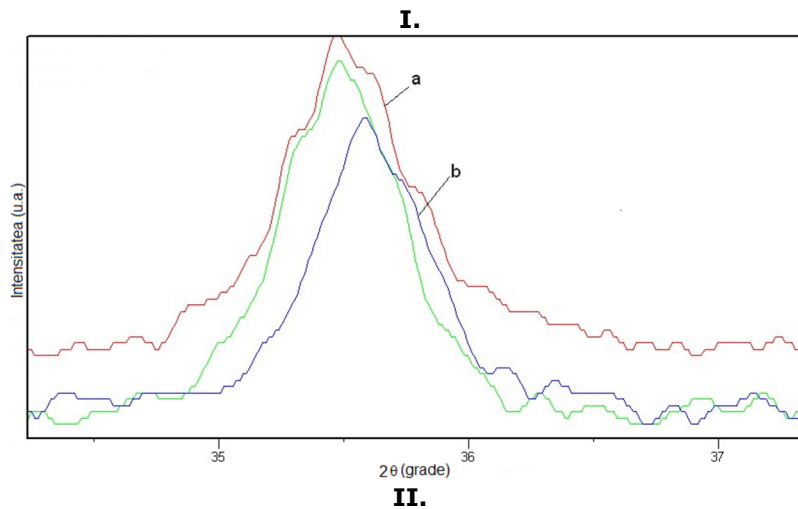
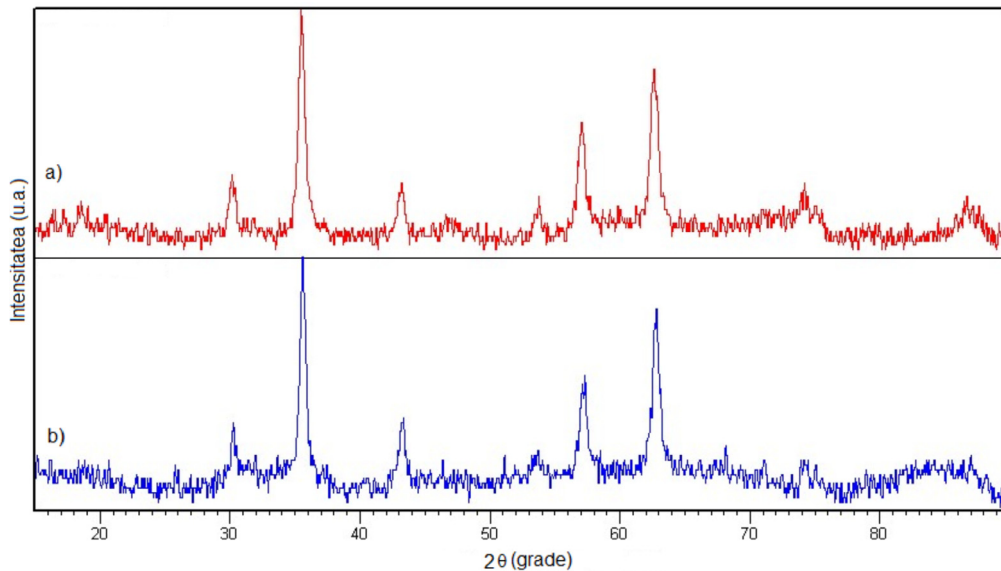
Din figura 6.8. se observă o influență slabă a substituentului la concentrații mici ale acestuia, precum și o scădere drastică a magnetizației în cazul lui  $x=0,5$ . Atribuim această scădere accentuată formării fazei secundare nemagnetice (PdO).

Conc.subst. $\text{Pd}^{2+}$	$H_c$ [Oe]	$\sigma_r$ [emu/g]
0	806	23,04
0,05	796	23,17
0,1	682	18,8
0,5	774	1,84



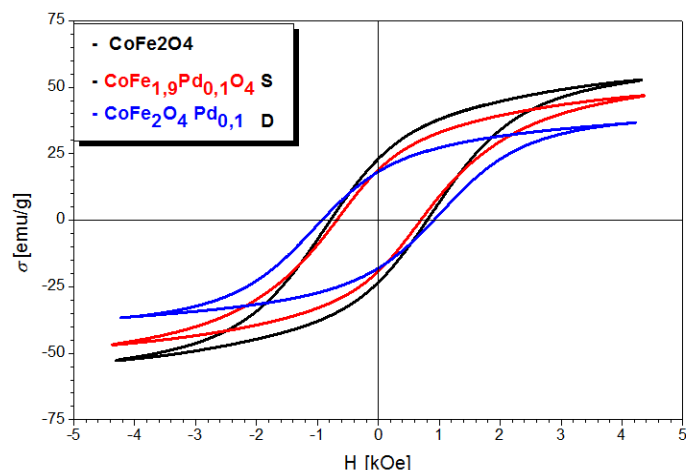
**Figura 6.9.** Variația câmpului coercitiv și a magnetizării remanente cu  $x$

În figura 6.9. este prezentată variația câmpului coercitiv și a magnetizării remanente cu  $x$  pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0; 0,05; 0,1$  și  $0,5$ ). Valoarea câmpului coercitiv în cazul  $x=0,5$  este orientativă, deoarece a fost determinată de pe un ciclu minor.



**Figura 6. 10. I.** Spectru de difracție de raze X pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dopată (a) respectiv substituită (b) cu 0,1 moli de  $\text{Pd}^{2+}$ ; **II.** Detaliu spectre suprapuse.

Spectrele de difracție de raze X pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dopată respectiv substituită cu 0,1 moli de  $\text{Pd}^{2+}$  sunt prezentate în Figura 6.10. În situația dopării (a) feritei de cobalt cu ioni de  $\text{Pd}^{2+}$ , maximele de difracție nu prezintă o deplasare remarcabilă, în schimb în cazul substituției (b) a cobaltului cu 0,1M de Pd, din difracția de raze X se observă o deplasare a maximelor spre dreapta, datorită deformării rețelei cristaline (Figura 6.10 - II.)



**Figura 6.11.** Ciclu de histereză pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dopată (D) respectiv substituită (S) cu 0,1 moli de Pd obținută prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă

Din figura 6.11. se observă că prin substituția (S) respectiv doparea (D) feritei de cobalt cu 0,1 moli de Pd, magnetizarea scade de la  $\sim 52 \text{emu/g}$  în cazul feritei nedopate, la 45  $\text{emu/g}$  pentru cazul în care s-a substituit ionul de  $\text{Co}^{2+}$  cu  $\text{Pd}^{2+}$ , iar pentru cazul în care ferita de cobalt a fost dopată cu 0,1 moli de Pd magnetizarea de saturație scade la  $\sim 35 \text{emu/g}$ . În același timp, câmpul coercitiv crește cu adaosul de Pd, efectul maxim corespunzând, cum era de așteptat (prin deformarea rețelei) în cazul dopării.

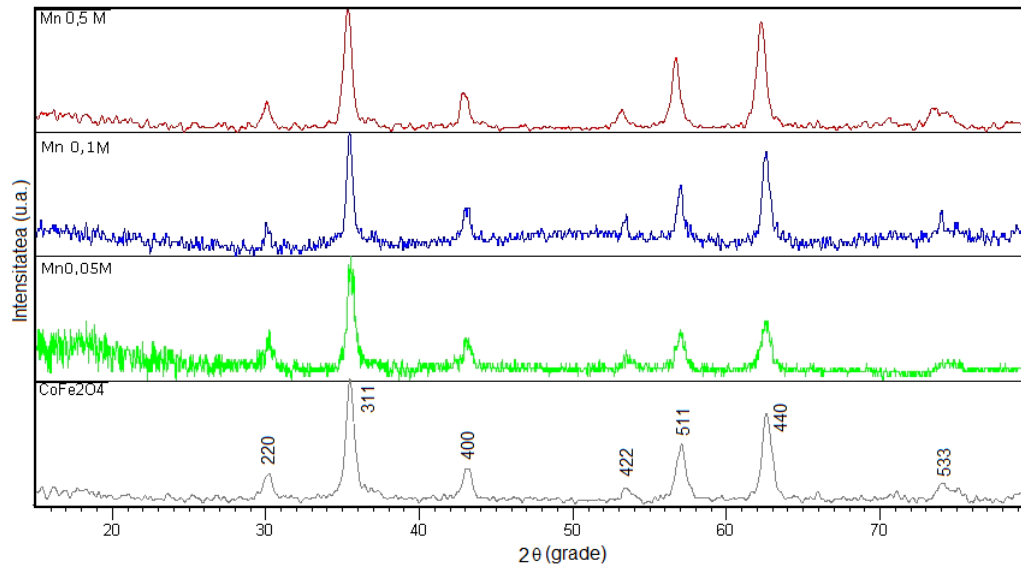
## 6.2. Sinteza feritei de cobalt de tipul $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $x=0; 0,05; 0,1$ și $0,5$ )

Sinteza feritei de cobalt de tipul  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  în care fracțiuni din ionul de  $\text{Co}^{2+}$  a fost substituit cu  $\text{Mn}^{2+}$  (unde  $x=0,05; 0,1$  și  $0,5$  moli).

În procesul de sinteză a  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  au fost utilizați aceiași precursori și aceiași parametri de reacție ca și în cazul feritei de cobalt obținută prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă (FH), deosebirea constă în adăugarea soluției de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ca și substituent al cobaltului. Probele sinterizate cu diferite concentrații de substituent ( $\text{Mn}^{2+}$ ) au fost studiate prin difracție de raze X pentru a confirma formarea fazei cristaline de tipul  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (unde  $x=0; 0,05; 0,1$  și  $1,5$ ) cu structură spinelică. Toate spectrele de difracție (XRD) au fost analizate folosind programul HighScorePlus pentru a obține date legate de structura materialelor sintetizate.

Din difractograma prezentată în figura 6.12. se observă că picurile pot fi ușor indexate în baza de date a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (JCPDS Card No. 22 - 1086), indicând doar o singură fază. Poziția picurilor se potrivesc exact cu cea a pulberii de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , doar că sunt puțin deplasate spre stânga pentru  $x=0,5$ . Această schimbare de unghi ( $2\theta$ ) corespunde la o creștere a constantelor de rețea, sugerând că ionii de  $\text{Mn}^{2+}$  cu rază ionică mai mare (81pm) substituie ioni de  $\text{Co}^{2+}$  (79pm). Dimensiunea medie a particulelor calculată cu ecuația lui Scherrer din difracțiile de raze X indică faptul că

odată cu creșterea concentrației de  $\text{Mn}^{2+}$  în  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  aceasta scade de la 17,6nm când  $x=0$  la 12,4nm pentru  $x=0,5$ .



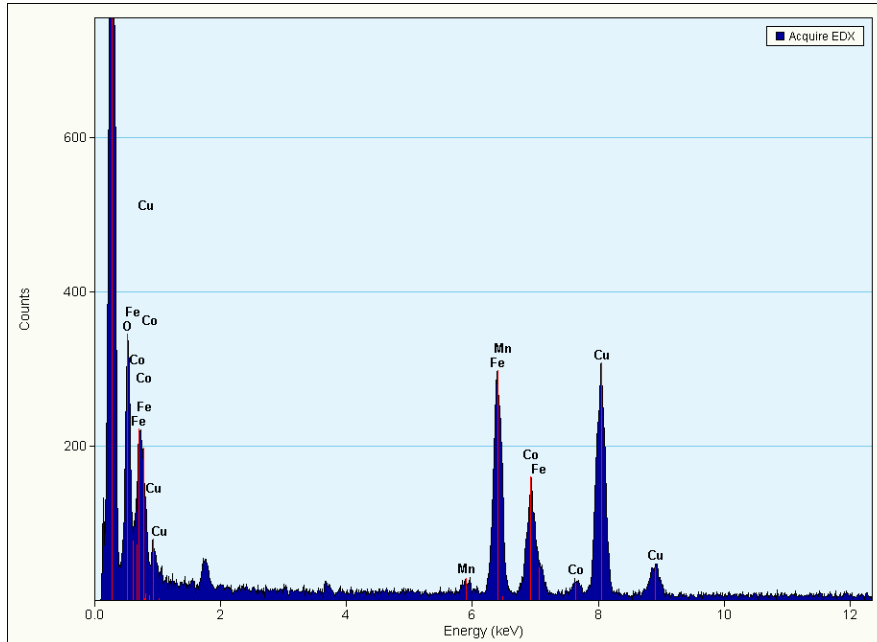
**Figura 6.12.** Difractogramele de raze X pentru  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0$ ; 0,05; 0,1 și 0,5)

Datele obținute din rafinarea spectrelor de difracție sunt prezentate în tabelul 6.3.

**Tabelul 6.3.** Date cristalografice pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0$ ; 0,05; 0,1 și 0,5).

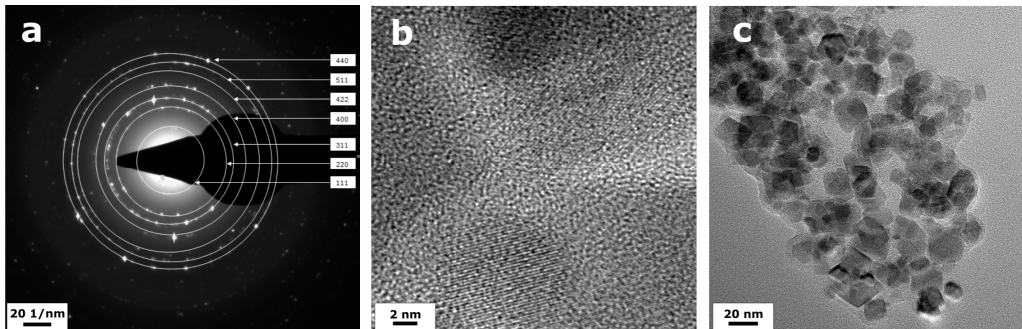
$\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	Parametri de rețea		Volumul celulei unitare [Å <sup>3</sup> ]	Dimetrul mediu al particulelor [nm]	Grup spațial
	$a=b=c$ [Å]	$\alpha=\beta=\gamma$ [°]			
$x=0$	8,39(1)	90	591,564	17,6	F d -3 m
$x=0,05$	8,395(1)	90	591,675	16,7	F d -3 m
$x=0,1$	8,46(1)	90	605,763	15,3	F d -3 m
$x=0,5$	8,42(1)	90	596,255	12,4	F d -3 m





**Figura 6.13.** Spectru EDX pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0,1$ )

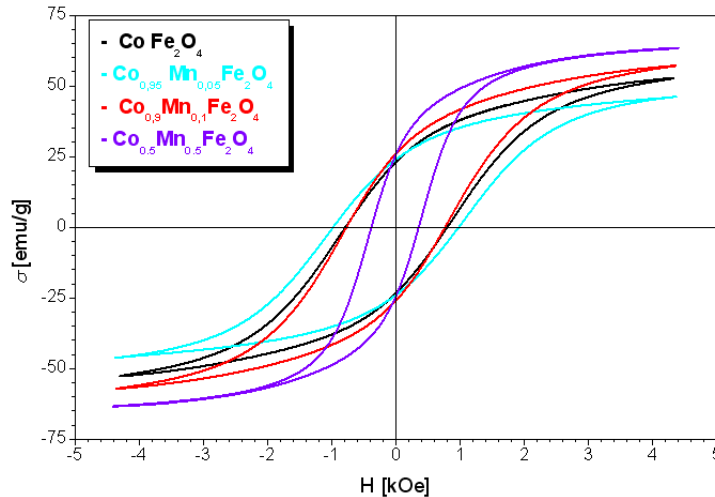
În spectrul EDX din figura 6.13. este pusă în evidență prezența Mn în ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0,1$ ).



**Figura 6.14.** Difracție de electroni (SAED) (a), imagine HRTEM (b) și TEM (c) pentru  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0,1$ )

Imaginea 6.14.(a) reprezintă difracția de electroni (SAED) unde cercurile corespund distanțelor interplanare specifice familiilor de plane cristaline (indexate în imagine) atribuite compusului  $\text{Co}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Cu ajutorul microscopului electronic cu transmisie de înaltă rezoluție (HRTEM) se poate observa formarea planelor cristalografice pentru compusul  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0,1$ ) care sunt în concordanță cu datele din difracția de raze X.

În figura 6.14. (c) se observă că particulele sunt bine dispersate și au formă cubică iar dimensiunea acestora este sub 20nm.

