

**FORMAREA UNOR COMBINAȚII  
DE TIP CARBOXILAT DE Fe(III)  
ȘI Ni(II) ÎN GELURI HIBRIDE  
DE SILICE. OBȚINEREA  
NANOCOMPOZITELOR  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> ȘI NiO/SiO<sub>2</sub>**

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

**chim. Simona-Luminița Sorescu**

Coordonator: Prof.univ.dr.chim. Mircea Ștefănescu  
Referenți științifici: Prof.univ.dr.ing. Ionel Ciucanu  
CS I.dr.ing. Cecilia Savii  
Prof.univ.dr. ing Rodica Pode

Ziua susținerii tezei: 30.04.2015

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- |   |  |
|---|--|
| 1. Automatică                               | 10. Știința Calculatoarelor                |
| 2. Chimie                                   | 11. Știința și Ingineria Materialelor      |
| 3. Energetică                               | 12. Ingineria sistemelor                   |
| 4. Ingineria Chimică                        | 13. Inginerie energetică                   |
| 5. Inginerie Civilă                         | 14. Calculatoare și tehnologia informației |
| 6. Inginerie Electrică                      | 15. Ingineria materialelor                 |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 16. Inginerie și Management                |
| 8. Inginerie Industrială                    | 17. Arhitectură                            |
| 9. Inginerie Mecanică                       | 18. Inginerie civilă și instalații         |

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, 2015

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.

e-mail: [editura@edipol.upt.ro](mailto:editura@edipol.upt.ro)

## Cuvânt înainte

Teza a fost elaborată pe parcursul activității celor trei ani de studii doctorale desfășurate în cadrul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, Universitatea Politehnica Timișoara.

Teza de doctorat abordează un subiect important și de actualitate și anume studiul unor materiale oxidice și nanocompozite avansate. Teza are ca obiectiv principal formarea combinațiilor de tip carboxilat de Fe(III) și Ni(II) *in situ* în porii gelurilor hibride de silice în vederea obținerii de nanocompozite pe bază de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , respectiv NiO/SiO<sub>2</sub>.

În vederea obținerii nanocompozitelor s-a utilizat o variantă nouă de sinteză, metoda sol-gel modificată, care constă în combinarea metodei sol-gel cu metoda descompunerii termice a combinațiilor de tip carboxilat.

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijin parțial din grantul strategic POSDRU/159/1.5/S/137070 (2014) "Creșterea atractivității și performanței programelor de formare doctorală și postdoctorală pentru cercetători în științe ingineresti - ATTRACTING", proiect cofinanțat din Fondul Social European "Investește în oameni", în cadrul Programului Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013.

Măsurătorile SANS au fost realizate în cadrul programului NMI3 (Grant: N-283883-NMI3-II) la Centrul de Cercetare de Fizică Wigner al Academiei Maghiare de Științe, Departamentul de Spectroscopie a Neutronilor, Budapesta, Ungaria.

Deosebite mulțumiri și recunoștință se îndreaptă în primul rând conducătorului de doctorat, domnul Prof.univ.dr.chim. Mircea Ștefănescu pentru îndrumarea științifică competentă, suportul permanent și înțelegerea acordată pe tot parcursul activității doctorale, pentru răbdarea și bunăvoința de care a dat dovadă la dezvoltarea mea ca cercetător.

Îmi exprim întreaga considerație față de membrii comisiei de doctorat, domnul președinte al comisiei Prof.univ.dr.ing. Nicolae Vaszilcsin, domnul Prof.univ.dr.ing. Ionel Ciucanu, doamna CS I.dr.ing. Cecilia Savii și doamna Prof.univ.dr. ing Rodica Pode care au răspuns solicitării de a face parte din comisia de analiză a tezei, pentru timpul acordat citirii lucrării și pentru observațiile făcute.

De asemenea, doresc să aduc mulțumiri membrilor comisiei de îndrumare, domnului Prof.univ.dr.ing. Francisc Peter, domnului Prof.univ.dr.ing. Petru Negrea și doamnei Ș.L.univ.dr.ing. Marcela Stoia, pentru încrederea și ajutorul acordat în soluționarea problemelor care au intervenit în timpul stagiului doctoral.

Recunoștință și sincere mulțumiri domnului Conf.univ.dr. Corneliu-Bazil Cizmas de la Universitatea Transilvania din Brașov pentru efectuarea și

interpretarea măsurătorilor magnetice, pentru colaborarea deschisă și susținerea permanentă.

Recunoștință și calde mulțumiri domnului Prof.univ.dr.ing. Fűzi János și întregului colectiv al Departamentului de Spectroscopie a Neutronilor din Budapesta (WIGNER) pentru posibilitatea de a lucra într-un colectiv format din specialiști de calitate și pentru sprijinul acordat în diferitele etape de documentare, experimentare și valorificare a rezultatelor.

Mulțumesc tuturor profesorilor, colegilor și prietenilor care mi-au fost alături.

Mulțumirile mele se îndreaptă către familia mea pentru răbdarea și înțelegerea de care au dat dovadă pe parcursul derulării stagiului doctoral, și nu în ultimul rând către soțul meu Zoltán pentru ajutorul și susținerea acordată în finalizarea tezei de doctorat.

Dedic această teză de doctorat tatălui meu Iancu pentru încurajarea și sprijinul acordat în toți anii în care mi-a fost alături.

Timișoara, aprilie 2015

Chim. Simona-Luminița Sorescu

Sorescu, Simona-Luminița

**Formarea unor combinații de tip carboxilat de Fe(III) și Ni(II) în geluri hibride de silice. Obținerea nanocompozitelor Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> și NiO/SiO<sub>2</sub>**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 2, Nr. 22, Editura Politehnica, 2015, 152 pagini, 106 figuri, 23 tabele.

ISSN:1842-8444

ISBN: 978-606-554-950-0

Cuvinte cheie: carboxilat de Fe(III) și Ni(II), butandiol, metoda sol-gel modificată, nanocompozite, SANS, temperatură de blocare.

Rezumat,

Teza de doctorat aduce contribuții originale asupra obținerii nanocompozitelor printr-o metodă nouă de sinteză care constă în formarea combinațiilor de tip carboxilat direct în porii gelului hibrid de silice. Metoda de sinteză a combinațiilor carboxilice are la bază reacția redox dintre ionul NO<sub>3</sub><sup>-</sup> din azotații metalici (oxidant) și diol (reducător).

Din determinările experimentale a rezultat că și grupările -OH legate de atomul de C secundar participă la reacția redox cu formare de combinații de tip carboxilat.

# Cuprins

## INTRODUCERE

<b>Capitolul 1. Studiu de literatură.....</b>	<b>10</b>
1.1. Nanocompozite. Noțiuni introductive.....	10
1.2. Chimia procesului sol-gel. Procese și factori în sinteza gelurilor de silice.....	12
1.2.1. Procesul de hidroliză-condensare.....	14
1.2.2. Procesul de maturare a gelului.....	15
1.2.3. Uscarea gelului.....	15
1.2.4. Factori ce influențează procesul sol-gel.....	16
1.2.4.1. Precursorii utilizați în procesul sol-gel (natura alcoxidului).....	16
1.2.4.2. Efectul solventului.....	17
1.2.4.3. Raportul de hidroliză.....	18
1.2.4.4. Efectul catalizatorului.....	18
1.2.4.5. Influența temperaturii.....	19
1.2.5. Avantajele și dezavantajele procesului sol-gel.....	19
1.2.6. Formarea matricilor hibride organic-anorganice.....	20
1.3. Oxizi metalici.....	23
1.3.1. Generalități.....	23
1.3.2. Metode de obținere a oxizilor metalici.....	23
1.3.2.1. Metode convenționale de obținere a sistemelor oxidice.....	23
1.3.2.2. Metode neconvenționale de obținere a sistemelor oxidice.....	24
1.3.2.2.1. Metoda coprecipitării.....	25
1.3.2.2.2. Metoda hidrotermală.....	26
1.3.2.2.3. Metoda microemulsiilor.....	26
1.3.2.2.4. Metoda prin spray piroliză.....	26
1.3.2.2.5. Metoda combustiei.....	27
1.3.2.2.6. Metoda "Pechini".....	27
1.3.2.2.7. Descompunerea termică a compușilor organo-metalici.....	28
1.4. Oxidul de nichel.....	30
1.5. Oxidul de fier.....	31
1.6. Nanocompozite pe bază de SiO <sub>2</sub> .....	32
1.7. Proprietățile magnetice ale materialelor.....	33
1.8. Metode de caracterizare fizico-chimice a materialelor obținute prin tehnica sol-gel.....	36
1.8.1. Spectrometria de adsorbție moleculară în infraroșu (FTIR).....	36
1.8.2. Analiza termică.....	37
1.8.3. Difrakția de raze X (XRD).....	37
1.8.4. Înregistrarea izotermelor de adsorbție/desorbție (metoda BET).....	38
1.8.5. Spectroscopia de difracție prin împrăștierea la unghiuri mici a neutronilor (SANS).....	41
1.8.6. Microscopia electronică de baleiaj (SEM).....	42
1.8.7. Microscopia electronică de transmisie (TEM).....	43

**PARTEA EXPERIMENTALĂ**

<b>Capitolul 2. Sinteza combinațiilor de tip carboxilat în reacția redox dintre azotații de Fe(III) și Ni(II) și dioli (1,4 butandiol, 1,3 butandiol, 2,3 butandiol).....</b>	<b>44</b>
2.1. Introducere.....	44
2.2. Sinteza combinațiilor de tip carboxilat de Fe(III) și Ni(II).....	46
2.2.1. Obținerea combinațiilor de tip carboxilat prin reacția redox dintre azotatul de Fe(III) și butandiol (1,4 BG; 1,3 BG; 2,3 BG).....	46
2.2.1.1. Studiul formării combinațiilor de tip carboxilat de Fe(III) cu 1,4; 1,3 și 2,3 butandiol.....	47
2.2.1.2. Caracterizarea produșilor sintetizați.....	49
2.2.1.3. Caracterizarea produșilor de descompunere termică.....	52
2.2.2. Obținerea combinațiilor de tip carboxilat de Ni(II) prin reacția redox dintre azotatul de Ni și butandiol (1,4 BG; 1,3 BG; 2,3 BG).....	57
2.2.3. Combinații de tip carboxilat de Ni(II) cu 1,3 propandiol.....	57
2.2.3.1. Studiul formării combinațiilor de tip carboxilat de Ni(II) cu 1,3 propandiol.....	58
2.2.3.1.1. Caracterizarea produșilor sintetizați.....	58
2.2.3.1.2. Caracterizarea produșilor de descompunere termică.....	60
2.2.4. Combinații carboxilice mixte de Fe(III) și Co(II) cu 1,3 propandiol.....	62
2.3. Concluzii privind sinteza maghemitei ( $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), oxidului de nichel (NiO/Ni) și feritei de cobalt (CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ).....	63
<b>Capitolul 3. Geluri hibride de silice.....</b>	<b>64</b>
3.1. Obținerea gelurilor hibride Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> -diol.....	64
3.1.1. Prepararea gelurilor hibride.....	64
3.1.2. Caracterizarea gelurilor hibride.....	65
3.1.2.1. Analiza termică.....	65
3.1.2.2. Spectrometria FTIR.....	68
3.1.2.3. Analiza morfologică și texturală a matricilor de silice prin metoda BET.....	70
3.2. Concluzii privind formarea gelurilor hibride de silice.....	73
<b>Capitolul 4. Obținerea nanocompozitelor <math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> și NiO/SiO<sub>2</sub> din combinații de tip carboxilat formate în geluri hibride de silice.....</b>	<b>75</b>
4.1. Nanocompozite $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> obținute din compuși de tip carboxilat de Fe(III) formați în geluri hibride de silice.....	75
4.1.1. Formarea compușilor de tip carboxilat de Fe(III) în gelurile hibride de silice.....	75
4.1.2. Caracterizarea gelurilor hibride cu conținut de compuși de tip carboxilat de Fe(III).....	76
4.1.2.1. Analiza termică.....	76
4.1.2.2. Spectrometria FTIR.....	79
4.1.2.3. Difrakția de raze X.....	80
4.1.2.4. Analiza morfologică și texturală a nanocompozitelor Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> prin metoda BET.....	82

---

4.1.2.5. Analiza evoluției microstructurii nanocompozitelor $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> prin împrăștierea la unghiuri mici a neutronilor (SANS).....	84
4.1.2.6. Microscopie electronică TEM.....	87
4.1.2.7. Măsurători magnetice.....	89
4.2. Nanocompozite NiO/SiO <sub>2</sub> obținute din compuși de tip carboxilat de Ni(II) formați în geluri hibride de silice.....	97
4.2.1. Formarea compușilor de tip carboxilat de Ni(II) în gelurile hibride de silice.....	97
4.2.2. Caracterizarea gelurilor hibride cu conținut de compuși de tip carboxilat de Ni(II).....	99
4.2.2.1. Analiza termică.....	99
4.2.2.2. Spectrometria FTIR.....	103
4.2.2.3. Difrakția de raze X.....	104
4.2.2.4. Analiza morfologică și texturală a nanocompozitelor NiO/SiO <sub>2</sub> prin metoda BET.....	108
4.2.2.5. Analiza evoluției microstructurii nanocompozitelor NiO/SiO <sub>2</sub> prin împrăștierea la unghiuri mici a neutronilor (SANS).....	116
4.3. Nanocompozite NiO/SiO <sub>2</sub> obținute din compuși de tip carboxilat de Ni(II) formați în geluri hibride de silice (cu 1,3 propandiol).....	121
4.4. Nanocompozite CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> obținute din compuși de tip carboxilat de Co(II) și Fe(III) formați în geluri hibride de silice (cu 1,3 propandiol).....	122
4.5. Concluzii privind formarea combinațiilor carboxilice în geluri hibride de silice.....	124
<b>Capitolul 5. Concluzii generale.....</b>	<b>126</b>
5.1. Concluzii privind sinteza combinațiilor carboxilice de Fe(III) și Ni(II) cu dioli (1,4 butandiol; 1,3 butandiol; 2,3 butandiol).....	126
5.2. Concluzii privind obținerea gelurilor hibride TEOS-diol (1,4 butandiol; 1,3 butandiol; 2,3 butandiol).....	127
5.3. Concluzii privind formarea combinațiilor carboxilice de Fe(III) și Ni(II) în porii gelurilor hibride prin metoda sol-gel modificată.....	127
Contribuții originale.....	130
Bibliografie.....	132

# Introducere

Sistemele oxidice sub formă de nanoparticule prezintă un interes științific deosebit datorită largului potențial de aplicații din diferite domenii: electronică, cataliză, medicină, protecția mediului etc.

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

Până în prezent, elaborarea unor principii științifice legate de formarea și controlul structurilor (fazelor) compușilor oxidici a fost una din problemele cele mai complexe și importante ale științei moderne a materialelor. Progresele recente în domeniul sintezei nanomaterialelor oxidice au demonstrat, în mod convingător, că posibilitățile de obținere de noi nanomateriale pe bază de oxizi și compușii lor sunt inepuizabile. Numeroase metode de sinteză (precipitarea, sol-gel, descompunerea termică a diferiților precursori, hidrotermală etc.) sunt utilizate în scopul obținerii nanoparticulelor magnetice.

Având în vedere că metoda de preparare joacă un rol esențial în obținerea de nanoparticule cu proprietăți dirijate, cercetările privind dezvoltarea de noi metode de sinteză care să permită controlul dimensiunii și a formei particulelor, a morfologiei și a proprietăților caracteristice reprezintă o permanentă provocare.

Metoda descompunerii combinațiilor de tip carboxilat este o alternativă la metodele curent utilizate, aceasta prezentând numeroase avantaje datorită timpului de reacție scurt, consumului redus de energie, descompunerii la temperaturi scăzute, obținerea de oxizi cu reactivitate ridicată, randament maxim de transformare a reactanților.

Obiectivul principal al tezei este formarea combinațiilor de tip carboxilat de Fe(III) și Ni(II) în porii gelurilor hibride de silice în vederea obținerii de nanocompozite pe bază de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, respectiv NiO/SiO<sub>2</sub>.

Metoda de sinteză a combinațiilor carboxilice are la bază **reacția redox** dintre ionul NO<sub>3</sub><sup>-</sup> din azotații metalici (oxidant) și diol (reducător). Pentru prima dată s-a stabilit că reacția redox are loc cu dioli care prezintă grupări -OH legate la atomul de C secundar (1,3 butandiol și 2,3 butandiol). S-a stabilit că în procesul de gelifiere diolii interacționează chimic cu grupările ≡Si-OH cu formarea de **geluri hibride** organic-anorganice cu morfologii dependente de structura diolului. S-a studiat și s-a stabilit modul de formare a combinațiilor de tip carboxilat de Fe(III) și Ni(II), cu cei trei dioli, în porii gelurilor hibride de silice prin **metoda sol-gel modificată**.

Teza este structurată în 5 capitole, referințe bibliografice și o listă a lucrărilor publicate și comunicate ale autoarei.

**Capitolul 1** prezintă un studiu de literatură asupra nanocompozitelor, metodelor generale de obținere a sistemelor oxidice, precum și a proprietăților magnetice ale acestora. O parte importantă a capitolului o constituie studiul critic al literaturii privind formarea gelurilor hibride. Totodată se prezintă metode de sinteză utilizate pentru obținerea gelurilor hibride organic-anorganice, procesele implicate și factorii care influențează formarea gelurilor de silice.

**Capitolul 2** descrie o metodă nouă de sinteză pentru obținerea unor combinații de tip carboxilat de Fe(III) și Ni(II) prin reacția redox dintre azotații metalici și diferiți dioli (1,4 butandiol; 1,3 butandiol și 2,3 butandiol). În acest capitol s-a urmărit în ce măsură are lor reacția redox între ionul NO<sub>3</sub><sup>-</sup> și grupările -OH



primare și/sau grupările –OH secundare cu formare de combinații carboxilice, în funcție de structura diolului utilizat. Combinațiile de tip carboxilat de Fe(III) și Ni(II) au fost utilizate ca precursori în obținerea nanopulberilor de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și Ni metalic cu proprietăți magnetice.

**Capitolul 3** prezintă rezultatele cercetărilor referitoare la obținerea gelurilor hibride de silice obținute în urma interacției chimice dintre tetraetilortosilicat (TEOS) și 1,4 butandiol, 1,3 butandiol și 2,3 butandiol. În acest capitol se face un studiu asupra formării gelurilor hibride TEOS-diol, respectiv asupra structurii și morfologiei acestora, în perspectiva utilizării lor la formarea nanocompozitelor Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> și NiO/SiO<sub>2</sub>. S-au urmărit procedurile și parametrii de sinteză, precum și caracteristicile și particularitățile acestora. Interacția diolilor cu produșii de hidroliză ai TEOS-ului poate avea loc în mod diferit, în funcție de structura acestora (tipul și numărul grupărilor –OH din moleculă), cu implicații asupra morfologiei matricilor de silice obținute.

**Capitolul 4** prezintă un studiu asupra formării compușilor de tip carboxilat de Fe(III) și Ni(II) în porii gelurilor hibride de silice prin metoda sol-gel modificată. Într-o primă parte se prezintă sinteza și caracterizarea nanocompozitelor  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>. A doua parte este dedicată studiului nanocompozitelor NiO/SiO<sub>2</sub>. Se urmărește influența utilizării diferiților precursori, a concentrației acestora și a tratamentului termic asupra caracteristicilor structurale și morfologice ale nanocompozitelor.

**Capitolul 5** cuprinde concluziile generale și contribuțiile originale ale rezultatelor cercetării privind obținerea de nanocompozite pe bază de Fe(III) și Ni(II).

Rezultatele prezentate în lucrare au fost publicate, comunicate sau în curs de publicare.

# CAPITOLUL 1

## STUDIU DE LITERATURĂ

### 1.1. Nanocompozite. Noțiuni introductive.

Materiale nanocompozite au apărut ca o alternativă adecvată pentru a depăși limitările materialelor monolitice și microcompozitelor. Acestea sunt declarate a fi materialele secolului 21 datorită design-ului și proprietăților unice care nu se găsesc în compozitele convenționale. Înțelegerea generală a acestor proprietăți este departe de a fi realizată, cu toate că prima interpretare a fost raportată încă din 1992.

În ultimii ani, domeniul materialelor nanocompozite a atras atenția și interesul comunității oamenilor de știință și a inginerilor. Acest interes rezultă din premisa că utilizarea elementelor constitutive cu dimensiuni în domeniul nano face posibilă proiectarea și crearea de noi materiale cu o flexibilitate remarcabilă și proprietăți fizice îmbunătățite. Conceptul de consolidare a proprietăților și îmbunătățirea caracteristicilor materialelor prin crearea de nanocompozite multi-fazice nu este unul recent.

În literatură s-a raportat că prin trecerea la scară nanometrică (sub aproximativ 100 nm), proprietatea unui material se poate schimba dramatic. O simplă reducere a dimensiunii particulelor, fără o schimbare a substanței însăși, pot induce materialului proprietăți noi, cum ar fi conductivitate electrică, elasticitate, rezistență mai mare, culori diferite etc., comparativ cu aceleași substanțe la scară micro- sau macrometrică. În plus, cu cât dimensiunea ajunge la scară nanometrică, tăria interacțiilor de la interfața fazelor crește, iar acest lucru este important pentru îmbunătățirea proprietăților [1].

Un material nanocompozit constă dintr-un component solid anorganic (gazdă) și unul organic (materialul de umplură) sau vice versa. Nanocompozitele sunt materiale compozite bi- sau multifazice în care minim una dintre unitățile structurale, organică sau anorganică, îndeplinește cerința de a avea dimensiunea în domeniul nanometric. Posibilitățile combinării fazelor sunt variate, și anume: umplerea, amestecarea, topirea, asamblarea [2].

În materialele compozite, de obicei, una dintre faze este continuă numită matrice (polimer organic), iar cealaltă fază este aditivul de umplură numit faza dispersată (nanoparticule) [2, 3].

Când nanoparticulele sunt introduse în matricea organică polimerică, forma cristalină polimorfă va fi indusă, oferind matricei compozite nanopolimerice proprietăți deosebite. Avantajele compozitelor cu matrice nanopolimerică includ în principal următoarele: (1) proprietăți îmbunătățite ale polimerilor, cum ar fi temperatura superioară de deformare la cald, cristalizare rapidă, îmbunătățirea proprietăților mecanice etc.; (2) materiale economice, utilizează doar materii prime accesibile, fără a utiliza materiale noi; (3) tehnica procesului inițial: materialul nanocompozit utilizează metoda inițială de procesare a polimerului [3].

Materiale nanocompozite pot fi clasificate, în funcție de natura matricei:

- **nanocompozite cu matrici anorganice:** sunt formate din oxizi și obținute în urma unei reacții hidrolitice de policondensare de tip sol-gel (silicea este cel mai des utilizată) [4]. Silicea este un material adecvat deoarece este inert din punct de vedere chimic,

prezintă rezistență la temperaturi înalte, previne aglomerarea diferitelor faze ce pot fi încorporate (nanoparticule metalice sau complecși), diametrul porilor poate fi reglabil, prezintă biocompatibilitate mare și caracter netoxic [5, 6]. Matricea de silice are un rol foarte important deoarece permite încorporarea în sistem a entităților funcționale (de dimensiuni nano), conducând la formarea unui nou material cu proprietăți îmbunătățite [4].

- ✓ **nanocompozitele cu matrice ceramică (CMNC)** combină caracteristicile ceramice (duritate ridicată, rezistență și stabilitate termică) cu proprietățile specifice adaptate (duritate, self-healing sau funcționale), în funcție de natura fazei ranfortului [7].
- ✓ **nanocompozitele cu matrice metalică (MMNC)** se referă la materialele care constau dintr-un metal ductil sau matrice formată dintr-un aliaj în care este introdus un material întărire, ranfort. Aceste materiale combină atât caracteristicile metalice, cât și ceramice (ductilitate și rigiditate, rezistență ridicată) [8].
- **nanocompozitele organice-anorganice.** În compozitele organice-anorganice, termenul de nanocompozit se referă la compozitul în care faza anorganică este la scară nanometrică cum ar fi particule, tuburi, fibre. De obicei, matrice organică este un polimer ce poate fi ușor de modelat [4].
- ✓ **nanocompozitele polimerice-anorganice (PMNC)** se referă, în general, la un nanocompozit în care polimerul organic împreună cu nanoparticule anorganice formează un compozit [2]. Materiale polimerice sunt utilizate pe scară largă în industrie datorită ușurinței cu care sunt produse. Cu toate acestea, ele prezintă unele dezavantaje, cum ar fi modul de elasticitate și duritate scăzută comparativ cu materialele. În vederea îmbunătățirii proprietăților mecanice, în matricea polimerică s-au adăugat ca materiale întărire particule, filamente sau fibre [8].

În funcție de faza dispersată, nanocompozitele pot fi clasificate astfel:

- compozite nanostratificate: argila și grafitul, ca material cu structură stratificată. Pentru a spori eficiența acestora, straturile trebuie separate și dispersate matrice [9, 10].
- compozite bazate pe nanofibre: nanofibrele de carbon au fost utilizate ca aditiv de întărire în diferite tipuri de polimeri (polimetilmetacrilat, polipropilenă, policarbonat) [11].
- nanocompozite bazate pe nanoparticule: particulele sunt adăugate pentru a cuantifica rezistența și elasticitatea matricei [12].

Fazele nanostructurate prezente în nanomateriale (faze dispersate), pot prezenta morfologii dimensionale diferite [13]:

- 0D zero-dimensionale: clustere încorporate, nanopulberi sau nanoparticule;
- 1D unidimensionale: nanotuburi, filamente nanocristaline, nanofire;
- 2D bidimensionale: nanomateriale cu morfologie lamelară sau stratificată (acoperiri);
- 3D tridimensionale: nanomateriale cu morfologie cilindrică, structuri block sau solide (rețele înglobate).

Materialele nanocompozite pot avea proprietăți catalitice, electrochimice, optice, electrice, mecanice și structurale superioare comparativ cu cele ale fiecărui

component în parte [13]. Astfel, proprietățile nanocompozitelor depind nu numai de proprietățile componentelor, ci și de morfologia și proprietățile de interfață pe care acestea trebuie să le aibă.

Nanocompozitele pot fi preparate prin diferite metode de sinteză, datorită capacității de a combina diferitele modalități de a introduce în sistem fiecare fază componentă. Astfel, componenta organică poate fi introdusă ca (i) precursor, care poate fi monomer sau oligomer, (ii) polimer liniar superior (sub formă de topitură, soluție sau emulsie) sau (iii) rețea polimerică, reticulată din punct de vedere fizic (polimer liniar semicristalin) sau chimic (elastomeri) [14]. Partea anorganică poate fi introdusă ca (i) precursor (de exemplu, tetraetilortosilicat (TEOS)) sau (ii) nanoparticule.

În ultimul timp un accent deosebit s-a pus însă pe obținerea materialelor nanostructurate prin metode chimice datorită avantajelor pe care acestea le prezintă: omogenitate la nivel molecular, puritate ridicată, randament maxim de obținere. Metodele folosite ar trebui însă să ofere posibilitatea unui control asupra formei, dimensiunilor și distribuției particulelor în matrice; de asemenea, interacțiunile particulă-particulă și particulă-matrice trebuie avute în vedere, deoarece ele influențează mult proprietățile nanomaterialelor.

Una dintre metodele care poate îndeplini aceste cerințe, este metoda sol-gel. Prin această metodă au fost obținute nanoparticule de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dispersate în polimeri organici sau în matrice de silice, respectiv NiO/SiO<sub>2</sub> [15-17].

Metoda sol-gel constituie o cale adecvată de "sechestrare" a ionilor de fier în interiorul nanoporilor matricei de silice. Clusterelor ionilor de fier se formează in situ, și, prin tratament termic adecvat cristalizează în nanopori faza de oxid de fier formând nanoparticule izolate.

În această teză vom utiliza o matrice de silice (SiO<sub>2</sub>) care se obține din geluri hibride organic-anorganice (diol-tetraetilortosilicat, TEOS), și precursori, combinații carboxilice de Fe(III) și Ni(II) care se formează *in situ* în porii matricei, obținându-se nanocompozite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, respectiv NiO/SiO<sub>2</sub>.

## 1.2. Chimia procesului sol-gel. Procese și factori în sinteza gelurilor de silice

Procesul sol-gel, descris pentru prima dată în urmă cu 150 de ani, prezintă încă un mare interes în lumea științifică deoarece este o metodă simplă și ușoară pentru a obține materiale cu structuri modificate (materiale cu proprietăți bine definite). Metoda sol-gel [18, 19] este o tehnică chimică importantă folosită în sinteza materialelor anorganice și a materialelor hibride organice-anorganice pornind de la o sursă lichidă (o soluție de precursori). Prin această metodă se pot produce materiale de înaltă puritate sub formă de pulberi, filme subțiri de acoperire, fibre și pulberi ceramice, monoliți, materiale vitroase [20-22]. Materialele astfel obținute sunt caracterizate prin durabilitate și stabilitate, cele mai multe dintre acestea fiind transparente din punct de vedere optic.

În această metodă, un interes major îl constituie posibilitatea de a lucra în soluție și de formare a fazei anorganice la temperatura camerei. Mai mult decât atât, formarea rețelei anorganice poate fi controlată pentru a obține produsul dorit.

Sintezele sol-gel se pot realiza pe două căi, în funcție de natura precursorilor: metoda precursorilor anorganici (metoda nealcoxică) și metoda precursorilor organici (metoda alcoxică).

*Metoda nealcoxică* utilizează precursori anorganici (azotați, cloruri, sulfuri, etc.) ca material pornire. Metoda este simplă, nu este costisitoare, dar poate fi aplicată numai pentru un număr limitat de cationi deoarece obținerea unui gel depinde nu numai de condițiile de reacție (viteză de amestecare, temperatură, pH), ci și în mod special de cinetica procesului de condensare [23, 24].

*Metoda alcoxică*, cea mai versatilă metodă a procesului sol-gel, se bazează pe utilizarea unor compuși (acetilacetați, alcoxi) în care cationul metalic este înconjurat de un ligand organic. Metoda implică hidroliza unui alcoxid metalic ( $M(OR)_n$ ) cum ar fi tetraetilortosilicatul (TEOS,  $Si(OC_2H_5)_4$ ) urmată de condensare. Alcoxizii metalici sunt foarte reactivi datorită prezenței în structura lor a grupărilor OR puternic electronegative care stabilizează ionul metalic M în starea de oxidare maximă, făcându-l susceptibil atacului nucleofil [23, 24].

Reacțiile procesului sol-gel constau în polimerizarea prin condensarea succesivă a moleculelor precursorului într-un solvent până când sistemul formează o rețea (gel) [25, 26]. Faza lichidă a gelului este apoi evaporată și, în funcție de condițiile de uscare, în cele din urmă se obține un material poros, solid (figura 1).