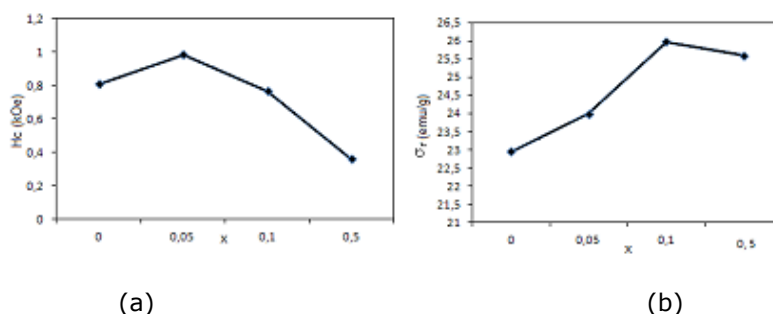


**Figura 6.15.** Ciclu de histerezis pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  substituită cu  $\text{Mn}^{2+}$  ( $x=0; 0,05; 0,1$  și  $0,5$ )

În figura 6.15. este reprezentat ciclu de histerezis pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0; 0,05; 0,1$  și  $0,5$ ) în care se observă că odată cu creșterea cantității de substituent ( $\text{Mn}^{2+}$ ) magnetizarea de saturație ( $\sigma_r$ ) scade puțin pentru  $x=0,05$  de la  $\sim 52\text{emu/g}$  pentru  $x=0$  la  $45\text{emu/g}$  în același timp câmpul coercitiv crește de la  $807\text{Oe}$  la  $982\text{Oe}$ . În cazul creșterii concentrației de mangan în ferita de cobalt, se observă o creștere a magnetizării de saturație, astfel pentru  $x=0,1$ ,  $\sigma_s=57\text{emu/g}$ , iar pentru  $x=0,5$ ,  $\sigma_s=65\text{emu/g}$  și se observă o scădere a câmpului coercitiv în mai mică măsura pentru  $x=0,1$  ( $H_c = 766\text{Oe}$ ) și mai accentuată pentru  $x=0,5$  ( $H_c = 361\text{Oe}$ )

Conc.subst. $\text{Mn}^{2+}$ [x]	$H_c$ [Oe]	$\sigma_r$ [emu/g]
0	807	22,95
0,05	982	23,99
0,1	766	25,97
0,5	361	25,59

În figura 6.16.(a) și (b) sunt reprezentate diagramele variației câmpului coercitiv și a magnetizației remanente cu variația concentrației de substituent  $x$  ( $\text{Mn}^{2+}$ ).

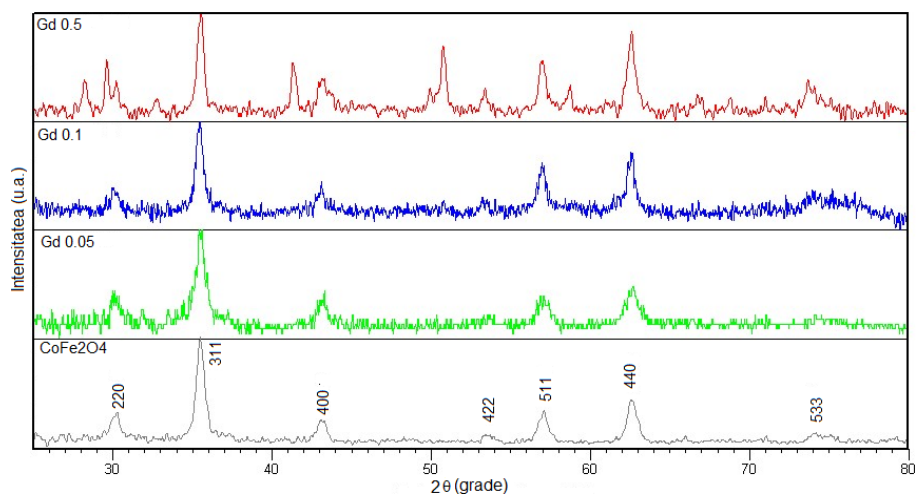


(a) (b)  
**Figura 6.16.** Variația câmpului coercitiv (a) și a magnetizării remanente (b) cu  $x$  (conc. ionilor de  $\text{Mn}^{2+}$ )

### 6.3 Obținerea feritei de cobalt de tipul $\text{CoFe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$ ( $x=0; 0,05; 0,1$ și $0,5$ )

Sinteza feritei de cobalt de tipul  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$  în care fracțiuni din ionul de  $\text{Fe}^{3+}$  a fost substituit cu  $\text{Gd}^{3+}$  (unde  $x=0,05; 0,1$  și  $0,5$  moli).

În sinteza  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$  au fost utilizați aceiași precursori și s-au respectat aceiași parametri de reacție ca și în cazul feritei de cobalt obținută prin metoda hidrotermala cu încălzire rapidă (FH), deosebirea constă în adăugarea soluției de  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ca și substituent al fierului. Probele sinterizate cu diferite concentrații de substituent ( $\text{Gd}^{3+}$ ) au fost studiate prin difracție de raze X pentru a pune în evidență formarea fazei cristaline cu structură spinelică. Toate spectrele de difracție (XRD) au fost analizate folosind programul HighScorePlus pentru a obține date legate de structura materialelor sintetizate.



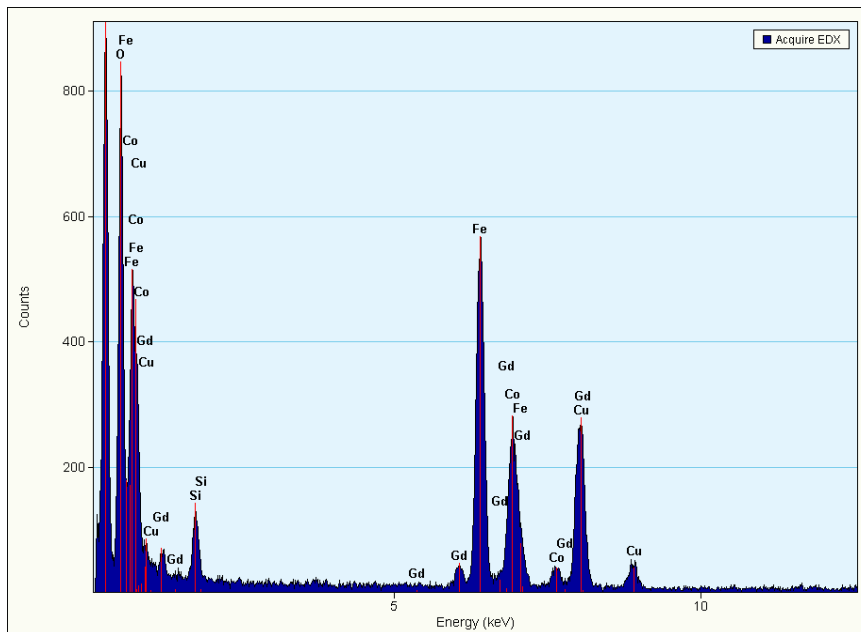
**Figura 6.17.** Difractogramele de raze x pentru  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$  (unde  $x=0,05; 0,1$  și  $0,5$ )

Din difractograma prezentată în figura 6.17. se observă că pentru cazul în care Fe<sup>3+</sup> a fost substituit cu Gd<sup>3+</sup> (x=0,05 și 0,1) se formează o singură fază indexată în baza de date a CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS Card No. 22 - 1086). Pentru x=0,5 difractograma de raze X se modifică astfel apar picuri noi caracteristice fazei secundare Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indexat în baza de date (JCPDS Card Nr. 00-011-0414). Probabil datorită razei ionice mari (107,8pm) a gadoliniului față de fier (69pm) la concentrații mai mari a lui x acesta nu mai intră în rețea și se formează compuși secundari. În tabelul 6.4. sunt prezentate datele cristalografice obținute din rafinarea spectrelor de difracție.

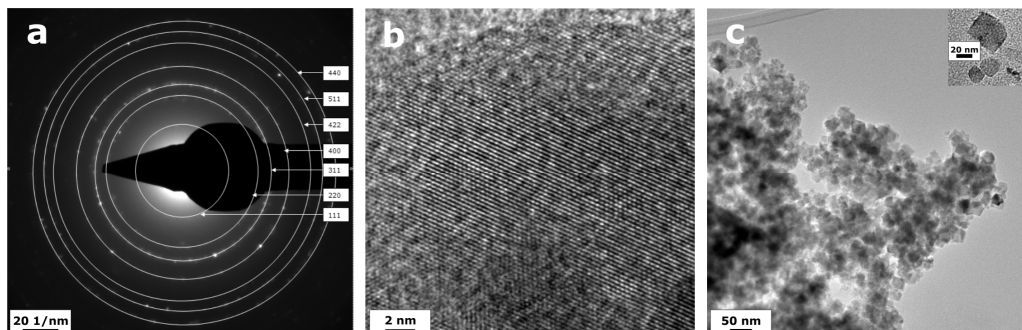
**Tabelul 6.4.** Date cristalografice pentru ferita de cobalt de tipul  
Co<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x=0; 0,05; 0,1 și 0,5).

CoFe <sub>2-x</sub> Gd <sub>x</sub> O <sub>4</sub>	Parametri de rețea		Volumul celulei unitare [Å <sup>3</sup> ]	Dimetrul mediu al particulelor [nm]	Grup spațial
	a=b=c [Å]	α=β=γ [°]			
x=0	8,39(1)	90	591,564	17,6	F d -3 m
x=0,05	8,36(1)	90	583,593	28,1	F d -3 m
x=0,1	8,42(1)	90	597,585	11,1	F d -3 m
x=0,5	8,40(1)	90	593,498	16,6	F d -3 m

În spectrul EDX din figura 6.6. este pusă în evidență prezența Gd în proba de tipul CoFe<sub>2-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (unde x=0,1).



**Figura.6.18.** Spectrul EDX pentru CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> substituită cu 0,1 moli de Gd<sup>3+</sup>

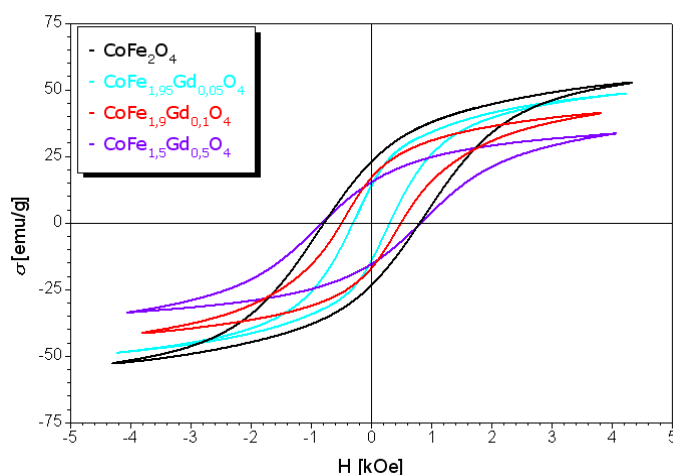


**Figura 6.19.** Difracție de electroni (a), imagine HRTEM (b) și TEM (c) pentru  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$  ( $x=0,1$ )

Imaginea 6.19.(a) reprezintă difracția de electroni (SAED) unde cercurile corespund distanțelor interplanare specifice familiilor de plane cristaline (indexate în imagine) atribuite compusului  $\text{CoFe}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_4$ . Din imaginea 6.19.(b) (HRTEM) se poate observa formarea planelor cristalografice pentru compusul  $\text{CoFe}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_4$ , care sunt în concordanță și cu datele din difracția de raze X.

În figura 6.19. (c) se observa că particulele sunt bine dispersate și au formă cubică iar dimensiunea acestora este de  $\sim 20\text{nm}$ .

Substituția în  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  cu atomi de pământuri rare poate reduce dimensiunea particulelor și modifica în mare măsură magnetizarea de saturație precum și valorile coercitivității [167].



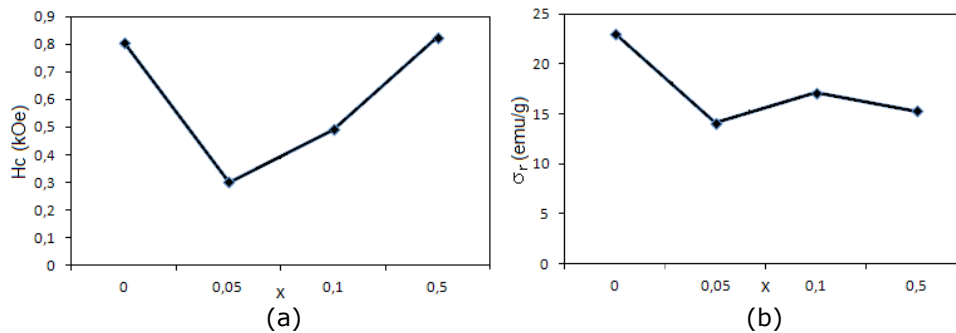
**Figura 6.20.** Ciclul de histeresis pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$  substituită cu  $\text{Gd}^{3+}$  ( $x=0; 0,05; 0,1$  și  $0,5$ )

În figura 6.20. este reprezentat ciclul de histeresis pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$  ( $x=0; 0,05; 0,1$  și  $0,5$ ) în care se observă că odată cu creșterea cantității de substituent ( $\text{Gd}^{3+}$ ) magnetizarea de saturație ( $\sigma_s$ ) scade treptat pentru

toate cazurile lui x. Câmpul coercitiv scade semnificativ pentru x=0,05 ( $H_c=300\text{Oe}$ ) față de x=0 (unde  $H_c=806\text{Oe}$ ) și începe iar să crească de la 492Oe pentru x=0,1 la 825Oe pentru x=0,5. Această creștere este atribuită în principal deformării rețelei (datorită diferenței dintre razele ionice) și, probabil, unei rearanjări a pozițiilor structurale ale ionilor Co<sup>2+</sup>[168].

Conc.subst.Gd <sup>3+</sup>	H <sub>c</sub> (Oe)	σ <sub>r</sub> (emu/g)
0	806	23,04
0,05	300	14,1
0,1	492	17,08
0,5	825	15,31

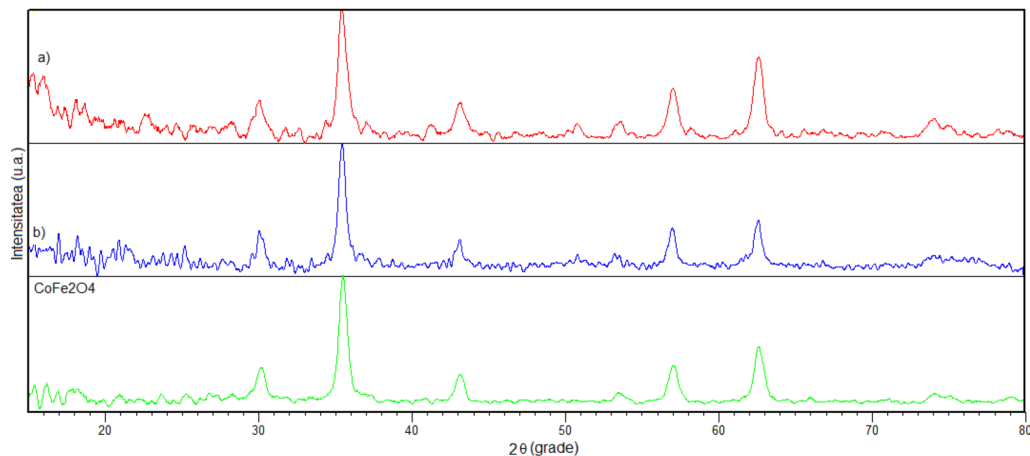
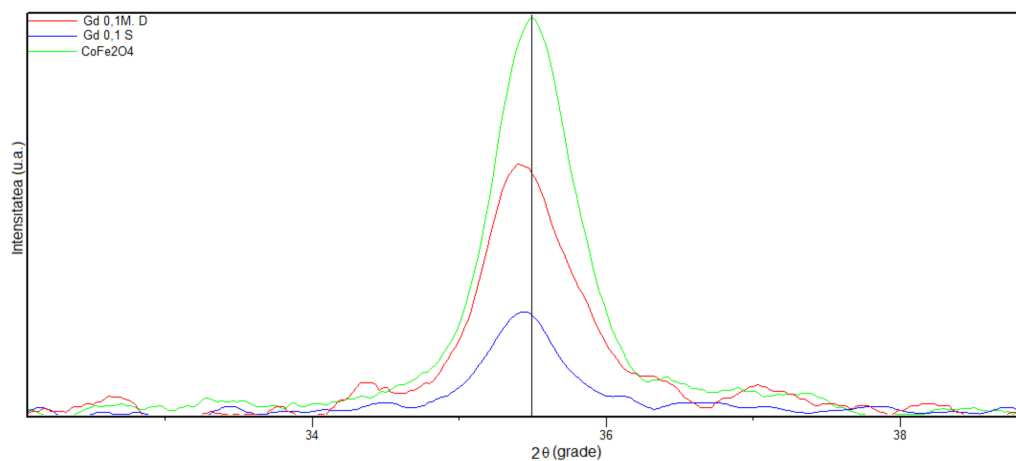
În figura 6.21.sunt prezentate diagramele pentru variația câmpului coercitiv și a magnetizării remanente cu x (conc. ionilor de Gd<sup>3+</sup>)



**Figura 6.21.** Variația câmpului coercitiv (a) și a magnetizării remanente (b) cu x (conc. ionilor de Gd<sup>3+</sup>)

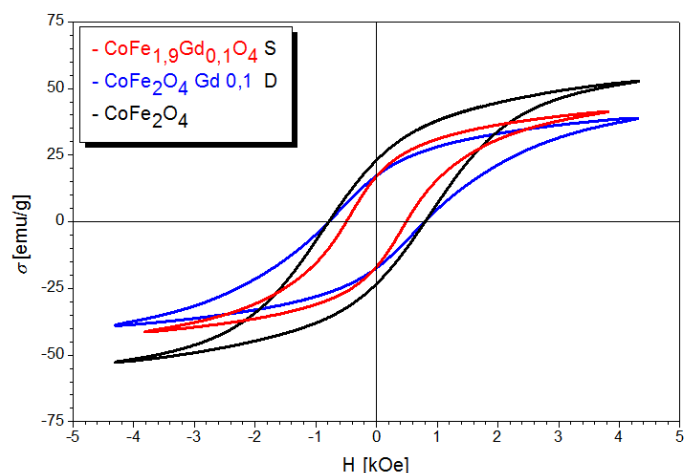
Din figura 6.21(a). se observă că câmpul coercitiv scade la început brusc de la 807 Oe pentru x=0 la 300 Oe pentru x=0,05 ca apoi să crească aproximativ liniar la 492 Oe pentru x=0,1 și respectiv 825 Oe pentru x=0,5. În figura 6.21. (b) se observă că magnetizația remanentă la început respectă aceeași formă cu diagrama câmpului coercitiv, doar în cazul x=0,5 aceasta scade ușor de la 17,8emu/g pentru x=0,1 la 15,31emu/g.

În figura 6.22. sunt prezentate difractogramele de raze X pentru ferita de cobalt dopată respectiv substituită cu 0,1M ioni de Gd<sup>3+</sup>. Spectrele XRD pentru ferita de cobalt dopată respectiv substituită cu ioni de Gd<sup>3+</sup> (0,05; 0,1 și 0,5M) sunt în concordanță cu cele ale feritelor de cobalt pur, însă vârful picurilor de difracție sunt lărgite și deplasate spre dreapta ca urmare a încorporării ionilor de Gd<sup>3+</sup>.

**I.****II.**

**Figura 6.22 I.** Spectre de difracție de raze X pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dopat (a) respectiv substituit (b) cu 0,1 ioni de  $\text{Gd}^{3+}$ ; **II.** Detaliu spectre suprapuse.

Din figura 6.23. se observă că prin substituirea (S) respectiv doparea (D) feritei de cobalt cu 0,1 moli de Gd magnetizarea de saturație scade de la  $\sim 52 \text{ emu/g}$  în cazul feritei nedopate, la  $\sim 42 \text{ emu/g}$  pentru cazul în care s-a substituit ionul de  $\text{Fe}^{3+}$  cu  $\text{Gd}^{3+}$ , iar pentru cazul în care ferita de cobalt a fost dopată cu 0,1 moli de Gd magnetizarea de saturație scade la  $\sim 37 \text{ emu/g}$ . Câmpul coercitiv scade în cazul substituției la  $\sim 500 \text{ Oe}$  și revine la aproximativ aceeași valoare cu a feritei de cobalt ( $806 \text{ Oe}$ ). În esență efectul dopării cu gadolinium este similar celui dopării cu paladiu.



**Figura 6.23.** Ciclu de histereză pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dopată (D) respectiv substituită (S) cu 0,1 moli de Gd obținută prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă

#### 6.4 Obținerea feritei de cobalt de tipul $\text{CoFe}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ( $x=0; 0,05; 0,1$ și $0,5$ )

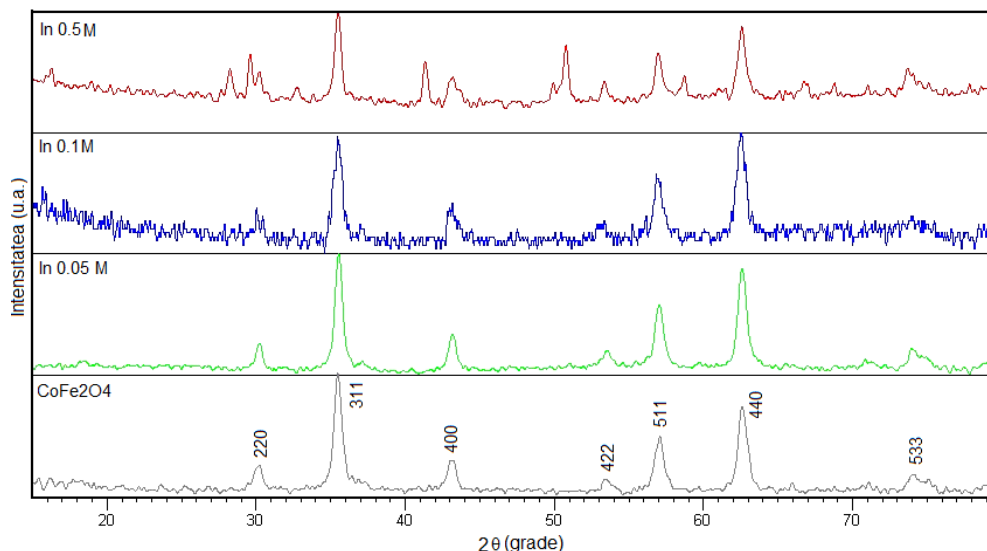
Sinteza feritei de cobalt de tipul  $\text{CoFe}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$  în care fracțiuni din ionul de  $\text{Fe}^{3+}$  a fost substituit cu  $\text{In}^{3+}$  (unde  $x=0,05; 0,1$  și  $0,5$  moli).

În sinteza  $\text{CoFe}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$  au fost utilizați aceiași precursori și s-au respectat aceleași condiții de reacție ca și în cazul feritei de cobalt obținută prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă (FH). Deosebirea constă în adăugarea soluției de  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ca și substituent al fierului. Probele sinterizate cu diferite concentrații de substituent ( $\text{In}^{3+}$ ) au fost studiate prin difracție de raze X, pentru a pune în evidență formarea fazei cristaline cu structură spinelică. Toate spectrele de difracție (XRD) au fost analizate folosind programul HighScorePlus pentru a obține date legate de structura materialelor sintetizate.

Din difractogramele prezentate în figura 6.24, se observă că pentru cazul în care  $\text{Fe}^{3+}$  a fost substituit cu  $\text{In}^{3+}$  ( $x=0,05$  și  $0,1$ ) se formează o singură fază indexată în baza de date a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (JCPDS Card Nr. 22 - 1086). Pentru  $x=0,5$  difractograma de raze X se modifică astfel apar picuri noi caracteristice fazei secundare  $\text{In}_2\text{O}_3$  indexat în baza de date (JCPDS Card Nr.00-001-0929). Ca și în cazul  $\text{Gd}^{3+}$  datorită razei ionice mari (94pm) a  $\text{In}^{3+}$  față de fier (69pm) la concentrații mai mari a lui  $x$  acesta nu mai intră în rețea și se formează compuși secundari.

În tabelul 6.5, sunt prezentate datele cristalografice obținute din rafinarea spectrelor de difracție.





**Figura 6.24.** Difractogramele de raze x pentru  $\text{CoFe}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$  (unde  $x=0; 0,05;$

**Tabelul 6.5.** Date cristalografice pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{CoFe}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$  ( $x=0; 0,05; 0,1$  și  $0,5$ ).

$\text{CoFe}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$	Parametri de rețea		Volumul celulei unitare [ $\text{\AA}^3$ ]	Dimetrul mediu al particulelor [nm]	Grup spațial
	$a=b=c$ [ $\text{\AA}$ ]	$\alpha=\beta=\gamma$ [ $^\circ$ ]			
$x=0$	8,39(1)	90	591,564	17,6	F d -3 m
$x=0,05$	8,405(2)	90	593,82	13,8	F d -3 m
$x=0,1$	8,403(3)	90	593,26	11,8	F d -3 m
$x=0,5$	8,427(3)	90	598,45	13,8	F d -3 m

În figura 6.25. este pusă în evidență prezența indiumului în ferita de cobalt.

Imaginea 6.26.(a) reprezintă difracția de electroni (SAED) unde cercurile corespund distanțelor interplanare specifice familiilor de plane cristaline (indexate în imagine) atribuite compusului  $\text{CoFe}_{1,9}\text{In}_{0,1}\text{O}_4$ . Din imaginea 6.26.(b) (HRTEM) se poate observa formarea planelor cristalografice pentru compusul  $\text{CoFe}_{1,9}\text{In}_{0,1}\text{O}_4$ , care sunt în concordanță și cu datele din difracția de raze X.

În figura 6.26. (c) se observă că particulele sunt bine dispersate și au formă cubică iar dimensiunea acestora este sub 20nm.

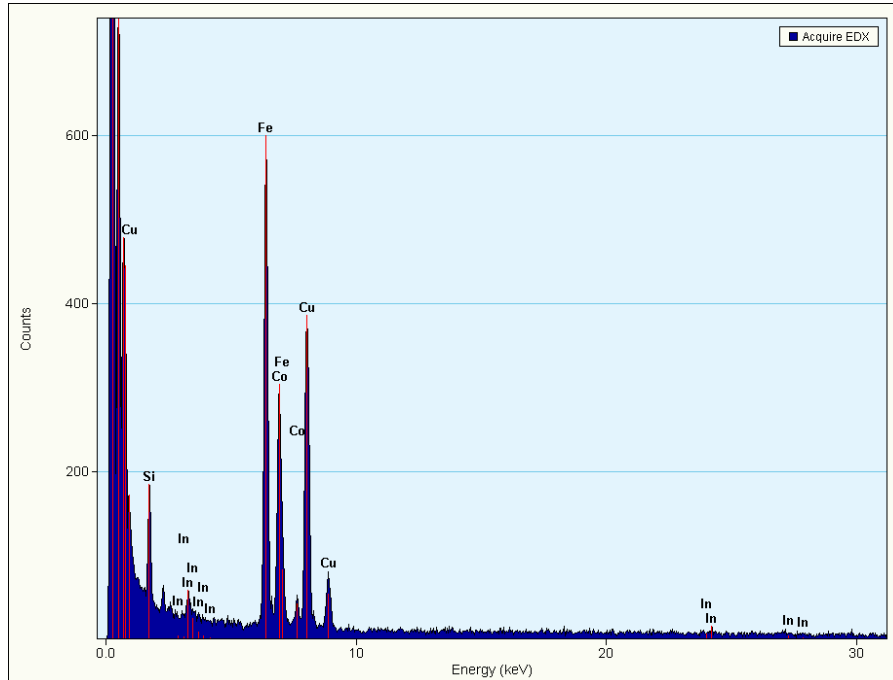


Figura 6.25. Spectru EDX pentru  $\text{CoFe}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$

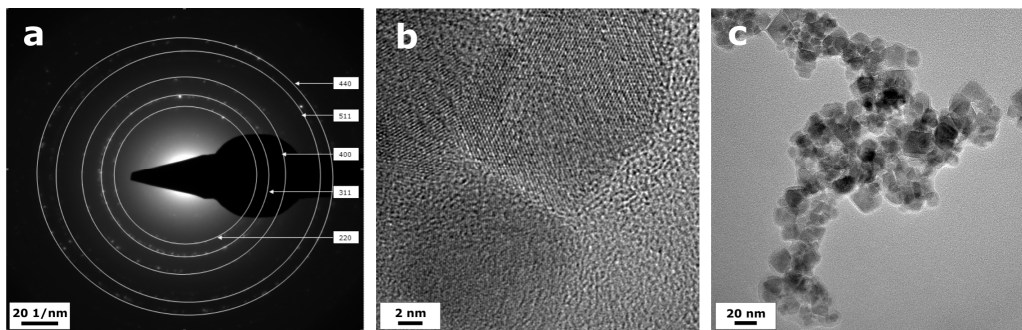
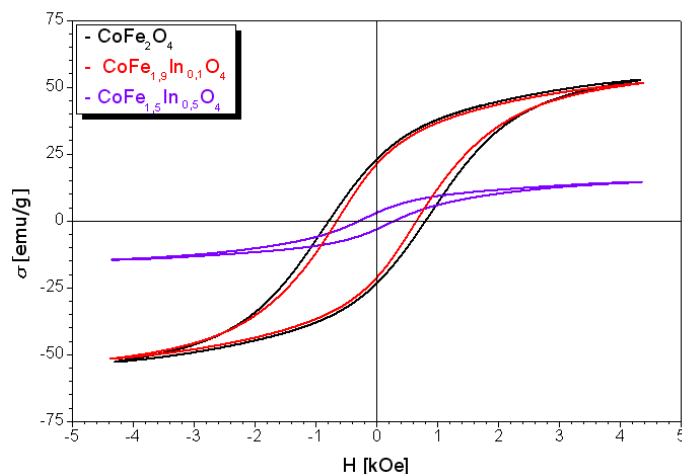


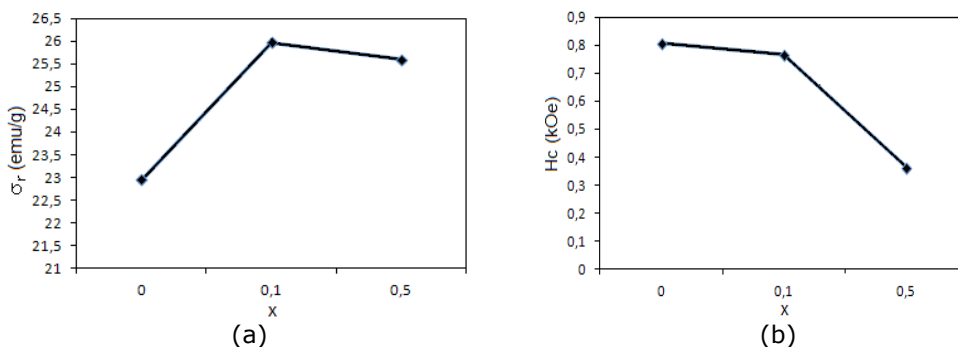
Figura 6.26. Difracție de electroni (a), imagine HRTEM (b) și TEM (c) pentru  $\text{CoFe}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$  ( $x=0,1$ )

În figura 6.27. este reprezentat ciclul de histerezis pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{CoFe}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$  ( $x=0$ ;  $0,1$  și  $0,5$ ). Se observă că odată cu creșterea cantității de substituent ( $\text{In}^{3+}$ ) magnetizarea de saturație ( $\sigma_s$ ) scade la început ușor (de la  $\sim 52 \text{emu/g}$  pentru  $x=0$  la  $\sim 49 \text{emu/g}$  pentru  $x=0,1$ ), iar apoi considerabil (până la  $\sim 12,5 \text{emu/g}$  pentru  $x=0,5$ ). Această scădere poate fi pusă pe seama formării fazei secundare nemagnetice ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ). Câmpul coercitiv și magnetizația remanentă scad de asemenea, aproximativ după aceeași lege.



**Figura 6.27.** Ciclu de histerezis pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  substituită cu  $\text{In}^{3+}$  obținută prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă

Conc.subst. $\text{In}^{3+}$	$\sigma_r$ [emu/g]	$H_c$ [Oe]
0	22,95	807
0,1	25,97	766
0,5	25,59	361



**Figura 6.28.** Variația magnetizării remanente (a) și a câmpului coercitiv (b) cu  $x$  (conc. ionilor de  $\text{In}^{3+}$ )

Din figura 6.28. se observă că magnetizarea remanentă crește de la 22,95emu/g pentru  $x=0$  la 25,97emu/g pentru  $x=0,1$  și scade puțin (25,97emu/g) pentru  $x=0,5$ . Câmpul coercitiv scade la început ușor de la 807 Oe pentru  $x=0$  la 766 Oe pentru  $x=0,1$  ca apoi să scadă brusc la 361 Oe pentru  $x=0,5$ .

## 6.5. Concluzii

- ❖ Au fost studiate feritele de cobalt substituite/dopate cu ioni de Pd<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> (substituenți ai Co<sup>2+</sup>) respectiv Gd<sup>3+</sup> și In<sup>3+</sup> (pentru substituția Fe<sup>3+</sup>).
- ❖ În cazul **substituirii** cu Pd<sup>2+</sup> s-a sintetizat sistemul oxidic Co<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pentru x=0,05; 0,1; 0,5.
- ❖ Prezența Pd nu este pusă în evidență în spectrele RX (unde x=0,05 și 0,1), dar se observă o deplasare spre dreapta a picurilor feritei de cobalt substituite. Pentru cazul în care x=0,5 apar picuri noi atribuite PdO.
- ❖ Cu creșterea conținutului de Pd, magnetizarea de saturație scade de la 54emu/g la 7emu/g în cazul x=0,5 ceea ce se datorează apariției fazei secundare PdO nemagnetică în amestec cu ferita de cobalt (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).
- ❖ În cazul **dopării** feritei de cobalt cu 0,1M de Pd maximele liniilor de difracție prezintă o ușoară deplasare spre dreapta. Prin dopare magnetizația de saturație scade față de ferita substituită cu 0,1M datorită deformării rețelei cristaline.
- ❖ Prin substituirea Co<sup>2+</sup> ( raza ionică=79pm) cu ioni de Mn<sup>2+</sup> (raza ionică=81pm) în sistemul Co<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pentru x=0,05; 0,1; 0,5 în spectrele de difracție nu apar linii de difracție suplimentare, nici pentru x=0,5 , ceea ce susține ideea că Mn<sup>2+</sup> înlocuiește ionii Co<sup>2+</sup> în rețea datorită razei mult mai apropiate.
- ❖ Creșterea gradului de substituție a Co cu Mn, duce la mîșorarea diametrului mediu al cristalelor, respectiv la o creștere a magnetizării de saturație și a scăderii câmpului coercitiv.
- ❖ În cazul substituiri Fe cu Gd, în sistemul CoFe<sub>2-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>4</sub>(x=0,05; 0,1; 0,5) apar ușoare deplasări ale maximelor picurilor de difracție spre stînga datorită deformării rețelei (raza Gd<sup>3+</sup> este 107,8 pm față de raza Fe<sup>3+</sup> 69pm), ceea ce conduce la concluzia că Gd intră în rețea. La concentrații mai mari pentru x=0,5 apar faze secundare ale Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- ❖ Magnetizarea de saturație scade ușor în timp ce câmpul coercitiv crește cu gradul de substituție a Fe<sup>3+</sup> cu Gd<sup>3+</sup>.
- ❖ La substituția Fe<sup>3+</sup> (69pm) cu In<sup>3+</sup> (94pm) la concentrații a lui x=0,5 apare fază secundară In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ca și în cazul substituției cu Gd.
- ❖ În acest caz magnetizarea de saturație scade semnificativ de la 52emu/g la 12,5emu/g. Această scădere este atribuită fazei secundare In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nemagnetică prezentă în sistem.