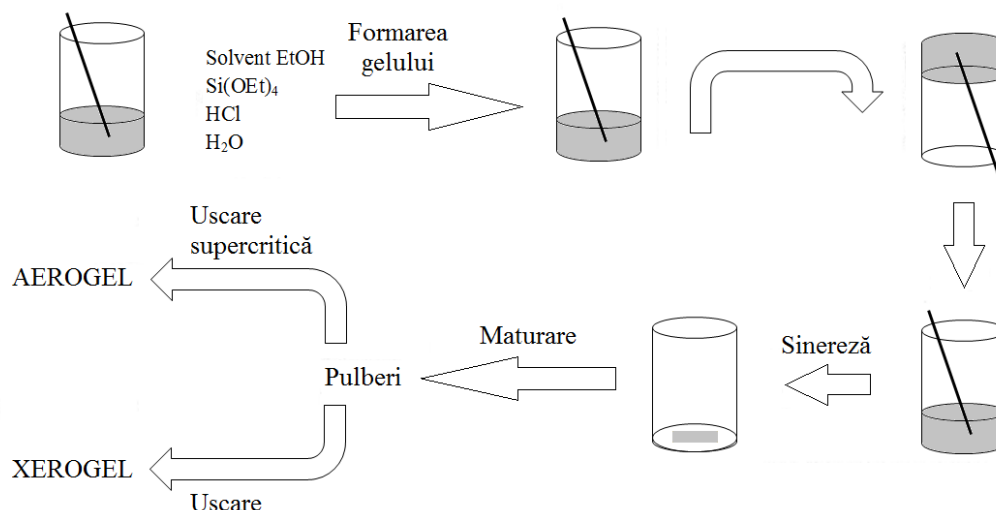


Figura 1. Schema procesului sol-gel în diferite stadii [4]

Solul poate fi obținut pornind atât de la precursori organici cât și anorganici. Caracteristicile rețelei rezultate depind de anumiți parametri critici de reacție cum ar fi natura și cantitatea solventului în care au loc reacțiile procesului sol-gel, raportul molar dintre apă și alcoxid, caracterul bazic sau acid al mediului de reacție, raportul relativ (gradul) al reacțiilor de hidroliză și condensare etc. [27].

Este important faptul că se poate ajunge la starea solidă la o temperatură scăzută, pornind de la o soluție, iar acest lucru mărește foarte mult posibilitatea de a crea materiale noi sau de a îmbunătăți proprietățile acestora. Astfel, devine posibilă sinteza materialelor în condițiile în care nu ar fi realizabilă dacă s-ar folosi o metodă obișnuită de obținere a oxizilor metalici unde sunt necesare temperaturi ridicate.

*Solul* este definit ca o suspensie coloidală de particule solide într-un lichid, în care dimensiunile particulelor sunt destul de mici (1-1000 nm) pentru a ignora

forța gravitațională. Astfel, interacțiile dintre particule sunt dominate forțe cu/de acțiune mică (de exemplu: Van der Waals, încărcare electrică superficială).

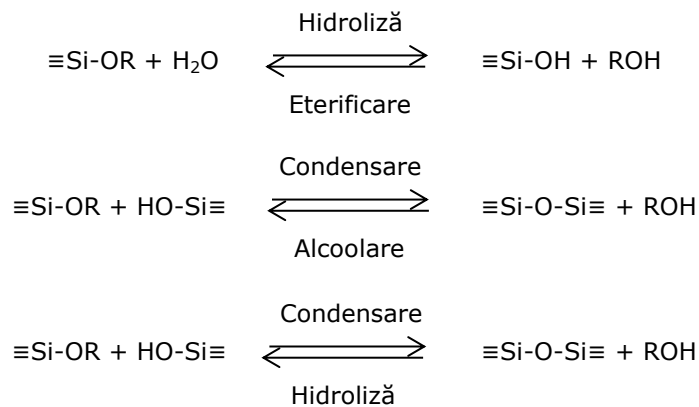
*Gelul* poate fi definit ca o structură solidă continuă care conține o fază lichidă continuă. Un gel poate fi descris, de asemenea, ca o macromoleculă formată din toți monomerii prezenți în soluția inițială, care conține, de asemenea, o parte din soluția însăși.

Procesul sol-gel este caracterizat de diferite etape: hidroliza precursorilor, condensare, maturare, uscare, sinterizare. Oricare dintre aceste etape are o influență majoră asupra proprietăților materialelor rezultate.

### 1.2.1. Procesul de hidroliză-condensare

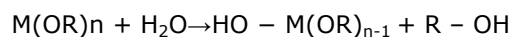
#### *Hidroliza*

Din punct de vedere chimic metoda sol-gel prezintă o serie de reacții (schema 1):



Schema 1. Reacțiile procesului sol-gel

Formarea solului are loc (pornind) de la reacția de hidroliză a precursorilor din soluție care sunt, de obicei, compuși complecși de coordinare sau compuși metalo-organici. În general, clasa de compuși utilizați este clasa alcoxidului, cu formula generală  $M(\text{OR})_n$ , în care numărul de grupări alcoxid  $n$  depinde de atomul central de  $M$  (de exemplu tetraetoxisilanul  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ) [28]. Această clasă de compuși este utilizată datorită reacției lor cu apă în reacția de hidroliză:



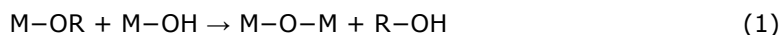
Reacția implică un atac nucleofil al moleculei de apă la atomul central  $M$ , urmată de un transfer de protoni din  $\text{H}_2\text{O}$  la o grupare alcoxi  $-\text{OR}$  și pierderea unei molecule de alcool, cu un mecanism de substituție nucleofilă  $\text{S}_{\text{N}}2$ .

#### *Condensarea*

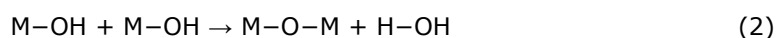
Reacțiile de condensare finalizează procesul sol-gel. Procesul de condensare are loc de îndată ce unele molecule ale precursorilor hidrolizați sunt prezente în soluție și are loc în același timp și pe aceeași cale de reacție ca hidroliza, în funcție de cantitatea de apă și de catalizatorul prezent în soluție. În urma reacției

de condensare se formează o legătură metal-oxigen-metal, și poate avea loc cu eliminarea speciilor protonate, cum ar fi alcoolul (alcoxolare) sau apa (oxolare):

*Alcoxolarea* este un proces de condensare alcoolică în care puntea de oxigen (-O-) între doi atomi metalici se formează prin punerea în libertate a unei molecule de alcool, conform reacției 1:



*Oxolarea* este un proces de condensare în care se formează o punte de oxigen (-O-) între doi cationi metalici prin eliminarea unei molecule de apă, conform reacției 2:



Reacția de condensare poate regresa prin solubilizarea alcoxidului în alcool, deoarece alcoolul este un reactant care poate participa atât la esterificare cât și la alcoxolarea [29, 30].

### 1.2.2. Procesul de maturare a gelului

Înainte de uscare, gelurile de silice sunt adesea maturate utilizând diferite procese. Scopul acestei etape este, în general, consolidarea mecanică a scheletului rețelei generat în timpul procesului sol-gel conducând la densificarea hidrogelurilor cu rezistență mai ridicată și porozitate mai scăzută, datorată contracției gelului [26, 31]. Pe parcursul procesului de maturare, gelul umed poate suferi o contracție de până la 85%, totodată și o scădere a dimensiunii porilor [32]. În timpul maturării au loc procese de polimerizare, sintereză și transformări de fază [18].

*Polimerizarea* are loc prin reacții de condensare și conduce la creșterea numărului de ramificații spațiale în masa de gel. În timpul procesului de maturare, pe lângă condensare au loc și procese de hidroliză și reesterificare, în urma cărora se formează noi grupări care prin condensare duc la creșterea numărului de legături de tip M-O-M în structura gelului.

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

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

### 1.2.3. Uscarea gelului

Procesul de uscare este un proces care implică îndepărtarea mediului de dispersie din matricea gelului. Aceasta are loc sub acțiunea forțelor capilare asigurând transferul fazei lichide la suprafața monolitului în vederea evaporării [30]. Multe dintre caracteristicile structurale și proprietățile materialului solid rezultat (de

exemplu densitatea, proprietățile elastice) depind, de asemenea, de evoluția sistemului în această fază.

Deplasarea interfeței lichid-gaz în interiorul monolitului este urmată de formarea porilor, astfel că numărul acestora și suprafața specifică crește considerabil.

În literatură au fost raportate o serie de metode de uscare a gelurilor:

- uscarea prin evaporare în atmosferă la presiunea ambiantă, când se obțin xerogeluri [33, 34];
- uscarea supercritică are loc la temperaturi și presiuni mai mari decât cele corespunzătoare punctului critic al lichidului din pori, rezultând aerogelurile [35, 36];
- uscarea prin înghețare, gelurile sunt uscate sub valoarea triplă punctului apei, obținându-se criogeluri [37, 38].

În cazul uscării în condiții normale (temperatura camerei, presiune atmosferică), atunci când gelurile umede sunt păstrate (după gelifiere) în recipiente acoperite, după un timp acestea se contractă și apar fisurile. Aspectul este asemănător cu cel al sticlei. Pentru a definitiva eliminarea fazei lichide reținută în gel, uscarea se continuă în etuvă la  $\sim 60$  °C un timp variabil. Viteza de uscare a gelurilor disperse ce conțin particule cu diametre suficient de mari ( $> 100$  nm) și cu o rețea deschisă este semnificativ mai mare decât cea a gelurilor polimerice [18].

Dintre factorii mai importanți care influențează viteza de uscare amintim [23]:

- natura materialului supus uscării, care influențează atât prin structura și compoziția chimică, cât și prin modul în care faza lichidă este legată în material;
- forma materialului care se usucă influențează viteza de uscare, după cum suprafața expusă agentului de uscare este mai mare sau mai mică;
- umiditatea inițială și finală a materialului, precum și valoarea umidității critice sunt factori care pot determina reducerea în timp a vitezei de reacție;
- umiditatea, temperatura și viteza agentului de uscare. Corelația care există între temperatura și umiditatea relativă a aerului determină o uscare mai rapidă la temperaturi mai mari;
- suprafața de contact dintre materialul umed și agentul de uscare este importantă atât în realizarea schimbului de masă, cât și a celui de căldură, în sensul creșterii acestora cu mărirea suprafeței.

#### **1.2.4. Factori ce influențează procesul sol-gel**

Pentru obținerea materialelor cu proprietăți dirijabile este necesară realizarea procesului sol-gel în condiții bine stabilite. Dintre cei mai importanți factori ce influențează procesul sol gel sunt: natura precursorilor (al alcoxidului), natura solventului, raportul molar de hidroliză, catalizatorul, temperatura.

##### **1.2.4.1. Precursorii utilizați în procesul sol-gel (natura alcoxidului)**

Cei mai utilizați precursori aparțin uneia dintre următoarele categorii: alcoxizi (cei mai comuni), acriilați, amine, săruri, oxizi, hidroxizi, complecși [39]. Săruri anorganice și organice au fost utilizate pentru introducerea în sistemele multicomponente a unor oxizi, în special atunci când utilizarea alcoxizilor s-a dovedit a fi inutilă sau dificilă [40].



Precursorii folosiți în procesarea sol-gel trebuie să îndeplinească două condiții generale, și anume: trebuie să fie solubili în mediul de reacție, și să fie suficient de reactivi pentru a participa la formarea gelului [39].

Astfel, când se optează pentru folosirea amestecurilor de alcoxizi este foarte important să se țină cont de faptul că reactivitatea chimică a acestora față de apă trebuie să fie comparabilă astfel încât viteza reacției de hidroliză să fie apropiată deoarece în caz contrar nu se asigură o distribuție uniformă a legăturilor de tip  $M_x-O-M_y$  și un grad mărit de dispersie și omogenitate a componentilor. De cele mai multe ori hidroliza alcoxizilor metalici are loc cu viteze foarte diferite, prin urmare acești compuși nu sunt recomandați în prepararea gelurilor multicomponente [23].

Alcoxizii metalici ai aluminiului, titanului sau zirconului sunt mult mai reactivi față de apă decât alcoxisilanul ca urmare a electronegativității joase și aciditate Lewis ridicată [41]. Astfel, alegerea precursorului adecvat este primul și cel mai important factor în procesul de gelificare.

Unii dintre cei mai folosiți alcoxisilani în procesul sol-gel sunt: tetraetilortosilicat (TEOS), tertametilortosilicat (TMOS), metiltrietoxisilan (MTES), metiltrimetoxisilan (MTMS), feniltrietoxisilan (PTMS), viniltrimetoxisilan (VTMS) [41].

#### 1.2.4.2. Efectul solventului

Alegerea solventului în care are loc dizolvarea alcoxidului prezintă o importanță foarte mare. Solvenții sunt adăugați pentru a evita separarea fazei lichid-lichid în timpul fazei inițiale a reacției de hidroliză, și pentru a controla concentrația apei și a produșilor rezultați, influențând cinetica procesului de gelificare. În figura 2 este redată regiunea nemiscibilă în sistemul ternar TEOS- $H_2O$ -ROH [18].

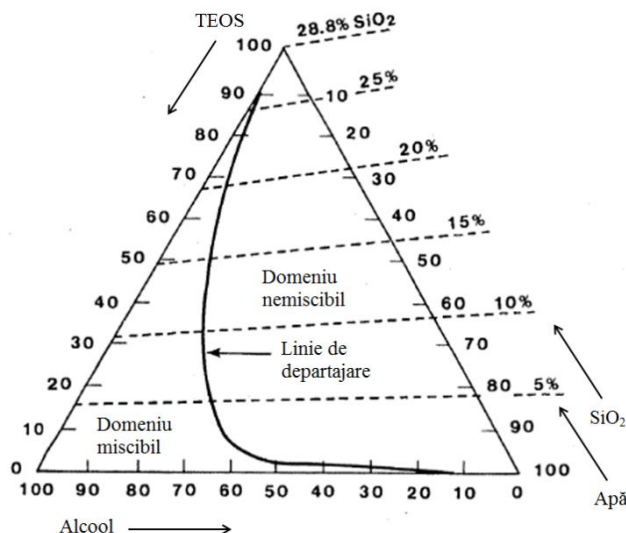


Figura 2. Evoluția sistemului TEOS- $H_2O$ -ROH [18]

Cei mai utilizați solvenți utilizați în procesul sol-gel sunt alcoolii. Pe lângă aceștia, în tehnica sol-gel se utilizează și cosolvenți denumiți aditivi chimici pentru uscare controlată (DCCA - drying control chemical additives). DCCA sunt folosiți împreună cu solventul pentru a reduce fisurarea gelului în timpul uscării și pentru controlul uscării xerogelurilor, monoliților sau filmelor [18, 42, 43]. Prin introducerea în sistemul de reacție a acestor aditivi chimici dimensiunea porilor este micșorată, obținându-se pori mai uniformi.

Abilitatea de solvatare a unui solvent depinde de polaritatea solventului, momentul de dipol și prezența protonilor mobili. Astfel, în funcție de aceste caracteristici, solvenții pot fi clasificați în solvenți polari, nepolari, protici și aprotici [30]. Solvenții polari, cu polaritate mai mare (formamida, alcoolii, apa) sunt utilizați pentru solvatarea alcoxizilor metalici (derivați siliconici tetrafuncționali). Solvenții nepolari, cu polaritate mai scăzută (de exemplu dioxanul, tetrahidrofuranul) sunt folosiți în cazul sistemelor incomplet hidrolizate sau alcoxisilanilor alchil-substituiți [18, 30, 44]. Solvenții nepolari, cum ar fi etoxietanol și metoxietanol se utilizează când în sistem apar atât specii polare cât și nepolare [45, 46].

#### 1.2.4.3. Raportul de hidroliză

Raportul molar al reactanților influențează gradul de hidroliză al alcoxidului, timpul de gelificare, precum și particularitățile produșilor rezultați. Raportul molar al reactanților  $H_2O$ : TEOS poate să ia valori cuprinse între 1 și 50 [18].

În cazul în care rapoartele molare sunt mici (cantitatea de apă are o valoare substoechiometrică), în urma condensării rezultă polimeri liniari sau slab ramificați și radicali alcoxizi nehidrolizați. Radicalii nehidrolizați se descompun în urma tratamentului termic, conducând la formarea unor goluri în interiorul gelului care dau porozitatea produsului final [47]. Pentru hidroliza completă și policondensarea tetraalcoxisilanilor, raportul teoretic trebuie să fie  $H_2O$ : alcoxid = 4:1 (necesarul stoechiometric). La rapoarte molare mari, dimensiunea particulelor și implicit a porilor formați, precum și distribuția lor depind de condițiile de reacție [48]. În anumite condiții excepționale se pot utiliza raporte mai mari de 50:1, 100:1, 200:1 [49].

#### 1.2.4.4. Efectul catalizatorului

Catalizatorul inițiază reacția de hidroliză, influențând atât viteza procesului de hidroliză-condensare cât și structura și proprietățile finale ale gelului rezultat, conducând la materiale complet diferite [18, 50, 51]. În funcție de pH-ul la care are loc hidroliza, mecanismul și cinetica procesului de reacție se desfășoară în mod diferit.

În cataliza acidă reacția de hidroliză are loc ca urmare a protonării unei grupe  $-OR$  din alcoxid, formându-se în sol lanțuri ramificate aleatorii. În cataliza bazică reacția de hidroliză este condiționată de atacul nucleofil al ionilor hidroxil asupra ionului metalic din alcoxid, formându-se rețele de particule uniforme [4, 18].

Cataliza acidă se poate efectua cu  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HF$ , acid oxalic sau acetic, iar cea bazică cu  $NH_3$  sau  $NH_4OH$  [51-58].

#### 1.2.4.5. Influența temperaturii

Temperatura este un alt parametru foarte important în procesarea sol-gel, care influențează atât viteza reacțiilor de hidroliză-condensare, cât și timpul de gelifiere. O dată cu creșterea temperaturii scade timpul de gelifiere, însă această creștere nu poate depăși valoarea peste care agitația termică a particulelor împiedică formarea rețelei [39]. Majoritatea sintezelor sol-gel sunt realizate în intervalul de temperatură de 40-80 °C [29].

#### 1.2.5. Avantajele și dezavantajele procesului sol-gel

Reacțiile chimice în soluție oferă multiple posibilități de sinteză prin combinarea diverselor structuri, compoziții și morfologii. Principalul argument pentru alegerea procesării sol-gel este gradul înalt de puritate și omogenitate și temperaturile joase de sinteză comparativ cu metodele tradiționale de obținere a sticlelor și pudrelor ceramice.

Tehnica sol-gel prezintă o serie de avantaje cum ar fi [30, 59-62]:

- produsele umede și uscate au energie de suprafață foarte mare, ceea ce le face ideale pentru o prelucrare ulterioară;
- materialul obținut va fi de puritate înaltă, putând fi utilizat pentru diverse aplicații, inclusiv optice;
- gradul ridicat de omogenitate într-un sistem multicomponent;
- posibilitatea de a produce sisteme noncristaline a căror sinteză prin metode tradiționale conduce la separarea de fază sau la cristalizare;
- temperaturile joase de procesare în tehnica sol gel dă posibilitatea formării materialelor amorfe inerte (matrici hibride, silice poroasă), și un lucru foarte important este acela că oferă o protecție bună împotriva degradării termice materialelor organice asociate;
- temperaturile de calcinare pot fi reduse cu 25-50% comparativ cu cele tradiționale;
- prin controlul cineticii reacțiilor de hidroliză-condensare structura gelului poate fi modificată pentru aceeași compoziție chimică;
- permite controlul nucleației și creșterii particulelor coloidale primare cu scopul de a obține anumite forme, mărimi și distribuție după mărime într-un domeniu sub-microscopic; procesul sol-gel asigură posibilitatea obținerii produșilor ce aparțin domeniului nanometric, ceea ce reprezintă cea mai importantă realizare a metodei sol-gel;
- controlul stoichiometric, ușurința de preparare și ușurința de introducere a dopanților,
- impactul asupra mediului este redus comparativ cu alte procedee cunoscute;
- permite atât obținerea compușilor pe bază de oxizi cât și a produșilor speciali de reacție care prezintă un interes major, cum ar fi: sisteme complexe de oxizi micști a căror omogenitate poate fi controlată până la nivel molecular, sisteme oxidice dopate, și materiale hibride organice-anorganice obținute prin introducerea în sistem a unor grupe organice permanente.

Tehnica sol-gel prezintă, de asemenea, avantajele flexibilității și sensibilității care, dacă procesul nu este riguros controlat, se pot transforma în dezavantaje.

Dezavantajele metodei sol-gel sunt [61-64]:

- prețul ridicat al materiilor prime;
- timpul lung de elaborare;
- toxicitatea soluțiilor organice cu care se lucrează;
- materialul final poate conține grupări -OH reziduale, carbon rezidual și pori reziduali.
- dificultate în siteza monoților;
- contracție mare în timpul procesării;
- timp îndelungat de gelifiere și maturare.

Cu toate acestea, versatilitatea și avantajele depășesc dezavantajele menționate, care în cele din urmă pot fi evitate printr-o exploatare adecvată a etapelor procesării sol-gel.

### **1.2.6. Formarea matricilor hibride organic-anorganice**

Materialele hibride organo-anorganice constituie o ramură nouă a științei materialelor moderne. Acestea pot fi sisteme omogene, derivate din monomeri, entități organice și anorganice și chiar funcțiuni biologice miscibile care interacționează și se combină la nivel molecular sau sisteme heterogene (nanocompozite) în care cel puțin unul dintre componenți prezintă dimensiuni de până la 100 nm [29, 65]. Conceptul general este acela de a combina proprietățile grupărilor organice, a polimerilor sau biomoleculelor (funcționalizare, ușurința în procesarea la temperaturi scăzute, rezistentă) cu proprietățile materialelor ceramice sau sticloase (duritate, stabilitate termică și chimică), în scopul de a genera proprietăți noi și sinergetice ce nu ar fi accesibile altfel [65].

Cu toate acestea, sinteza nanocompozitelor hibride organic-anorganice nu este ușoară, datorită diferențelor mari de temperatură în procesarea materialelor organice și anorganice. În general, temperatura de procesare a materialelor organice este scăzută, de la temperatura camerei până la ~ 200 °C, dar cea a materialelor anorganice este mare, de la 1000 °C sau peste această valoare [66].

Proprietățile acestor materiale hibride sunt determinate nu numai de însumarea contribuțiilor individuale ale celor două componente, ci și de interacția la interfața dintre cele două faze [67]. Astfel, punctul cheie îl reprezintă controlul interfeței hibride dintre domeniile organic și anorganic [68].

Pe de altă parte, proprietățile acestor materiale sunt adeseori restricționate de prezența grupărilor organice. Spre exemplu, stabilitatea termică și rezistența la foc este de departe mai ridicată în cazul materialelor anorganice, însă difuzibilitatea este mult mai mare în cazul materialelor hibride comparativ cu cele anorganice, ca urmare a volumului liber creat de grupările organice [30]. Însă, datorită componenților anorganici din structura de bază se obțin proprietăți superioare polimerilor organici, cum ar fi valoarea mai mare a modulului de elasticitate și a rezistenței la abraziune [69].

Materialele hibride organic-anorganice cu morfologie bine definită și structură controlată la scară nanometrică reprezintă o clasă importantă de materiale datorită potențialelor aplicații în diverse domenii tehnologice precum mecanică, electronică, medicină, mediul înconjurător, biologie, optică, catalizatori, senzori etc. [67].

Multe încercări au fost făcute pentru a clasifica materialele organice-anorganice sintetizate prin metoda sol-gel. Criteriul principal în clasificarea materialelor hibride îl constituie structura chimică a acestora [61].

În funcție de natura interacțiunilor chimice dintre elementele constitutive (grupările organice-anorganice), cu alte cuvinte, în funcție de legăturile chimice implicate, nanocompozitele hibride sunt clasificate în două categorii principale [70-74]:

*Clasa I* corespunde sistemelor hibride în care interacțiunea între fazele organice și anorganice sunt slabe (cum ar fi, forțe van der Waals, legături de hidrogen, forțe electrostatice) și se datorează unor forțe secundare. În această categorie sunt incluse, de asemenea, nanocompozitele hibride în care nu există interacțiuni chimice între cele două componente [75-77]. Clasa I include materialele hibride în care unul dintre componente (organic, anorganic sau biologic), care pot fi molecule, oligomeri sau polimeri, este înglobat rețeaua celuilalt component. Aceste materiale sunt, în general sintetizate prin reacția de hidroliză și condensare a compusului anorganic, adică, formarea rețelei anorganice, în prezența compusului organic sau prin polimerizarea monomerilor organici în matrici anorganice poroase [61].

*Clasa II* corespunde materialelor hibride organice-anorganice în care componentele organice și anorganice sunt legate la nivel molecular prin legături covalente sau ionic-covalente puternice [78-84]. Această abordare necesită precursori moleculari ce conțin o legătură chimică hidrolitică stabilă între elementele care vor conduce la formarea componentelor organice și anorganice în timpul procesării sol-gel [74, 75, 77, 85]. În această clasă sunt incluse materialele ORMOSILs (**OR**ganically **MO**dified **SIL**icates) [86-88], ORMOCERs (**OR**ganically **MO**dified **CER**amics) [69], [89] sau CERAMERS (**CER**amics modified with poly**MERS**) [90].

Tehnica sol-gel este una dintre cele mai utilizate metode de preparare a materialelor hibride organo-anorganice. Procesul sol-gel constă în realizarea unui sol ce conține precursorul alcoxidic  $R'Si(OR)_3$  sau  $Si(OR)_4$  și apă, în cataliză acidă sau bazică, în care are loc hidroliza precursorului și policondensarea progresivă a acestuia până la formarea unei rețele oxidice (polimer anorganic) cu structură poroasă tridimensională. Procesul sol-gel are un rol esențial în sinteza materialelor hibride organice-anorganice (în general, cu schelet anorganic) și a materialelor poroase (în special) datorită condițiilor blânde de procesare (precursori metal-organici, solvenți organici, temperaturi de sinteză scăzute, variabilitate de procesare a stării coloidale). Metoda sol-gel permite nu numai înglobarea unor varietăți largi de funcțiuni organice într-o incintă anorganică (datorită temperaturilor scăzute) ci și amestecarea omogenă a tuturor componentelor la nivel nanometric. Totodată, adaosul de fracțiuni organice poate elimina o serie de neajunsuri ale procesării sol-gel anorganice, cum ar fi apariția de crăpături la acoperiri și utilizarea unor temperaturi ridicate de densificare completă a materialelor [29].

Există o gamă largă de variație a compoziției și structurii, și astfel a proprietăților materialelor, pornind de la compoziția chimică, raportul component organic/anorganic, dimensiunea și structura blocurilor constructoare [65]. Posibilitățile de înglobare a speciilor moleculare (clasa I) sunt larg utilizate pentru obținerea materialelor funcționale ce pot fi aplicate cu succes în optică, cataliză, electrochimie și alte domenii. În cazul materialelor poroase, simpla entrapare a moleculelor funcționale în interiorul matricei presupune riscul levigării componentei active. Prin urmare, în cazul multor aplicații, legarea covalentă la scheletul matricei limitează durata de viață și stabilitatea materialului. Materialele hibride pe bază de siloxan ce aparțin clasei a II-a pot fi sintetizate cu ușurință datorită stabilității hidrolitice ridicate a legăturii Si-C ( $sp^3$ ). Hibrizii astfel obținuți pot fi procesați sub

formă de monoliți [91], geluri, filme subțiri [92], fibre, particule sau pulberi. Varietatea acestor materiale, controlul unic asupra structurii și proprietăților, precum și flexibilitatea compozițională conferă acestor materiale un potențial aplicativ ridicat. Astfel, materialele hibride organic-anorganice pot fi utilizate pentru: sinteza de materiale, fibre și filme bioactive; materiale fotosensibile și generarea luminescenței prin încorporarea diferiților compuși organici și a complexilor organici ai lantanidelor [93, 94]; material optice neliniare prin imobilizarea melaminei și derivaților acesteia în matrici anorganice [95-97]; obținerea de coloane cromatografice [98] etc.

Metoda chimică de sinteză utilizată pentru proiectarea unei anumite rețele hibride, este unul dintre cei mai importanți parametri ai procesului de obținere. Strategii generale de obținere a materialelor hibride organic-anorganice sunt descrise în literatură [78-84].

Materialele hibride organic-anorganice pot fi obținute prin [61, 70]:

- impregnarea matricei anorganice poroase (de obicei  $\text{SiO}_2$ ) cu componente organice, care pot fi polimerizate in situ și care reprezintă o afinitate particulară pentru structura gazdă (clasa I);
- dispersarea sau solvatarea componentei organice într-un amestec sol-gel (doparea sol-gel), când componenta organică este entrapată fizic în structura tridimensională a scheletului anorganic în timpul formării acestuia (clasa I);
- utilizarea unor aducți care prezintă cel puțin o legătură directă C heteroatom nehidrolizabilă care poate fi, fie fixată prin post-sinteză pe un suport anorganic, fie introdusă ca precursor organofuncțional în solul inițial și policondensat cu ceilalți precursori sol-gel (clasa a II-a). Atât materialele amorfe cât și materialele cristaline mezoporoase pot fi obținute prin aceste metode;
- intercalarea compușilor și interpenetrarea polimerilor organic-anorganici se poate realiza prin combinarea materialelor stratificate cu lanțuri organice polimerice (clasa I și II).

Materialele hibride poroase pot fi utilizate cu succes în diferite domenii precum cataliză, optică, tehnologia membranelor etc. [99-101]. În acest scop s-a impus introducerea unor aditivi chimici de control ai uscării, care să conducă la obținerea unor pori și mărimi uniforme, care reduc stresul diferențial de uscare prin minimizarea variațiilor vitezei de evaporare. Aditivii chimici pot fi introduși în sistem sub forma unor compuși organici cu molecula mică: dioli (etilen glicol, 1,2 propan diol), glicerină, acid oxalic, formamidă etc. sau a unor polimeri: polietilenglicol, alcool polivinilic, acid poliacrilic, care odată încorporați în rețeaua de silice, se comportă ca agenți de control ai structurii și morfologiei matricei de silice sau formează un șablon de tip organic [101-105]. Prin înlăturarea șablonului prin ardere sau pe cale chimică, în masa materialului se formează cavități de forma și dimensiunile imprimate de acesta. Structura porilor astfel formați, depinde de anumiți factori precum natura interacției dintre rețeaua gelului și șablonul organici, abilitatea rețelei de a încorpora șablonul, dimensiunea șablonului și restructurarea rețelei după îndepărtarea acestuia [106].

În funcție de natura și mărimea moleculei organice utilizate, precum și de posibilitatea de a dispersa, cât mai uniform, aceste materiale în masa gelului, pot fi obținute (în urma înlăturării acestora prin ardere) produse cu o porozitate și o distribuție a porilor impusă [23].

Controlul gelurilor de silice în vederea aplicării acestora în optică [102], s-a realizat prin reacția dintre TEOS și diol (PEG), evitând varierea raportului

apă:alcoxid, diluția și concentrația catalizatorului [103]. Polietilenglicolul a fost folosit pentru a controla distribuția porilor (de la micropori la macropori) gelurilor de silice [101] și de îmbunătățire a stabilității mecanice a acestora [107]. Polimerul organic a fost încorporat în rețeaua anorganică de silice pentru a-i modifica structura la nivel molecular și nanotehnologic.

### **1.3. Oxizi metalici**

#### **1.3.1. Generalități**

Importanța din ce în ce mai mare pe care materialele oxidice o au în tehnica contemporană, într-o varietate mare de domenii (precum catalizatori, semiconductori, produse ceramice refractare și superrefractare, obținerea de miezuri magnetice pentru bobinele de înaltă frecvență, de memorii magnetice pentru calculatoare electronice etc.), justifică cercetările ample care se efectuează în momentul actual în acest domeniu [108, 109].