## CAPITOLUL VII

### PROPRIETĂȚI DE ABSORBȚIE ÎN DOMENIUL MICROUNDDELOR A NANOPULBERILOR DE FERITĂ DE COBALT ( $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ) OBȚINUTĂ PRIN METODE ALTERNATIVE

Urmare a efectelor produse de câmpul electromagnetic de radiofrecvență asupra organismelor vii, celulelor microbiene, animalelor și mai ales asupra genomului uman care comportă modificări genetice și risc de îmbolnăvire, au fost elaborate standarde internaționale care reglementează limitele de utilizare a undelor electromagnetice în domeniul radiofrecvenței. Aceste standarde implică limite atât pentru rata specifică de absorbție (R.S.A.) cât și pentru densitatea de putere. Uniunea Europeană are standarde proprii [168], ce se referă la publicul general în cazul unei expuneri îndelungate, legate de reducerea dozei de radiație și al timpului de expunere la care este supusă populația.

Ca o sinteză a datelor culese din diferite studii, se poate afirma că modificări remarcabile apar de la frecvențe începând cu 400MHz. În anumite cazuri, la frecvențe mai mici pot apărea modificări doar la puteri extrem de mari și expuneri prelungite. La frecvențe din domeniul kHz-ilor nu au fost încă raportate modificări organice, însă se fac studii în privința modificărilor organice asociate cu aceste frecvențe mai joase. Prin urmare, ecranarea cu materiale absorbante electromagnetice performante și ușor de utilizat, sub formă de envelopă, este impetuos necesară în zonele cu risc de radiație (clădiri din preajma releelor de retransmisie în telefonia mobilă, aeroporturi etc.). În cazul telefoanelor mobile sau al dispozitivelor bluetooth, vopsirea cu un absorbant electromagnetic a zonei care este îndreptată spre utilizator permite reducerea ratei specifice de absorbție (R.S.A.) fără afectarea funcționării corespunzătoare a aparatului.

Frecvențele utilizate în telefonia mobilă, în România și în lume, sunt prezentate în tabelele 7.1. și 7.2.

**Tabelul 7.1.** Frecvențe utilizate de către operatorii de telefonie mobilă din România

	CDMA		GSM		DCS	3G
	GSM 420	GSM 450	GSM 900	E-GSM 900	DCS 1800	3G 1920-2180
<b>Romtelecom</b>	X					
<b>Zapp</b>		X				X
<b>Cosmote</b>		X*		X	X	X*
<b>Orange</b>			X		X	X
<b>Vodafone</b>			X		X	X
<b>Digi (RDS/RCS)</b>						X

**Tabelul 7.2.** Frecvențe utilizate în lume pentru transmisiile în telefonia mobilă.

Banda	Transmisie [MHz]	Recepție [MHz]	Canale
<b>GSM 420</b>	410 - 415	420 - 425	
<b>GSM 450</b>	450,4 - 457,6	460,4 - 467,6	259 - 293
<b>GSM 480</b>	478,8 - 486	488,8 - 496	306 - 340
<b>GSM 850</b>	824 - 849	869 - 894	128 - 251
<b>GSM 900</b> <b>(P-GSM 900)</b>	890 - 915	935 - 960	1 - 124
<b>E-GSM 900</b>	880 - 890	925 - 935	975 - 1023
<b>R-GSM 900</b>	876 - 880	921 - 925	955 - 973
<b>DCS 1800</b>	1710 - 1785	1805 - 1880	512 - 885
<b>PCS 1900</b>	1850 - 1910	1930 - 1999	512 - 810
<b>3G</b>	1920 - 1980	2110 - 2180	

Odată cu extinderea rapidă a aplicațiilor tehnice în domeniul radiofrecvenței și microundelor, a crescut și interesul în găsirea de soluții pentru a preveni interferențele electromagnetice. În unele situații practice, pentru a preveni aceste interferențe, utilizarea de absorbanți electromagnetici este o soluție mai eficientă decât folosirea de materiale metalice conductoare pentru ecranare.

### **7.1 Caracterizarea din punct de vedere al proprietăților absorbante în domeniul microundelor a nanopulberilor de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ( $x=0,5; 0,8; 1,0$ și $1,5$ ) obținute prin metoda hidrotermală**

Prezentul studiu a fost făcut pe pulberile de ferită de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  obținute prin metoda hidrotermală (**Cap.VI.1**).

Absorbția de energie de la o undă electromagnetică care se propagă printr-un mediu fero-/ ferimagnetic este determinată de conductivitatea electrică ( $\sigma$ ) a mediului, de procesele de relaxare magnetică și dielectrică precum și de fenomenul de rezonanță feromagnetică [169-171].

Parametrii magnetici și electrice de propagare ale undelor electromagnetice în domeniul microundelor pentru probele de ferită de cobalt au fost determinați cu ajutorul metodei liniei coaxiale. Astfel, s-au determinat:

- **Coeficientul de atenuare ( $\alpha$ )** a unei electromagnetice în mediul de propagare, care depinde de permitivitatea ( $\epsilon$ ), de permeabilitatea ( $\mu$ ) și de conductivitatea electrică ( $\sigma$ ) a probei și este dat de relația:

$$\alpha = \pi f \sqrt{\epsilon_0 \mu_0} \sqrt{2[\sqrt{(\mu'^2 + \mu''^2)(\epsilon'^2 + \epsilon''^2)} - (\mu' \epsilon' - \mu'' \epsilon'')] } \quad (7.1)$$

unde:  $f$  este frecvența unei electromagnetice,  $\epsilon_0$  este permitivitatea dielectrică a vidului, iar  $\mu_0$  este permeabilitatea magnetică a vidului.

- **Coeficientul de reflexie ( $R$ )** a undelor electromagnetice la incidență normală depinde de permitivitatea ( $\epsilon$ ), permeabilitatea ( $\mu$ ) și conductivitatea electrică ( $\sigma$ ) a probei și este dat de relația:

$$R = \frac{\sqrt{\frac{\mu_{r1} \epsilon_{r,ef2}}{\mu_{r2} \epsilon_{r,ef1}} - 1}}{\sqrt{\frac{\mu_{r1} \epsilon_{r,ef2}}{\mu_{r2} \epsilon_{r,ef1}} + 1}} \quad (7.2)$$

unde indicele „1” se referă la mediul de incidență, iar indicele „2” se referă la mediul de refracție, iar

$$\epsilon_{r,ef}(\omega) = \epsilon'(\omega) - i \left( \epsilon''(\omega) + \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \right) \quad (7.3)$$

$$\mu_r(\omega) = \mu'(\omega) - i\mu''(\omega) \quad (7.4)$$

În relațiile (7.3) și (7.4):

- $\omega = 2\pi f$  este pulsația unei electromagnetice,
- $\epsilon'(\omega)$  este partea reală a permitivității dielectrice complexe,
- $\epsilon''(\omega)$  este partea imaginară a permitivității dielectrice complexe,
- $\sigma$  este conductivitatea electrică statică a probei,
- $\mu'(\omega)$  este partea reală a permeabilității magnetice complexe,
- $\mu''(\omega)$  este partea imaginară a permeabilității magnetice complexe.

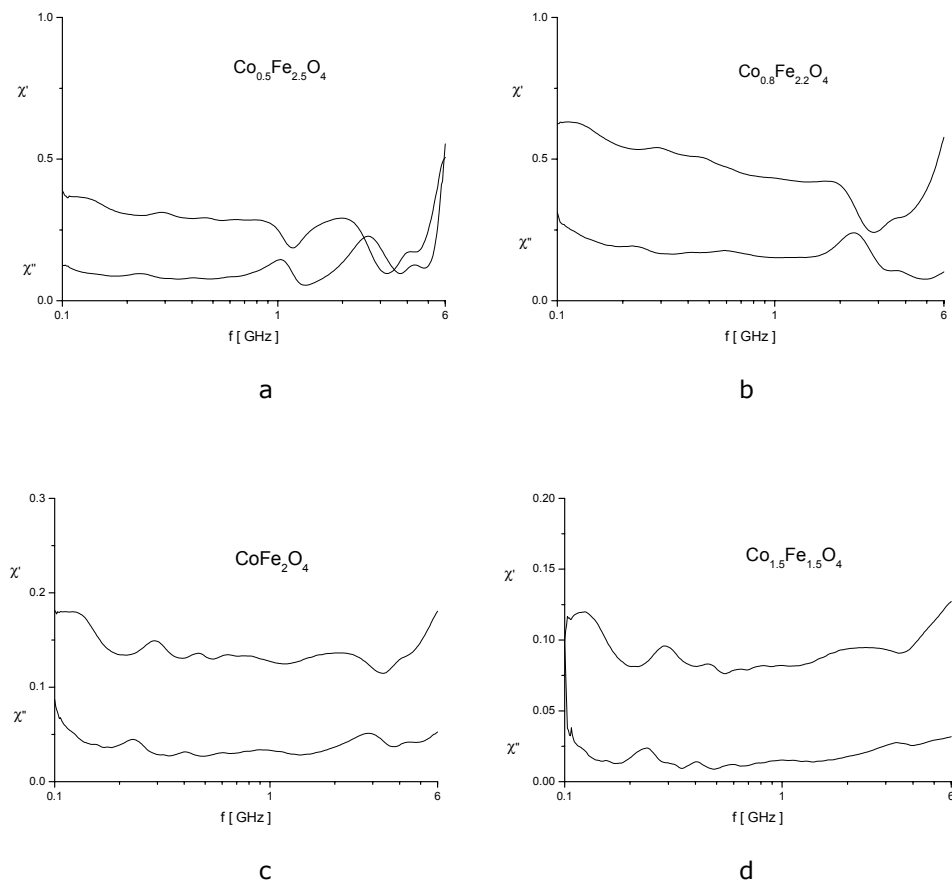
Pentru un strat subțire de absorbant, cu un coeficient de reflexie la interfața aer-absorbant  $R$  și o constantă de atenuare  $\alpha$ , care este depus pe un substrat metalic, coeficientul de reflexie general la incidență normală este dat de relația (7.5):

$$R_w = R + (1 - R)^2 \cdot \exp(-2\alpha w) \quad (7.5)$$

unde  $w$  este grosimea stratului de absorbant.

Proprietățile electrice și magnetice ale probelor studiate sunt prezentate în diagramele din figurile 7.1. – 7.5.

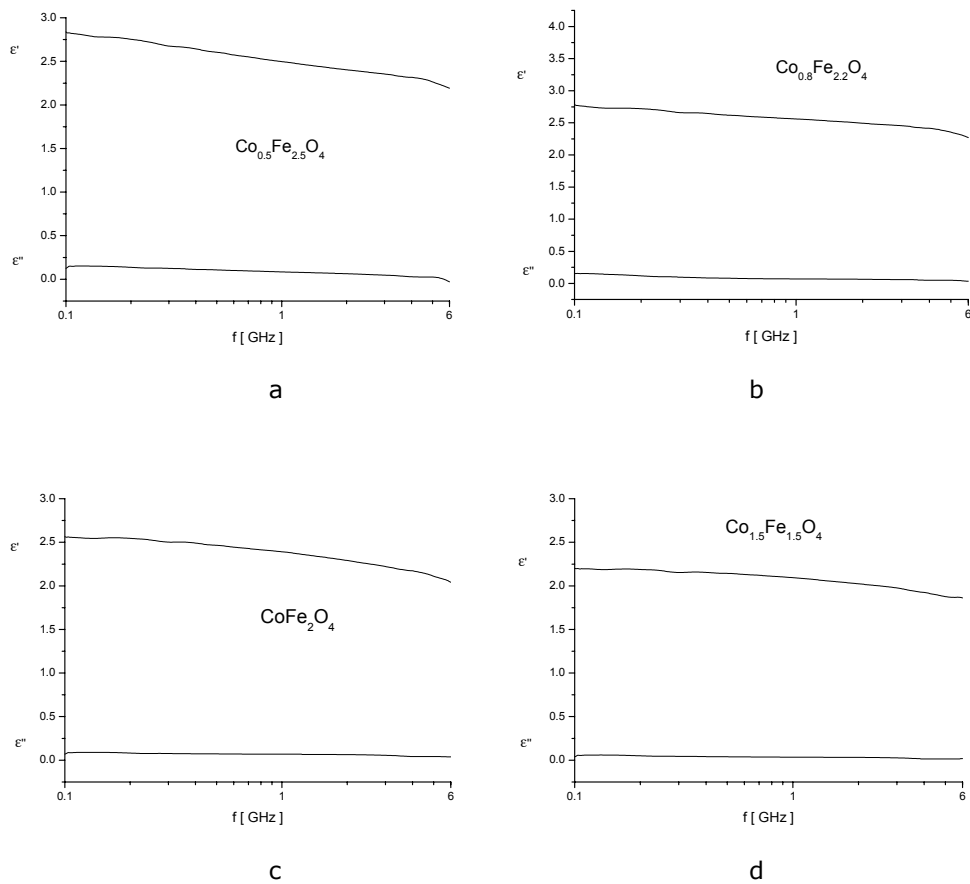
În figura 7.1. este reprezentată dependența de frecvență a susceptibilității complexe ( $\chi$ ) pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x = 0,5; 0,8; 1,0$  și  $1,5$ ). Domeniul de frecvență în care s-au făcut măsurătorile a fost 0 – 6 GHz și s-a măsurat susceptibilitatea reală ( $\chi'$ ) și susceptibilitatea imaginară ( $\chi''$ ).



**Figura 7.1.** Dependența de frecvență a susceptibilității complexe ( $\chi$ ) pentru  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ : (a)  $x = 0,5$ ; (b)  $x = 0,8$ ; (c)  $x = 1,0$ ; (d)  $x = 1,5$

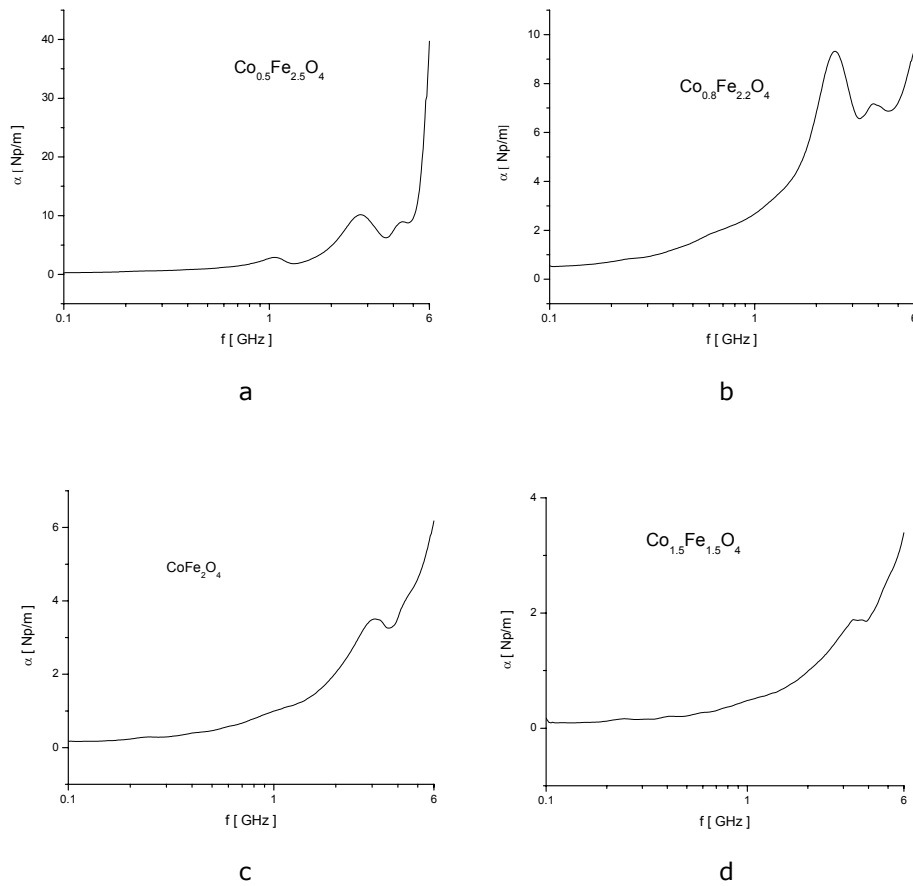


În figura 7.2. este reprezentată dependența de frecvență a permitivității dielectrice complexe ( $\epsilon$ ) pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x = 0,5; 0,8; 1,0$  și  $1,5$ ). Domeniul de frecvență în care s-au făcut măsurătorile a fost 0–6 GHz și s-a măsurat permitivitatea dielectrică complexă reală ( $\epsilon'$ ) și permitivitatea dielectrică complexă imaginară ( $\epsilon''$ ).