Pe lângă determinarea proprietăților generale ale sistemelor oxidice, cercetările întreprinse în acest domeniu vizează găsirea unor metode de obținere care să conducă la compuși oxidici în condiții de puritate maximă, reproductibilitate perfectă, cu eficiență optimă. Datorită acestui fapt una dintre problemele ce prezintă o deosebită importanță, legate de studiul sistemelor oxidice, este aceea referitoare la metodele de obținere a acestora. Acest lucru este justificat de faptul că proprietățile acestor sisteme depind într-o mare măsură de metoda utilizată pentru obținerea lor.

Oxizii metalici constituie o clasă de materiale anorganice cu proprietăți aparținând unei game extraordinare de aplicații, prin urmare, sunt folosiți în multe aplicații tehnologice care implică proprietățile materialelor masive și a straturilor de suprafață [110]. Aceștia joacă un rol important în multe domenii, inclusiv în chimia anorganică și a materialelor, geologie, știința materialelor, inginerie mecanică și electrică etc. Importanța oxizilor metalici constă în varietatea lor, stabilitatea lor chimică, precum și proprietățile lor fizice și chimice deosebite [111].

#### **1.3.2. Metode de obținere a oxizilor metalici**

Metodele utilizate în sinteza oxizilor metalici sunt dintre cele mai diferite cu mențiunea că fiecare metodă se pretează obținerii de pulberi cu anumite particularități. Este evident că orice metodă poate prezenta o serie de avantaje în raport cu unele aplicații dar și unele dezavantaje în raport cu altele. Utilizarea unor metode de sinteză diferite are ca rezultat obținerea unor particule cu morfologie și suprafață specifică diferită.

Cele mai importante caracteristici pe care trebuie să le prezinte o pulbere oxidică cu reactivitate ridicată sunt: dimensiune cât mai redusă a particulelor, distribuție granulometrică îngustă, tendință redusă de aglomerare, puritate avansată, omogenitate compozițională.

##### **1.3.2.1. Metode convenționale de obținere a sistemelor oxidice**

Cea mai uzuală metodă de sinteză a pulberilor oxidice este metoda clasică cunoscută sub numele de metoda ceramică, care are la bază calcinarea unor amestecuri de oxizi și/sau săruri ale metalelor dorite, la temperaturi suficiente de

ridicate astfel încât reacțiile în fază solidă să se desfășoare cu o viteză cât mai mare [112]. În general, sinteza compușilor oxidici prin reacții în fază solidă este condiționată de difuzia reactanților prin stratul de produs de reacție format. Deoarece difuzia în solide se realizează foarte greu, este necesară utilizarea unor amestecuri de materii prime aflate în stare cât mai fin dispersă, cu suprafață specifică cât mai ridicată și cât mai bine omogenizate pentru a asigura o suprafață de contact cât mai mare între granulele de reactanți.

Deseori se întâmplă ca pulberile obținute prin metoda clasică să conțină, pe lângă produsul principal de reacție, și faze secundare sau resturi de materii prime ne-reacționate, la care se adaugă și faptul că datorită multiplelor etape intermediare de măcinare fină, riscul de impurificare a compusului dorit este destul de mare. Această metodă prezintă o serie de avantaje: materii prime ușor accesibile, implementare la scară industrială și nu în ultimul rând lipsa necesității unor echipamente sofisticate.

O varietate de oxizi metalici, atât simpli cât și micști, sunt sintetizați prin metoda ceramică (convențională) atât în laborator cât și la scară industrială urmată de încălzire repetată și mojarare.

### 1.3.2.2. Metode neconvenționale de obținere a sistemelor oxidice

Pe lângă metodele clasice (convenționale) de sinteză cum ar fi reacția oxizilor în fază solidă, descompunerea termică a coprecipitatelor de hidroxizi, carbonați, oxalați etc. [109] necesitatea obținerii de materiale oxidice cu structură și proprietăți reproductibile, controlate, solicitate de tehnica modernă, a condus la apariția de noi metode, neconvenționale (metode chimice umede).

Căile alternative în sinteza materialelor oxidice conferă materialelor proprietăți superioare comparativ cu a celor obținute prin metodele convenționale.

Cu toate acestea, necesitatea unor rute alternative de sinteză a materialelor oxidice a apărut datorită problemelor de natură intrinsecă privind: neomogenitatea produselor obținute prin metodele ceramice; încorporarea impurităților chimice în timpul etapei de mojarare și încălzirii repetate; rugozitatea particulelor obținute din căi convenționale, le fac nepotrivite în utilizarea acestora pentru acoperiri. Proprietățile fizico-chimice ale materialelor sunt determinate de alegerea metodelor de sinteză, acest lucru este crucial pentru controlul compoziției, structurii și morfologiei materialului rezultat [113].

Cercetările în domeniul nanoștiinței au dus la dezvoltarea și perfecționarea metodelor neconvenționale și precursori ce conduc la obținerea sistemelor oxidice (simple sau mixte) cu proprietăți performante.

Dintre metodele neconvenționale de sinteză mai des utilizare amintim: metoda coprecipitării, metoda hidrotermală, metoda combustiei (cu mai multe variante), metoda microemulsiei; descompunerea precursorilor organo-metalici; procesarea sol-gel, cristalizare controlată a fazelor amorfe, procesare sonochimică, piroliza hidrotermală, condensare în gaz inert, conversie prin sprayere.

Aceste metode prezintă o serie de avantaje [114-118]:

- distribuția omogenă la scară moleculară a oxizilor simpli, așadar condiții de maximă reactivitate;
- granulație fină, suprafață specifică și porozitate mare a oxizilor micști obținuți, datorită temperaturii de formare relativ scăzute, proprietăți deosebit de importante pentru activitatea catalitică;
- un control mai riguros asupra dimensiunilor particulelor cristaline;



- faze oxidice slab cristalizate sau chiar amorfe obținute la temperaturi joase; pornind de la această stare, în urma unui tratament termic corespunzător, se poate obține starea de cristalinitate și suprafață specifică dorită, impuse de scopul urmărit;
- reactivitatea fazelor amorfe, care face posibilă participarea lor la diferite transformări fizico-chimice, ceea ce este mult mai dificil în cazul fazelor cristalizate.

În tabelul 1 este prezentată o comparație între metodele de sinteză mai sus amintite.

Tabelul 1. Caracteristicile metodelor de sinteză

Metodă de sinteză	Procesare	Temperatură de sinteză	Timp de reacție	Solvent
<b>Sol-gel</b>	foarte simplă, condiții ambientale	temperatura camerei	minute-ore	apă-etanol
<b>Hidrotermală</b>	simplă, presiune înaltă	200-240 °C	ore-zile	apă-etanol
<b>Co-precipitare</b>	foarte simplă, condiții ambientale	20-90 °C	minute	apă
<b>Microemulsie</b>	complicată, condiții ambientale	20-50 °C	ore	solvenți organici
<b>Descompunere termică</b>	simplă, atmosferă inertă/aer	100-320 °C	minute-ore	apă, etanol

**1.3.2.2.1. Metoda coprecipitării** este o metodă simplă, facilă și convenabilă pentru sinteza nanoparticulelor oxidice. Prin descompunerea termică a produșilor rezultați prin coprecipitare sub formă de hidroxizi, carbonați, oxalați sau săruri organice insolubile din soluții ce conțin ionii metalici respectivi, se obțin compuși oxidici cu proprietăți caracteristice [108]. Ca reactivi de precipitare pot fi folosiți amoniacul, carbonatul de amoniu, oxalatul de amoniu, ureea etc.

Metoda bazată pe calcinarea unor coprecipitate de oxizi sau săruri se află la granița dintre metoda clasică (bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi, hidroxizi sau săruri), și metodele neconvenționale (în care se pornește de la sinteza unor precursori specifici).

Avantajele metodei bazate pe calcinarea unor coprecipitate de hidroxizi sau săruri constau în: condiții mai bune de reacție între faze, creșteri vizibile ale vitezei de reacție, timpi de reacție mai mici comparativ cu metoda clasică datorită reactivității oxizilor rezultați în starea amorfă, temperatură de calcinare mai redusă decât în cazul amestecurilor mecanice ale oxizilor simpli [108, 119, 120], prin descompunerea termică se obțin amestecuri omogene cu grad mare de dispersie.

Metoda coprecipitării se poate aplica doar în cazul ionilor metalici care formează hidroxizi, carbonați, oxalați, formați practic insolubili. Coprecipitatele de hidroxizi sunt foarte dificil de obținut în stare pură datorită proprietății lor de a reține impurități solubile adsorbite care se pot regăsi, după calcinare, în produsul final și datorită necesității unui control riguros al pH-ului [122].

### 1.3.2.2.2. Metoda hidrotermală

Metoda de sinteză hidrotermală s-a dovedit a fi potrivită pentru prepararea materialelor micro- și nanocristaline. Formarea oxizilor metalici prin metoda hidrotermală se poate desfășura după următorul mecanism: ionii metalici 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 generează nanostructuri de oxizi metalici [121]. În condițiile supercritice create în autoclave, apa acționează ca un reactant accelerând cinetica reacției de hidroliză. Temperatura înaltă creează o nucleare și o creștere rapidă a particulelor noi formate, ceea ce determină formarea nanoparticulelor cu dimensiuni mici.

Controlul morfologiei nanoparticulelor sintetizate se poate realiza prin optimizarea parametrilor de reacție cum ar fi: timpul de reacție, temperatura, tipul de solventului, natura precursorilor, pH-ul [122].

### 1.3.2.2.3. Metoda microemulsiilor

Metoda are la bază dispersia a două faze nemiscibile (apă și ulei), în prezența unui surfactant, a cărui molecule pot forma un strat la interfața dintre ulei și apă. Părțile hidrofobe ale moleculei de surfactant sunt dizolvate în faza uleioasă iar grupele hidrofile sunt dizolvate în faza apoasă. În sistemele binare (apă/surfactant sau ulei/surfactant) se pot forma structuri de astfel de tipuri, care pot coexista cu faze predominant apoase sau uleioase [123, 124].

Metoda microemulsiei poate fi împărțită în: metoda micelilor normale (emulsii de ulei în apă) respectiv metoda micelilor inverse (emulsii de apă în ulei). În ambele situații se adaugă surfactanți pentru a forma micelii sferice, cu dimensiuni cuprinse în domeniul 10-100 nm [125-128].

În vederea obținerii nanoparticulelor oxidice se folosește în general metoda micelilor inverse, când picăturile ultrafine de soluție apoasă (ce conțin sărurile metalelor corespunzătoare) aflate în suspensie în componentul organic, acționează ca un microreactor. Emulsia este tratată cu soluție de NaOH, când are loc coprecipitarea hidroxizilor ionilor metalici în interiorul picăturilor. De asemenea, s-a utilizat și metoda microemulsiilor combinată cu ultrasonarea [129]. 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 [130].

**1.3.2.2.4. Metoda prin spray piroliză** este o tehnică recomandată în sintetizarea compușilor de puritate și omogenitate ridicată, cu dimensiuni mai mici de 100 nm. Spray piroliza se poate realiza prin două metode:

- prin pulverizarea unei soluții sub forma unui film/pelicule subțiri pe o suprafață încălzită pe care componentii sistemului reacționează formând un compus chimic. Reactanții chimici sunt selectați astfel încât produșii nedorți să fie volatili la temperatura la care are loc depunerea [131].
- prin introducerea precursorului sub formă de soluție apoasă într-un cuptor rotativ printr-o duză. În aria încălzită soluția este uscată și sărurile metalice se descompun și formează un amestec intim de oxizi metalici. Pulberile astfel obținute sunt colectate cu ajutorul

unui jet de aer și supuse tratamentului termic necesar obținerii produsului dorit [131].

Această metodă reprezintă o procedură convenabilă pentru obținerea particulelor fine, dispersate, de formă și dimensiune dorită și compoziție variabilă. Produsul rezultat, sub formă de pulberi, constă în general din particule sferice a căror diametru final este determinat de cel al picăturilor originale. Metoda oferă anumite avantaje comparativ cu alte metode (precipitarea din soluții omogene) deoarece este simplă, rapidă și continuă.

**1.3.2.2.5. Metoda combustiei** este o tehnică importantă în obținerea sistemelor oxidice cu proprietăți performante și are la bază o reacție chimică (redox) puternic exotermă între un agent oxidant, reprezentat cel mai adesea de azotați ai metalelor dorite și diverși agenți reducători, sau combustibili cu caracter organic [23]. Este de remarcat faptul că intervalul de timp dintre inițierea reacției de combustie și respectiv finalizarea acesteia este de numai câteva secunde.

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

- combustia în soluție (SC) constă în tratarea termică la temperatură controlată a unei soluții apoase ce conține azotații metalici și un compus organic corespunzător (acid citric, glicină uree etc.). În timpul deshidratării are loc o reacție redox puternic exotermă, rapidă, ce determină aprinderea amestecului de reacție [132]. Produsul obținut este solid, foarte ușor (pufos) ce conține sistemul oxidic urmărit, care ulterior poate fi supus unor tratamente termice adecvate [133].
- 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 de o sursă externă (fir de wolfram, microunde sau laser) [134, 135].

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

Au fost dezvoltate numeroase variante ale acestei metode, bazate pe utilizarea diferiților agenți combustibili cu proprietăți avantajoase [136], precum și utilizarea precursorilor metalici ce conțin în molecula lor, de cele mai multe ori ca ligand, un component organic [137].

#### **1.3.2.2.6. Metoda "Pechini"**

Metoda Pechini de sinteză [138-141] denumită și *metoda precursorilor polimerici* sau *metoda lichidelor amestecate* [142] permite sinteza sistemelor oxidice cu un foarte bun control al stoechiometriei reactanților și produșilor de reacție, omogenitate avansată în amestecul de reacție și cu un grad înalt de reproductibilitate față de metodele clasice, temperaturi de obținere mai scăzute în sinteză [23].

Metoda constă în formarea unui compus coordinativ (chelate) ce rezultă din reacția unui acid hidroxicarboxilic (acidul citric) și cationii doriți, introduși în sistem prin săruri solubile (azotați metalici). Soluția alcătuită din acid citric și săruri solubile se amestecă cu un alcool polihidroxic (etilen glicol), și se încălzește la temperaturi de 80 – 100 °C până la formarea unei soluții clare. Cu ridicarea temperaturii la

valori cuprinse între 150 – 250 °C au loc reacții de policondensare cu participarea grupărilor –COOH și –OH. După desfășurarea reacțiilor de policondensare rezultă o rășină ce conține ioni metalici uniform distribuiți [23].

În funcție de modalitatea în care este condus procesul de sinteză și scopul căruia îi este destinat produsul, acesta poate fi sau nu supus unor operații ulterioare de sinterizare și tratament termic adecvat în scopul creșterii cristalinității.

#### 1.3.2.2.7. Descompunerea termică a compușilor organo-metalici

Materialele oxidice cu dimensiuni mai mici (nanometrice) față de cele obținute prin precipitare, pot fi sintetizate utilizând descompunerea termică a compușilor organo-metalici. Precursorul organo-metalic poate conține *acetyl acetonat de metal*  $[M(acac)_n]$  ( $M = Fe, Ni, Co, Mn, Cr; n = 2 \text{ sau } 3$ ), *cupferonat de metal*  $[M^*(Cup_x)_n]$  ( $M = \text{ion de metal; Cup} = \text{N-nitrosofenilhidroxilamină}$ ) [143] sau compuși coordinativi cu anioni de tip carboxilat [144].

Prin reacția de descompunere termică a compușilor coordinativi se pot obține oxizi simpli și micști cu structuri variabile (de tip spinel [145, 146], granat [147], hexagonal [148], perovskit [149]). Această metodă de sinteză este considerată o metodă eficientă datorită avantajelor pe care le deține:

- reproductibilitatea în sinteză;
- accesibilitatea (majoritatea materialelor prime au costuri moderate);
- diversitatea combinațiilor ionilor metalici (abilitatea de coordonare cu o varietate de liganzi, precum și versatilitatea gradului de combinare);
- omogenitatea sistemelor oxidice mixte;
- dimensiunea particulelor oxidice sub 50 nm, este inferioară celei obținute prin metodele convenționale sau alte metode neconvenționale, datorită temperaturilor de descompunere.

Compușii coordinativi utilizați ca precursori în sinteza oxizilor micști aparțin uneia din următoarele grupe:

- anioni complecși-cationi complecși (complecși micști);
- compuși coordinativi polinucleari.

Reacțiile procesului de descompunere a diferiților carboxilați metalici (mono, poli și hidroxi) au fost cele mai studiate reacții chimice în ultimul deceniu. Dintre compușii carboxilici simpli, formații și oxalații au fost cei mai analizați, dar și complexul acizilor carboxilici nesaturați și aromatici cum ar fi maleații și ftalații au fost de asemenea investigați.

Comparativ cu compușii monocarboxilici alifatici (formiat, acetat, propionat, malonat, succinat), cei dicarboxilici prezintă rezultate promițătoare datorită exotermicității lor în timpul reacției de descompunere. Acizii polihidroxicarboxilici (cum ar fi acidul oxalic, malonic, malic, tartric, gluconic, citric) se comportă ca agenți de complexare cu diferiți atomi donori de oxigen și prezintă o afinitate diferită față de ioni metalici (formează diferite geometrii de coordonare în funcție de mediul de reacție).

În general, în timpul oxidării degradative a liganzilor de tip carboxilat ai compușilor de coordonare, se pot izola diferiți intermediari ai produșilor de reacție precum oxalați [150, 151], malonați [152, 153], acetati [154, 155] etc. Complecșii de tip oxalat (acid oxalic, HOOC-COOH) sunt considerați "precursorii pionieri" în sinteza oxizilor mixti, proprietățile lor termice fiind studiate pe larg.

În cadrul tezei studiem oxizii de fier și nichel. Una dintre metodele performante de obținere a oxizilor metalici și în mod deosebit a oxizilor studiați este metoda descompunerii termice a combinațiilor complexe carboxilice care a fost utilizată, în cadrul grupului de cercetare, la obținerea de sisteme oxidice mixte și simple [156].

Metoda se înscrie pe linia preocupărilor pentru eliminarea sau reducerea dezavantajelor specifice metodei clasice de sinteză a compușilor oxidici, bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi sau/și săruri.

Descompunerea termică a precursorilor decurge în două etape:

- obținerea precursorului în urma reacției redox dintre ionii metalici corespunzători și compusul organic respectiv;
- descompunerea termică a precursorului.

Principalele avantaje ale acestei metode sunt date de descompunerea la temperaturi scăzute, fapt ce conduce la obținerea unui amestec perfect omogen de oxizi în stare amorfă, cu reactivitate ridicată și posibilitatea obținerii de particule nanometrice [109].

Conversia termică a combinațiilor complexe cu liganzi organici este intens studiată și utilizată, datorită avantajelor pe care le prezintă cum ar fi: realizarea unei distribuții omogene la scară moleculară a oxizilor metalici și condiții de maximă reactivitate între aceștia; temperatura de obținere este net inferioară celei de sinterizare precum și celor întâlnite în cazul altor metode; oxizii astfel obținuți au o granulație foarte fină, cu suprafață specifică și porozitate mare, proprietăți importante în activitatea catalitică a acestora [109, 145, 157].

Obținerea sistemelor oxidice prin descompunerea termică a complexilor metalici cu liganzi organici reprezintă un subiect de mare interes deoarece permite obținerea de nanoparticule oxidice, pure și stoechiometrice [158, 159].

Descompunerea termică a combinațiilor complexe cu liganzi - anioni carboxilat a devenit un subiect de interes datorită diverselor lor aplicații. Anionii de tip carboxilat (acetat, formiat, oxalat, malonat etc.) reprezintă una din clasele de liganzi cel mai frecvent utilizată pentru sinteza sistemelor oxidice nanometrice datorită diverselor posibilități de coordonare la ionii metalici [160]. Capacitatea de complexare a anionilor carboxilat și descompunerea acestora la temperaturi relativ joase permit obținerea ca produși finali de termoliză a unor oxizi metalici utilizați ca senzori de gaz, coloranți ceramici, catalizatori, fotoconductori, materiale magnetice etc. [161-168].

Natura precursorului (a combinației complexe) joacă un rol foarte important în sinteza sistemelor oxidice sub formă de nanoparticule. În cazul obținerii sistemelor oxidice mixte se urmărește în special utilizarea ca precursori a unor combinații complexe heteropolinucleare, deoarece acestea generează prin descompunere termică oxizi micști de compoziție dată, sub formă de nanoparticule [169-171]. Pe lângă natura precursorului, un rol important îl are viteza de încălzire, temperatura și timpul de calcinare precum și atmosfera din cuptor. Modalitatea în care se realizează descompunerea termică permite controlul caracteristicilor structurale și morfologice ale produșilor de descompunere care pot fi oxizi simpli sau micști [109].

Printre primele referiri la utilizarea combinațiilor complexe drept precursori în procesul de obținere a oxizilor micști se situează cele ale lui Paris [172]. Acesta a obținut complecși metalici trioxalici de tipul  $H_4Mg[M(C_2O_4)_3]_2$  sau  $H_4Mg[M_1M_2(C_2O_4)_3]$ . Prin descompunerea termică a combinației complexe  $H_4Mg[Cr(C_2O_4)_3]_2 \cdot 12H_2O$ , cromitul de magneziu ( $MgCr_2O_4$ ) s-a obținut la 500 °C, în

timp ce pornind de la amestecul de MgO și Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinteza cromitului necesită temperaturi de 1100 °C și durate lungi de tratament termic.

Un rol important în obținerea combinațiilor complexe ca precursori ai sistemelor oxidice mixte l-a avut școala românească de chimie coordinativă, prin multitudinea lucrărilor științifice publicate, în domeniu, de-a lungul timpului. Macarovici și colaboratorii [109] au obținut oxizi micști prin descompunerea termică (în intervalul de temperatură 300-500 °C [108, 173]) a unor combinații complexe mixte: cu cation complex-aminocomplecși ai Co(III) sau Cr(III) și anion complex (oxalatotitanați, tartratotitanați etc.).

Un următor pas în dezvoltarea metodei precursorilor utilizând compușii de coordinare a fost realizat de către Brezeanu și colaboratorii [109] care au utilizat ca precursori compuși de coordinare polinucleari, pentru obținerea sistemelor oxidice mixte cu structuri diferite (spinel, granat, perovskit). Au sintetizat combinații complexe homo-, respectiv hetero-polinucleare, în care toți ionii metalici se găsesc în aceeași sferă de coordinare (sfera interioară de coordinare). S-au utilizat ca liganzi specii ce pot funcționa în punte, cu generare de complecși cu structură polimeră, în care este posibilă substituția izomorfă a ionilor metalici cu raze apropiate, în orice raport [109, 170, 171]. Obținerea sistemelor oxidice mixte prin conversia termică a combinațiilor complexe polinucleare prezintă ca avantaj suplimentar realizarea unei distribuții perfect omogene a oxizilor metalici; temperaturile de formare a oxizilor micști sunt mult inferioare comparativ cu alte metode (30-400 °C pentru ferite, 40-600 °C pentru cromiți și 30-625 °C pentru cobaltiți [177]), se obțin oxizi de granulație foarte fină etc.

Combinațiile complexe homo- sau polinucleare de tip glioxilat pot funcționa ca precursori pentru obținerea de sisteme oxidice simple sau mixte, fiind utilizate cu succes la obținerea sistemelor oxidice cu proprietăți catalitice [178], electrocatalitice [179], optice [180] și magnetice [181].

#### 1.4. Oxidul de nichel

NiO este un oxid metalic tranzițional important cu structură cubică, având parametrul de rețea de 0,4195 nm. Ca mulți alți oxizi metalici binari, NiO este de obicei non-stoichiometric, ceea ce înseamnă că raportul Ni:O se abate de la valoarea de 1:1. Datorită defectelor structurale, NiO este un semiconductor de tip p [182, 183]. Oxidul de nichel a atras atenția cercetătorilor datorită aplicațiilor sale în diverse domenii, cum ar fi cataliză [184], senzori de gaze [185], filme electrochimice [186], electrod în pile de combustie [187], catozi de baterii [188], materiale magnetice [189] și dispozitive fotovoltaice [190] etc. Nanoparticule NiO prezintă un interes științific datorat potențialelor aplicații și proprietăților speciale atât fizice cât și chimice.

Nanoparticulele de NiO posedă proprietăți îmbunătățite comparativ cu cele ale oxidului de nichel masiv [191, 192]. NiO masiv prezintă un caracter antiferomagnetic sub temperatura Neel de 523 K. Proprietățile magnetice ale NiO sunt modificate prin reducerea dimensiunii particulelor. Din studiile de literatură s-a constatat că schimbarea caracterului NiO de la antiferomagnetic la cel superparamagnetic (300 K) are loc ca urmare a scăderii dimensiunii particulelor până la aproximativ 100 nm; superparamagnetismul se accentuează cu scăderea dimensiunii particulelor [193].

Proprietățile structurale ale particulelor cum ar fi morfologia, mărimea particulei, distribuția după mărime, sunt strâns legate de metoda de sinteză. Au

fost raportate o serie de metode de sinteză a nanoparticulelor de NiO cum ar fi metoda hidrotermală, a precipitării, tehnica sol-gel, metoda emulsiei etc [194-196]. Spray piroliza a fost utilizată pentru a produce nanoparticule de NiO cu formă sferică și o distribuție îngustă a mărimii. Pentru a controla dimensiunea particulelor și gradul de aglomerare, au fost propuse o serie de metode chimice umede cum ar fi metoda solvenților organici sau precipitarea într-o singură etapă [197]. Descompunerea termică este folosită pe scară largă datorită avantajelor pe care le are în controlul dimensiunii și morfologia nanoparticulelor [198].

## 1.5. Oxidul de fier

Oxidul de fier este unul dintre cei mai utilizați oxizi metalici având aplicații variate în știință și în multe domenii industriale. Datorită proprietăților magnetice, optice, electronice, duritate, activitate catalitică, rezistivitate a suprafeței, oxizii de fier sunt folosiți ca abrazivi, catalizatori, senzori de gaz, pigmenți, fotoanodi pentru celule fotoelectronice sau ca agenți de polișare [199].

În funcție de starea de oxidare a fierului și de formele polimorfe, oxizii de fier pot fi clasificați astfel: FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, β-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Wüstita (FeO) este un oxid de fier nestoechiometric, de culoare neagră, ce conține numai ioni de Fe divalenți. Structura sa este similară cu cea a NaCl și se bazează pe împachetări de anioni cubic compacte (ccp). FeO este un intermediar important în reducerea minereurilor de fier [200].

Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) este un oxid mixt, FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ce conține în rețea ambele tipuri de ioni ai fierului (Fe<sup>2+</sup> și Fe<sup>3+</sup>) alături de ioni O<sup>2-</sup>. Prezintă o structură de tip spinel invers. Spre deosebire de ceilalți oxizi ai fierului, care au proprietăți paramagnetice, magnetita este feromagnetică (mai exact atiferomagnetică) și conduce relativ bine curentul electric. Împreună cu titanomagnetita este responsabilă pentru proprietățile magnetice ale rocilor, ceea ce face obiectul studiilor paleontologice [200, 201].

Hematita (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) este cel mai cunoscut oxid de Fe mineral, se găsește răspândit în soluri și roci. Dacă este sub formă fin divizată culoarea sa este roșie, și neagră sau gri stralucitor dacă este material masiv. Hematita prezintă structură de corindon bazată pe împachetări de anioni hexagonal compacte (hcp). α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este extrem de stabil și adesea este produsul final al transformărilor celorlalți oxizi de fier. Este un pigment important și un minereu valoros [200].

Maghemita (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) este un material roșu-brun ferimagnetic, izostructural cu magnetita, dar cu interstiții deficiente în cationi. Apare în sol ca produs de dezagregare al magnetitei și ca produs la încălzirea altor oxizi de fier în prezența materiei organice. Maghemita este un pigment magnetic important [200].

β-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sunt compuși rari care au fost sintetizați doar în laborator. Primul a fost obținut prin dehidroxilarea β-FeOOH la 170 °C în vid. Obținerea lui ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a fost raportată pentru prima dată în 1934 [202], iar în 1963 faza a fost încadrată în sistemul monoclinic în urma studiilor de difracție cu raze X [203]. Există ca formă pură dezordonată dar și ca formă ordonată ceea ce se asociază cu hematita sau maghemita. Se poate obține prin diferite metode și se transformă în hematită la temperaturi de 500-750 °C în funcție de metoda de obținere [200].

## 1.6. Nanocompozite pe bază de SiO<sub>2</sub>

Nanocompozitele constau în cel puțin două faze de compoziție chimică și structuri diferite. Acestea presupun existența așa numitei matrici care formează o rețea polimerică tridimensională, în care materialele (de obicei active) sunt dispersate sub formă de nanoparticule monofazice și policristaline [18].

Dacă matricea polimerică este nanostructurată, cu pori de dimensiuni și forme controlate înainte de formarea de nanoparticule, atunci matricea conține domenii de natură chimică diferită divizate pe interfețe, ceea ce reflectă un grad ridicat de organizare nanostructurală. Prezența acestui tip de interfețe în sistemele polimerice permite un control amanunțit al creșterii nanoparticulelor, al mărimii și al formelor de distribuție a acestora [204].

Nanoparticulele pot fi înglobate utilizând matrici anorganice, organice sau hibride. Matricea organică este de obicei un polimer, iar matricea anorganică (cea mai utilizată este silicea) este compusă din oxizi și obținută printr-o reacție hidrolitică de policondensare de tip sol-gel. Alegerea matricii corespunzătoare este condiționată de domeniul de aplicabilitate al compusului respectiv. Rolul matricii este foarte important deoarece în matrice nanoparticulele se transformă în nanomaterial, ceea ce permite valorificarea proprietăților speciale ale acestora [4].

Utilizarea matricii anorganice de SiO<sub>2</sub> în locul matricelor polimerice tradiționale oferă o serie de avantaje importante: posibilitatea varierii conținutului de oxid metalic într-un interval larg, creșterea stabilității termice a materialului nanocompozit datorită înlocuirii matricii polimerice cu cea anorganică, simplificarea operațiilor tehnologice, spre exemplu absența etapei de sinteză a polimerilor inițiali [205].

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

Sistemele compozite ce conțin particule foarte mici prezintă proprietăți speciale comparativ cu materialele masive, ceea ce ar putea duce la noi căi de utilizare în domeniul tehnologic. Aceste proprietăți sunt puternic dependente de dimensiunea particulelor, interacțiunile ce au loc la interfața matrice/nanoparticule, precum și de gradul de dispersie a nanoparticulelor în matricea gazdă [206]. Din punct de vedere fundamental și industrial, este foarte important controlul acestor parametri ce depind, în mod special, de metodele de obținere.

Prin metoda sol-gel se obțin materiale organic-anorganice funcționalizate compuse dintr-o matrice (ce poate fi organică, anorganică sau hibridă) și o fază (sau mai multe) anorganică dispersată [207].

Avantajele procesării sol-gel, cum ar fi condițiile blânde de reacție (temperaturile scăzute), controlul asupra structurii și cineticii procesului, precum și disponibilitatea largă în alegerea precursorilor permit obținerea unei varietăți mari de materiale structurate. Acest lucru permite formarea in situ a materialelor hibride organic-anorganice sau a nanocompozitelor, materiale ce prezintă proprietăți total diferite de cele ale materialelor clasice [208].

Utilizând tehnica sol-gel, faza anorganică prezintă o dispersie excelentă, deoarece punctul de pornire în formarea unei rețele tridimensionale este o specie moleculară.



Prin controlul condițiilor de reacție, separarea fazelor la scară microscopică este evitată, și astfel se pot obține materiale omogene. Un parametru important în formarea nanocompozitelor omogene și a proprietăților finale ale acestora este interacția dintre matricea polimerică și faza anorganică (interacții interfaciale) [209].

Nanocompozitele obținute prin procesul sol-gel pot fi formate *in situ* sau *ex-situ*.

*Metodele in situ* pentru sinteza nanomaterialelor au la bază prepararea unui amestec ce conține precursorii matricei și faza dispersată. Prin urmare, dezvoltarea diferitelor faze se realizează prin reacții chimice și/sau prin transformări fizico-chimice. Toate componentele sunt amestecate în stare lichidă, evoluția nanocompozitelor este relaționată cu reacțiile de hidroliză și condensare ale precursorilor ce vor forma matricea, în interiorul căreia este obținută (simultan sau într-o etapă secundară) faza dispersată. Faza dispersată poate fi sintetizată în interiorul matricei prin diferite reacții chimice sau poate fi obținută în urma tratamentului termic sau prin precipitare indusă de evaporarea solventului.

Un avantaj clar al rutei *in situ* este reducerea numărului etapelor în prepararea materialelor. Dezavantajul este dat de posibilitatea interacțiilor dintre procesele ce pot conduce la formarea a două sau a mai multor faze, ceea ce face dificil (sau chiar imposibil) controlul dezvoltării micro/nanostructurilor dorite [210].

În mod contrar, *metodele ex-situ* necesită mai multe etape: în general atât matricea cât și faza dispersată sunt sintetizate separat, după care sunt amestecate împreună. Astfel, cele două (sau mai multe) sisteme pot fi amestecate în diferite etape ale dezvoltării lor. Scopul principal este acela, ca prin evitarea pe cât posibil a interacțiilor dintre procesele chimice diferite, să conducă la un control cât mai bun al microstructurii materialului final [210].

Nanocompozitele pe bază de oxizi metalici ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , NiO) pot fi obținute fie prin dispersarea particulelor oxidice coprecipitate în diferite matrici [211-213], fie prin obținerea *in situ* a nanoparticulelor [214-217].

Materialele nanocompozite studiate sunt formate din oxizi simpli sub formă de nanoparticule, magnetice ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [218] sau nemagnetice (NiO) [219], sau din oxizi micști de tip ferite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) [220, 221] dispersați în matrici de silice. Forma nanoparticulelor și omogenitatea dispersiei în matricea solidă sunt factori importanți. Este necesar de a urmări atât obținerea unei distribuții cât mai *omogene* a nanoparticulelor în matrice, cât și *uniformitatea* dimensiunii acestora.

## 1.7. Proprietățile magnetice ale materialelor

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

Mărimile fizice ce caracterizează proprietățile magnetice ale substanțelor sunt sumarizate în ceea ce urmează [222]:

Magnetizarea poate fi *permanentă* dacă se manifestă și după dispariția câmpului magnetic exterior, sau *temporală* dacă se manifestă numai în prezența unui câmp exterior.

- magnetizarea specifică ( $\sigma$ ), reprezintă momentul magnetic raportat la unitatea de masă:

$$[\sigma]_{SI} = \text{Am}^2/\text{kg}$$

Susceptibilitatea magnetică ( $\chi$ ) descrie relația dintre magnetizarea substanței și câmpul magnetic aplicat (de intensitate H).

- susceptibilitatea magnetică masică ( $\chi_p$ ):

$$[\chi]_{SI} = \text{m}^3/\text{Kg}$$

Inducția câmpului magnetic în substanță (B) este dată de relația:

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M, \text{ unde } \mu_0 \text{ este permeabilitatea absolută a vidului (Henry/m)}$$

În tabelul 2 sunt prezentate principalele mărimi și unitățile de măsură ale acestora [223].

Tabel 2. Mărimi și unități de măsură de caracterizare a materialelor magnetice.

Mărimă	Simbol	Unități de măsură		Factor de conversie
		S.I.	CGS	
Inducție magnetică	B	Tesla (T)	Gauss (G)	1T = 10 <sup>4</sup> G
Câmp magnetic	H	A/m	Oersted (Oe)	1A/m = 4π/10 <sup>3</sup> Oe
Magnetizare	M	A/m	emu/cm <sup>3</sup>	1A/m = 1 emu/g
Magnetizare specifică (de masă)	σ	Am <sup>2</sup> /kg	emu/g	1Am <sup>2</sup> /kg = 1 emu/g
Moment magnetic	M	Am <sup>2</sup>	emu	1Am <sup>2</sup> = 10 <sup>3</sup> emu
Susceptibilitate volumică	κ	Adimensional	Adimensional	4π (SI) = 1 (cgs)
Susceptibilitate specifică (de masă)	χ	m <sup>3</sup> /kg	emu/Oe.g	1m <sup>3</sup> /kg = 10 <sup>3</sup> /4π emu/Oe.g
Permeabilitate	M <sub>0</sub>	H/m	adimensional	4π*10 <sup>-7</sup> H/m = 1(cgs)

În funcție de comportarea magnetică, materialele pot fi grupate în cinci categorii, funcție de susceptibilitatea și permeabilitatea magnetică, și anume: materiale diamagnetice, materiale paramagnetice, materiale feromagnetice, materiale antiferomagnetice și materiale ferimagnetice.

În *materialele diamagnetice* atomii nu prezintă moment magnetic în absența unui câmp magnetic exterior. Sub acțiunea unui câmp magnetic aplicat (H), apare o magnetizare ușoară, opusă câmpului aplicat. Susceptibilitatea magnetică are în acest caz valori mici și negative, fiind independentă de temperatură.

În cazul *materialelor paramagnetice*, unii atomi sau ioni ai materialului prezintă un moment magnetic net, datorită prezenței electronilor necuplați. În absența unor interacțiuni directe între momentele magnetice atomice și cu câmp magnetic extern, datorită agitației termice, momentele magnetice sunt haotic orientate și magnetizarea substanței este nulă. Aplicând însă un câmp magnetic extern (H) are loc o aliniere parțială a momentelor individuale pe direcția câmpului, cu apariția unei magnetizări diferite de zero ce crește monoton cu creșterea câmpului magnetic extern. Susceptibilitatea magnetică în acest caz este pozitivă și depinde puternic de temperatură, conform legii Curie-Wise care ține cont de interacția momentelor individuale:

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

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

$$\chi = C / T$$

*Materialele feromagnetice* prezintă o orientare paralelă a momentelor magnetice a atomilor componenți, rezultând o magnetizare netă ridicată, chiar și în absența unui câmp magnetic exterior [224-227]. Acestea se caracterizează prin: magnetizarea spontană, magnetizarea de saturație și temperatura Curie (figura 3).

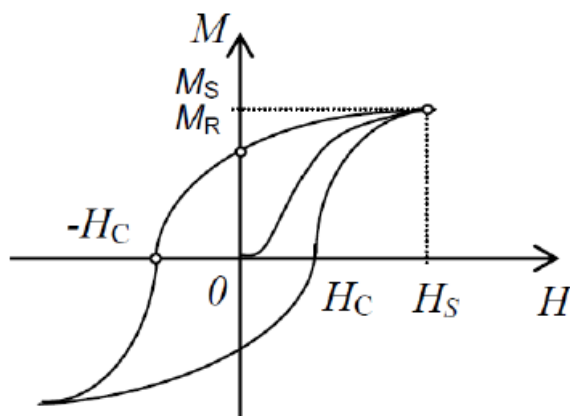


Figura 3. Forma unui ciclu de histerezis și parametrii caracteristici

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

Pe lângă temperatura Curie și magnetizarea de saturație feromagneții pot reține o memorie a câmpului aplicat, odată ce este îndepărtat. Acest comportament poartă denumirea de histereză, iar dependența grafică a magnetizării cu câmpul magnetic poartă denumirea de ciclu (buclă) de histerezis (figura 3).

Prin aplicarea unui câmp magnetic exterior materialul ajunge la saturație ( $M_s$ ). Dacă după îndepărtarea câmpului magnetic exterior magnetizarea este diferită de zero, aceasta se numește magnetizare remanentă ( $M_r$ ). Valoarea câmpului magnetic corespunzătoare magnetizării de remanență se numește câmp coercitiv ( $H_c$ ) [223].

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

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

Aceste materiale sunt multidomeniale, precum materialele feromagnetice, iar comportarea lor este asemănătoare, deși prezintă valori mai mici ale magnetizării de saturație. Structura magnetică este compusă din două subrețele

magnetice (A și B) separate prin atomi de O. Interacțiile de schimb sunt mediate de ionii  $O^{2-}$ . Acest tip de interacții sunt numite indirecte sau interacții de superschimb. Cele mai puternice interacții de superschimb duc la o aliniere antiparalelă a spinilor aceluiași element între cele două subrețele A (tetraedrică) și B (octaedrică).

În ferimagneți, momentele magnetice ale subrețelilor A și B nu sunt egale, rezultând un moment magnetic net. Aceștia prezintă toate caracteristicile comportamentului feromagnetic: magnetizare spontană, temperatura Curie, histereză, remanență.

*Superparamagnetismul* este un fenomen prin care materialele magnetice pot manifesta un comportament similar paramagnetismului chiar și la temperaturi sub temperatura Curie sau Néel. Substanțele superparamagnetice sunt alcătuite din particule feromagnetice foarte mici, câmpul coercitiv și cel remanent devenind nule. Pentru particulele superparamagnetice momentul magnetic în absența unui câmp și la  $T > 0K$  se apropie de valoarea 0. Datorită dimensiunilor lor reduse acestea își pot schimba direcția în mod aleator sub influența fluctuațiilor de energie termică.

Sub temperatura Curie materialele superparamagnetice prezintă un comportament similar cu cel al materialelor paramagnetice. Momentele magnetice devin statistic aliniată, însă momentul magnetic total este mult mai mare, prin urmare susceptibilitatea este mult mai mare decât cea caracteristică materialelor paramagnetice. Temperatura de blocare magnetică,  $T_B$ , este parametrul la care magnetizarea trece dintr-o stare dezordonată, într-o stare ordonată magnetic [228].

În absența unui câmp magnetic extern, substanțele superparamagnetice nu se aglomerează. Magnetizarea se produce doar atunci când asupra acestora acționează un câmp magnetic extern.

## **1.8. Metode de caracterizare fizico-chimice a materialelor obținute prin tehnica sol-gel**

Cele mai utilizate metode de caracterizare a precursorilor, gelurilor și a materialelor nanocompozite obținute prin tehnica sol-gel sunt prezentate în cele ce urmează.

### **1.8.1. Spectrometria de adsorbție moleculară în infraroșu (FTIR)**

Spectroscopia în infraroșu (IR) este o metodă utilizată în caracterizarea directă a moleculelor și permite identificarea directă a grupărilor funcționale din structura moleculelor copuşilor organici supuși analizei. Spectroscopia IR are la bază vibrațiile moleculare, însoțite de schimbări ale momentului bipolar în domeniul IR mijlociu ( $2,5 - 25 \mu m$ ) și număr de undă între  $4000$  și  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Vibrațiile moleculare pot fi de deformare/întindere, rotație, răsucire, legănare în plan etc. [229, 230].

O caracteristică importantă a spectroscopiei în infraroșu este aceea că se pot utiliza materiale în orice stare fizică (solidă, lichidă sau vapori) [231, 232]. Substanțele anorganice, precum apa legată chimic, gruparea hidroxid, oxoanionii (azotați, sulfați și carbonați) etc. prezintă peakuri caracteristice în spectrul IR [229]. Energia la care apare orice bandă în spectrul de adsorbție este asociată frecvenței vibrației unei anumite părți din molecula probei studiate ( $CH_2^-$ ,  $CH_3^-$ ,  $C=O$ ,  $Si-O-Si$ ,  $C-O-C$  etc.), dar nu și moleculelor [230].

### 1.8.2. Analiza termică

Analiza termică (TA) este cea mai potrivită metodă de analiză folosită în investigarea materialelor utilizate în lucrarea de față. Principalele metode de analiză termică sunt: analiză termogravimetrică (TG), analiză termică diferențială (DTA) și analiza calorimetrică cu scanare diferențială (DSC) [233].

Analiză termogravimetrică (TG) reprezintă o metodă termică care urmărește variațiile de masă ale unei probe în funcție de temperatură și timp [234].

Analiză termică diferențială (DTA) urmărește diferența de temperatură dintre proba de analizat și proba etalon în timpul încălzirii controlate a sistemului. În funcție de natura transformărilor ce au loc se pot pune în evidență reacțiile exoterme sau endoterme (cedare sau absorbție de căldură)[234].

Analiza calorimetrică cu scanare diferențială (DSC) măsoară cantitatea de căldură adsorbită sau cedată de către o probă și etalon atunci când aceasta este încălzită sau răcită [234].

Analiza termică prezintă o serie de avantaje, comparativ cu alte metode analitice, și anume: probele analizate pot fi lichide, solide sau sub formă de gel; cantitatea de probă necesară în analiză este mică (0.1 μ – 10 mg); atmosfera din imediata apropiere a probei poate fi standardizată; proba poate fi studiată într-un interval larg de temperatură [232-235].

### 1.8.3. Difrakția de raze X (XRD)

Razele X sunt radiații electromagnetice cu lungimi de undă relativ scurte, dar cu energie electromagnetică mare, și pot fi produse prin decelerarea bruscă a electronilor ce se deplasează rapid către materialul țintă [236-239].

Difrakția de raze X este o tehnică nedistructivă utilizată pentru caracterizarea și determinarea structurii materialelor cristaline. Fiecare material cristalin prezintă linii caracteristice unice care pot fi folosite ca „amprentă” pentru identificare. Odată ce materialul a fost identificat, difracția de raze X poate fi folosită pentru a determina structura acestuia, de exemplu distanța și unghiurile interatomice, modul în care atomii se aranjează în rețeaua cristalină etc.

W.L. Bragg (1913) a fost primul care a arătat că procesul de împrăștiere ce conduce la fenomenul de difracție este o reflexie pe suprafețele planelor cristaline definite prin indicii Miller (hkl – planele cristalografice).

Condiția de difracție este dată de legea lui Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (1)$$

unde „n” este ordinul de difracție cu valori 0, 1, 2 etc., „λ” este lungimea de undă a radiației, „d” este distanța dintre planele rețelei cristaline responsabilă pentru un anumit fascicul difractat, și „θ” este unghiul de difracție, unghiul făcut de raza incidentă cu planele rețelei.

Analiza calitativă a unei probe se realizează prin înregistrarea difractogramelor de raze X și compararea acestora cu ce ale unor substanțe standard, cunoscute dintr-o bază de date internaționale (ICDD, International Centre for Diffraction Data).

#### 1.8.4. Înregistrarea izotermelor de adsorbție/desorbție (metoda BET)

Analiza izotermelor de adsorbție fizică a gazelor reprezintă o metodă standard și convențională pentru obținerea informațiilor referitoare la structura materialelor poroase.

Conform IUPAC clasificare porilor, în funcție de diametrul acestora, este următoarea: *microporii* sunt mai mici decât 2 nm în diametru, *mezoporii* sunt între 2 până la 50 nm iar *macroporii* sunt mai mari de 50 nm.

Porii pot fi clasificați și în funcție de calea de acces la suprafața probei sau la diferite părți ale aceleiași probe. Astfel, aceștia pot fi deschiși la ambele capete (e), semideschiși (sunt deschiși doar la un capăt, (b)) sau închiși (nu comunică cu suprafața materialului, (a)). Porii închiși nu pot participa la procesele de transfer de masă, și anume procesul de adsorbție-desorbție (figura 4) [240, 241].

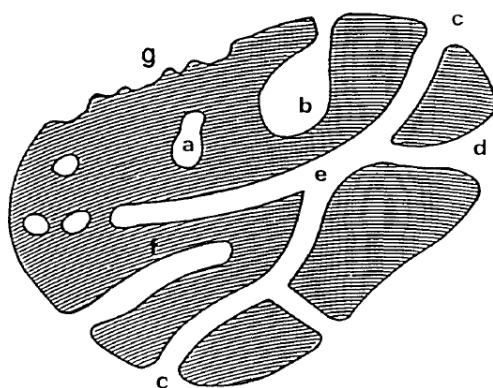


Figura 4. Tipul de pori existenți într-un material poros

O altă clasificare a porozității este dată de forma porilor care poate fi în formă de sticlucă de cerneală (b), cilindrică ((c) sau (f)), în formă de pâlnie sau con (funnel shaped) (d) sau fantă (slit-shaped). Rugozitatea suprafeței (g) chiar dacă este foarte aproape de a forma porozitate, nu poate fi considerată o formă de porozitate [241].

Izotermele de adsorbție sunt utilizate pentru a analiza distribuția dimensiunii porilor, mărimea suprafeței specifice, volumul porilor, tăria interacțiunilor fluid-perete, precum și alte proprietăți.

Cel mai utilizat gaz în determinarea parametrilor texturali a unui material poros este azotul. Pe lângă acesta, au mai fost folosite în acest scop și alte gaze: dioxid de carbon, oxigen, xenon, argon, kripton, n-butan, benzen, alcani (de la  $C_2$  la  $C_7$ ) [242-246].

Parametrii ce caracterizează materialele adsorbante sunt: mărimea suprafeței specifice ( $S$  [ $m^2/g$ ]), volumul porilor ( $V_p$  [ $cm^3/g$ ]), distribuția dimensiunii porilor (PSD), porozitatea [247].

Prima clasificare a izotermelor de adsorbție fizică a fost prezentată de Brunauer și colaboratorii [248], după care IUPAC în 1985 a clasificat izotermele în șase tipuri (figura 5). Cele șase tipuri de izoterme sunt caracteristice materialelor adsorbante care sunt microporoase (tipul I), neporoase sau macroporoase (tipul II, III și VI) sau mezoporoase (tipul IV și V) [244, 249]. De fapt, izotermele de

adsorbție ale materialelor poroase reale reprezintă, de obicei, o combinație a acestora. De exemplu, în majoritatea cazurilor, materiale mezoporoase conțin și cantități diferite de micropori [250].

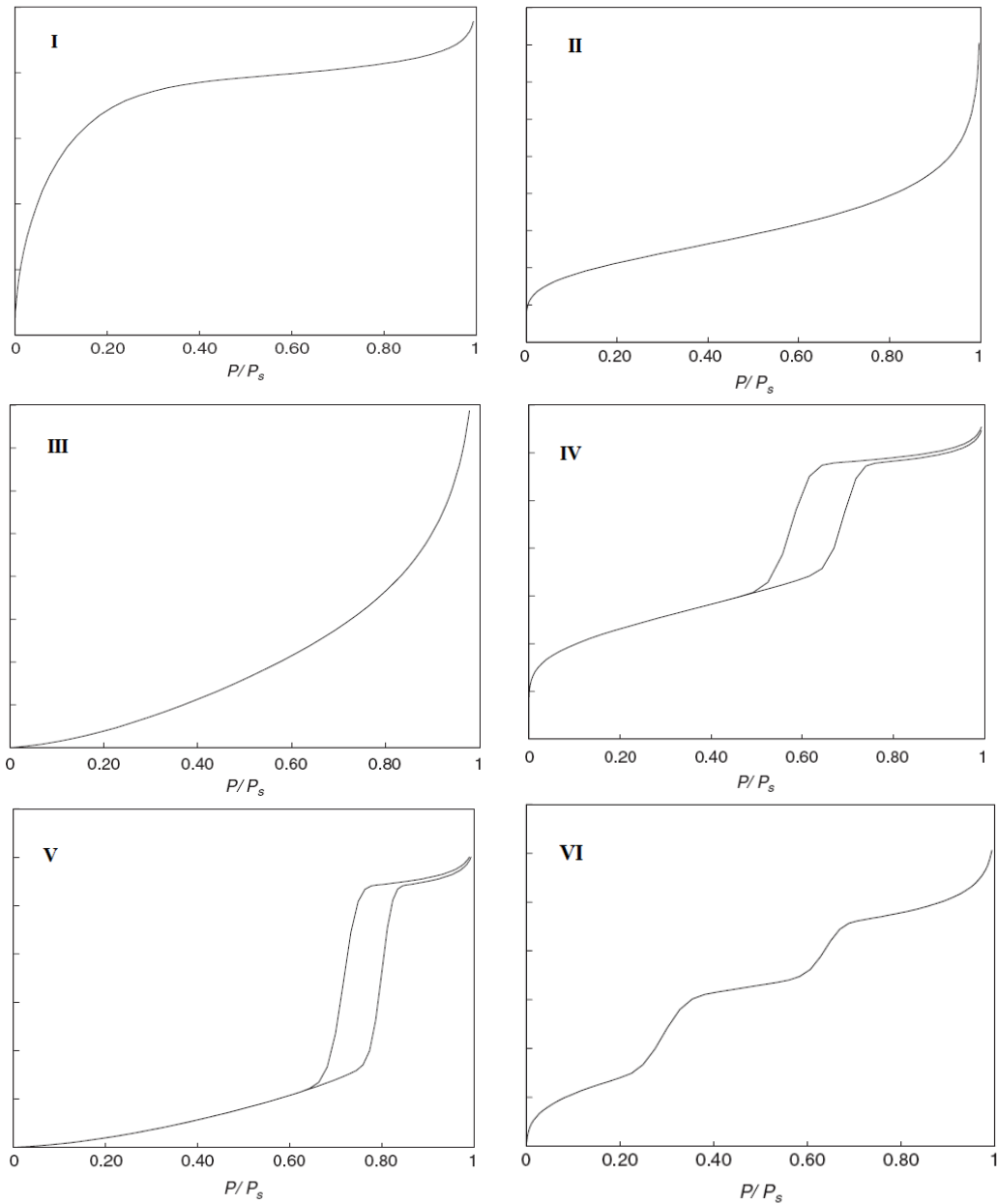


Figura 5. Clasificarea izotermelor de adsorbție conform IUPAC

Diferențele dintre izotermele de tipul II și III, și dintre izotermele de tipul IV și V rezultă din tăria interacțiilor de atracție fluid-solid și fluid-fluid, astfel: tipului II și IV îi sunt asociate legăturile tari fluid-solid, iar tipului III și V legăturile mai slabe fluid-solid. Histereza, caracteristica izotermelor de tipul IV și V, este rezultatul fenomenului de condensare capilară din mezopori [249]. În acest caz adsorbția în multistrat are loc în mai multe etape, fiind cauzată de dimensiunile multiple ale porilor [251].

Primă clasificare a tipurilor de histereză a fost dată de către Boer, care a identificat cinci tipuri de histereză în funcție de forma porilor, după care a fost completată de către IUPAC [252] (figura 6, tabelul 3). Histerezile sunt asociate materialelor ce prezintă pori în formă de fantă (slit pores), cilindrici sau sferici (cum ar fi porii în formă de sticlută de cerneală) [247].

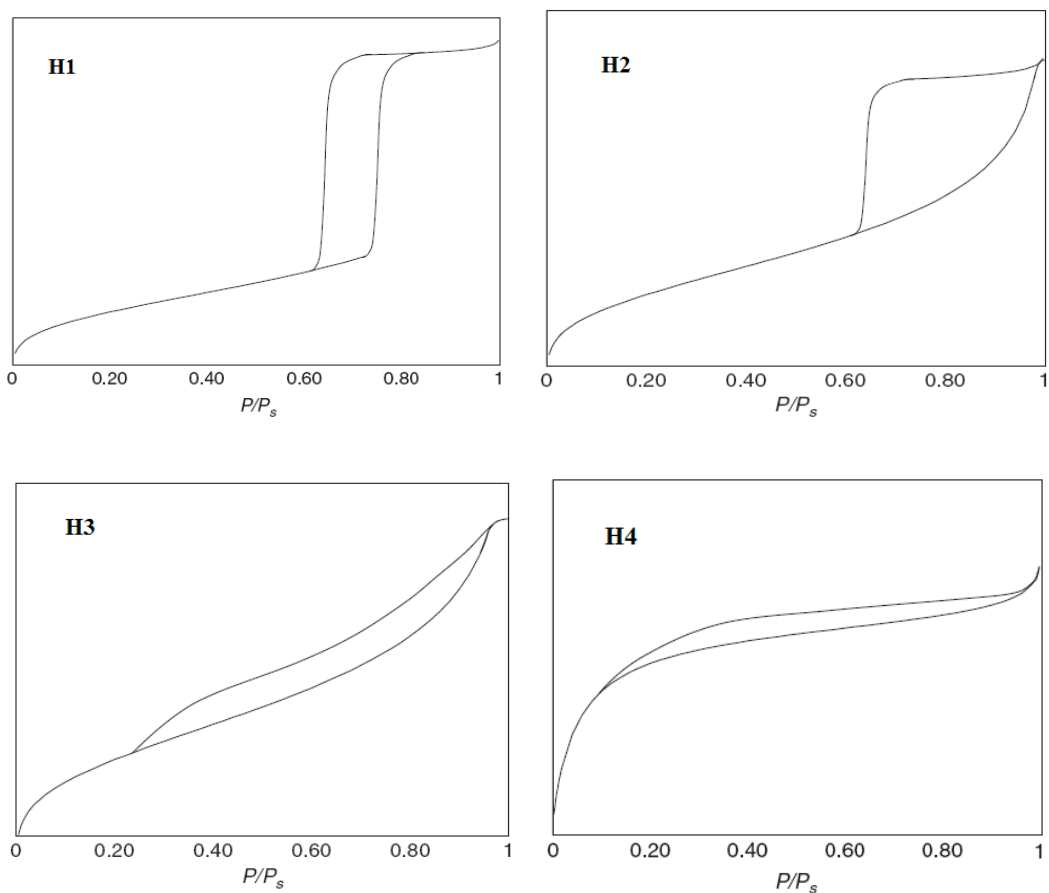


Figura 6. Clasificarea histerezilor conform IUPAC



Tabelul 3. Caracterizarea tipurilor de histereză

Tip	Caracteristici	Interpretare
h1	Curbele de adsorbție și desorbție sunt aproape paralele pe partea verticală	Porozitate netedă regulată fără canale de interconectare
h2	Curba de adsorbție are o pantă ușoară de creștere iar cea de desorbție este aproape verticală	Pori cu secțiuni înguste și largi cu posibilitate de interconectare
h3	Izoterma este asemănătoare cu cea de tipul II, dar în acest caz curba de adsorbție și cea de desorbție acoperă un domeniu larg de $P/P_0$	Forma izotermei este asemănătoare cu cea de tipul II, dar în cazul de față porozitatea este în formă de fisuri
h4	La baza acestei histereze stă izoterma de tipul I cu o histereză largă	Porozitate în fisuri, dar tăria legăturilor adsorbant/adsorbiv este de tipul I

Histereza de tipul h1 este asociată materialelor poroase formate din pori cilindrici bine definiți sub forma unor canale sau sfere sub forma unor aglomerări compacte aproape omogene [247, 253].

În general, materialele ce prezintă histereză de tipul h2 au o structură poroasă dezordonată iar distribuția dimensiunii și forma porilor nu sunt bine definite. Structura poroasă a acestor materiale este complexă și tinde să fie formată prin interconectarea rețelelor de pori de diferite mărimi și forme [247, 253, 254].

Tipul de histereză h3 apare în sistemele în care nu există o limitare a adsorbției la presiune relativă ridicată. Acesta se poate observa în cazul agregatelor formate din particule lamelare ce conduc la formarea porilor în formă de fantă [247, 253, 254].

În mod frecvent histereza de tipul h4 este asociată porilor cu formă de fantă îngustă, dar include, de asemenea, porii din regiunea microporoasă [247, 254].

### 1.8.5. Spectroscopia de difracție prin împrăștierea la unghiuri mici a neutronilor (SANS)

Tehnicile de împrăștiere a radiațiilor oferă o viziune statistică cantitativă asupra materialelor caracterizate. SANS oferă informații referitoare la morfologia internă, limitele de faze, radiația neutronică având posibilitatea de a penetra proba de măsurat în întreg volumul său. Tehnica SANS, de exemplu, oferă date suplimentare celor oferite de metoda BET (Brunauer, Emmett, Teller) la măsurarea porozității, în sensul că pune în evidență și existența porilor închiși.

Scăderea intensității radiației incidente a neutronilor împrăștiați ( $I$ ) se măsoară în funcție de vectorul de împrăștiere  $Q$ , care este definit de lungimea de undă a neutronilor ce interacționează cu proba investigată ( $\lambda$ ) și unghiul de împrăștiere ( $\theta$ ):  $Q = (4\pi/\lambda) \cdot \sin(\theta/2)$ .

$$I(Q) = A_1 Q^{-n} + A_2 \exp\left(-\frac{Q^2 Rg^2}{3}\right) + A_3 \frac{Q^{-m}}{\left[\operatorname{erf}\frac{QRg}{\sqrt{6}}\right]^3} + bkg$$

unde,  $Q$  este vectorul de împrăștiere;  $Rg$  raza de girație;  $A_1$ ,  $A_2$  și  $A_3$  sunt prefactori cu valori constante ce depind de caracteristicile macroscopice ale probei;  $n$  și  $m$  sunt exponenți;  $bkg$  este zgomotul de fundal.

Vectorul de împrăștiere  $Q$  (curbele SANS) prezintă trei regiuni caracteristice: la valori mici ale  $Q$  se obțin informații corespunzătoare împrăștierii neutronilor de către agregate de particule primare, cum ar fi raza de girație ( $Rg$ ), acest interval este guvernat de legea Guinier; la valori intermediare ale  $Q$  se obțin informații corespunzătoare împrăștierii neutronilor de către obiecte mai mici, particule primare (nanocristalite de oxid de fier și oxid de nichel), pori, pereții dintre pori etc., această zonă este guvernată de legea lui Porod și oferă informații privind dimensiuni de pori, particule precum și caracterul fractal al microstructurii materialului pe anumite dimensiuni ale scalei; în a treia zonă sunt exprimate interacțiunile radiației neutronice cu materia la valori mari ale vectorului de împrăștiere,  $Q$ , respectiv corespunzător distanțelor mici interatomice făcând posibilă investigarea structurii cristaline; această zonă este denumită regiunea Bragg.

Măsurătorile de împrăștiere la unghiuri mici a neutronilor au fost efectuate la Centrul de Cercetare de Fizică Wigner al Academiei Maghiare de Științe, în cadrul Departamentului de Spectroscopie a Neutronilor, Budapesta, Ungaria, pe aparatul Yellow Submarine. Detectarea neutronilor împrăștiați a fost efectuată pe un detector 2D de  $64 \times 64 \text{ cm}^2$ . Au fost utilizate două distanțe de detector-probă. Distanța dintre detector și probă, lungimea de undă a neutronilor și unghiul de împrăștiere compun vectorul de împrăștiere:

$$Q = (4 \pi / \lambda) \sin(\theta / 2),$$

unde  $\theta$  este unghiul de împrăștiere și  $\lambda$  lungimea de undă al neutronilor. Domeniul de măsurare al  $Q$  este  $0,06 \div 0,3 \text{ nm}^{-1}$ . Toate măsurătorile au fost efectuate la temperatura camerei.

### 1.8.6. Microscopia electronică de baleiaj (SEM)

Microscopul electronic de baleiaj (SEM), deși dezvoltat mult mai târziu decât cel electronic cu transmisie, este unul dintre cel mai versatil instrument utilizat în analiza și examinarea microstructurii, morfologiei și compoziției chimice a probelor [255]. De asemenea, furnizează informații despre topografia suprafețelor, mărimea, forma și distribuția după mărime a cristalitelor pe o scară de la nanometri la micrometri [256].

În SEM imaginea este o imagine convențională, abstractă. Formarea acesteia depinde de colectarea diferitelor semnale care sunt împrăștiate ca urmare a interacțiunii fasciculului de energie înaltă cu proba [257, 258]. Microscopul electronic de baleiaj vizualizează structura tridimensională a suprafețelor produșilor dintr-o gamă foarte largă de materiale [256].