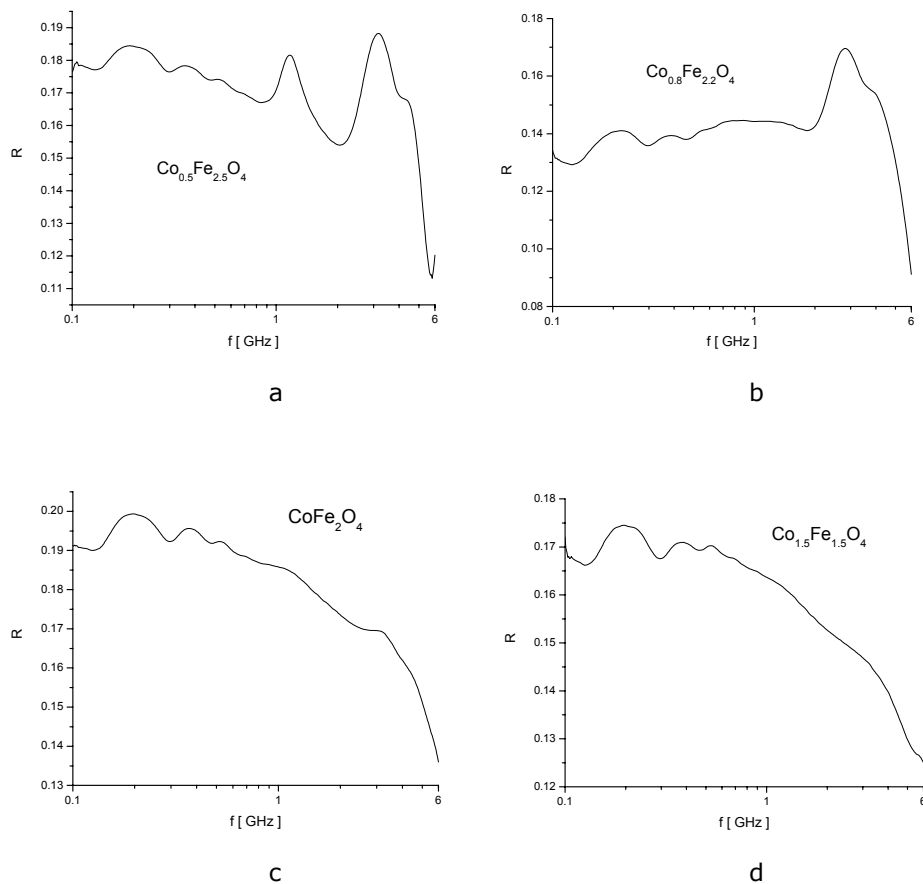
**Figura 7.2.** Dependența de frecvență a permitivității dielectrice complexe ( $\square$ ) pentru  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ : (a)  $x = 0,5$ ; (b)  $x = 0,8$ ; (c)  $x = 1,0$ ; (d)  $x = 1,5$ .

În figura 7.3. este reprezentată dependența de frecvență a coeficientului de atenuare  $\alpha$  pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x = 0,5; 0,8; 1,0$  și  $1,5$ ). Domeniul de frecvență în care s-au făcut măsurătorile a fost 0–6 GHz și s-a calculat coeficientul de atenuare  $\alpha$  cu ajutorul relației (7.1) din măsurătorile reprezentate în diagramele (7.1 și 7.2).



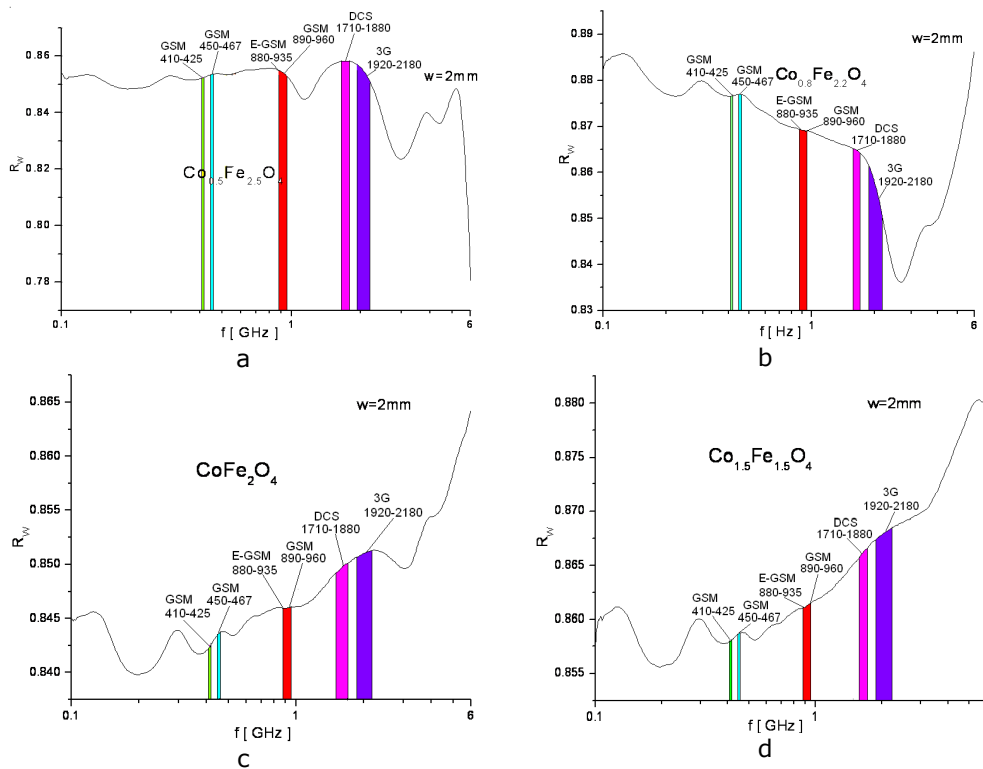
**Figura 7.3.** Dependența de frecvență a coeficientului de atenuare  $\alpha$  pentru  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ : (a)  $x = 0,5$ ; (b)  $x = 0,8$ ; (c)  $x = 1,0$  și (d)  $x = 1,5$

În figura 7.4. este reprezentată dependența de frecvență a coeficientului de reflexie la interfața aer-probă ( $R$ ) pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x = 0,5; 0,8; 1,0$  și  $1,5$ ). Domeniul de frecvență în care s-au făcut măsurătorile a fost 0–6 GHz și s-a calculat coeficientul de reflexie la interfața aer-probă ( $R$ ) cu ajutorul relației (7.2) din măsurătorile reprezentate în diagramele (7.1. și 7.2.).



**Figura 7.4.** Dependența de frecvență a coeficientului de reflexie la interfața aer-probă pentru  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ : (a)  $x = 0,5$ ; (b)  $x = 0,8$ ; (c)  $x = 1,0$  și (d)  $x = 1,5$

În figura (7.5.) este reprezentată dependența de frecvență a coeficientului de reflexie la interfața aer-probă ( $R$ ) pentru ferita de cobalt de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x= 0,5; 0,8; 1,0$  și  $1,5$ ). Domeniul de frecvență în care s-au făcut măsurătorile a fost 0–6 GHz și s-a calculat coeficientul de reflexie – absorbție ( $R_w$ ) la interfața aer-probă cu ajutorul relației (7.5).



**Figura 7.5.** Dependența de frecvență a coeficientului de reflexie –absorbție ( $R_w$ ) la interfața aer-probă pentru  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ : (a)  $x = 0,5$ ; (b)  $x = 0,8$ ; (c)  $x = 1,0$  și (d)  $x = 1,5$

Din figura (7.5.) se observă că cea mai bună ecranare este cea oferită de pulberea de ferită de cobalt cu  $x=0,5$  în toate benzile de telefonie mobilă folosite atât de operatorii din România cât și din lume.

Pentru  $x=0,8$ , ecranarea este eficientă în benzile GSM, E-GSM și mai puțin eficientă în benzile DCS și 3G. În schimb, se observă că pentru probele de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (unde  $x=1,0$  și  $1,5$ ) ecranarea este mai eficientă la frecvențe ridicate (în benzile DCS și 3G) și mai puțin pronunțată la frecvențele din benzile GSM și E-GSM.

Ecranarea selectivă oferită de aceste ferite este utilă atunci când se dorește blocarea benzilor de la anumite frecvențe. În aplicațiile practice de tip anvelope absorbante electromagnetice, acest lucru permite ecranarea habitaturilor din zonele de risc (antene de retransmisie telefonie mobilă) adesea pentru operatorii care operează în vecinătate. Astfel, semnalul acestora va fi atenuat până la nivele nepericuloase (SAR) în timp ce semnalul operatorilor care au antene la distanță în celelalte benzi nu este afectat.

În cazul în care absorbția de energie se realizează cu preponderență datorită conductivității electrice ( $\sigma$ ) a mediului de propagare, există și un coeficient de reflexie mare.

Rezultatele au scos în evidență faptul că proprietățile absorbante ale probelor studiate depind de valoarea lui  $x$ .

**Astfel:**

- proba  $Co_{1.5}Fe_{1.5}O_4$  prezintă proprietăți absorbante de bandă largă în domeniul 0.1-1 GHz;

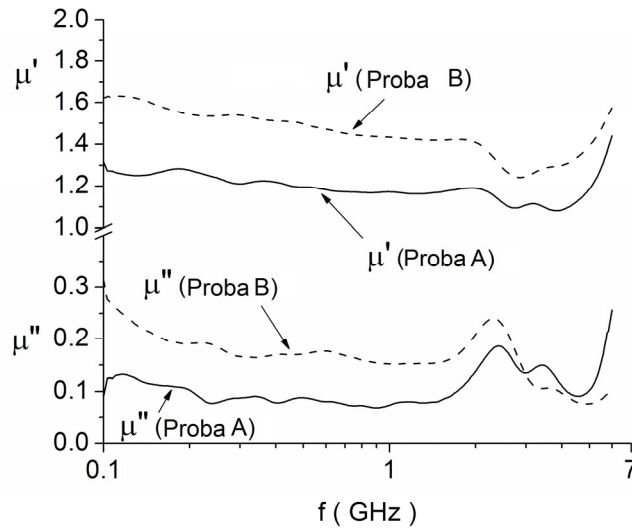
- proba  $Co_{0.8}Fe_{2.2}O_4$  prezintă proprietăți absorbante bune în domeniul 2-3 GHz;

- proba  $Co_{0.5}Fe_{2.5}O_4$  nu este recomandată pentru a fi utilizată în realizarea de absorbanți electromagnetici în domeniul analizat, 0.1-6 GHz.

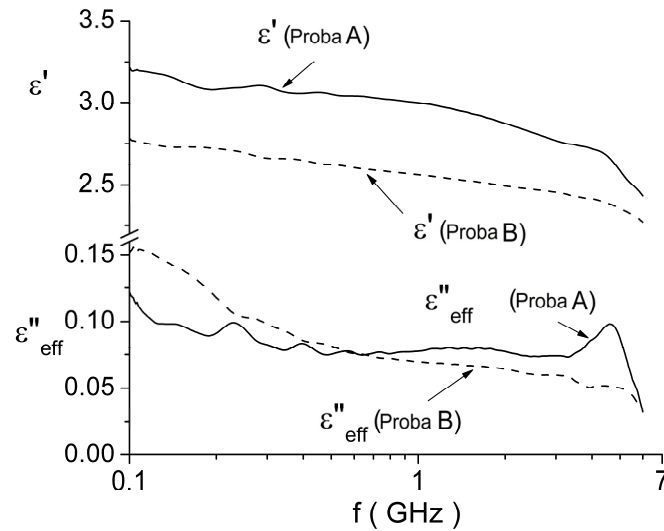
## **7.2 Studiu comparativ asupra proprietăților absorbante în domeniul microundelor a nanopulberilor de ferită de cobalt de tipul $Co_xFe_{3-x}O_4$ ( $x=0,8$ ) obținute prin metoda coprecipitării și hidrotermală**

În prezentul studiu, s-a făcut o comparație între două probe de ferită de cobalt având compoziția  $Co_{0.8}Fe_{2.2}O_4$  obținute prin două metode diferite de sinteză (coprecipitare - proba notată cu A, și hidrotermal - proba notată cu B). Proprietățile electrice și magnetice sunt prezentate în Figurile 7.6-7.9 [172-173].

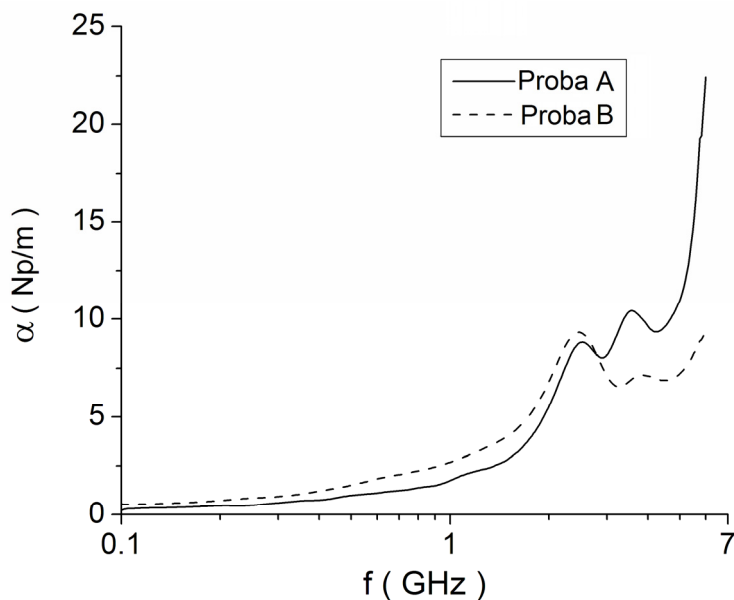
Din studiul efectuat se observă că, în domeniul de frecvență 0,1-6 GHz, proba A are o constantă de atenuare mai mică decât proba B, până la frecvența aproximativă de 2,7 GHz. Acest fapt, corelat cu caracteristicile reflectante superioare ale probei A în comparație cu cele ale probei B, fac din proba B un absorbant mai bun pe acest domeniu de frecvență. În domeniul de frecvență 2,7-6 GHz, absorbția este mai pronunțată în proba A decât în cazul probei B, dar coeficientul de reflexie al probei B rămâne mai mic decât al probei A.



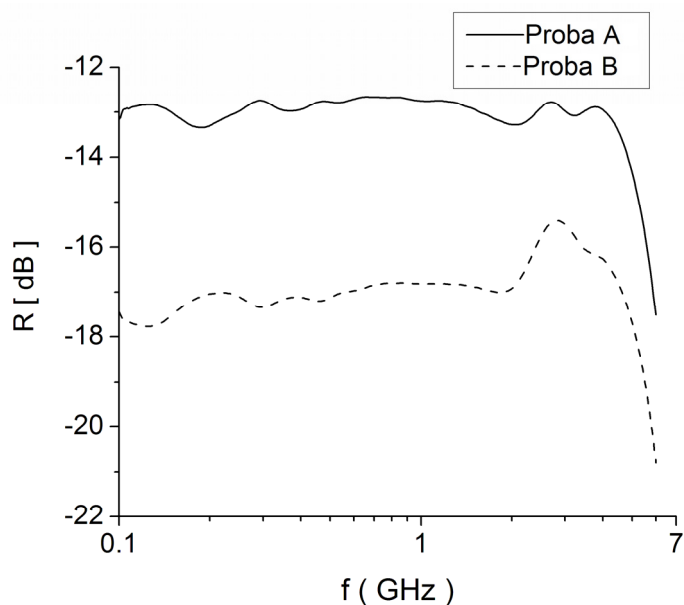
**Figura 7.6.** Dependența de frecvență a permeabilității magnetice complexe pentru probele  $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_4$  sintetizate prin (A) - coprecipitare și (B) - hidrotermal.



**Figura 7.7.** Dependența de frecvență a permitivității dielectrice complexe pentru probele  $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_4$  sintetizate prin (A) - coprecipitare și (B) - hidrotermal.



**Figura 7.8.** Dependența de frecvență a coeficientului de atenuare pentru probele  $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_4$  sintetizate prin (A) - coprecipitare și (B) - hidrotermal.



**Figura 7.9.** Dependența de frecvență a coeficientului de reflexie la interfața aer- probă pentru probele  $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_4$  sintetizate prin (A) - coprecipitare și (B) - hidrotermal.

### 7.3 Eficacitatea de ecranare electromagnetică

Eficacitatea de ecranare electromagnetică ( $SE$ ) la suprafața de separare a două materiale este definită în funcție de puterea incidentă,  $P_I$  și puterea transmisă,  $P_T$  prin suprafața de separare sau în funcție de amplitudinea componentei electrice a undei electromagnetice incidente,  $E_I$  și de amplitudinea componentei electrice a undei electromagnetice transmise,  $E_T$  [1]:

$$SE = 10 \log\left(\frac{P_I}{P_T}\right) = 20 \log\left(\frac{E_I}{E_T}\right) \quad (\text{dB}) \quad (7.6)$$

Metoda standard de evaluare a eficacității de ecranare electromagnetică a materialelor a fost definită de American Society for Testing and Materials și este cunoscută sub denumirea ASTM D4935-99. Metoda se bazează pe măsurarea parametrilor de împrăștiere  $S$  ai unei celule de măsură formată din două linii coaxiale [170].

În cele ce urmează vor fi prezentate rezultate experimentale referitoare la eficacitatea de ecranare a unor vopsele care conțin ca pigment pulberi de ferită de cobalt (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) obținute prin diferite metode. Măsurătorile au fost făcute printr-o metodă similară ASTM D4935-99, în domeniul de frecvențe 10 MHz – 4 GHz.