Principiul de bază al funcționării SEM-ului este acela al aplicării unei tensiuni între o proba conductivă și un filament, ceea ce duce la o emisie de electroni de la filament la proba de analizat. Măsurătorile se fac într-o incintă vidată de la  $10^{-4}$  Torr până la  $10^{-10}$  Torr.

Electronii sunt orientați până la probă cu ajutorul unor lentile magnetice. Rezoluția imaginilor obținute depinde de curentul fascicolului de electroni și de dimensiunea finală a spotului de electroni ce poate fi ajustat cu una sau mai multe lentile condense.

Fascicolul de electroni interacționează cu proba de la câțiva nanometri până la câțiva microni, în funcție de parametrii fascicolului și de tipul de proba. Semnalul dat de electronii secundari este cel mai folosit în investigații de morfologie. Electronii secundari sunt produși în urma interacțiunii dintre fascicolul de electroni și electronii slab legați în banda de conducție a materialului studiat. O parte din energia fascicolului este transferată electronilor din banda de conducție, oferindu-le îndeajuns de multă energie pentru a ieși la suprafața materialului sub formă de electroni secundari.

### **1.8.7. Microscopia electronică de transmisie (TEM)**

Într-un instrument TEM electronii produși de o sursă (filamentul tunului electronic) sunt focalizați pe suprafața unei probe sub forma unui fascicul, trec prin aceasta după care sunt împrăștiați. Aceste particule sunt focusate și colectate de o lentilă magnetică condensor. La trecerea fascicolului de electroni prin proba supusă analizei, cele două lentile obiectiv, și respectiv de proiecție formează imaginea dorită [258].

Pentru a putea fi analizată prin TEM, este necesar ca proba să fie de grosime nanometrică pentru a permite traversarea electronilor, și totodată sunt necesare energii de accelerare suficient de mari ale electronilor (câteva sute de kV) [259].

Microscopia electronică de transmisie (TEM) este o tehnică utilizată pentru a determina diferitele aspecte ale probei cum ar fi structura/microstructura internă a materialelor, compoziția probelor, forma și gradul de cristalinitate a particulelor, precum și cartografierea [260], iar în anumite cazuri furnizează informații referitoare la dimensiunea legăturilor pe o scară de la Ångstromi la microni [259, 261, 262].

## **CAPITOLUL 2**

# **SINTEZA COMBINAȚIILOR DE TIP CARBOXILAT ÎN REACȚIA REDOX DINTRE AZOTAȚII DE Fe(III) ȘI Ni(II) ȘI DIOLI (1,4 BUTANDIOL, 1,3 BUTANDIOL, 2,3 BUTANDIOL)**

### **2.1. Introducere**

În prezenta teză, pentru obținerea combinațiilor complexe care conțin ca liganzi anioni ai acizilor carboxilici s-a apelat la o nouă metodă de sinteză neconvențională care are la bază reacția redox între azotatul metalic (oxidant) și diol (reducător) [263-265].

Combinațiile care conțin ca liganzi anioni ai acizilor carboxilici (HCOOC, CH<sub>3</sub>-COOH, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> etc.) pot găsi o gamă largă de aplicații practice precum: catalizatori în diverse procese, precursori pentru obținerea oxizilor simpli și micști cu proprietăți deosebite folosiți în diferite domenii (cataliză heterogenă, electrocataliză, miezuri magnetice pentru bobine de înaltă frecvență, memorii magnetice etc.).

Combinațiile complexe conținând alcooli ca liganzi sunt cunoscute încă din 1906 când Menshutkin [266] utilizează alcooli primari alifatici pentru obținerea unor combinații cu formula generală MgBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. În 1967 Leeuwen [267] sintetizează aproximativ douăzeci de compuși coordinativi cu ligand etanol care sunt solvați cristalini hexaalcoolici. Complecșii acestui ligand foarte slab sunt de importanță mjoară deoarece etanolul poate fi înlocuit cu ușurință de o serie de liganzi.

A fost deschisă o nouă direcție pentru prepararea complecșilor cu dioli ca liganzi, care au putut fi izolați permițând posibilitatea de investigare a proprietăților acestora, comparativ cu monoalcooli.

Descompunerea termică a combinațiilor complexe capată o răspândire tot mai mare având în vedere avantajele pe care le prezintă față de metodele convenționale [108]. În acest sens, un loc important îl ocupă combinațiile complexe carboxilice, care se descompun la temperaturi relativ scăzute și generează produși ușor volatili. Din această categorie de combinații carboxilice fac parte și cele rezultate din azotații unor metale de tip "d" și dioli.

Este cunoscut [268] că în funcție de condițiile de lucru și în funcție de structura diolului, aceștia se pot oxida la acizi dicarboxilici, hidroxialdehide, hidroxiacizi, oxoacizi, compuși cu funcțiuni mixte. În mediu puternic acid și cu oxidanți energici, oxidarea poate avea loc cu ruperea legăturii C-C rezultând acizi carboxilici (de exemplu, acidul acetic).

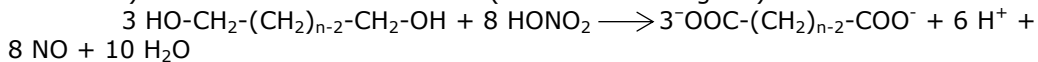
Obținerea numai a unuia din produșii de oxidare este o problemă dificilă cerând condiții de lucru bine stabilite, și anume: un oxidant adecvat, concentrația reactanților, aciditatea mediului, temperatura, viteza de încălzire [268].

Necesitatea elaborării sistemelor oxidice cu structuri și proprietăți reproductibile a impus studii privind obținerea de precursori combinații complexe carboxilice. Proprietățile caracteristice ale acestora sunt dependente atât de reactantul oxidant generator de complex, cât și de structura reactantului reducător.

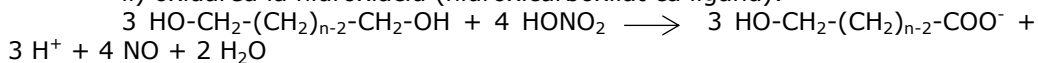
Dintre dioli, cei mai mult utilizați au fost 1,2 etandiolul (etilenglicolul) și 1,3 propandiolul (diol cu catenă scurtă și cu grupări -OH primare) [269]. Posibilitățile de oxidare a diolilor cu ionul  $\text{NO}_3^-$  (din azotatul metalic sau acidul azotic), când produșii de oxidare sunt simultan coordinați la cationul metalic, pot avea loc conform schemei de mai jos:

A. Dioli cu grupe hidroxil primare

i) oxidarea la acid dicarboxilic (dicarboxilat ca ligand):

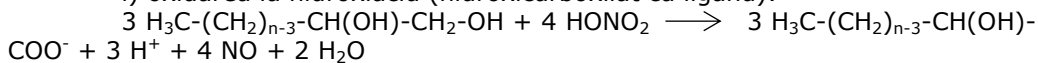


ii) oxidarea la hidroxiacid (hidroxicarboxilat ca ligand):

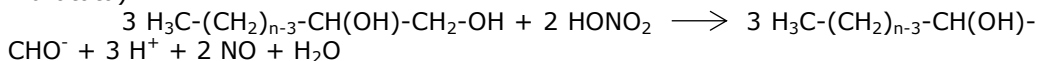


B. Dioli cu grupe hidroxil primare și secundare:

i) oxidarea la hidroxiacid (hidroxicarboxilat ca ligand):



ii) oxidarea la hidroxi-aldehide (în soluție apoasă, grupa C=O în formă hidratată):

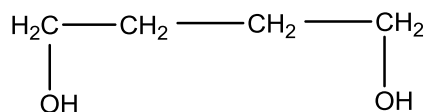


De menționat că deplasarea echilibrului în sensul oxidării este favorizată de coordinarea produsului de oxidare – deprotonat, deci ca anion – de către generatorul de complex.

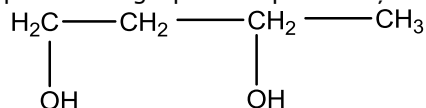
În cadrul cercetărilor efectuate pentru a obține combinații carboxilice în care liganzii sunt produși de oxidare ai diolilor, s-a urmărit atât un studiu fundamental al reacției redox  $\text{NO}_3^-$  cât și izolarea unor precursori care prin tratamente termice adecvate să conducă la obținerea de oxizi metalici.

Reactanții luați în studiu au fost  $\text{Fe(NO}_3\text{)}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni(NO}_3\text{)}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și butandiolii (1,4 BG; 1,3 BG; 2,3 BG).

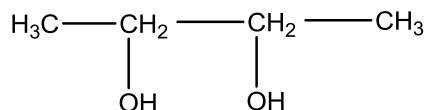
- 1,4 BG prezintă două grupări -OH primare;



- 1,3 BG prezintă o grupă -OH primară și o grupă -OH secundară;



- 2,3 BG prezintă două grupări -OH secundare.



S-a urmărit în ce măsură are loc reacția redox între ionul  $\text{NO}_3^-$  și grupările -OH primare și/sau grupările -OH secundare cu formarea de combinații complexe carboxilice.

Într-o serie de lucrări se precizează că reacția redox are loc numai între ionul  $\text{NO}_3^-$  și grupările -OH primare. Este cunoscut faptul că, compușii hidroxilici ce conțin grupe hidroxil secundare sau terțiare se oxidează mult mai greu [266, 267, 270].

Cum grupările -OH din dioli reacționează diferit, de cele mai multe ori nu se obține un produs de reacție unitar, ci amestecuri de produși de oxidare. Concentrația reactanților, tăria redox a oxidantului, aciditatea mediului, activitatea catalizatorului, regimul de temperatură sunt factori ce trebuie controlați riguros pentru a obține, ca produs majoritar, un anumit compus [271, 272].

De asemenea, este cunoscut faptul că  $\text{HNO}_3$  cât și ionul  $\text{NO}_3^-$  sunt, în general, oxidanți neselectivi, reacțiile redox în care sunt implicați conducând adesea la amestecuri complexe de produși de reacție [270, 273].

În această teză sunt prezentate condiții de lucru determinate pentru oxidarea diolilor studiați (1,4 BG; 1,3 BG și 2,3 BG) cu azotații metalici de Fe(III) și Ni(II). Produșii de oxidare sunt coordinați la cationul metalic cu izolarea precursorilor carboxilați metalici.

## 2.2. Sinteza combinațiilor de tip carboxilat de Fe(III) și Ni(II)

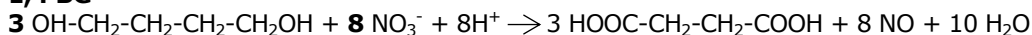
### 2.2.1. Obținerea combinațiilor de tip carboxilat prin reacția redox dintre azotatul de Fe(III) și butandiol (1,4 BG; 1,3 BG; 2,3 BG)

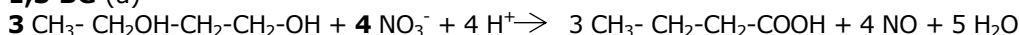
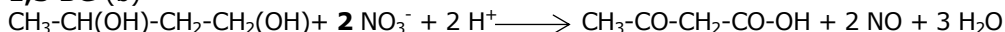
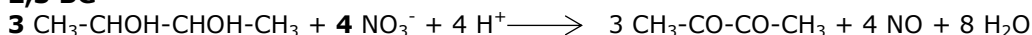
Pornind de la constatările prezentate în 2.1., s-au stabilit condițiile de sinteză în care 1,4 BG, 1,3 BG și 2,3 BG pot fi oxidați de către azotatul de Fe (III).

Conform datelor experimentale din literatura de specialitate, s-a ajuns la concluzia că oxidarea diolilor cu azotați metalici are loc numai la gruparea -OH legată la atomul de C primar [274, 275]. În general, grupările hidroxil ale diolilor situate la atomul de C primar pot reacționa individual sau simultan în reacția redox cu ionul azotat, rezultând produși de oxidare uniatri sau în amestec. De exemplu, oxidarea 1,3 PG și 1,4 BG poate avea loc la ambele grupări -OH primare, când se obțin produși de oxidare dicarboxilici (-OOC-CH<sub>2</sub>-COO- dianionul malonat [276], respectiv -OOC-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO- dianionul succinat [277]). În cazul 1,2 PG oxidarea la gruparea OH primară conduce la anionul carboxilic CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>(OH)-COOH, lactat [269].

Posibilitățile de oxidare ale diolilor utilizați în sinteză sunt redate mai jos:

#### 1,4 BG



**1,3 BG (a)****1,3 BG (b)****2,3 BG**

S-au identificat produșii de oxidare ca fiind compuși carboxilici. Compușii solizi izolați au fost caracterizați prin analiză chimică, spectrometrie FT-IR și analiză termică.

**2.2.1.1. Studiul formării combinațiilor de tip carboxilat de Fe(III) cu 1,4; 1,3 și 2,3 butandiol.**

Pentru sinteza combinațiilor de tip carboxilat s-au folosit ca reactanți 1,4; 1,3 și 2,3 butandiolul și  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  de puritate analitică Merck, corespunzător preparării a 2 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (tabelul 4).

Tabelul 4. Compoziția soluțiilor azotat de Fe - dioli

Proba	Diol	Cantitate (moli)			Raport molar $\text{NO}_3^-$ :diol
		$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_3^-$	Diol (50% exces)	
C1,4	1,4 BG	0,025	0,075	0,0421	1:0,561
C1,3	1,3 BG	0,025	0,075	0,0843	1:1,124
C2,3	2,3 BG	0,025	0,075	0,0843	1:1,124

Combinațiile de tip carboxilat de Fe(III) s-au obținut în urma reacției redox dintre ionul  $\text{NO}_3^-$  (oxidant) și diolul corespunzător (reducător) [278].

Pentru a obține informații cu privire la desfășurarea reacției redox dintre diolii luați în lucru și azotatul metalic, s-a recurs la metoda analizei termice. În acest scop s-a urmărit, cu ajutorul unui derivatograf Q-1500 D MOM Budapesta tip Paulik-Paulik-Erdey, comportarea termică a soluțiilor diol: $\text{NO}_3^-$  (de compoziție determinată). Soluțiile, plasate pe creuzete de platină tip taler, au fost încălzite în atmosferă statică de aer, în intervalul de temperatură 20-500 °C, cu o viteză de încălzire de 5 °C/min, utilizând ca material de referință  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

În figura 7 sunt prezentate curbele termoanalitice pentru soluțiile cu 1,4 BG: $\text{NO}_3^-$  (a), 1,3 BG: $\text{NO}_3^-$  (b), 2,3 BG: $\text{NO}_3^-$  (c).

Din evoluția curbelor se constată că în toate cele trei cazuri, indiferent de natura diolului, are loc reacția redox până la 100 °C cu efect exoterm. Oxidarea diolilor decurge simultan cu coordinarea produsului de oxidare la generatorul de complex  $\text{Fe}^{3+}$ , ceea ce duce la deplasarea echilibrului în sensul oxidării diolului. Pe curba DTA se înregistrează efecte exoterme la 60 °C, 70 °C, 65 °C (1,4 BG; 1,3 BG; 2,3 BG) cu pierdere de masă pe curba TG datorită eliminării oxizilor de azot rezultați în urma reacției redox, evaporării apei și a exesului de diol.

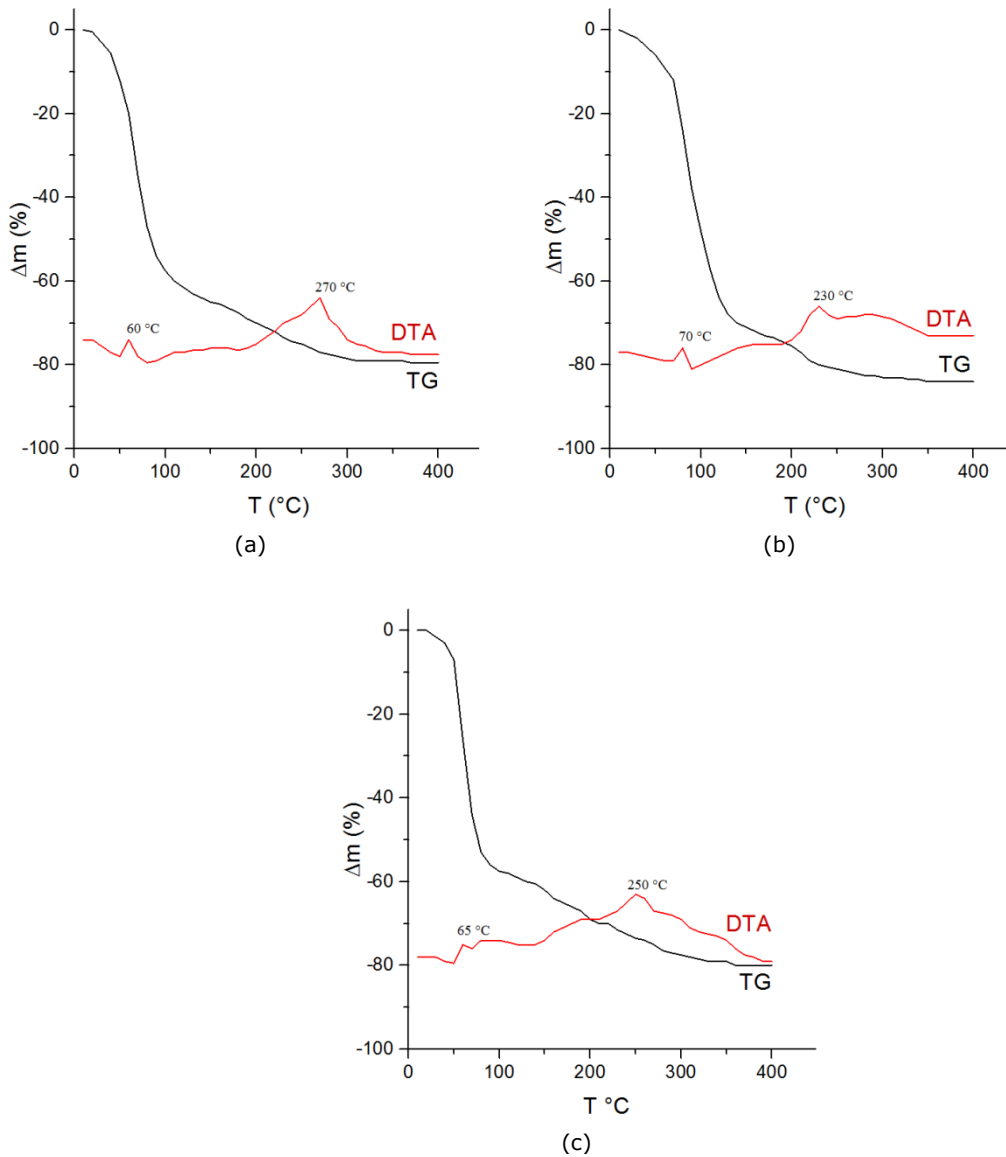


Figura 7. Curbele termoanalitice ale soluțiilor C1,4 (a); C1,3 (b) și C2,3 (c)

Al doilea efect exoterm este localizat în intervalul 200-280 °C însoțit de pierdere de masă pe curba TG corespunde descompunerii termice oxidative a combinațiilor formate. Prin acest studiu s-a stabilit ca temperatură de sinteză a produșilor de oxidare temperatura de 140 °C. Astfel, amestecurile de azotat de Fe:diol (1,4 BG; 1,3 BG; 2,3 BG) (tabelul 4) au fost încălzite controlat în etuvă când s-a declanșat reacția redox dintre ionul  $\text{NO}_3^-$  și diol la  $\sim 60$  °C cu degajare masivă de oxizi de azot ( $\text{NO}_2$ ) și creșterea temperaturii (reacție exotermă). Produșii rezultați sub forma unui gel vâcos au fost încălziți la temperatura de 140 °C timp de 3h,



până la încetarea degajării oxizilor de azot, după care au fost mojarăți și spălați cu acetonă în vederea îndepărtării excesului de diol nereacționat.

### 2.2.1.2. Caracterizarea produșilor sintetizați

Probele sintetizate la 140 °C au fost studiate și caracterizate prin analiză chimică, spectrometrie FTIR și analiză termică.

Prin reacții analitice a fost identificat, în produșii utilizați, doar cationul  $\text{Fe}^{3+}$ : reacția cu KSCN (cu formarea unei soluții roșu-sânge, complexul  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ ) și reacția cu  $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}\cdot\text{COOH}$  acidul salicilic (Sal) (cu apariția unei soluții roșu-portocaliu  $[\text{Fe}(\text{Sal})_2]^-$ ). Cationul  $\text{Fe}^{2+}$  nu a fost pus în evidență prin reacțiile cu dimetilgloxima în mediu amoniacal sau cu fericianură de potasiu, în mediu acid [279, 280].

#### *Analiza FTIR*

Spectrometria FTIR a fost utilizată pentru a confirma formarea compușilor carboxilici sintetizați la 140 °C.

În figura 8 (b, c, d) se prezintă spectrele FT-IR ale produșilor obținuți la 140 °C. Spectrele sunt asemănătoare prin faptul că în toate cazurile se înregistrează benzile caracteristice compușilor carboxilici vas  $\text{COO}^-$  [281] în domeniul 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$ , respectiv vs  $\text{COO}^-$  [282] în 1300-1400  $\text{cm}^{-1}$ , ceea ce confirmă formarea compușilor carboxilici. Se observă că vibrațiile asimetrice și simetrice caracteristice grupării carboxilice  $\text{COO}^-$  se splitează în câte două benzi, fapt ce poate indica două moduri de coordonare pentru anionul carboxilat în punte dublă și/sau chelat bidentat.

Dispariția benzii de la 1382  $\text{cm}^{-1}$  ce corespunde anionului  $\text{NO}_3^-$  este o dovadă că reacția redox a fost completă.

În figura 8 (a) este înregistrat spectrul FT-IR care prezintă benzile ionului  $\text{NO}_3^-$  liber, în domeniul 820-830  $\text{cm}^{-1}$ , banda intensă la 1384  $\text{cm}^{-1}$  și o singură bandă în domeniul 1700-1800  $\text{cm}^{-1}$ .

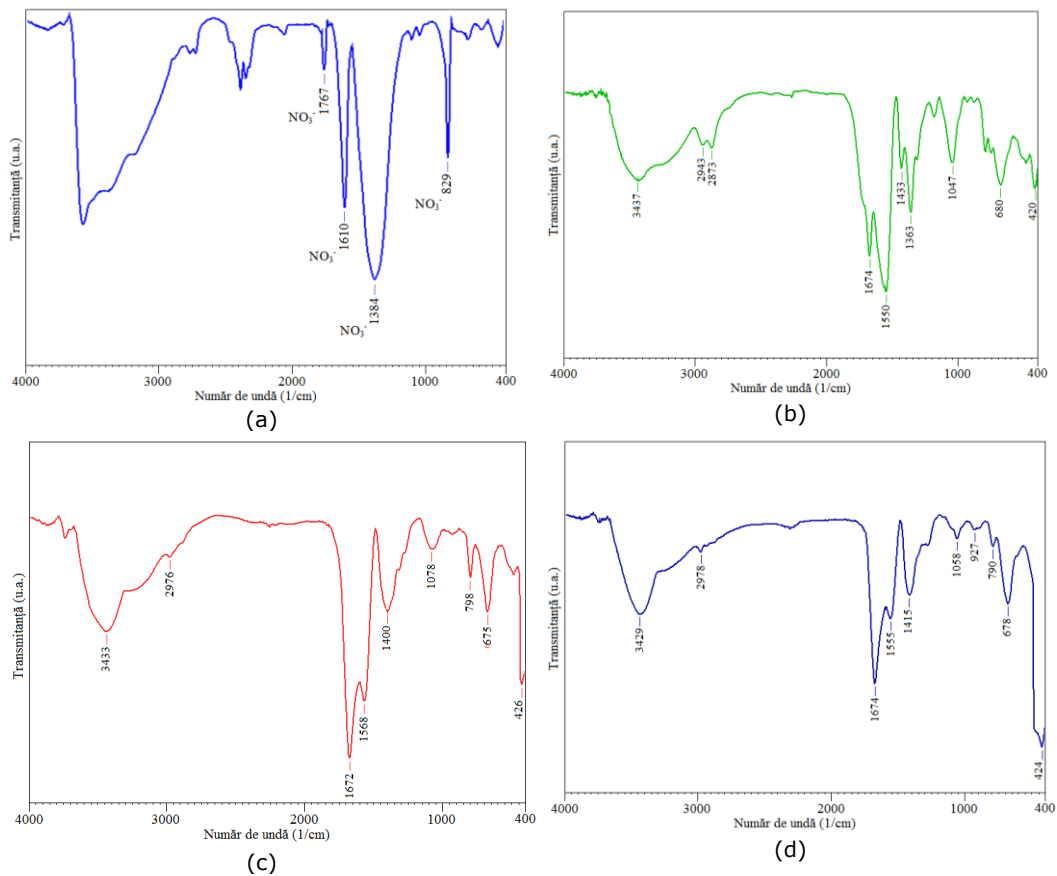


Figura 8. Spectrele FTIR ale azotatului de fier (a) și ale probelor C1,4 (b); C1,3 (c), C2,3 (d) la 140 °C

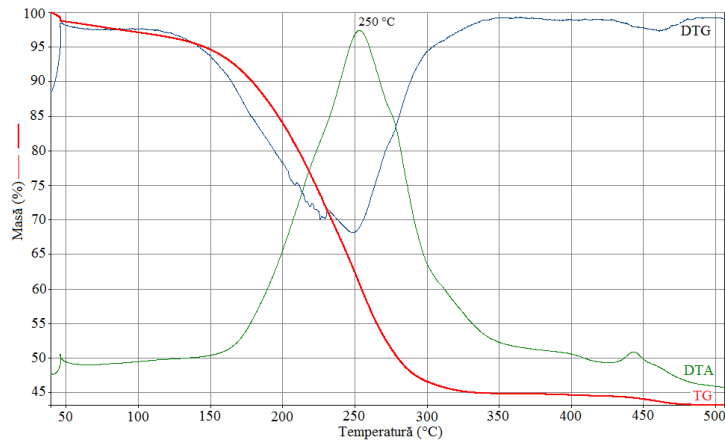
Tabelul 5. Principalele benzi caracteristice ale spectrelor C1,4, C1,3 și C2,3 la 140 °C

Număr de undă [ $\text{cm}^{-1}$ ]			Atribuirile benzilor
C1,4	C1,3	C2,3	
3437	3433	3429	$\nu(\text{OH})$ asoc, $\nu(\text{H}_2\text{O})$
2943	2976	2978	$\nu_s\text{C-H}$
2873			$\nu_{\text{as}}\text{C-H}$
1674	1672	1674	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) + \delta \text{H-O-H}$
1550	1568	1556	
1433	1400	1415	$\nu_s(\text{COO}^-)$
1363			$\nu(\text{C-OH}) + \delta(\text{OH})$ coord, $\nu(\text{OH})$ punte
1047	1078	1058 927	
	798	790	$\delta(\text{OCO}) + \nu(\text{M-O})$
680	675	678	$\delta(\text{COO}^-)$
420	426	424	$\nu(\text{M-O})$

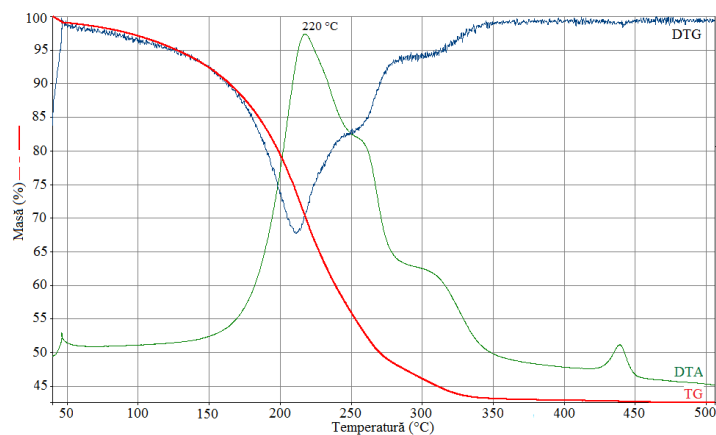
Banda largă cuprinsă în domeniul  $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  se datorează vibrației  $\nu(\text{OH})$  din apa coordnată, absența apei de cristalizare fiind confirmată prin lipsa maximelor la valori mai mari decât  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Benzile din domeniul  $2980\text{-}2870\text{ cm}^{-1}$  sunt atribuite vibrațiilor de întindere ale legăturii C-H. Banda de la  $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$  este atribuită vibrației  $\nu(\text{OH})$  în punte, iar cea de la  $\sim 800\text{ cm}^{-1}$  este atribuită vibrației  $\delta(\text{OCO})$  (tabelul 5) [281, 282].

#### Analiza termică

În figura 9 (a, b, c) se prezintă curbele TG, DTG și DTA în aer ale precursorilor carboxilici sintetizați la  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Din evoluția curbelor termice, în cazul C1,4 (a) se înregistrează o pierdere ușoară de masă până la  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  atribuită apei adsorbite, iar între  $150\text{-}350\text{ }^{\circ}\text{C}$  are loc o pierdere de masă de  $\sim 56\%$  cu viteză mai mare ce corespunde descompunerii oxidative a ligandului organic (ardere) însoțită de un efect exoterm la  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  pe curba DTA. Până la  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  masa rămâne constantă. La  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  se înregistrează un efect slab exoterm ce este atribuit transformării polimorfe a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  în  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .



(a)



(b)

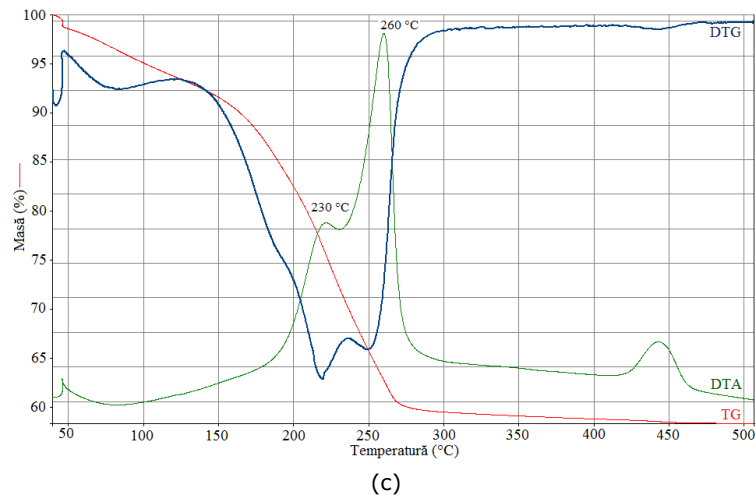


Figura 9. Curbele termoanalitice ale precursorilor C1,4 (a); C1,3 (b), C2,3 (c) la 140 °C

În figura 9 (b) sunt redată curbele termice ale compusului C1,3 încălzit la 140 °C. Pierderea de masă pe curba TG are loc până la 350 °C (57%). Din curba DTG se constată că această pierdere are loc cu viteze diferite ceea ce sugerează că în acest caz se formează un amestec de compuși carboxilici. Pe curba DTA la 220 °C se înregistrează un efect exoterm puternic ce corespunde unui compus carboxilic în cantitate mai mare, urmat de alte două efecte exoterme slabe sub formă de umăr. La 440 °C se înregistrează efectul exoterm atribuit transformării polimorfe a  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Curbele termice ale probei C2,3 încălzită la 140 °C sunt redată în figura 9 (c). Pe curba TG pierderea de masă are loc de la început cu viteză mai mare până la 150 °C, iar în intervalul 150-280 °C pierderea de masă corespunde arderii ligandului organic din compușii rezultați în sinteză. Și în acest caz, curba DTG arată că pierderea de masă la arderea ligandului are loc în două etape ce corespund pe curba DTA unui efect slab exoterm la 230 °C, urmat de un efect puternic exoterm la 260 °C. Până la 500 °C masa rămâne constantă, iar pe curba DTA se înregistrează un efect exoterm atribuit ca în celelalte cazuri, transformării polimorfe a lui  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 2.2.1.3. Caracterizarea produșilor de descompunere termică

#### Difracția de raze X

Conform studiului de analiză termică toți compușii sintetizați (C1,4; C1,3; C2,3) se descompun termic până la temperatura de 300 °C, cu formarea Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pentru a urmări evoluția fazelor cristaline ale oxidului de fier, produșii au fost supuși difracției de raze X. Precursorii sintetizați au fost descompuși în aer la 300 °C, apoi au fost calcinați la 350 și 500 °C timp de 3 h, 5 °C/minut.

În figura 10 sunt prezentate difractogramele RX ale compușilor C1,4; C1,3 și C2,3 calcinați la 350 °C, 3 h.

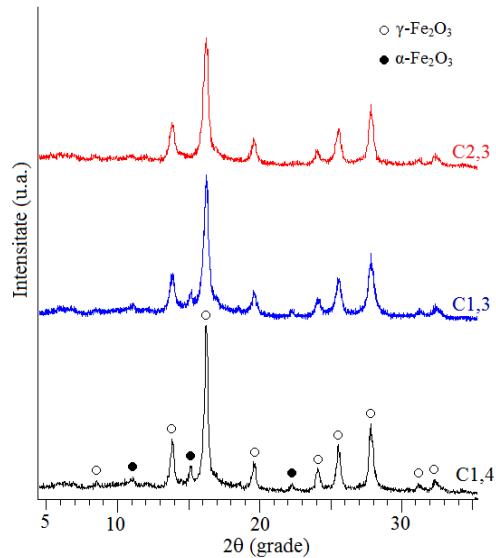


Figura 10. Difractogramele RX ale compușilor C1,4; C1,3 și C2,3 calcinați la 350 °C

În toate spectrele se înregistrează ca fază majoritară până la 350 °C faza spinelică  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. În cazul precursorilor C1,4 și C1,3, alături de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apare și faza  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în urme, care se poate datora creșterii temperaturii mai mare de 350 °C la descompunerea complexilor (reacție exotermă). În acest caz se explică și influența precursorului (ligandul organic).

Prin încălzirea probelor la 500 °C (figura 11), din difractogramele înregistrate se prezintă ca fază unică bine cristalizată  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

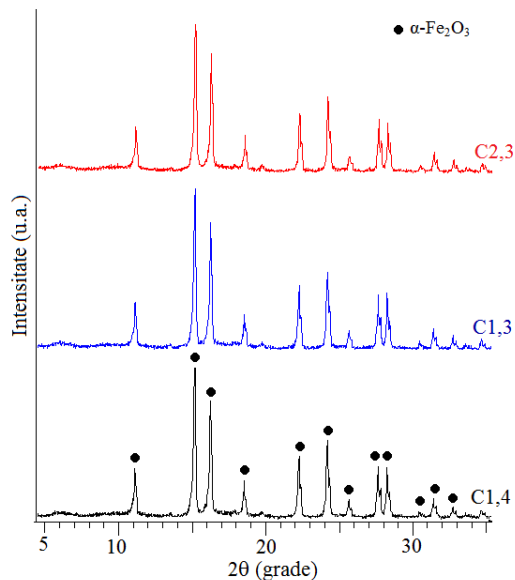


Figura 11. Difractogramele RX ale probelor C1,4; C1,3 și C2,3 calcinate la 500 °C

Din datele RX s-a calculat cu relația lui Scherrer [283] diametrul mediu al cristalitelor:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

unde: D - diametrul cristalitelor, în nm;  
 $\lambda$  - lungimea de undă a radiației ( $\text{Cu}_{K\alpha} = 0,15406 \text{ nm}$ );  
 $\beta$  - lățimea maximului la jumătatea înălțimii, în radiani;  
 $\theta$  - unghiul Bragg.

În tabelul 6 sunt redată valorile diametrului mediu al cristalitelor pentru  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  și  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Tabelul 6. Diametrele medii și parametrii de rețea ale probelor C1,4, C1,3 și C2,3 la 350 °C și 500 °C

Proba	Temperatură [°C]	Diametrul mediu [nm]	Parametrul de rețea [Å]	Temperatură [°C]	Diametrul mediu [nm]	Parametrul de rețea [Å]
C1,4	350	16,83	8,315	500	41,40	7,18
C1,3		11,28	8,320		40,43	7,19
C2,3		11,30	8,317		40,50	7,18

Valorile parametrilor de rețea sunt în concordanță cu cele calculate în alte lucrări și din datele de literatură [284, 285].

În cazul combinației carboxilice C1,4 (cu 1,4 BG) de tip succinat [286] diametrul mediu este mai mare decât în cazul C1,3 (cu 1,3 BG) respectiv C2,3 (cu 2,3 BG) care se găsesc sub forma unor amestecuri de compuși carboxilici.

#### Analiza FTIR

În figura 12 se prezintă spectrele FTIR ale probelor calcinate la 350 °C (a) unde se evidențiază benzile caracteristice legăturilor Fe-O din  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (640 și 560  $\text{cm}^{-1}$ ), respectiv din  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  la 540 și 470  $\text{cm}^{-1}$  (b) la 500 °C. Pentru toate probele spectrele sunt similare.

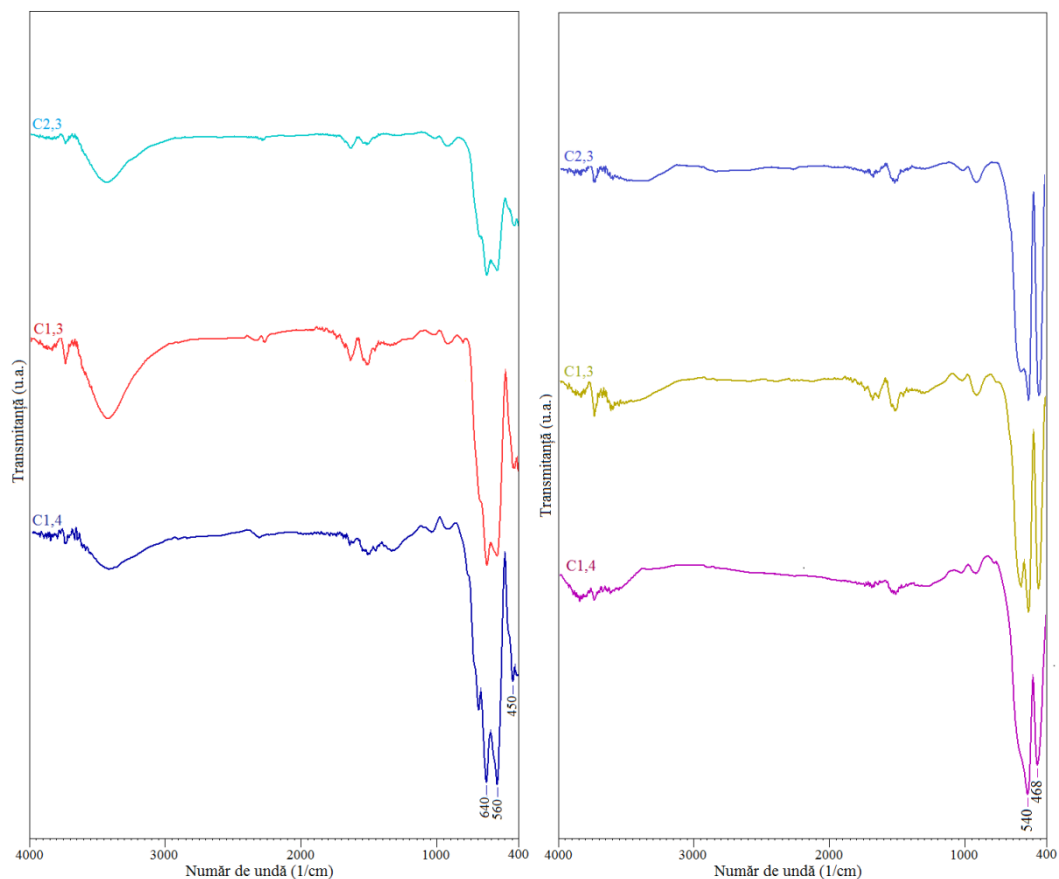


Figura 12. Spectrele FTIR ale probelor calcinate la 350 °C (a) și 500 °C (b)

#### Microscopia electronică de baleiaj (SEM)

În figura 13 sunt prezentate micrografiile SEM ale compușilor C1,4 (cu 1,4 butandiol), C1,3 (cu 1,3 butandiol) și C2,3 (cu 2,3 butandiol) calcinați la 350 °C. Se constată că nanoparticulele  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sunt aglomerate, de dimensiuni nanometrice. Rezultatele sunt în concordanță cu datele din RX.

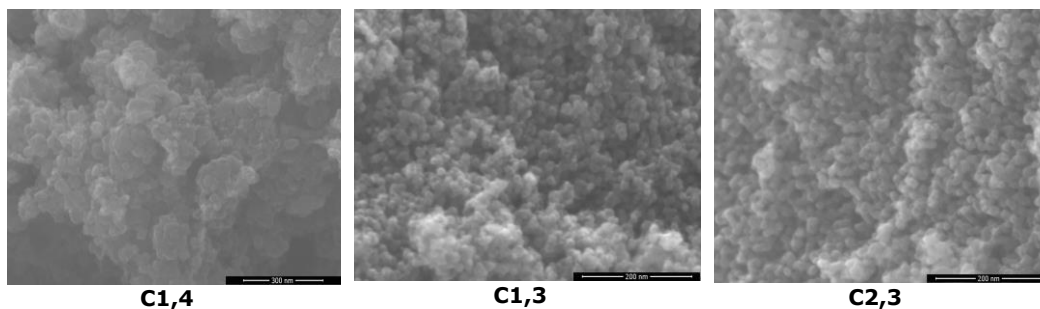


Figura 13. Micrografiile SEM ale compușilor C1,4, C1,3 și C2,3 la 350 °C

*Măsurători magnetice*

În figura 14 sunt redate curbele de magnetizare ale probelor C1,4, C1,3 și C2,3 calcinate la 350 °C. Rezultatele obținute în ceea ce privește magnetizarea probelor corespund sistemelor ferimagnetice particulare (sisteme de nanoparticule). Magnetizările de saturație pentru toate probele sunt mai mici decât cea corespunzătoare materialului ferimagnetic masiv ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) care este de 76 emu/g [286-288]. În funcție de diolul utilizat s-a constatat din RX (figura 14) că în cazul C1,4 și C1,3 pe lângă  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (magnetic) se înregistrează și faza  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (nemagnetic) ceea ce conduce la valori mai mici ale magnetizării decât în cazul probei C2,3 care conține ca fază unică  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

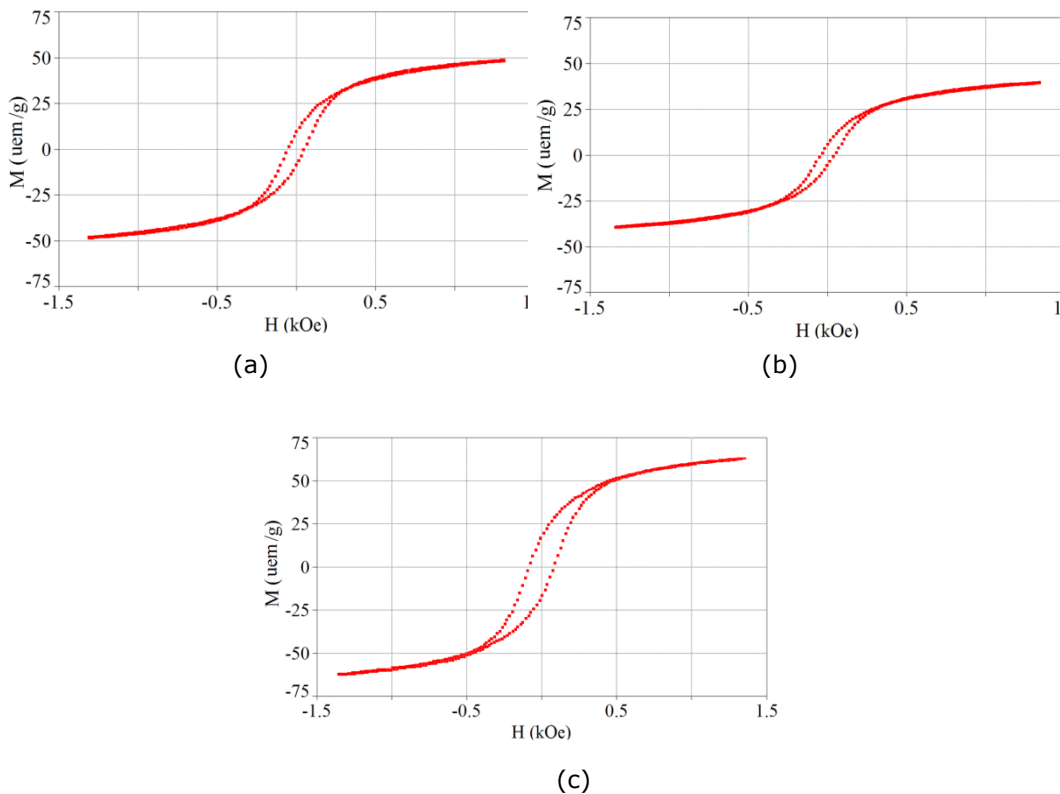


Figura 14. Curbele de magnetizare ale probelor C1,4 (a), C1,3 (b) și C2,3 (c) calcinate la 350 °C

Tabelul 7. Valorile magnetizării și ale câmpului coercitiv pentru probele C1,4, C1,3 și C2,3 calcinate la 350 °C

Proba	C1,4	C1,3	C2,3
M (emu/g)	50	37	63
H (kOe)	0,110	0,092	0,316

În cazul probelor C1,4, C1,3 și C2,3 mărimile magnetice macroscopice depind de natura precursorului, valori mai mari ale magnetizării obținându-se în cazul precursorului C2,3. Valorile diferite ale magnetizării specifice pentru cei trei precursori calcinați timp de 3 ore pot fi o consecință a comportării descompunerii termice la 300 °C (tabelul 7). O influență asupra valorii magnetizării de saturație o



are și prezența fazei  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slab cristalizată alături de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în cazul precursorilor C1,4 și C1,3.

### 2.2.2. Obținerea combinațiilor complexe carboxilice de Ni(II) prin reacția redox dintre azotatul de Ni și butandiol (1,4 BG; 1,3 BG; 2,3 BG)

Din studiile anterioare s-a constatat că reacția redox dintre ionii metalici bivalenți (Co, Ni, Cu, Zn) cu dioli superiori (butandiol, hexandiol) este energetică, astfel izolarea compușilor carboxilici este dificilă. O influență în acest sens o are caracterul mai reducător al diolilor superiori, cât și concentrația ionilor H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> rezultați la hidroliza acvacionului de M(II) care este mai mică, astfel temperatura de declanșare a reacției redox este mai mare iar stabilitatea termică a compusului carboxilic este redusă.

Prin analiză termică, cu privire la mecanismul de desfășurare termică a reacției redox dintre 1,4; 1,3 și 2,3 butandiol și azotatul de Ni(II), nu s-au înregistrat informații clare asupra formării compușilor carboxilici, reacția redox fiind foarte energetică (ardere) la ~130 °C.

În cadrul lucrării am preparat trei amestecuri azotat de nichel – diol conform datelor din tabelul 8 pentru obținerea a 3 g NiO.

Tabelul 8. Compoziția soluțiilor azotat de Ni - dioli

Proba	Diol	Cantitate (moli)			Raport molar NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :diol
		Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Diol (50% exces)	
D1,4	1,4 BG	0,0401	0,0802	0,0451	1:0,562
D1,3	1,3 BG	0,0401	0,0802	0,0902	1:1,124
D2,3	2,3 BG	0,0401	0,0802	0,0902	1:1,124

Azotatul de nichel a fost solubilizat în diolii corespunzători conform tabelului 7 când s-a adăugat 1,0 mL H<sub>2</sub>O și 0,1 mL HNO<sub>3</sub> sub agitare magnetică. Soluțiile obținute au fost încălzite controlat în etuvă când la 120-130 °C are loc reacția redox dintre ionii azotat și dioli o dată cu arderea energetică-explozivă (flacăra) cu degajare masivă de gaze, obținându-se un produs afânat (expandat) de culoare gri-negru cu proprietăți magnetice care s-a dovedit a fi Ni metalic.

### 2.2.3. Combinații de tip carboxilat de Ni(II) cu 1,3 propandiol

În cazul reacțiilor redox azotați-dioli cu molecule mici (etilen glicol, propandiol), combinațiile complexe se pot izola comparativ cu diolii cu moleculă mai mare [289-291]. Astfel, am sintetizat combinații carboxilice de Ni-1,3 PG [15].

Reactanții utilizați în sinteza produșilor de coordonare au fost azotatul de nichel (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) și 1,3 propandiol de puritate analitică (Merck).

Soluțiile de azotat de Ni:1,3 PG au fost depuse sub formă de peliculă plasate pe creuzete de platină tip taler. Ataliza termică a fost efectuată în atmosferă statică de aer, în intervalul de temperatură 20-400 °C, cu o viteză de încălzire de 5 °C/min, materialul de referință pentru DTA a fost  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 2.2.3.1. Studiul formării combinațiilor de tip carboxilat de Ni(II) cu 1,3 propandiol

#### Analiza termică

În figura 15 se prezintă evoluția curbelor TG și DTA corespunzătoare soluției de azotat de Ni-diol (1,3 PG). Pe curba DTA se înregistrează un efect exoterm la 135 °C atribuit oxidării 1,3 propandiolului de către azotatul de nichel cu generarea combinației de tip carboxilat de Ni(II). Al doilea efect exoterm din intervalul de temperatură 250-300 °C, însoțit de pierdere de masă, este atribuit descompunerii oxidative a combinației carboxilice de Ni(II).

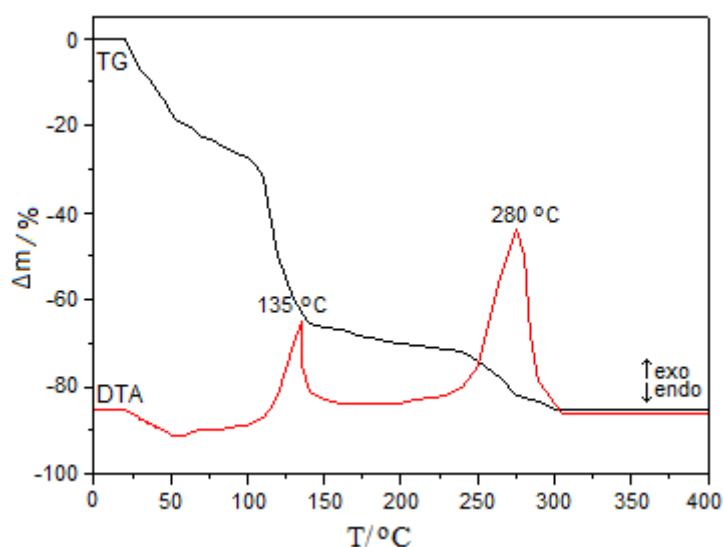


Figura 15. Curbele termice ale soluției azotat de Ni-1,3 PG

#### 2.2.3.1.1. Caracterizarea produșilor sintetizați

Având în vedere datele obținute din analiza termică, compușii de coordinare au fost sintetizați la temperatură controlată de ~140 °C. Probele au fost mojarate și spălate cu un amestec de acetonă-apă. În figura 16 se prezintă evoluția curbelor termice ale hidroxicarboxilatului de Ni(II) sintetizat la 140 °C (notat C<sub>Ni</sub>). Până la ~200 °C are loc o pierdere de masă corespunzătoare apei de coordinare, urmată de descompunerea oxidativă a combinației complexe (arderea ligandului), proces ce are loc cu viteză mare. Până la 500 °C, masa rămâne constantă și corespunde oxidului metalic NiO.

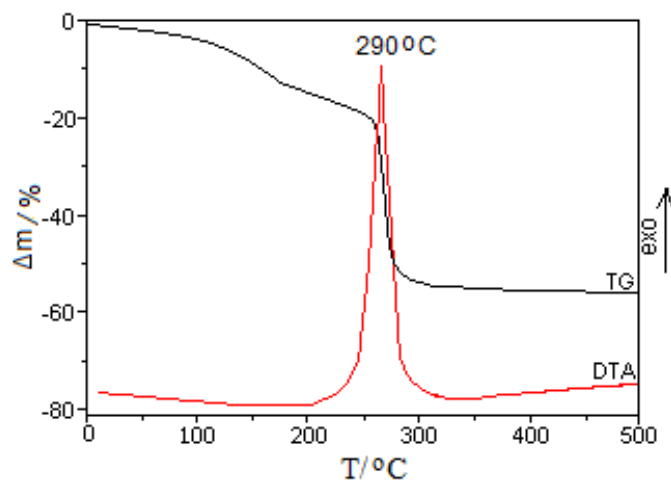


Figura 16. Curbele termice ale hidroxicarboxilatului de Ni(II) sintetizat la 140 °C

Formarea compușilor coordinativi dintre ionul metalic și ligandul carboxilat a fost evidențiat prin spectroscopie FTIR (figura 17). Benzile de la  $\sim 1560$  și  $1420\text{ cm}^{-1}$  sunt atribuite grupărilor carboxilice  $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ , respectiv  $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$  [281, 282] evidențiază existența grupărilor carboxilice coordonate la cationul metalic.

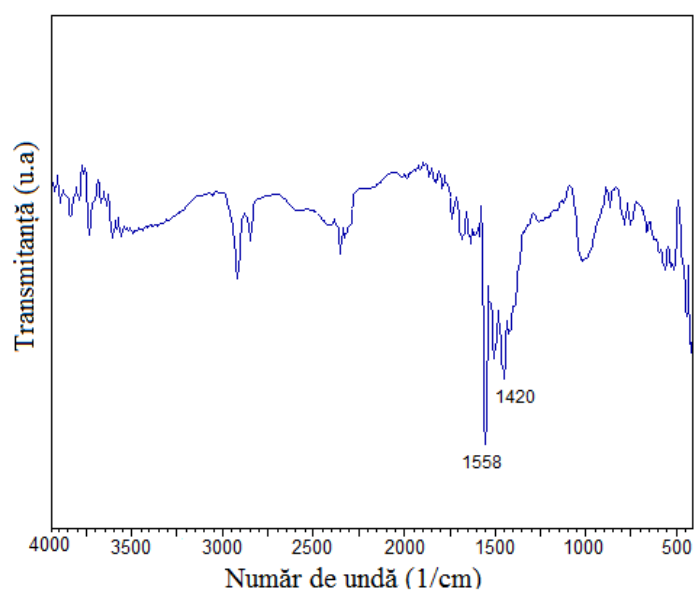


Figura 17. Spectrul FTIR al carboxilatului de Ni(II) tratat termic la 140 °C

### 2.2.3.1.2. Caracterizarea produșilor de descompunere termică

În cazul în care amestecul  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 1,3 \text{ PG}$  este încălzit continuu, la  $\sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$  are loc reacția redox simultan cu arderea ligandului organic (degajare masivă de gaze:  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) și formarea unui produs expandat (figura 18).

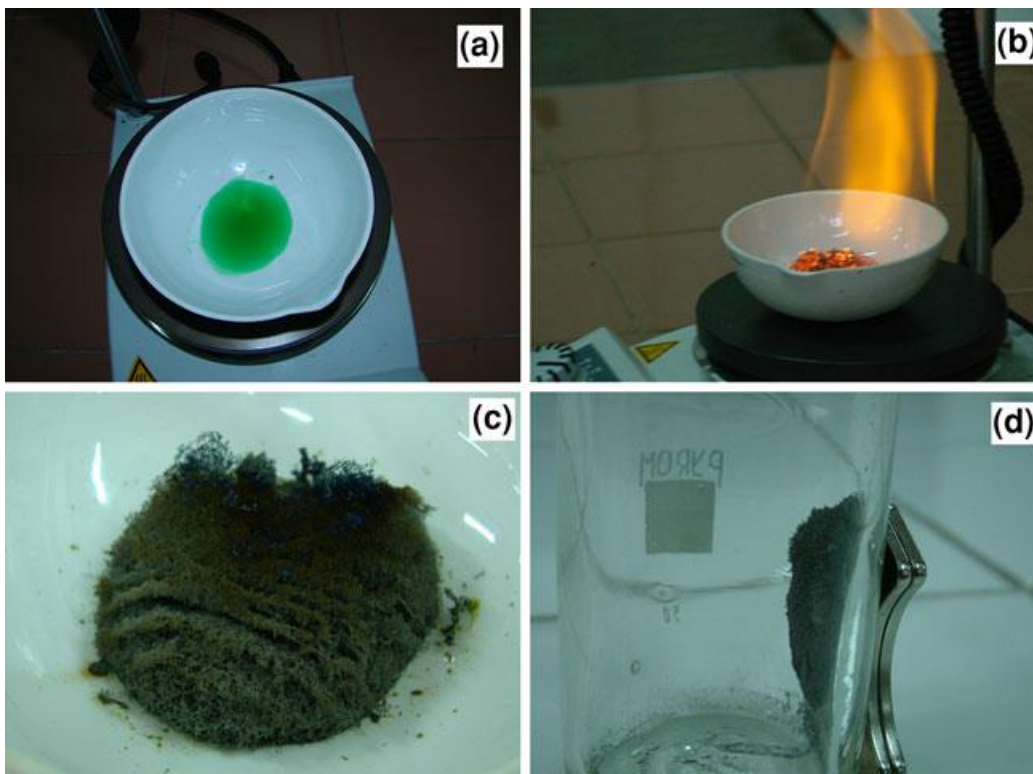


Figura 18. Sinteza compusului  $\text{C}_{\text{Ni}}$ : soluția de Ni-1,3 PG (a); reacția redox și combustia (b); produs expandat (c); Ni metalic (proprietăți magnetice) (d)

În aceste condiții, reacția redox  $\text{NO}_3^- - 1,3 \text{ PG}$  evoluează energetic și produșii de reacție (hidroxicarboxilații) sunt dificil de izolat (combustie) conducând la Ni metalic. Figura 19 prezintă curbele termice ale produsului rezultat în urma combustiei. Pe curba TG apare o creștere de masă, ceea ce indică oxidarea nichelului metalic. Variația de masă  $\Delta m = 20,0\%$  are loc în intervalul de temperatură  $400-800 \text{ }^\circ\text{C}$  însoțit pe curba DTA de un efect exoterm la  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Creșterea de masă corespunzătoare oxidării Ni metalic la NiO este de  $74,0\%$ .

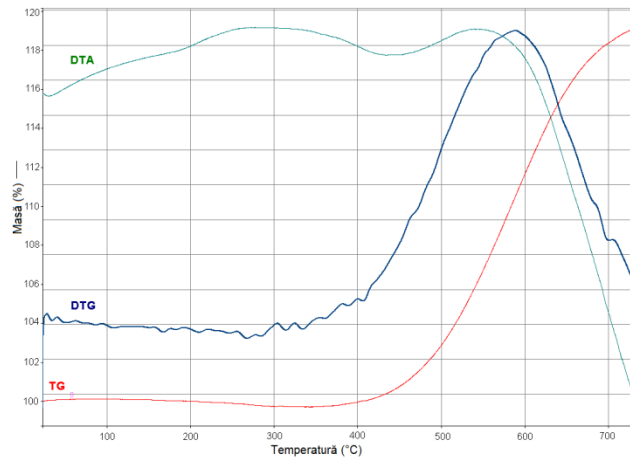


Figura 19. Curbele termice ale compusului  $C_{Ni}$  rezultat în urma combustiei

Produsul rezultat în urma combustiei a fost supus **difracției de raze X** (figura 20, a), și prezintă peak-uri corespunzătoare Ni metalic, ca fază unică [292]. Prin încălzirea compusului la 500 °C timp de 3 h (figura 20, b), în difractogramele RX sunt prezente nu numai peak-uri ale lui NiO [292] cât și peak-uri corespunzătoare Ni metalic, ceea ce arată că la această temperatură nichelul metalic nu a fost complet oxidat.

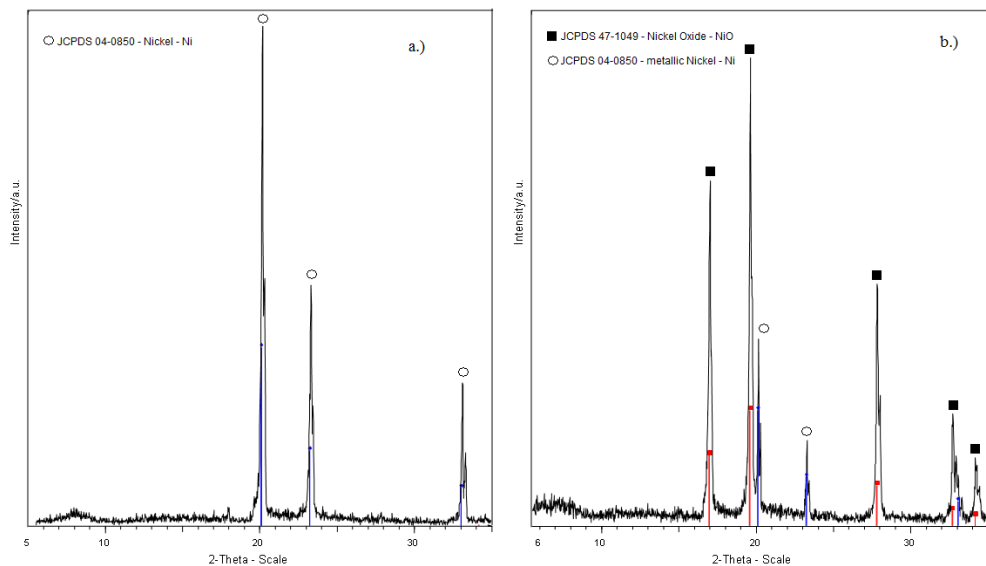


Figura 20. Difractogramele compusului  $C_{Ni}$  rezultat în urma combustiei (a) și încălzit la 500 °C (b)

În figura 21 sunt prezentate curbele de magnetizare ale compusului  $C_{Ni}$  tratat termic la diferite temperaturi. Compusul obținut în urma combustiei are o tendință caracteristică comportamentului superparamagnetic pentru nanocrystalitele de Ni metalic, dar dimensiunea acestora este foarte mică (3-4 nm). Căldura

eliberată în timpul arderii ajută cristalizarea și formarea fazelor dorite, nanocristalitele de Ni bine cristalizate. Acest fenomen influențează mărimea cristalitelor și proprietățile magnetice.