În cazul în care se neglijează reflexiile multiple, eficacitatea de ecranare va fi suma a doi termeni - unul datorat reflexiei, iar cel de-al doilea datorat absorbției undei electromagnetice în material:

$$SE_R = -10 \log(1 - R) \quad (\text{dB}) \quad (7.7)$$

$$SE_R = -10 \log(1 - A_{ef}) = -10 \log \frac{T}{1 - R} \quad (\text{dB}) \quad (7.8)$$

#### 7.3.1 Aranjamentul experimental

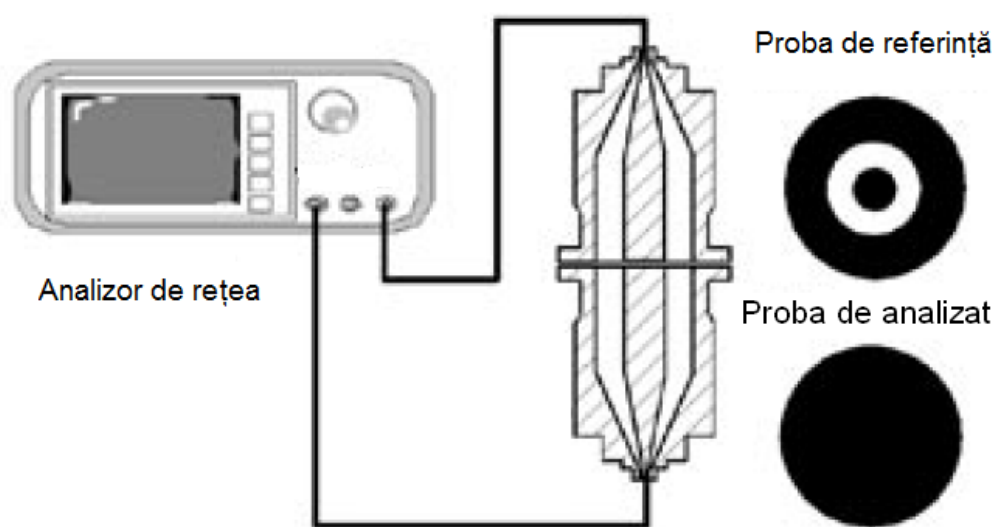
În 1989, American Society for Testing and Materials (ASTM) a elaborat standardul D4935 care descrie metoda de măsurare a eficacității de ecranare electromagnetică a materialelor planare. Cea mai recentă versiune a acestui document este din 1999 [170]. În contrast cu versiunea inițială, acest document specifică scopul aplicării acestei metode.

În standardul ASTM D4935-99, celula de măsură derivă dintr-o linie coaxială cu aer între conductorul central și cel exterior. Diametrul interior al conductorului exterior este  $D = 77$  mm, iar diametrul exterior al conductorului interior este  $d = 33$  mm, asigurând astfel o impedanță caracteristică de  $50 \Omega$ . Celula de măsură este formată din două părți identice, cuplajul dintre ele este de tip capacitiv și se realizează prin intermediul unor flanșe cu diametrul de 133 mm, între care este



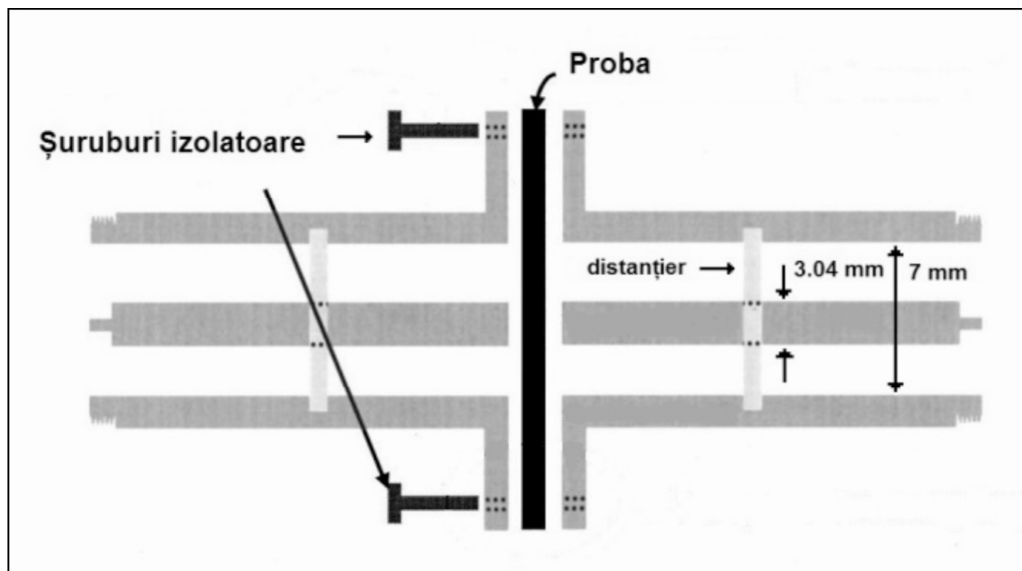
fixată proba. Metoda necesită realizarea a două probe: o probă referință și una de analizat, pentru a se scădea efectul materialului suport pe care este depusă proba. Standul de măsură se conectează la un analizor de rețea cu care se măsoară parametrii  $S$  ai celulei (Figura.7.10).

În figura 7.10. este prezentat aranjamentul experimental utilizat pentru măsurarea eficacității de ecranare a probelor **P1, P2, P3,.....P7** obținute prin înglobarea feritei de cobalt într-o matrice de vopsea.



**Figura 7.10.** Reprezentarea schematică a aranjamentului experimental pentru standardul ASTM D4935-99.

Pentru măsurători, a fost construită o celulă de măsură pentru care diametrul interior al conductorului exterior este  $D = 7$  mm, iar diametrul exterior al conductorului interior este  $d = 3,04$  mm, asigurând astfel o impedanță caracteristică de  $50 \Omega$ . Diametrul flanșelor de cuplaj este de 30 mm. În cazul acestei celule, frecvența de tăiere a modului  $TE_{11}$  este de 19 GHz. Reprezentarea schematică a celulei de măsură utilizată la efectuarea măsurătorilor este redată în figura 7.11.



**Figura 7.11.** Reprezentarea schematică a celulei de măsură utilizată la efectuarea măsurătorilor

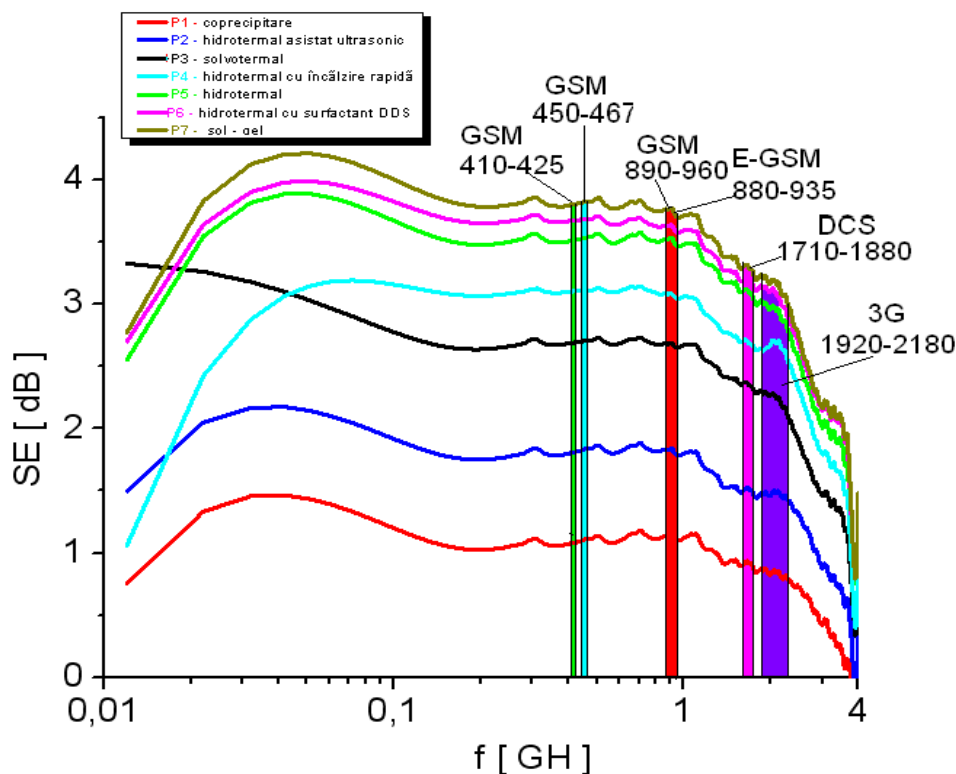
### 7.3.2. Testarea privind eficacitatea de ecranare electromagnetică a materialelor de tipul $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ obținute prin metode alternative și înglobate într-o bază de vopsea

Studiile efectuate se referă la analiza eficacității de ecranare electromagnetică a pulberilor de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obținute prin metode alternative: **S1-solvotermal**, **S2-coprecipitare**, **S3-hidrotermală**, **S4-hidrotermală asistată ultrasonic**, **S5-hidrotermală cu încălzire rapidă**, **S6-hidrotermală cu surfactant DDS** și **S7-sol-gel**.

Probele de ferită de cobalt au fost înglobate într-un polimer (bază de vopsea comercială solubilă în apă), în raport masic probă:polimer de 1:2. Pasta obținută a fost depusă pe un suport (folie de polietilenă). Stratul de ferită înglobată și substratul din material plastic au avut fiecare o grosime de 0,1 mm. În acest mod, au fost obținute șapte eșantioane (probe de vopsea) notate de la P1, P2, ..., P7, care corespund probelor de ferită de cobalt S1, S2, ..., S7.

Având în vedere natura complicată a dependenței coeficientului de atenuare de permitivitatea, permeabilitatea și conductivitatea electrică a probelor studiate, în vederea determinării eficacității de ecranare electromagnetică, putem doar să presupunem că maximul dependenței  $SE(f)$  din domeniul radiofrecvenței se poate datora procesului de relaxare Néel. De asemenea, din figura 7.12. se observă că în apropierea frecvenței de 4 GHz,  $SE(f)$  scade spre zero, ceea ce înseamnă că

eficacitatea de ecranare electromagnetică a vopselei tinde spre valoarea corespunzătoare substratului de material plastic (care a fost luat ca referință).



**Figura 7.12.** Eficacitatea de ecranare electromagnetică a probelor de vopsea cu ferită de cobalt

Eficacitatea de ecranare electromagnetică,  $SE$ , include atât contribuția datorată reflexiei undelor electromagnetice, cât și pe cea a absorbției de energie electromagnetică în probă.

Se constată că eficacitatea maximă de ecranare electromagnetică în domeniul 30 MHz-3 GHz îl au probele în care a fost utilizată ferita de cobalt obținută prin metoda hidrotermală și sol-gel (P5-P7). Dacă corelăm aceste rezultate cu datele prezentate în tabelul 3.1, constatăm că nanocristalitele de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obținute prin aceste metode au valori în jurul a 30 nm și putem concluziona că aceasta este valoarea optimă pentru maximum de eficacitate de ecranare. Pentru valori mai mari sau mai mici ale nanocristalitelor, așa cum se poate observa din tabelul 3.1, eficacitatea de ecranare este mai scăzută. În cazul feritei obținute prin metoda hidrotermală cu încălzire rapidă, gama de frecvențe este ușor mai restrânsă, efectul de ecranare manifestându-se de la frecvențe mai ridicate (P4 din figura 7.12). În schimb, la probele obținute din ferita sintetizată prin metoda solvoterma, gama de frecvențe în care acestea manifestă efect de ecranare este extinsă și la frecvențe mici (P3 din figura 7.12).

Menționăm faptul că o valoare a eficacității de ecranare electromagnetică de 3dB corespunde la o scădere a puterii unei transmise la jumătate față de puterea unei incidente.

#### 7.4. Concluzii

- Ca urmare a efectelor produse de câmpul electromagnetic de radiofrecvență asupra organismelor vii, au fost incluse standarde internaționale care reglementează limitele de utilizare a undelor electromagnetice în domeniul radiofrecvenței;
- Practic, pentru a preveni interferențele electromagnetice se recomandă utilizarea de absorbanți electromagnetici, care este o soluție mai bună decât cea de a folosi materiale metalice conductoare pentru ecranare;
- Pulberile de ferită de cobalt din sistemul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  pentru  $x = 0,5; 0,8; 1,0; 1,5$  au arătat o dependență a coeficientului de reflexie- absorbție ( $R_w$ ) funcție de compoziția sistemului oxidic ( $x$ ) pentru anumite domenii de frecvență;
- Cea mai bună ecranare este cea oferită de sistemul oxidic cu  $x = 0,5$  (ferită de cobalt în amestec cu oxid de fier) în toate benzile de telefonie mobilă folosite, atât de operatorii din România cât și din lume;
- Toate materialele feritice înglobate într-un polimer pe bază de vopsea solubilă în apă au prezentat eficacitate de ecranare electromagnetică;
- Eficacitatea de ecranare (SE) depinde de mărimea nanoparticulelor și de gradul de aglomerare al acestora (gradul de dispersie în matricea de vopsea);
- Cea mai bună eficacitate de ecranare se înregistrează pentru probele obținute prin metoda sol-gel, hidrotermală cu surfactant DDS și hidrotermal clasică.

## CAPITOLUL VIII

### CONCLUZII GENERALE

Cercetările efectuate în cadrul tezei au urmărit obținerea de nanomateriale de tip ferită de cobalt în sistemul oxidic  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ . Studiile teoretice și experimentale s-au axat în primul rând pe găsirea și selectarea unor metode de sinteză care să conducă la ferite cu proprietăți controlate în vederea unor aplicații potențiale. Au fost urmărite limitele și performanțele metodelor utilizate, ajungându-se la o clasificare a acestora în funcție de domeniul de aplicație propus.

#### Metode alternative de obținere a $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

- ❖ Prin toate cele trei metode, respectiv cele 12 procedee (variante) utilizate în condițiile experimentale stabilite s-a obținut  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanocristalină ca fază unică;
- ❖ Prin *coprecipitarea clasică* (200°C) cu reactant *acetilacetonat de Fe(III)* (mai puțin solubil în apă) comportamentul magnetic este unul particular: ciclul de magnetizare indică un comportament superparamagnetic cu o magnetizare de saturație mult mai greu de atins. În comparație cu sinteza din reactanți azotați, pulberea obținută prin această metodă este cel mai probabil un amestec de compuși spinelici de tipul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ .
- ❖ Prin *coprecipitarea asistată ultrasonic* la 80°C s-a obținut  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  cu particule mult mai mici (~10 nm). Această pulbere prezintă o comportare slab magnetică. O posibilă explicație rezidă în faptul că este de așteptat ca la diametre de ordinul 10 nm particulele în stare nativă să prezinte tensiuni interne mari, care blochează rotația magnetizației sub acțiunea câmpului extern.
- ❖ Prin *metoda hidrotermală* cu cele șase variante de sinteză, utilizând aceeași reactanți (azotați de Fe(III) și Co(II)) la 200°C s-a obținut faza unică  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  cu dimensiuni ale cristalitelor cuprinse între 12 – 35nm.
- ❖ Valorile magnetizației de saturație și a câmpului coercitiv s-au dovedit a fi dependente de procedeul de sinteză, fiind influențate în mod deosebit de mărimea cristalitelor.
- ❖ Pentru pulberile obținute prin *metoda hidrotermală clasică* și prin *metoda hidrotermală asistată ultrasonic* curbele de magnetizare evidențiază o comportare de tip histerezis magnetic caracteristică pulberilor de ferită de cobalt în stare nativă (cu tensiuni interne mari), iar magnetizația de saturație a fost estimată la 70 emu/g, valoare apropiată de cea raportată în literatură.

- ❖ Pulberile obținute prin *metoda hidrotermală cu surfactant (DDS)* prezintă o magnetizație specifică de saturație de 60 emu/g, ușor mai mică decât în cazul pulberii sintetizate fără surfactant. Acest fenomen poate fi pus pe seama existenței pe suprafața nanoparticulelor de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a unei pelicule de agent tensioactiv (DDS).
- ❖ *Metoda hidrotermală cu încălzire rapidă (fast hidrotermal)* utilizată pentru prima dată la sinteza  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , a condus la obținerea unor pulberi cu diametre ale cristalitelor <17 nm, cu comportare magnetică de tip histerezis. Magnetizația de saturație a fost estimată la 60 emu/g.
- ❖ Comportarea magnetică a pulberilor de ferită de cobalt sintetizate prin *metoda sol-gel* cu cei trei agenți de gelifiere (*alcool etilic, etilenglicol și alcool polivinilic*) pune în evidență, prin valoarea ridicată a câmpurilor coercitive ( $H_c > 1000$  Oe), existența unor tensiuni interne mari. O influență asupra acestei comportări poate fi datorată prezenței particulelor foarte fine de carbon rezidual care acoperă nanocristalitele magnetice de ferită de cobalt. Magnetizația de saturație a fost estimată la 60 emu/g.
- ❖ Tehnicile utilizate la caracterizarea fizico chimică a materialelor obținute: morfologia suprafeței și distribuția nanoparticulelor (SEM, AFM), raportul de combinare a reactanților (EDAX), structura cristalină (XRD), măsurători magnetice au permis o apreciere a limitelor și performanțelor metodelor de sinteză a feritei de cobalt.
- ❖ Parametri Mössbauer obținuți prin prelucrarea spectrelor experimentale confirmă datele obținute prin difracție de raze X, că toți ionii de fier se află în structură spinelică la temperaturile de 200°C sau mai mari.
- Spectrele Mössbauer indică ionii de  $\text{Fe}^{3+}$  în poziție tetraedrică respectiv octaedrică confirmând o structură de spinel intermediar (mixt).
- Probele obținute prin sol-gel din săruri: azotați de Fe(III) și Co(II) tratată termic la 500°C (**P6**) și din săruri organometalice: acetilacetonat de Fe(III) și Co(II) tratată termic la 1000°(**P7**) nu prezintă poziția *Fe-distribuit*, însă ocuparea cu ioni de  $\text{Fe}^{3+}$  este la jumătate față de cea așteptată pentru un spinel perfect invers.
- ❖ Valorile parametrilor de rețea ( $a=b=c$ ) sunt caracteristice fazei spinelice  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  și depind de metoda de sinteză utilizată.

### **Influența variației lui $x$ în sistemul $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (unde $x=0,5; 1,0; 1,5$ ) și a tratamentului termic asupra structurii și a proprietăților magnetice**

- ❖ Sistemul oxidic cu compoziție variabilă  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  sub formă de nanoparticule a fost obținut prin *metoda coprecipitării asistată ultrasonic* pentru un domeniu larg de valori ale lui  $x$  (0,5 ÷ 1,5).

- Indiferent de raportul de amestecare a reactanților, direct din sinteză la 80°C se formează faza spinelică corespunzătoare sistemului  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ .
  - La temperaturi mai mari (400; 700; 1000°C) se obține ferita de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) cristalizată ca fază unică pentru:  $x=1$  sau în amestec cu alte faze pentru  $x \neq 1$ .
  - În cazul în care  $x=0,5$  (exces de  $\text{Fe}^{3+}$ ) sau  $x=1,5$  (exces de  $\text{Co}^{2+}$ ) la 400°C alături de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  se formează și fazele spinelice  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  respectiv  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cu proprietăți magnetice.
  - La 700°C și 1000°C pentru cazul în care  $x=0,5$  în difractogramă se înregistrează alături de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  bine cristalizată și faza cristalină  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  nemagnetică.
  - Pentru cazul în care  $x=1,5$  la 700°C se înregistrează fazele spinelice  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  și  $\text{Co}_3\text{O}_4$  iar la 1000°C se înregistrează o singură fază bine cristalizată atribuită cel mai probabil soluției solide  $\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{CoO}$  (nemagnetic).
- ❖ S-a constatat că toate probele obținute au o comportare magnetică dură ca urmare a anizotropiei ridicate a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  având cicluri de histereză largi, cu câmpul coercitiv de ordinul a sute Oersted.
- Valorile magnetizației de saturație ( $M_s$ ) și forma ciclului de magnetizare sunt influențate de temperatură, de asemenea aceasta are influență asupra dimensiunii nanoparticulelor și a naturii fazelor cristaline formate.
  - În cazul probelor unde  $x=1$  ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) valorile magnetizației de saturație ( $M_s$ ) cresc cu creșterea temperaturii de calcinare, datorită gradului de cristalizare a nanoparticulelor magnetice.
  - În cazul probelor unde  $x=0,5$ , respectiv  $x=1,5$ , valorile magnetizației de saturație și forma curbelor de magnetizare sunt influențate de fazele oxidice formate și de temperatura de calcinare.

**Obținerea  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  în sistemul oxidic  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=0,5; 0,8; 1; 1,2; 1,5$ ) prin metoda hidrotermală și metoda sol-gel**

- ❖ Scopul a fost de a obține nanomateriale cu o singură fază cristalină ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) în sistemul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ . S-a apelat la metoda hidrotermală clasică și metoda sol-gel atribuindu-se valori intermediare pentru  $x$  ( $x=0,8$  și  $x=1,2$ ) cât mai apropiate de valoarea  $x=1$ .

- Ferita de cobalt cristalizează în structură de spinel parțial invers. Interacțiunile de superschimb de tipul  $Fe^{3+}A - B Fe^{3+}$  diferă de interacțiunile  $Co^{2+}A - B Fe^{3+}$ , variația distribuției cationilor între pozițiile tetraedrice (A) și pozițiile octaedrice (B) conduce la modificări ale proprietăților magnetice.
- Materialele sintetizate pentru  $x=0,5$ ;  $1,0$ ;  $1,5$  prin metoda hidrotermală la  $200^{\circ}C$  și metoda sol-gel la  $500^{\circ}C$  prezintă aceleași faze cristaline ca și cele obținute prin metoda coprecipitării asistată ultrasonic (cap 6)
- ❖ Din analiza difractogramelor RX pentru compușii obținuți prin metoda hidrotermală la  $200^{\circ}C$  pentru  $x=0,8$  și  $x=1,2$  se identifică ca fază unică nanocristalină  $CoFe_2O_4$ .
- ❖ Prin metoda sol-gel la  $500^{\circ}C$ , pentru  $x=0,8$  și  $x=1,2$  în difractogramă pe lângă  $CoFe_2O_4$  bine cristalizat se înregistrează și linii slabe ce pot fi atribuite lui  $\alpha - Fe_2O_3$  pentru  $x=0,8$  și  $Co_3O_4$  pentru  $x=1,2$ ;
- ❖ Metoda de sinteză și tratamentul termic sunt importante pentru a obține variația distribuției cationilor.
- ❖ Valorile magnetizației de saturație și formarea ciclurilor de magnetizare sunt puternic influențate de temperatură care determină mărimea nanoparticulelor magnetice și natura fazelor cristaline formate.
- ❖ În cazul metodei sol-gel forma ciclurilor de magnetizare este influențată de prezența în sistem a două faze magnetice. Acesta este un caz particular fiind rezultatul suprapunerii ciclurilor magnetice individuale.

### **Ferita de cobalt substituită și dopată cu ioni de $Pd^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Gd^{3+}$ , $In^{3+}$**

- ❖ Au fost studiate feritele de cobalt substituite/dopate cu ioni de  $Pd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  (substituenți ai  $Co^{2+}$ ) respectiv  $Gd^{3+}$  și  $In^{3+}$  (pentru substituția  $Fe^{3+}$ ).
- ❖ În cazul **substituirii** cu  $Pd^{2+}$  s-a sintetizat sistemul oxidic  $Co_{1-x}Pd_xFe_2O_4$  pentru  $x=0,05$ ;  $0,1$ ;  $0,5$ .
- ❖ Prezența Pd nu este pusă în evidență în spectrele RX (unde  $x=0,05$  și  $0,1$ ), dar se observă o deplasare spre dreapta a picurilor feritei de cobalt substituite. Pentru cazul în care  $x=0,5$  apar picuri noi atribuite PdO.
- ❖ Cu creșterea conținutului de Pd, magnetizarea de saturație scade de la  $54 \text{ emu/g}$  la  $7 \text{ emu/g}$  în cazul  $x=0,5$  ceea ce se datorează apariției fazei secundare PdO nemagnetică în amestec cu ferita de cobalt ( $CoFe_2O_4$ ).



- ❖ În cazul **dopării** feritei de cobalt cu 0,1M Pd maximele liniilor de difracție prezintă o ușoară deplasare spre dreapta. Prin dopare magnetizația de saturație scade față de ferita substituită cu 0,1M datorită deformării rețelei cristaline.
- ❖ Prin substituirea  $\text{Co}^{2+}$  (raza ionică=79pm) cu ioni de  $\text{Mn}^{2+}$  (raza ionică=81pm) în sistemul  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  pentru  $x=0,05; 0,1; 0,5$  în spectrele de difracție nu apar linii de difracție suplimentare, nici pentru  $x=0,5$ , ceea ce susține ideea că  $\text{Mn}^{2+}$  înlocuiește ionii  $\text{Co}^{2+}$  în rețea datorită razei mult mai apropiate.
- ❖ Creșterea gradului de substituție a Co cu Mn, duce la mișorarea diametrului mediu al cristalelor, respectiv la o creștere a magnetizării de saturație și a scăderii câmpului coercitiv.
- ❖ În cazul substituiri Fe cu Gd, în sistemul  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$  ( $x=0,05; 0,1; 0,5$ ) apar ușoare deplasări ale maximelor picurilor de difracție spre stânga datorită deformării rețelei (raza  $\text{Gd}^{3+}$  este 107,8 pm față de raza  $\text{Fe}^{3+}$  69pm), ceea ce conduce la concluzia că Gd intră în rețea. La concentrații mai mari pentru  $x=0,5$  apar faze secundare ale  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .
- ❖ Magnetizarea de saturație scade ușor în timp ce câmpul coercitiv crește cu gradul de substituție a  $\text{Fe}^{3+}$  cu  $\text{Gd}^{3+}$ .
- ❖ La substituția  $\text{Fe}^{3+}$  (69pm) cu  $\text{In}^{3+}$  (94pm) la concentrații a lui  $x=0,5$  apare fază secundară  $\text{In}_2\text{O}_3$  ca și în cazul substituției cu Gd.
- ❖ În acest caz magnetizarea de saturație scade semnificativ de la 52emu/g la 12,5emu/g. Această scădere este atribuită fazei secundare  $\text{In}_2\text{O}_3$  nemagnetică prezentă în sistem.

### **Proprietăți de absorbție în domeniul microundelor a nanopulberilor de ferită de cobalt**

- Ca urmare a efectelor produse de câmpul electromagnetic de radiofrecvență asupra organismelor vii, au fost incluse standarde internaționale care reglementează limitele de utilizare a undelor electromagnetice în domeniul radiofrecvenței;
- Practic, pentru a preveni interferențele electromagnetice se recomandă utilizarea de absorbanți electromagnetici, care este o soluție mai bună decât cea de a folosi materiale metalice conductoare pentru ecranare;
- Pulberile de ferită de cobalt din sistemul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  pentru  $x= 0,5; 0,8; 1,0; 1,5$  au arătat o dependență a coeficientului de reflexie- absorbție ( $R_w$ ) funcție de compoziția sistemului oxidic ( $x$ ) pentru anumite domenii de frecvență;

- Cea mai bună ecranare este cea oferită de sistemul oxidic cu  $x = 0,5$  (ferită de cobalt în amestec cu oxid de fier) în toate benzile de telefonie mobilă folosite, atât de operatorii din România cât și din lume;
- Toate materialele feritice înglobate într-un polimer pe bază de vopsea solubilă în apă au prezentat eficacitate de ecranare electromagnetică;
- Eficacitatea de ecranare (SE) depinde de mărimea nanoparticulelor și de gradul de aglomerare al acestora (gradul de dispersie în matricea de vopsea);
- Cea mai bună eficacitate de ecranare se înregistrează pentru probele obținute prin metoda sol-gel, hidrotermală cu surfactant DDS și hidrotermal clasică.

## BIBLIOGRAFIE

1. Stone V, Johnston H, Clift M.J.; IEEE Trans. Nanobioscience; 6, (2007), 331.
2. Diederika Depla, Reactive Sputter Deposition, ISBN 10: 3540766642, (2008), 414.
3. Hugh St. C. O'Neill and Alexandra Navrotsky ; American Mineralogist, 6E, (1983),181.
4. Hughes, R. and Sickafus, K.E.. Journal of the American Ceramic Society, 82, (1999), 3277.
5. H. Mocuta, L. Lechevallier\*, J.M. Le Breton, J.F. Wang, I.R. Harris; Journal of Alloys and Compounds 364, (2004), 48.
6. W. X. Xia, Y. S. Chun, S. Aizawa, K. Yanagisawa, Kannan. M. Krishnan, D. Shindo, and A. Tonomura; J. Appl. Phys. 108, 123919 (2010); doi:10.1063/1.3524273
7. Philippe Toneguzzo, Guillaume Viau and Fernand Flevet, Handbook of Advanced Magnetic Materials, ISBN 10: 1-4020-7983-4, (2006), 217.
8. Fontjin W.F.J.; van der Zaag P.J.; Feiner L.F.; Metselaar R.; Devillers M.A.C.; J. Appl Phys., 85 (1999), 5100.
9. K. H. J. Buschow, Frank R. Boer; Physics of magnetism and magnetic materials; ISBN-0-306-47421-2, (2003).
10. T. Sato, T. Iijima, M. Seki, N. Inagaki; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 65, (1987), 252.
11. N. Sivakumar, A. Narayanasamy, C. N. Chinnasamy, B. Jeyadevan; J. Phys.: Condens. Matter 19 ,(2007), 386201.
12. E. Tirosh, G. Shemer, G. Markovich; Chem Mater, 18, (2006),465.
13. K.J. Klabunde, Nanoscale Materials in Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., USA, ISBN 0-471-38395-3, (2001).
14. C. N. R. Rao, A. Muller, A.K. Cheetham (eds.), The Chemistry of Nanomaterials, Wiley-VCH, Weinheim, ISBN: 3-527-30686-2 (2004).
15. A. Slawska-Waniewska, P. Didukh, J. M. Greneche, P. C. Fannin; J. Magn. Magn. Mater. 215, (2000), 227.
16. C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed; Chem. Rev. 105 (2005) 1025.
17. A.G. Roca, M.P. Morales, K. O'Grady, C.J. Serna; Nanotechnology 17 (2006) 2783.
18. X. Teng, H. Yang; Nanotechnology, 16, (2005), S554.
19. X. Cao, L. Gu; Nanotechnology 16 (2005) 180.
20. K. P. Chae, Y. B. Lee, J. G. Lee, and S. H. Lee; J. Magn. Magn. Mater., 220, (2000), 59.
21. M. Rajendran, R.C. Pullar, A.K. Bhattacharya, D. Das, S.N. Chintalapudi, C.K. Majumdar; J. Magn. Magn. Mater. 232 (2001) 71.
22. A.M. Abdeen, O.M. Hemedat, E.E. Assem, M.M. El-Sehly; J. Magn. Magn. Mater. 238 (2002) 75.
23. G. Caruntu, A. Newell, D. Caruntu and C. J. O'Connor; J. Alloys Compd. 434, (2007) 637.
24. Y. Melikhov, J.E. Snyder, D.C. Jiles, A.P. Ring, J.A. Paulsen, C.C.H. Lo, K.W. Dennis; J. Appl. Phys. 99 (2006), 08R102.

25. C.N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, K. Shinoda, K. Tohji, D.J. Djayaprawira, M. Takahashi, R.J. Joseyphus, A. Narayanasamy; *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 2862.
26. B.D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley, New York, (1972), 190.
27. D.S. Bham, P.A. Joy; *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 113911;
28. C.N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, O. Perales-Perez, K. Shinoda, K. Tohji, A. Kasuya; *IEEE Trans. Magn.* 38 (2002) 2640
29. H.S.C. O'Neill and A. Navrotsky; *Am. Miner.* 68 (1983), 181.
30. K. E. Sickafus, J. M. Wills, N. W. Grimes, *Structure of spinel J. Am. Ceram. Soc.* 82, (1999), 3279.
31. M. Han, C. R. Vestal, Z. J. Zhang; *J. Phys. Chem. B* 108, (2004), 583.
32. D. R. Parker, M. A. Green, S. T. Bramwell, A. S. Wills, J. S. Garner, D. A. Neumann; *J. Am. Chem. Soc.* 126, (2004), 2710.
33. D. R. Clarke, "Varistor ceramics" *J. Am. Ceram. Soc.* 82, (1999), 485.
34. V. T. Gritsyna, I. V. Afanasyev-Charkin, V. A. Kobayakov, K. E. Sickafus; *J. Am. Ceram. Soc.* 82, (1999), 3365.
35. C. O. Arean, M. P. Mentrui, E. E. Platero, F. X. Llabres i Xamena, J. B. Parra; *Mater. Lett.* 39, (1999), 22.
36. C. O. Arean, B. S. Sintes, G. T. Palomino, C. M. Carbonell, E. E. Platero, J. B. P. Soto; *Micropor. Mater.* 8, (1997), 187.
37. P. J. Patel, G. A. Gilde, P. G. Dehmer, J. W. McCauley, *Inorganic Optical Materials II*, 4102, SPIE, (2000). ISBN: 9780819437471
38. J. S. Yoo, A. A. Bhattachariyya, C. A. Radlowski; *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, (1991), 1444.
39. H. Kagata, R. Saito, H. Kastumura, *J. Electroceram.* 13 (2004), 277.
40. P. C. Panda, R. Raj; *J. Am. Ceram. Soc.* 69, (1986), 365.
41. T. R. Hinklin, R. M. Laine; *Chem. Mater.* 20, (2008), 553.
42. M. F. Zawrah; *Mater. Sci. Eng. A.* (2004), 362.
43. A. Navrotsky, B. A. Wechsler, K. Geisinger, F. Seifert; *J. Am. Ceram. Soc.* 69, (1986), 418.
44. S. Bhaduri, S. B. Bhaduri; *Ceram. Internat.* 28, (2002), 153.
45. Lunhong Ai, Haiyan Huang, Zhonglan Chen, Xing Wei, J. Jiang; *J. Chem. Eng.* 156, (2010), 243.
46. D. Tang, R. Yuan, Y. Chai, H. An; *Adv. Funct. Mater.* 17, (2007), 976.
47. W. Cheng, S.-G. Wang, L. Lu, W.-X. Gong, X.-W. Liu, B.-Y. Gao, H.-Y. Zhang; *J. Biochem. Eng.* 39, (2008), 538.
48. J. Zhang, Y. Li, C. Zhang, Y. Jing; *J. Hazard. Mater.* 150, (2008), 774.
49. Jinhui Tong, Lili Bo, Zhen Li, Ziqiang Lei, Chungu Xia; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 307, (2009), 58.
50. Chu Xiangfeng, Jiang Dongli, Guo Yu, Zheng Chenmou; *Sensor Actuat. B: Chem.*, 120, (2006), 177.
51. Sonali L. Darshane, Rupali G. Deshmukh, Shankar S. Suryavanshi, Imtiaz S. Mulla; *J. Am. Ceram. Soc.* 91, (2008), 2724.
52. Liu YL, Wang H, Yang Y, Liu ZM, Yang HF, Shen GL, Yu RQ; *Sensor Actuat. B Chem* 102, (2004), 148.
53. Sun C., Lee J. S.H., Zhang M.; *Reviews* 60, (2008), 1252.
54. Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, J. Dobson, *Journal of Physics. D.* 36, (2003), 167.
55. J. Dobson. *Magnetic nanoparticles for drug delivery Drug Development Research*; 67, (2006), 55.