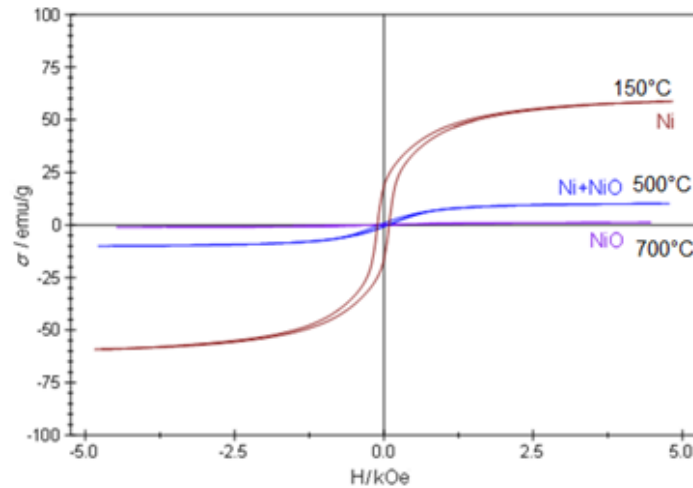


Figura 21. Măsurătorile magnetice ale compusului C<sub>Ni</sub> încălzit la diferite temperaturi

În tabelul 9 sunt redate rezultatele obținute în urma măsurătorilor magnetice, magnetizarea de saturație ( $\sigma_{\text{sat}}/\text{emu g}^{-1}$ ), magnetizarea remanentă ( $\sigma_r/\text{emu g}^{-1}$ ) și câmpul coercitiv ( $H_c/\text{kOe}$ ).

Tabelul 9. Rezultatele obținute în urma măsurătorilor magnetice

Proba	H <sub>c</sub> /kOe	$\sigma_r/\text{emu g}^{-1}$	$\sigma_{\text{sat}}/\text{emu g}^{-1}$	Faza cristalină
C <sub>Ni</sub>	0.106	18.16	64.68	Ni
C <sub>Ni</sub> 500 °C	0.076	0.81	10.80	Ni + NiO
C <sub>Ni</sub> 700 °C	-	-	-	NiO

Această metodă de combustie conduce la obținerea nanocristalitelor de Ni metalic cu o valoare ridicată a magnetizării de saturație.

#### 2.2.4. Combinații carboxilice mixte de Fe(III) și Co(II) cu 1,3 propandiol

Prin aceeași metodă de sinteză au fost obținuți și compuși oxidici micști de tipul CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, când se formează un amestec de carboxilați de Co(II) și Fe(III) cu diol (1,3 PG).

Fetita de cobalt sub formă de nanoparticule reprezintă un material de interes datorită anizotropiei magnetocristaline cubice, cercitivității ridicate, magnetizării de saturație moderate, stabilității chimice, rezistenței la izolare electrică [293].

În reacția redox care are loc la încălzirea amestecului de azotați metalici și diol, se formează carboxilați de Co(II) și Fe(III) în amestec, care constituie precursorii sistemului oxidic mixt CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Așa cum s-a prezentat mai sus, prin descompunerea termică a combinațiilor cu liganzi anioni carboxilat se pot obține în condiții avantajoase sisteme oxidice mixte cu proprietăți performante (ferite).

În cercetările experimentale se urmărește obținerea combinațiilor mixte de tip carboxilat (în amestec) formate în gelurile hibride de silice (**capitolul 4**), utilizate ca precursori în obținerea de nanocompozite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ .

### 2.3. Concluzii privind sinteza maghemitei ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), oxidului de nichel (NiO/Ni) și feritei de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )

Pentru obținerea nanoparticulelor oxidice s-a propus **utilizarea metodei descompunerii termice a combinațiilor de tip carboxilați metalici**.

Procedura de sinteză a combinațiilor carboxilice a fost adaptată în funcție de agentul oxidant (azotatul metalic) și agentul reducător (diolul).

S-a studiat desfășurarea reacției redox între ionul  $\text{NO}_3^-$  și grupările  $-\text{OH}$  **secundare** ale diolilor **1,3 și 2,3 butandiol**, folosiți pentru prima dată în astfel de sinteze.

Toți produșii de oxidare diol- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  au fost identificați ca fiind compuși de tip **carboxilat**, indiferent de natura diolului (1,4 BG; 1,3 BG și 2,3 BG).

Prin descompunerea termică la 300 °C a carboxilaților de Fe(III) sintetizați cu cei trei dioli se obține ca fază spinelică unică  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

În cazul sintezei  **$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**  cu **cei trei dioli** (1,4 BG; 1,3 BG și 2,3 BG), combinațiile carboxilice **nu au putut fi izolate**, reacția redox fiind foarte energetică. O dată cu formarea combinațiilor de tip carboxilat are loc și **arderea** acestora, rezultând un compus expandat, cu proprietăți magnetice (Ni metalic).

În cazul sintezei  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  cu **1,3 PG** (diol cu moleculă mai mică) au putut fi izolate combinațiile de tip carboxilat de Ni(II).

Metoda de sinteză propusă permite obținerea de **amestecuri** de compuși carboxilici dispersați la scară moleculară, ceea ce conferă o reactivitate mare în obținerea sistemului oxidic mixt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Metoda de obținere a combinațiilor carboxilice a fost adaptată în funcție de varianta de sinteză propusă.

## CAPITOLUL 3 GELURI HIBRIDE DE SILICE

### 3.1. Obținerea gelurilor hibride Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>-diol

Dintre compușii organici care reacționează cu tetraetilortosilicatul și/sau produșii de hidroliză ai acestuia sunt și diolii. Structura și morfologia matricei de silice este influențată semnificativ prin introducerea în sistem a diolilor cu moleculă mică, în funcție de mărimea și concentrația acestuia, precum și de modul în care are loc interacția. Interacția TEOS-ului cu diolii poate avea loc în cataliză acidă, în prezența apei, când pe lângă reacția de hidroliză are loc și reacția de policondensare a grupărilor -OH (din diol) cu produșii de hidroliză ai TEOS-ului sau cu grupările etoxi -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Ștefănescu și colaboratorii au efectuat numeroase studii cu privire la interacțiunea dintre diferiți dioli cu produșii de hidroliză ai TEOS-ului, precum și efectul acestor interacțiuni asupra matricei de silice și au stabilit parametrii optimi de sinteză a acestor geluri [294-296].

În acest capitol se face un studiu asupra formării și rolului gelurilor hibride TEOS:1,4 BG, TEOS:1,3 BG, TEOS:2,3 BG care urmează a fi utilizate ca și componente la obținerea nanocompozitelor Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> și NiO/SiO<sub>2</sub>. Se vor urmări procedurile și parametrii de sinteză, precum și caracteristicile și particularitățile acestora.

#### 3.1.1. Prepararea gelurilor hibride

Materialele utilizate pentru sinteza gelurilor au fost: tetraetilortosilicat (TEOS) folosit ca sursă de silice, 1,4 butandiolul (1,4 BG), 1,3 butandiolul (1,3 BG), 2,3 butandiolul (2,3 BG), alcool etilic (etanol, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) și acid azotic (HNO<sub>3</sub>) de puritate analitică Merck.

Metoda de sinteză constă în adaugarea treptată, la temperatura camerei, sub agitare magnetică intensă a soluției etanolice de tetraetilortosilicat, soluției hidroalcoolice de butandiol, acidulată în prealabil cu HNO<sub>3</sub> (c<sub>ac</sub>=0,001 mol/L). După amestecare, soluția limpede obținută a fost menținută sub agitate 1 h, după care a fost lăsată să gelificeze în condiții normale (în recipiente acoperite). După gelifiere, gelurile au fost mojarate și uscate la temperatura de 60 °C, timp de 6 h, după care au fost tratate termic la 200 °C, 3 h. Tabelul 10 prezintă cantitățile și reactanții folosiți pentru sinteza gelurilor precum și timpii de gelifiere.

Tabel 10. Caracteristicile gelurilor sintetizate

Proba	Diol	Cantitate (moli)				Raport molar TEOS:Diol:H <sub>2</sub> O	t <sub>gel</sub> (ore)
		TEOS	Diol	H <sub>2</sub> O	Etanol		
H0	-	0,083	-	0,332	0,034	-	96
H1,4	1,4	0,083	0,0415	0,332	0,034	1:0,5:4	120
H1,3	1,3	0,083	0,0415	0,332	0,034	1:0,5:4	120
H2,3	2,3	0,083	0,0415	0,332	0,034	1:0,5:4	140



### 3.1.2. Caracterizarea gelurilor hibride

#### 3.1.2.1. Analiza termică

Procesele ce au loc în timpul formării matricei de silice (hidroliză, condensare, evaporarea solventului și contracția gelului) sunt procese ce se desfășoară cu variație de masă și sunt influențate de temperatură. Astfel, analiza termică reprezintă o metodă excelentă de studiu a evoluției gelurilor de silice cu temperatura.

Gelurile sintetizate cu și fără adaos de diol au fost tratate termic la 200, 350, 600 și 800 °C, 3 ore, după care au fost supuse analizei termice.

În figura 22 sunt prezentate curbele termoanalitice ale matricei de silice sintetizate fără diol, tratată termic la 200 °C (H0). Din evoluția curbei TG se observă că până la ~120 °C are loc o pierdere de masă, cu viteză mare ce corespunde eliminării apei adsorbite și a produșilor volatili rezultați în urma reacției de policondensare (etanol, apă). Acest proces este însoțit de un efect endoterm pe curba DTA. Pierdere lentă de masă până la 500 °C este atribuită avansării reacției de policondensare cu eliminarea grupărilor silanol. În acest interval, pe curba DTA nu apare niciun efect termic.

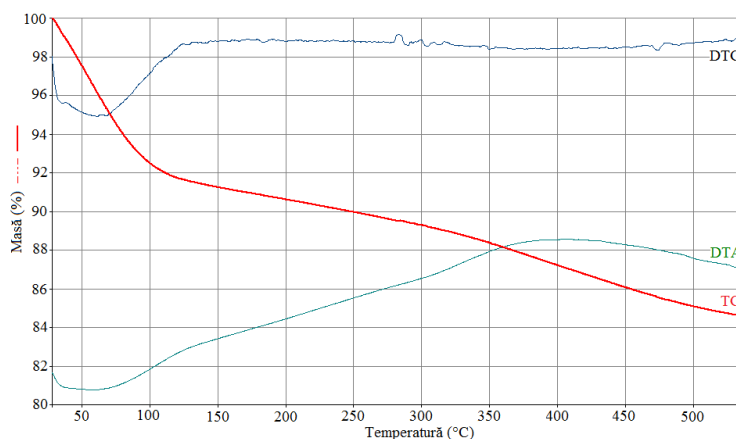


Figura 22. Curbele termice, în aer, ale gelului H0 tratat termic la 200 °C

Conform datelor din literatură, pentru raportul H<sub>2</sub>O:TEOS ≤ 4, reacția de hidroliză are loc rapid până la consumarea integrală a apei inițiale, deoarece viteza reacției de hidroliză este mai mare decât suma vitezelor reacțiilor de condensare atât cu eliminare de apă cât și cu eliminare de alcool. Hidroliza completă se realizează doar pentru valori ale raportului H<sub>2</sub>O:TEOS > 7, datorită împiedicării sterice exercitate de grupările Si-(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) [297, 298].

#### *Interacția diolilor cu TEOS-ul și produșii de hidroliză ai acestuia*

În timpul procesului de gelifiere (hidroliză, policondensare), diolii prezenți în sistemul TEOS-H<sub>2</sub>O pot interacționa cu produșii de hidroliză ai acestuia atât prin legături de hidrogen cât și chimic, dispersați în rețeaua de silice. În timpul tratamentului termic a gelurilor sintetizate, procesul de policondensare avansează,

în același timp, cu eliminarea produșilor volatili rezultați. La 200 °C putem considera că avem gel hibrid ca o consecință a dispersării diolilor în matricea de silice.

Interacția diolilor cu produșii de hidroliză ai TEOS-ului poate avea loc în mod diferit, în funcție de structura acestora (tipul și numărul grupărilor -OH din moleculă).

Pentru gelurile cu 1,4 BG; 1,3 BG și 2,3 BG interacția chimică poate decurge conform schemelor de mai jos (figura 23):

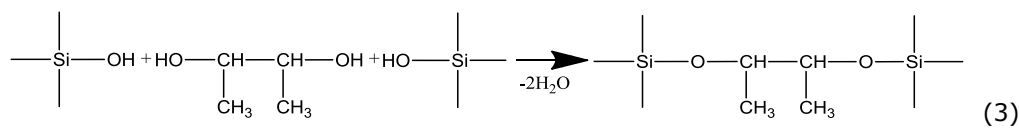
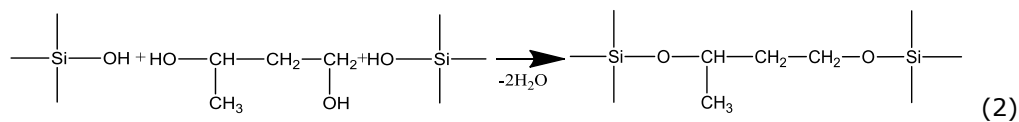
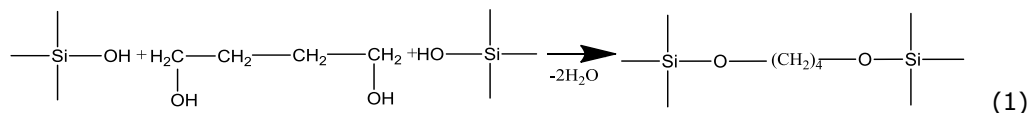
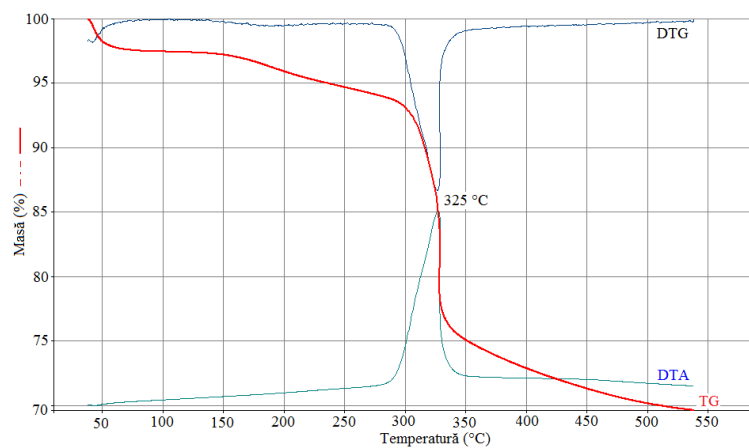


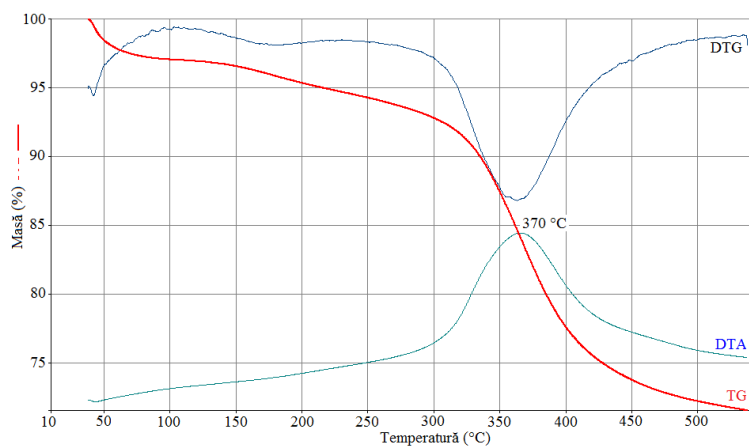
Figura 23. Interacția TEOS-diol (1) 1,4 BG; (2) 1,3 BG; (3) 2,3 BG.

Comparând figura 22 cu figura 24 (a, b, c) se observă o diferență clară între evoluția curbelor termice ale gelului fără adaos de diol și cele cu butandiol.

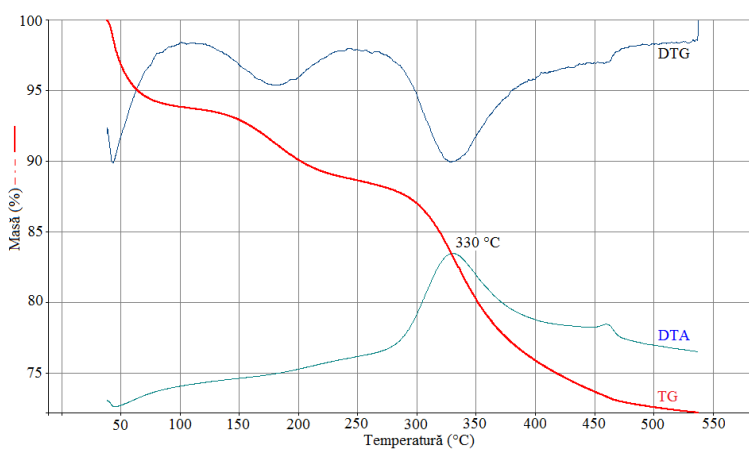
În cele trei cazuri (figura 24 a, b, c), evoluția curbelor TG decurge în mai multe etape. Până la ~100 °C produșii volatili de condensare sunt eliminați; în domeniul de temperatură de 100-250 °C pierderea de masă poate fi atribuită eliminării diolului liber din porii gelului sau a grupărilor silanice legate prin legături de hidrogen în matricea de silice; între 250-300 °C pierderea slabă de masă este datorată progresului reacției de policondensare între grupările Si-OH și între Si-OH și diol, urmată de o pierdere de masă cu viteză mare în intervalul de temperatură de 300-370 °C asociată cu un efect puternic exoterm pe curba DTA, corespunzătoare arderii oxidative a lanțurilor organice legate chimic în gelul de silice. Până la 500 °C pierderea de masă este atribuită procesului de policondensare a grupărilor Si-OH.



(a)



(b)



(c)

Figura 24. Curbele termoanalitice ale gelurilor H1,4 (a), H1,3 (b) și H2,3 (c) la 200 °C

La încălzirea gelului H1,4 (cu 1,4 BG) se poate observa că descompunerea oxidativă a lanțului organic legat chimic de matrice are loc cu un puternic efect exoterm (320 °C), datorat structurii 1,4 butandiolului, care interacționează cu matricea prin cele două grupări -OH primare, formând legături Si-O-C de stabilitate termică apropiată.

În cazul gelului H1,3 cu 1,3 butandiol, în care diolul este legat de matrice printr-o grupare -OH primară și una secundară, descompunerea oxidativă a părții organice este lentă, cu un efect exoterm larg la 370 °C. Acest lucru poate fi datorat stabilității termice diferite a legăturilor Si-O-C formate.

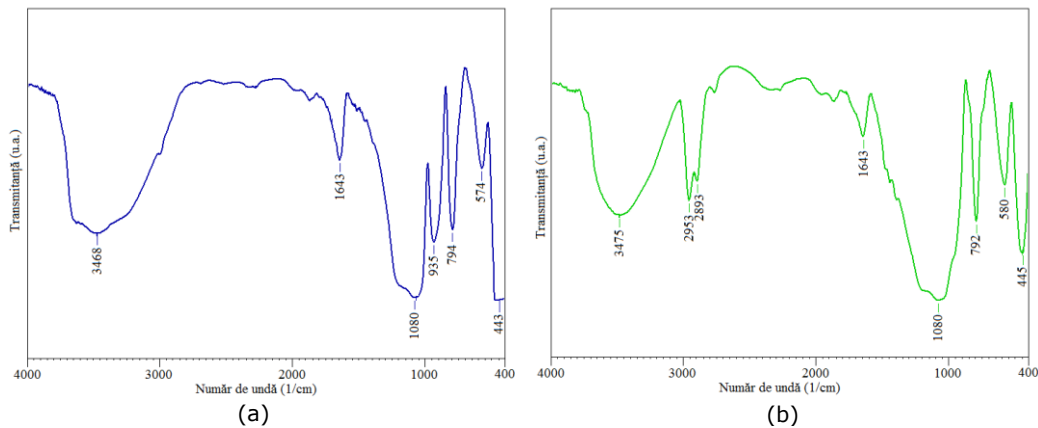
În cazul gelului H2,3 cu 2,3 butandiol, în care diolul este legat de matrice prin două grupări -OH secundare, descompunerea oxidativă a părții organice este lentă, cu un efect exoterm larg la 330 °C. Ca în cazul gelului cu 1,3 butandiol, acest lucru poate fi datorat stabilității termice diferite a legăturilor Si-O-C formate.

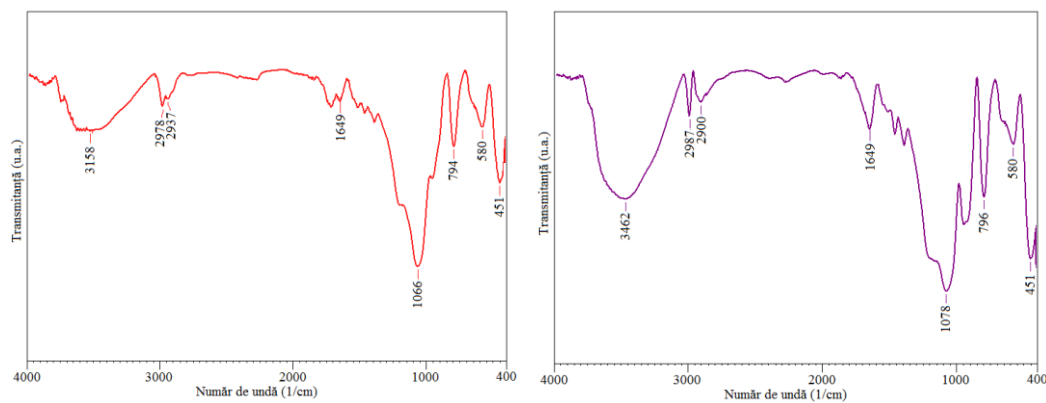
Analiza curbelor TG și DTA arată că butandiolul este prezent în matrice în trei stagii: liber în porii matricei, legat prin legături de hidrogen cu grupările silanol și legat chimic în rețeaua matricei de silice.

### 3.1.2.2. Spectrometria FTIR

Prin analiza FT-IR s-a urmărit evidențierea prezenței diolilor în rețeaua polimerică a matricei de silice.

Figura 24 prezintă spectrele FTIR ale gelurilor H0 (fără diol), și H1,4; H1,3; H2,3 (cu 1,4; 1,3; 2,3 BG) tratate termic la 200 °C. La această temperatură, gelurile H1,4; H1,3; H2,3 conțin lanțuri organice corespunzătoare diolilor legați chimic în matrice.





(c) (d)  
 Figura 24. Spectrele FTIR ale gelurilor H0 (a), H1,4 (b), H1,3 (c) și H2,3 (d) tratate termic la 200 °C

Tabelul 11. Atribuirile benzilor pentru gelurile de silice [299-301]

Număr de undă (cm <sup>-1</sup> )				Tipul de vibrație	Unități structurale
H0	H1,4	H1,3	H2,3		
3468	3475	3518	3462	O-H; SiO-H	H-O-H. . .H <sub>2</sub> O; ≡SiO-H. . .H <sub>2</sub> O
	2953	2978	2987	v <sub>s</sub> C-H	-CH <sub>3</sub>
	2893	2937	2900	v <sub>as</sub> C-H	-CH <sub>2</sub>
				v <sub>as</sub> C-H	-CH <sub>3</sub>
1643	1643	1649	1649	δ H-O-H	H-O-H
1080	1080	1066	1078	v <sub>as</sub> Si-O-Si (TO mode)	≡Si-O-Si≡
935				Si-O	Si-O nelegate în punte
794	792	794	796	v <sub>s</sub> Si-O	≡Si-O-Si Si≡
574	580	580	580	vSi-O	SiO <sub>2</sub> defecte
443	445	451	451	δ O-Si-O	-O-Si-O-

Benzile care confirmă prezența diolilor în matrice sunt acelea ce apar în intervalul 3000-2800 cm<sup>-1</sup> și 1400-1300 cm<sup>-1</sup>, corespunzătoare vibrațiilor caracteristice ale legăturii C-H din grupările CH<sub>2</sub> și CH<sub>3</sub> [295]. Celelalte bezi sunt suprapuse cu cele ale matricei de silice (tabelul 11).

Prin tratarea termică a gelurilor la 600 °C, lanțurile organice au ars cu formarea matricei de silice, în spectrele gelurilor evidențiindu-se doar benzile caracteristice acesteia (figura 25).

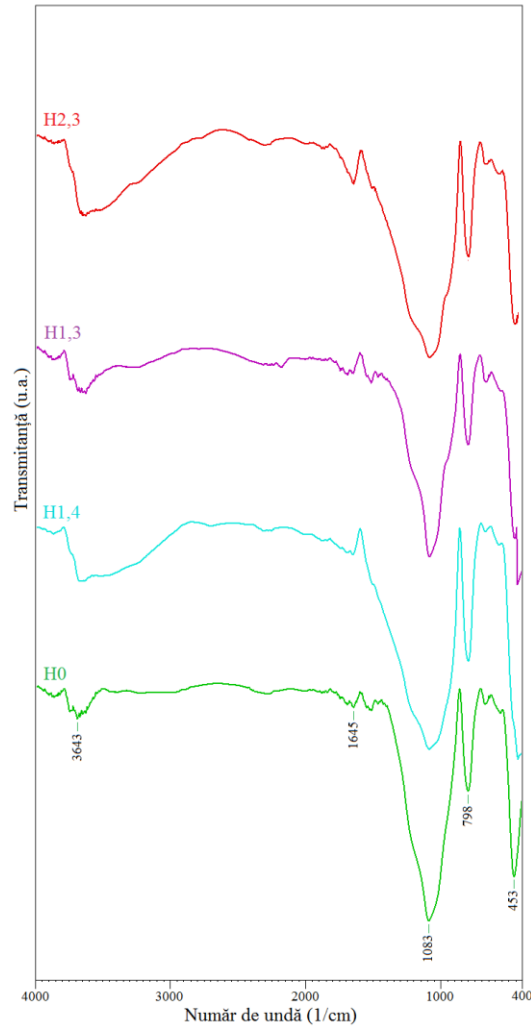


Figura 25. Spectrele FTIR ale gelurilor H0; H1,4; H1,3 și H2,3 tratate termic la 600 °C

### 3.1.2.3. Analiza morfologică și texturală a matricelor de silice prin metoda BET

Caracteristicile texturale ale matricelor au fost investigate utilizând metoda BET. Izotermele de adsorbție/desorbție au fost înregistrate pentru a oferi informații despre influența tratamentului termic asupra suportului de silice, prezenței și naturii diolilor, privind modificările texturale ale matricei.

În tabelul 12 sunt prezentate rezultatele obținute în urma analizei izotermelor de adsorbție/desorbție înregistrate pentru gelurile de silice funcție de tratamentul termic. Indiferent de diolii utilizați sau tratamentul termic aplicat, toate probele prezintă porozitate cu dimensiuni ale porilor comparabile, situate în intervalul 3,5-3,7 nm.

Tabelul 12. Caracteristicile texturale ale gelurilor de silice (seria H) în urma adsorbției/desorbției de azot

Proba	Temperatura de calcinare [°C]	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	V <sub>p</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	D <sub>p</sub> [ads] [nm]	D <sub>p</sub> [des] [nm]
H0	200	444,06	0,25	3,65	3,40
	350	316,90	0,17	3,65	3,59
	600	215,84	0,12	3,63	3,45
	800	70,14	0,04	3,63	3,67
H1,4	200	475,26	0,28	3,63	3,43
	350	466,36	0,28	3,62	3,65
	600	417,84	0,24	3,68	3,43
	800	210,19	0,12	3,68	3,57
H1,3	200	515,67	0,30	3,66	3,44
	350	631,75	0,36	3,69	3,62
	600	463,78	0,26	3,63	3,43
	800	233,85	0,13	3,65	3,59
H2,3	200	341,30	0,19	3,65	3,39
	350	516,92	0,28	3,66	3,62
	600	313,62	0,17	3,64	3,05
	800	18,55	0,01	3,66	3,64

În ceea ce privește suprafața specifică, din tabelul 12 se pot observa două tipuri de comportament ale materialelor analizate:

- Cu creșterea temperaturii suprafața specifică a matricelor scade (H0 și H1,4).
- Valoarea maximă a suprafețelor specifice este observată la temperatura de 350 °C.

Toate probele prezintă izoterme de tipul IV cu histereze caracteristice materialelor mesoporoase. Doar tipul de histereză se modifică, depinzând de aditivii chimici utilizați în sinteză. Gelurile din seria H prezintă histereză de tipul h4 caracteristică porozității în formă de fantă (figurile 26-29).

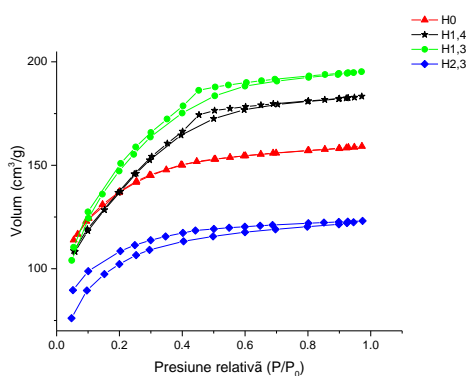


Figura 26. Evoluția izotermelor de adsorbție/desorbție ale gelurilor hibride de silice H0; H1,4; H1,3 și H2,3 tratate termic la 200 °C

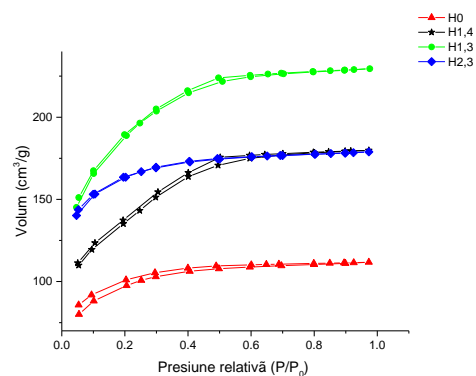


Figura 27. Evoluția izotermelor de adsorbție/desorbție ale gelurilor hibride de silice H0; H1,4; H1,3 și H2,3 tratate termic la 350 °C

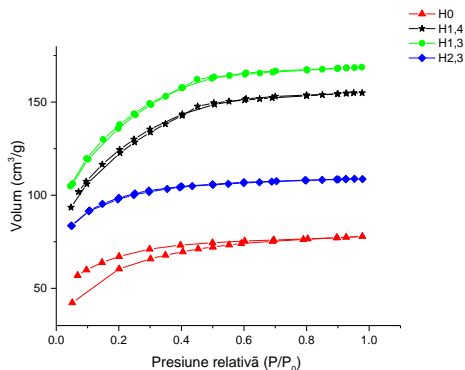


Figura 28. Evoluția izotermelor de adsorbție/desorbție ale gelurilor hibride de silice H0; H1,4; H1,3 și H2,3 tratate termic la 600 °C

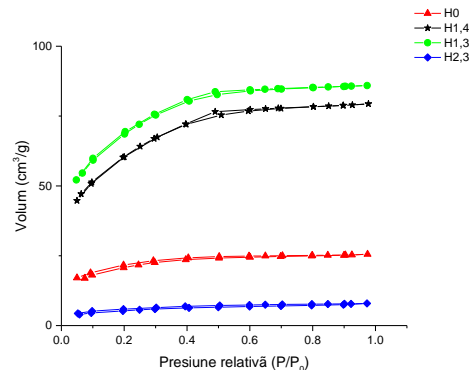


Figura 29. Evoluția izotermelor de adsorbție/desorbție ale gelurilor hibride de silice H0; H1,4; H1,3 și H2,3 tratate termic la 800 °C

Comportamentul diferit al xerogelurilor poate fi pus pe seama structurii diolilor utilizați în sinteză. În cazul utilizării unui diol cu grupări -OH primare se observă conservarea caracteristicilor morfologice ale matricei, suprafața specifică rămâne practic constantă la 200 și 350 °C (tabelul 12). În cazul diolilor cu grupări -OH secundare se observă o creștere a suprafeței specifice cu ~200 m<sup>2</sup>/g de la 200 la 350 °C. Cum era de așteptat, în al treilea caz unde diolul utilizat conține un -OH primar și o grupare hidroxilică secundară, efectul diolului se concretizează într-o creștere a suprafeței specifice cu ~ 100 m<sup>2</sup>/g de la 200 la 350 °C, valoare intermediară care poate fi apreciată cu exactitate, ca medie a valorilor corespunzătoare variației precedente (între 200 și 350 °C).