56. M. Ferrari, , *Nature Reviews.Cancer*; 5, (2005), 161.
57. S.A. Wickline, A.M. Neubauer, P.M. Winter, S.D. Caruthers, G.M. Lanza, 25, (2007), 667.
58. R.Valenzuela, *Magnetic Ceramics (Chemistry of Solid State Materials)*; ISBN-0-521-36485-x, (2005).
59. ZHANG DeYuan, ZHANG WenQiang\* & CAI Jun, *Technological Sciences*, 54, (2011), 1275.
60. O.A.Sera, S.A.CicilliniR.R.Ishiki, *Journal Alloys and Compounds*, 303, (2000), 316.
61. William W. Yu, Joshua C. Falkner, Cafer T. Yavuz, Vicki L. Colvin; *Chem. Commun.*, (2004), 2306.
62. E. Kang, J. Park, Y. Hwang, M. Kang, J.G. Park, T. Hyeon, *J. Phys. Chem. B*, 108, (2004), 13932.
63. Q. Yang, H. Choi, S. R. Al-Abed, Di. D. Dionysiou, *Applied Catalysis B: Environmental*; 88, (2009), 462.
64. V. Vasilenko, K. S. Gavrylenko, V. G. Il'yin, V. Golub, G. Goloverda, V. Kolesnichenko, A. W. Addison, V. V. Pavlishchuk, *Materials Chemistry and Physics*; 121, (2010), 47.
65. Ring, T. A. *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis*; ISBN: 0-12-588930-5; Academic Press: San Diego, CA, (1996).
66. F. Milhofer, H. Spontaneous precipitation from electrolytic solutions *Pure Appl. Chem.* 53, (1981), 2041.
67. R. M. Cornell, Udo Schwertmann; *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses*; ISBN-3-527-30274-3, (2003).
68. Brian L. Cushing,\* Vladimir L. Kolesnichenko, and Charles J. O'Connor *Chemical Reviews*, 104, (2004), 3893.
69. Ningzhong Bao, Liming Shen, Wei An, Prahallad Padhan, C. Heath Turner and Arunava, *Chem. Mater.*, 21 , (2009), 3458.
70. Y. Jamil, M. R. Ahmad, A. Hafeez, Z. Haq, N. Amin, *Pak. J. Agri. Sci.*, Vol. 45, (2008), 59.
71. Kamazawa, K., Y. Tsunoda, K. Odaka and K. Kohn, *J. Phys. Chem. Solids* 60: (1999) 1261.
72. Lai Zhenyu Xu Guangliang Zheng Yalin, *Res Lett* 2, (2007), 40.
73. Yeong Il Kim, Don Kim, Choong Sub Lee; *Physica B*; 337, (2003), 42.
74. F. Bensebaa, F. Zavaliche, P. L'Ecuyer, R.W. Cochrane, T. Veres, *Science* 277, (2004), 104.
75. L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy, *Sonochemistry: science and engineering*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, (1999), 1215.
76. Eun Hee Kim, Hyo Sook Lee, Hui Ping Shao; *Key Engineering Materials*; 277, (2005), 1044.
77. R.V. Kumar, Y. Koltypin, X.N. Xu, Y. Yeshurun, A. Gedanken, I. Felner, *J. Appl. Phys.* 89, (2001), 6324.
78. Lev O., Tsionsky M., Rabinivich L., Glezer V., Sampath S., Pankratov I., Gun J., *Organically modified sol-gel sensors*, *Anal. Chem.* 67, (1995), 22A.
79. C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer; *SOL-GEL SCIENCES*, ISBN-10: 0-12-134970-5, (1990).
80. W.L. Jorgensen, L. Salem, *The Organic Chemists Book of Orbitals*, Academic Press, New York, 1973.
81. C.M. Flynn Jr.; *Chem. Rev.*, 84,(1984), 31.
82. J.H.A.Van Der Woude, P.L. De Bruyn and J. Pieters; *Colloids and Surface*, 9 (1984), 173.

83. J.H.A. Van Der Woude and P.O. De Bruyn; *Colloids and Surface*, 12 (1984) 179.
84. J. C. Brice, *Crystal growth processes*; New York : Halsted Press; (1986).
85. A. Rabenau, H. Rau; *Philips Tech. Rev.*, 30, (1969), 89.
86. W. Wolski, E. Wolska, J. Kaczmarek and P. Piszora; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 48, (1997), 247.
87. S. K. Sharma, P. K. Kushwaha, V. K. Srivastava, S. D. Bhatt, R. V. Jasra; *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, (2007), 4856.
88. Zhang K.F., Bao S.J., Liu X., Shi J., *Materials Research Bulletin*, 41, (2006), 1985.
89. Miclau M; Gurgu R; Bucur R; **Vlazan P**; Grozescu I., **Patent Number: RO125026-A2, (2010)**.
90. A.K. Mukhopadhyay, P. Mitra, A. P. Chatterje, H.S. Maiti, *J. Mat. Sci. Letts.*, 17, (1998), 625.
91. Walton R.I., *Chem. Soc.Rev.*, 31, (2002), 230.
92. A. Ahniyaz, T. Fujiwara, H. Wang, M. Yoshimura, *Key Eng.Mater.* 264, (2004),133.
93. C.K. Kim, J.H. Lee, S. Katoh, R. Murakami, M. Yoshimura, *Mater. Res. Bull.* 36, (2001), 2241.
94. T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, H. Wake, *Microbiol. Lett.* 29, (1985), 211.
95. F.Benseba, F.Zavaliche, P.L.Ecuyer, R.W.Cochrane, T.Verese, *Science* 277 (2004) 104.
96. I. Oller, W. Garnjak, M. I. Maldonado, L. A. Pérez-Estrada, J. A. Sánchez-Pérez, S. Malato, *Hazard J. Mater.* 138, (2006), 507.
97. S. Komarneni and H. Katsuki; *Pure Appl. Chem.*,74, (2002), 1537.
98. M. Sivakumar, A. Gedanken, W. Zhong, H.Y. Jiang, Y.W. Du, D. Bhattacharya, I. Brukental, Y. Yeshurun and A.Felner; *Chem. Mater.*16, (2004), 3623.
99. S. Yáñez-Vilar, M. Sánchez-Andújar, C. Gómez-Aguirre, J.Mira, M.A.Señaris-Rodríguez, S.Castro-García; *Journal of Solid State Chemistry* 182, (2009), 2685.
100. C. R. Vestal, Z. J. Zhang, *International Journal of Nanotechnology*, 1, (2004), 240.
101. A.G. Belous, O.Z. Yanchevskii and A. V. Kramarenko; *Russian Journal of Applied Chemistry*; 79, (2006), 345.
102. J. Eastoe, M. J. Hollamby, L. Hudson; *Advances in Colloid and Interface Science* 128, (2006), 5.
103. A. Kosak, D. Makovec, A. Znidarsic, M. Drofenik, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24, (2004), 959.
104. R. Drasovean, R. Monteiro, E. Fortunato, V. Musat, *Journal of Non-Crystalline Solids*; 352, (2006), 1479.
105. M. Bonini, A. Wiedenmann, P. Baglioni, *Physica A*; 339, (2004) 86.
106. A.Franco Júnior, E.C. de Oliveira Lima, Miguel A. Novak, Paulo R. Wells Jr, *J. Magn. Magn. Mater.*, 308, (2007), 198.
107. X. Zhang, W. Jiang, D. Song, H. Sun, Z. Sun, F. Li, *Journal of Alloys and Compounds*; 475, (2009), L34.
108. M.A. Ahmed, N. Okasha, M.M. El-Sayed; *Ceram. Int.*; 33, (2007), 49.
109. I. Ganesh, R. Johnson, G.V.N. Rao, Y.R. Mahajan, S.S. Madavendra, B.M. Reddy; *Ceramics International*, 31, (2005), 67.

110. R. V. Mangalaraja, S. Ananthakumar, P. Manohar, F. D. Gnanam, M. Awano, *Mat.Lett.* 58, (2004), 1593.
111. N. Kasapoğlu, A. Baykal, Y. Köseoğlu, M.S. Toprak; *Scripta Materialia*, 57, (2007), 441.
112. M. Epifani, E. Melissano, G. Pace, M. Schippa, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, (2007), 115.
113. H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 2, (1969), 65.
114. G.Malmros and J.O.Thomas; *J. Appl. Crystallogr.* 10, (1977), 7.
115. C.P. Khattak and D.E. Cox; *J. Appl. Crystallogr* 10, (1977), 405.
116. R. Nowosielski, R. Babilas, J. Wrona; *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*; 20, (2007), 307.
117. S. Lozano-Perez & J.M. Titchmarsh; *Materials at High Temperatures*, 20, (2003), 573.
118. Z. L. Wang P Poncharal, W.A de Heer; *J. Phys. Chem. B*, 61, (2000), 1025.
119. S. Tassan, G. M. Ferrari; *J. Plankton Res.*, 24, (2002), 757.
120. X. Jia, D. Chen, X. Jiao, T. He, H. Wang, W. Jiang; *J. Phys. Chem. C*, 112, (2008), 911.
121. A. S. Frank, *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*; ISBN-10: 0131773380, (1997).
122. N. Yahya, A. S. M. N. Aripin, A. A. Aziz, H. Daud, H.M. Zaid, L. K. Pah, N. Maarof; *American J. of Engineering and Applied Sciences* 1, (2008), 54.
123. G. Dixit, J P Singh, R. C. Srivastava, H. M. Agrawal, R. J. Choudhary; *Indian Journal of Pure& Applied Physics*,48,(2010), 287.
124. A. Dias, V.T.L. Buono, J.M.C. Vilela, M.S. Andrade and T.M. Lima; *Journal of Material Science* 32, (1997), 4715.
125. F. Bringmann, K. Ebert, U. Galla, H. Schmieder, *J.Appl.Electrochem.* 25, (1995), 846.
126. Y. C. Wang, J. Ding, J. B. Yi, B. H. Liu, T. Yu, and Z. X. Shen; *Appl. Phys. Lett.* 84, (2004), 2596.
127. H. G. Hansma, L. Pietrasanta; *Current Opinion in Chemical Biology*; 2, (1998), 579.
128. G. Binning, C. F. Quate, Ch. Gerber; *Phys. Rev. Lett.* 56, (1986) 930.
129. S. Vahur, A. Teearu, I.Leito; *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75, (2010), 1061.
130. R. Richards, *Surface and Nanomolecular Catalysis*, ISBN-10: 1574444816, (2006).
131. S. Brauner, P. H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers J. Am. Chem. Soc.*, 60, (1938), 309.
132. K. Ruebenbauer; A. Błachowski and J. Zukrowski; *Acta Phys. Pol. A*; 117 (2010), 953.
133. J. Bogner, H. Schachner, M. Reissner and W. Steiner; *Aust. J. Phys.*, 51, (1998), 349.
134. I. Lebedev, *Microwave Engineering*, Mir Publishers, Moscow, 1973
135. D. Vincent, L. Jorat, J. Monin, G. Noyel, *Meas. Sci. Technol.* 5, (1994), 990.
136. P. C. Fannin, T. Relihan, S. W. Charles, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 28, (1995), 2003.
137. I. Hrianca, I. Malaescu, *J. Magn. Mater.* 150, (1995), 131.
138. Product Note 8510-3, Hewlett Packard (1985).
139. A. M. Nicolson and G. F. Ross, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 19, (1970), 377.

140. W. B. Weir, Proc. IEEE, 62, (1974), 33.
141. J. Baker-Jarvis, E. J. Vanzura, W. A. Kissick, IEEE Trans. Microwave Theory Tech. 38, (1990), 1096.
142. J. Baker-Jarvis, R. G. Geyer, P. D. Domich, IEEE Trans. Instrum. Meas. 41, (1992), 646.
143. S. A. Popescu; **P. Vlăzan**, P. V. Notingher, S. Novaconi, I. Grozescu, A. Bucur, P. Sfirloaga, J. Optoelectron Adv. M., 13, (2011), 260.
144. J. Wang, T. Deng, Y. Lin, C. Yang, W. Zhan, Journal of Alloys and Compounds 450 (2008) 532.
145. S. A. Makhlof; J. Magn. Magn. Mater. 246, (2002), 184.
146. **Vlăzan P.**, Vasile M., Optoelectron Adv. M. R-C, 4, (2010), 1307.
147. P. M. Pimentel, A. E. Martinelli, D. M. de Araújo Melo, A. M. Garrido Pedrosa, J. Dantas Cunha, C. Neco da Silva Júnior; Materials Research, 8, (2005), 221.
148. X.F. Chu, D.L. Jiang, Y. Guo, C.M. Zheng; Sens. Actuators B 120, (2006) 177.
149. S. Vivekanandhan, M. Venkateswarlu, N. Satyanarayana, Mat. Chem. Phys. 91, (2005), 54.
150. T. Caillof, G. Pourroy, D. Stuerger, J. Solid State Chem., 177, (2004), 3843.
151. G. Pourroy, N. Viart, S. La`kamp, J. Magn. Magn. Mater. 203, (1999), 37.
152. D. Guin, S. V Manorama, S Radha, A K Nigam; Bull. Mater. Sci., 29, (2006), 617.
153. P. Lavela, J.L. Tirado; J. Power Sources; 172, (2007), 379.
154. G. Filoti, ed. P.Caretta and A.Lasciafari, Springer, ISBN 978-88-470-0531-0 (2007).
155. G.Filoti; „Studii si Cercetari de Fizica" Editura Didactica si Pedagogica 27,(1975),675.
156. **P.Vlăzan**, M. Stefănescu, P. Barvinschi, M. Stoia, Journal of Materials Sciences. Trimis spre publicare.
157. J.B.Silva, W. de Brito, N.D.S. Mohalem; Mater. Sci. Eng., B; 112, (2004),182.
158. H.K.Lin, H.C.Chiu, H.C. Tsaia,, S.H. Chien, C.B. Wang; Catal. Lett. 88, (2003), 169.
159. Mehrnaz Gharagozlou, Journal of Alloys and Compounds 486, (2009), 660.
160. M. Vasile, **P. Vlăzan**, N. M. Avram; J. Alloy Compd., 500, (2010), 185.
161. S. Thimmaiah, M. Rajamathi, N. Singh, P. Bera, F. Meldrum, N. Chandrasekhar and R. Seshadri; J. Mater. Chem., 11, (2001), 3215.
162. Y. Li, H. Liao, and Y. Qian, Mater. Res. Bull, 33, (1998), 841.
163. S. Ayyappan, S. Mahadevan, P. Chandramohan, M. P. Srinivasan, J. Philip and B. Raj; J. Phys. Chem. C, 114, (2010), 6334.
164. I. Sharifi, H. Shokrollahi, M. M. Doroodmand, R. Safi; J. Magn. Magn. Mater., 324, (2012), 1854.
165. L. Zhao, H. Zhang, Y. Xing, S. Song, S. Yu, W. Shi, X. Guo, J. Yang, Y. Lei, F. Cao; J. Solid. State. Chem., 181, (2008), 245.
166. R. N. Panda, J.C. Shih, T.S. Chin., J. Magn. Magn. Mater., 257, (2003), 79.
167. E. Manova, D. Paneva, B. Kunev, Cl. Estournes, E. Riviere, K. Tenchev, A. Leautic, I. Mitov; J. Alloy Compd. 485, (2009), 356.
168. Recomandarea 519 a Consiliului Europei din 12 iulie 1999, Official journal of the European communities L199/59 din 30.07.1999.
169. K. K. Bharathi, G. Markandeyulu, and C. V. Ramana; J. Phys. Chem. C, 115, (2011), 554.



- 170.** ASTM D4935-99, Standard Test Method for Measuring the Electromagnetic Shielding Effectiveness of Planar Materials, 1999.
- 171.** J. Joo and C. Y. Lee, *J. Appl. Phys.* 88, (2000), 513.
- 172.** P. C. Fannin, C. N. Marin, I. Malaescu, N. Stefu, **P. Vlazan**, S. Novaconi, S. Popescu, *J. Nanopart. Res.*, 13, (2011), 311.
- 173.** P. C. Fannin, C. N. Marin , I. Malaescu, N. Stefu, **P. Vlazan**, S. Novaconi, P. Sfirloaga, S. Popescu, C. Couper; *Mater. Design*, 32, (2011),1600.