Evoluția suprafețelor specifice după fiecare tratament termic arată în felul următor:

- 200 °C: 1,3 BG > 1,4 BG > TEOS > 2,3 BG
- 350 °C: 1,3 BG > 2,3 BG > 1,4 BG > TEOS
- 600 °C: 1,3 BG > 1,4 BG > 2,3 BG > TEOS
- 800 °C: 1,3 BG > 1,4 BG > TEOS > 2,3 BG

Dacă ne limităm doar la evoluția suprafețelor specifice, se poate afirma că utilizarea 1,3 BG oferă cea mai mare suprafață specifică la fiecare etapă a tratamentului termic (figura 30).



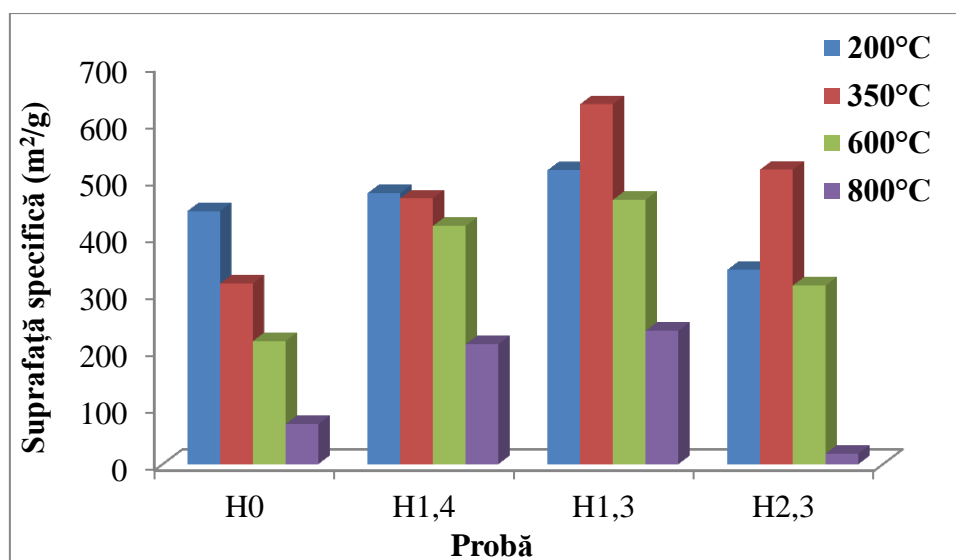


Figura 30. Influența tratamentului termic și a diolului utilizat în sinteză asupra suprafeței specifice

Comparând suprafețele specifice ale silicagelurilor tratate termic la 200 °C și 600 °C, se poate observa o scădere a suprafeței specifice de doar 10-15% în cazul utilizării diolilor și o scădere de 50% pentru matricea sintetizată fără adaos de dioli. Un alt comportament se poate observa însă la comparația suprafețelor specifice în cazul suporturilor de silice tratate termic la 200 °C și 800 °C. Utilizarea diolilor cu –OH primar cauzează o scădere a suprafeței specifice (după tratamentul termic la 800 °C) la o valoare de 44-45% din valoarea suprafeței specifice măsurate la 200 °C. Colapsul porilor este evident atât la utilizarea 2,3 BG cât și la proba sintetizată fără adaos de diol. În aceste cazuri doar 5,4% respectiv 15,7% din valoarea suprafeței specifice de la 200 °C este regăsită după tratamentul termic la 800 °C.

### 3.2. Concluzii privind formarea gelurilor hibride de silice

S-au stabilit condițiile de formare a gelurilor TEOS-diol (1,4; 1,3 și 2,3 butandiol), funcție de factorii și parametrii operaționali necesari la obținerea nanocompozitelor.

S-a stabilit că în procesul de gelifiere diolii **interacționează** prin *legături de hidrogen* și *chimic* cu grupările Si-OH, cu formarea unui gel hibrid organic-anorganic.

Pe baza datelor de analiză termică au fost propuse moduri posibile de interacție chimică ale fiecărui diol cu grupările ≡Si-OH ale gelului.

Procesul de interacție TEOS-diol este influențat de natura (structura) diolului.

Prin arderea lanțurilor organice ale diolului legat chimic în gelul hibrid, la ~300 °C, și funcție de temperatura de tratament termic și structura diolului s-au obținut matrici de silice cu morfologie modificată, pentru fiecare gel hibrid.

Analiza termică s-a dovedit a fi tehnica cea mai indicată pentru studiul interacției diolilor cu grupările funcționale ale matricei.

Prin metoda BET s-a aratat că xerogelurile prezintă o morfologie diferită care poate fi atribuită structurii diolilor utilizați în sinteză.

Cu creșterea temperaturii de calcinare valoarea suprafeței specifice a matricelor de silice scade. În cazul gelurilor fără diol și a gelului cu 2,3 BG scăderea este foarte mare, conducând la colapsarea porilor.

## **CAPITOLUL 4**

# **OBȚINEREA NANOCOMPOZITELOR $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> ȘI NiO/ SiO<sub>2</sub> DIN COMBINAȚII DE TIP CARBOXILAT FORMATE ÎN GELURI HIBRIDE DE SILICE**

Nanocompozitele de tip  $M_xO_y/SiO_2$  (M=Fe, Ni) prezintă proprietăți particulare comparativ cu materialul bulk, ceea ce duce la aplicații tehnologice importante ale acestora [287-289]. Proprietățile nanocompozitelor sunt puternic dependente atât de faza înglobată cât și de microstructura matricei gazdă. Posibilitatea de a controla dimensiunea și gradul de dispersie al nanoparticulelor în matricea gazdă precum și interacțiile particulă-matrice, este importantă din punct de vedere fundamental și aplicativ. Pentru nanomaterialele  $M_xO_y/SiO_2$ , acest tip de interacțiune poate fi legată de metoda de preparare [302]. Printre avantajele înglobării nanocristalitelor în matrici amorfe se numără limitarea creșterii și aglomerării nanocristalitelor obținându-se o distribuție dimensională a acestora. Metoda sol-gel este una dintre metodele adecvate pentru obținerea nanocompozitelor la temperaturi relativ joase prin înglobarea sau formarea particulelor oxidice în interiorul matricei amorfe de silice. Utilizarea matricelor anorganice și hibride ca materiale "gazdă" reprezintă o cale eficientă de sinteză a nanoparticulelor oxidice cu dimensiuni și formă controlate, respectiv prepararea nanocompozitelor cu proprietăți dirijate.

Nanocompozitele  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> și NiO/SiO<sub>2</sub> au fost obținute utilizând metoda sol-gel modificată (originală). Metodă de sinteză urmărește îmbinarea avantajelor metodei descompunerii precursorilor carboxilici cu cele ale metodei sol-gel. Această metodă de sinteză constă în obținerea unor geluri în sistemul TEOS-diol-azotat metalic, supuse ulterior unui tratament termic controlat. Diolul prezent în sistem reacționează atât cu alcoxidul cât și cu azotații metalici. Interacțiunea diolului cu TEOS-ul în timpul procesului de gelifiere influențează formarea gelurilor și în cele din urmă morfologia matricei de silice rezultate [295, 296]. În urma tratamentului termic al gelului, diolul interacționează cu azotatul metalic printr-o reacție redox, conducând la formarea *in situ* a combinațiilor carboxilice înglobate în matricea de silice. Tratamentul termic controlat aplicat acestor precursori conduce la formarea fazelor oxidice cristaline încorporate în matricea de silice [295].

### **4.1. Nanocompozite $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> obținute din compuși de tip carboxilat de Fe(III) formați în geluri hibride de silice**

#### **4.1.1. Formarea compușilor carboxilici de Fe(III) în gelurile hibride de silice**

Așa cum s-a prezentat în **capitolul 2**, compușii carboxilici de Fe(III) se obțin în urma reacției redox prin încălzire controlată a amestecului dintre azotatul de fier (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) și diolii: 1,4-butandiol (1,4 BG), 1,3-butandiol (1,3 BG) și 2,3-butandiol (2,3 BG).

În **capitolul 3** s-au sintetizat și caracterizat gelurile hibride de silice formate în urma interacției dintre tetraetilortosilicat (TEOS) și diolii: 1,4-butandiol (1,4 BG), 1,3-butandiol (1,3 BG) și 2,3-butandiol (2,3 BG).

În acest capitol se vor sintetiza combinațiile carboxilice de Fe(III) *in situ* în gelurile hibride de silice. După cum se observă reacții utilizate în sinteză sunt: tetraetilortosilicat (TEOS), azotatul de fier(III) (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) și diolii 1,4 butandiol, 1,3 butandiol și 2,3 butandiol. Din cele prezentate rezultă că diolii participă atât în reacția redox cu ionul NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, cât și în interacția cu TEOS-ul și/sau produșii de hidroliză ai acestuia [303].

#### Procedura de sinteză

Calculul au fost făcute pentru obținerea a 5,0 g produs final cu o compoziție de 50% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ 50% SiO<sub>2</sub>.

Probele au fost preparate prin dizolvarea 12,62 g de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O în cantități corespunzătoare de diol (tabelul 13). Soluția a fost supusă agitării magnetice apoi s-a adăugat soluția etanolică de TEOS în picături și acidulată cu HNO<sub>3</sub> după care s-a adăugat etanol până la omogenizarea sistemului. După amestecare timp de 1 h, soluția limpede obținută a fost lăsată să gelificeze la temperatura camerei. Gelurile au fost uscate la 40 °C în etuvă, apoi mojarate și încălzite controlat până la 100 °C când reacția redox între ionul NO<sub>3</sub><sup>-</sup> din azotatul de fier și diolul corespunzător s-a declanșat (inițiat) cu degajare de oxizi de azot (NO<sub>x</sub>) și formarea compușilor carboxilici de Fe(III) în porii gelului hibrid. Gelurile au fost încălzite la 140 °C, 3 h când reacția redox a fost finalizată.

Tabelul 13. Compozițiile și caracteristicile gelurilor sintetizate

Proba	Procente de masă (%) Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	Butandiol	Cantitate (moli)						t <sub>gel</sub> (ore)
			Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	TEOS	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Diol	Etanol	H <sub>2</sub> O	
F0	50	-	0,031	0,041	0,093	-	0,137	0,164	168
F1,4		1,4	0,031	0,041	0,093	0,052	0,137	0,164	336
F1,3		1,3	0,031	0,041	0,093	0,069	0,137	0,164	312
F2,3		2,3	0,031	0,041	0,093	0,104	0,137	0,164	216

Gelurile încălzite la 140 °C au fost tratate termic la 300 °C când are loc descompunerea combinației carboxilice (simultan cu combustia lanțului organic, diolul, din gelul hibrid). Pulberile (gelurile) au fost mojarate apoi calcinate la 600 și 800 °C, timp de 3 h.

#### 4.1.2. Caracterizarea gelurilor hibride cu conținut de compuși de tip carboxilat de Fe(III)

##### 4.1.2.1. Analiza termică

Pentru a pune în evidență formarea combinațiilor carboxilice de Fe(III) în porii gelurilor hibride au fost înregistrate curbele termoanalitice ale gelului F0, sintetizat fără diol (figura 31) și cele ale gelurilor F1,4; F1,3, F2,3 sintetizate cu dioli (figura 32 a, b, c) și tratate termic la 140 °C.

În cazul gelului F0, din evoluția curbelor termice se constată că pe curba TG are loc o pierdere continuă de masă până la 280 °C atribuită eliminării produșilor volatili rezultați în timpul procesului de policondensare (apă, etanol etc.).

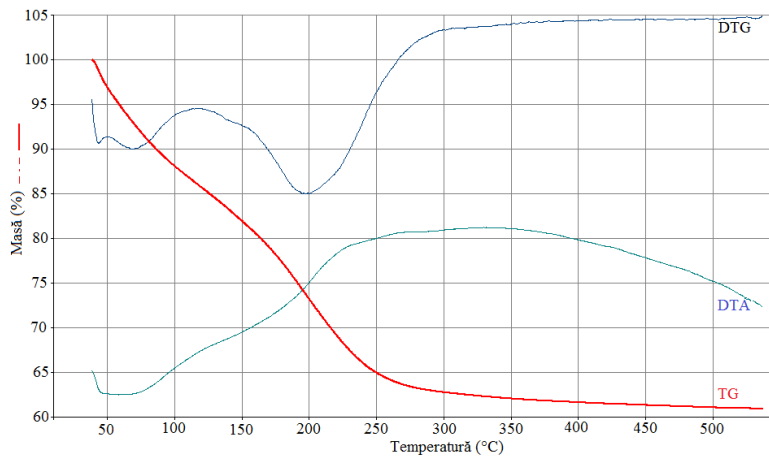


Figura 31. Curbele termoanalitice ale gelului F0 140 °C

Gelurile F1,4; F1,3 și F2,3 ce conțin combinațiile carboxilice Fe(III) obținute în urma reacției redox la  $\sim 70$  °C, dispersate în pori au fost încălzite la 140 °C când reacția redox a fost finalizată. În figura 32 (a,b,c) sunt redată curbele termoanalitice ale gelurilor F1,4; F1,3 și F2,3.

Din evoluția curbelor termice ale gelurilor F1,4 (cu 1,4 butandiol); F1,3 (cu 1,3 butandiol) și F2,3 (cu 2,3 butandiol), comparativ cu cele ale gelului F0 (fără diol) se pune în evidență prezența combinațiilor carboxilice de Fe(III). Evoluția curbelor DTG și DTA este caracteristică curbelor termoanalitice a combinațiilor de tip carboxilat sintetizate cu cei trei dioli (capitolul 2). Curbele TG prezintă o pierdere continuă de masă ce corespunde atât procesului de policondensare al gelului de silice cât și a descompunerii combinațiilor carboxilice în porii gelurilor, cu efecte exoterme și cu formarea  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  până la 500 °C.

În figura 32a evoluția curbei DTG și DTA cu efect exoterm la 250 °C, care este atribuit descompunerii combinației carboxilice sintetizate cu 1,4 BG în porii gelului (F1,4), este similară cu cea a compusului C1,4 (capitolul 2).

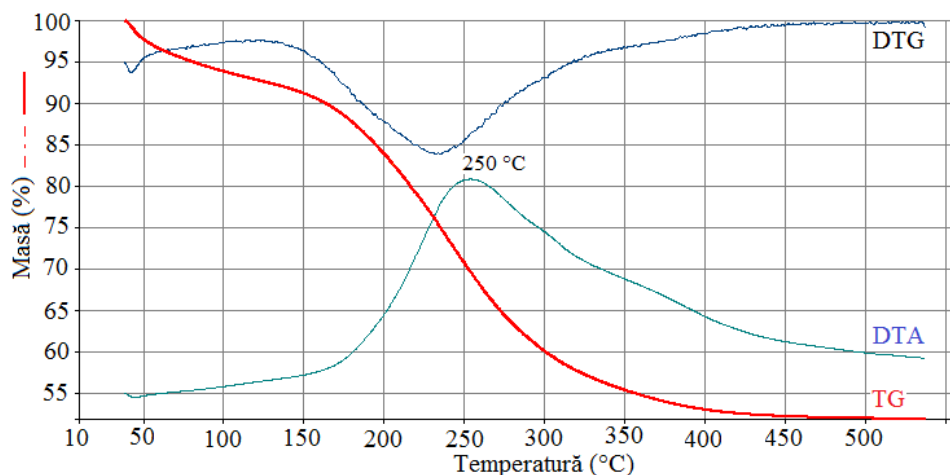


Figura 32a. Curbele termoanalitice ale gelului F1,4 la 140 °C

Evoluția curbei DTA arată că și în gelul de silice F1,3 se formează un amestec de carboxilați (figura 32b). Aceasta prezintă un efect exoterm larg de la 320 °C ce corespunde combustiei amestecului de carboxilați. Comparativ cu curba DTA a compusului C1,3 (220 °C) (capitolul 2), în cazul de față are loc stabilizarea carboxilatului în porii gelului de silice (320 °C).

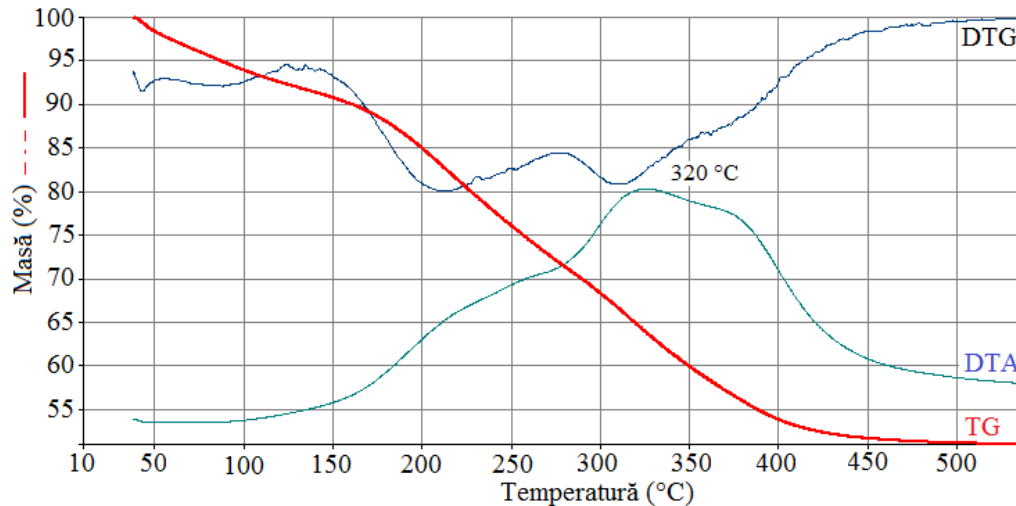


Figura 32b. Curbele termoanalitice ale gelului F1,3 la 140 °C

Curbele DTG și DTA ale gelului F2,3 arată, ca și în cazul probei C2,3, că se formează un amestec de carboxilați care prezintă o stabilitate mai mare în porii gelului (figura 32c).

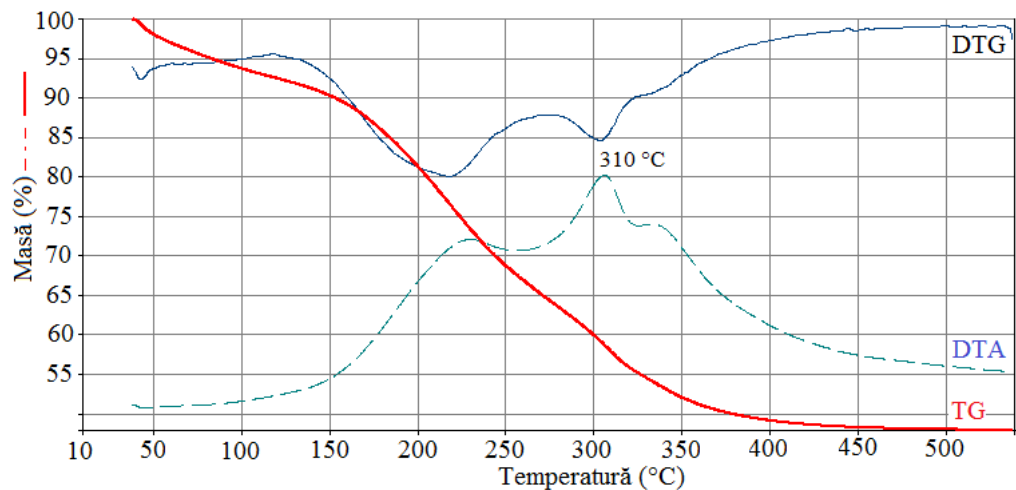


Figura 32c. Curbele termoanalitice ale gelului F2,3 la 140 °C

#### 4.1.2.2. Spectrometria FTIR

Formarea compușilor carboxilici în porii gelurilor a fost pusă în evidență și prin spectrometria FTIR.

În figura 33 sunt prezentate spectrele FTIR ale gelurilor F0 (fără diol), F1,4 (cu 1,4 BG), F1,3 (cu 1,3 BG) și F2,3 (cu 2,3 BG) tratate termic la temperatura de 130 °C când reacția redox azotat de Fe-diol este finalizată, cu formarea combinațiilor carboxilice de Fe(III) în porii gelului. Comparând spectrul gelului F0 cu cele ale gelurilor cu adaos de diol, se constată că banda 1382  $\text{cm}^{-1}$  caracteristică vibrației ionului  $\text{NO}_3^-$  dispare complet datorită consumării acestuia în reacția redox. În urma oxidării diolului la anionii carboxilat în intervalul 1300-1700  $\text{cm}^{-1}$  apar benzile caracteristice vibrațiilor grupărilor carboxilat. Benzile de la  $\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$  și  $1680 \text{ cm}^{-1}$  sunt atribuite vibrațiilor  $\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$  care se suprapune cu banda caracteristică vibrației  $\text{H}_2\text{O}$  ( $1650 \text{ cm}^{-1}$ ) [281, 282]. În domeniul 1350-1450  $\text{cm}^{-1}$  se evidențiază benzile caracteristice grupării  $\nu_{\text{s}} \text{COO}^-$  și  $\nu_{\text{s}} \text{CO} + \delta \text{OCO}$  [282].

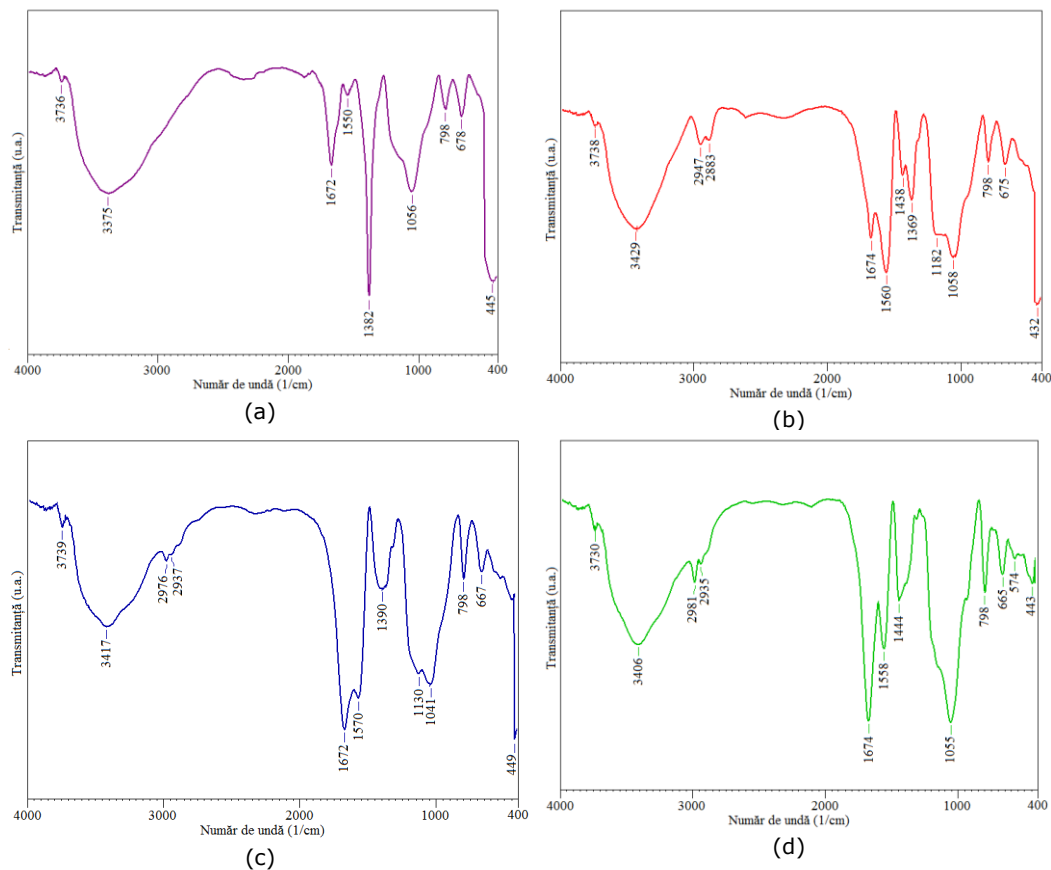


Figura 33. Spectrele FTIR ale probelor F0 (a), F1,4 (b), F1,3 (c) și F2,3 (d) tratate termic la 140 °C

Benzile de absorbție din domeniul 2850-3000 cm<sup>-1</sup> sunt atribuite atât grupărilor -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>3</sub>- din carboxilați cât și diolilor legați chimic în rețeaua gelului.

Banda intensă de la 1060 cm<sup>-1</sup> corespunde vibrației  $v_{as}$  Si-O-Si, cu apariția unui pic suplimentar în jurul valorii 1140 cm<sup>-1</sup> (în regiunea de alungire ale grupărilor Si-O-Si) care este mascată de vibrațiile de deformare ale grupării Si-O-Si. Prezența acestuia confirmă încorporarea grupărilor organice în rețeaua polimerică de silice prin legăturile covalente Si-O-C care funcționează ca modificador de rețea. Benzile de la ~800 cm<sup>-1</sup> și ~680 cm<sup>-1</sup> sunt atribuite vibrațiilor de întindere simetrice  $v_s$  Si-O, respectiv  $v_s$  Si-O-Si, iar cele de la ~450 cm<sup>-1</sup> sunt atribuite vibrațiilor  $\delta$  O-Si-O (tabelul 14).

Tabelul 14. Benzile caracteristice nanocompozitelor Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> încălzite la 140 °C [299-301]

Număr de undă [cm <sup>-1</sup> ]				Tipul de vibrație	Unități structurale
F0	F1,4	F1,3	F2,3		
3736	3732	3739	3730	O-H; SiO-H	≡SiO-H neinteracționate
3375	3429	3417	3406	O-H; SiO-H	H-O-H. . .H <sub>2</sub> O; ≡SiO-H. . .H <sub>2</sub> O
	2947	2976 2937	2981 2935	$v_s$ C-H $v_{as}$ C-H $v_{as}$ C-H	-CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
1672	1674 1560	1672 1570	1674 1558	O-H $v_{as}$ O=C=O	H-O-H. . .H <sub>2</sub> O O=C=O
	1438 1369		1444	$v_s$ O=C=O	O=C=O
1382				N-O	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> liber
	1182	1130		$v_{as}$ Si-O-Si (LO mode)	≡Si-O-Si≡
1056	1058	1041	1055	$v_{as}$ Si-O-Si (TO mode)	≡Si-O-Si≡
798	798	798	798	$v_s$ Si-O	≡Si-O-Si Si≡
678	675	667	665	$v_s$ Si-O-Si	≡Si-O-Si≡
445	432	449	443	$\delta$ O-Si-O	-O-Si-O-

Probele calcinate la 600 și 800 °C au fost supuse analizei difractometrice pentru identificarea fazelor cristaline formate în porii gelurilor.

#### 4.1.2.3. Difrakția de raze X

Pentru a urmări efectele diolilor asupra evoluției structurii cristaline a oxidului de fier în matricea de silice s-a realizat investigația prin difracție de raze X. Determinările s-au făcut pe probe de nanocompozit calcinate la diferite temperaturi (600 și 800 °C).

În cazul nanocompozitelor F0, care au fost sintetizate în absența diolului și cu un conținut țintă de 50% oxid de fier, s-a obținut ca fază unică hematita,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, figura 34a. Se constată că faza spinelică  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nu se formează în absența aditivului organic deoarece nu apare niciun semnal specific fazei spinelice în cazul celor două nanocompozite obținute la 600 °C și 800 °C.

În cazul nanocompozitelor F1,4; F1,3 și F2,3 care au fost sintetizate în prezența 1,4 BG; 1,3 BG și respectiv 2,3 BG având aceeași concentrație de oxid de



fier, se observă formarea și stabilitatea unei faze spinelice până la temperatura de 800 °C (figura 34 (b), (c), (d)). Liniile de difracție specifice fazei de tip spinel nu prezintă o rezoluție înaltă la 600 °C, fie datorită unei cristalinități scăzute, prezenței unei faze amorse dar mai ales dimensiunii cristalitelor de oxid de fier.

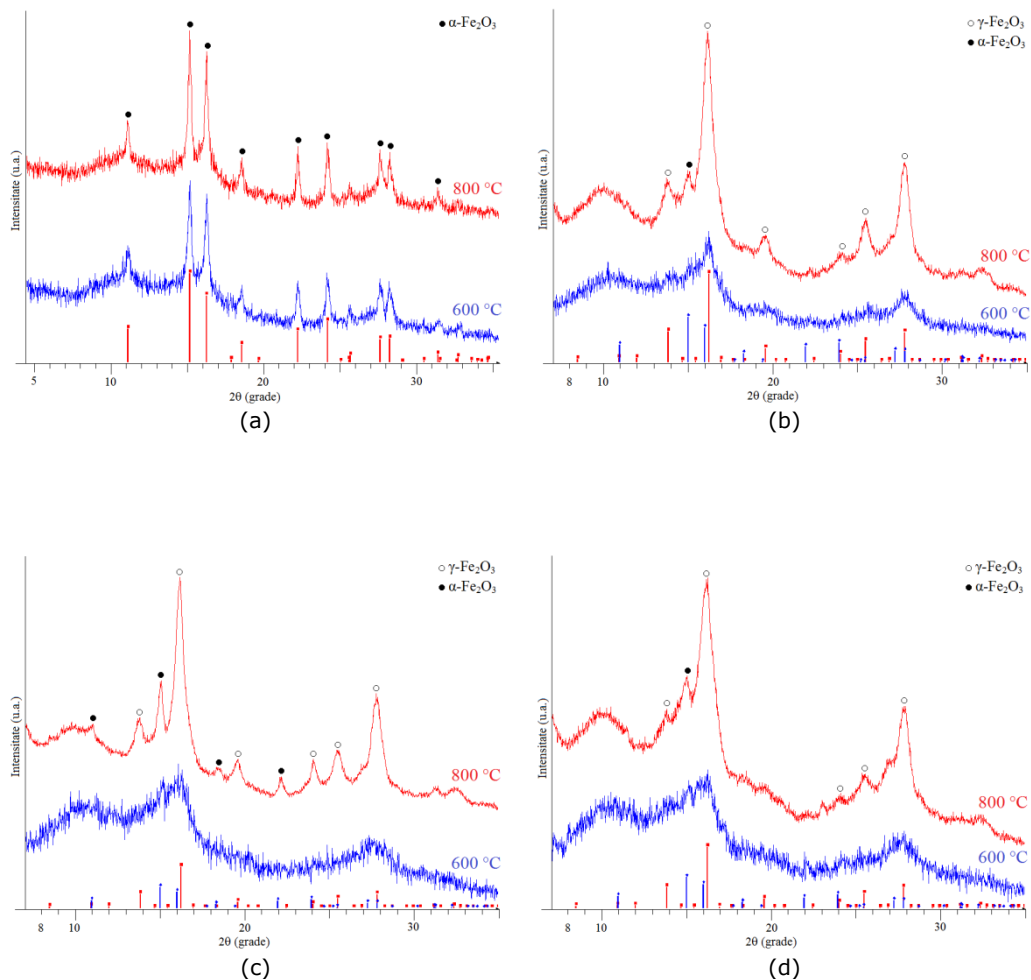


Figura 34. Difractogramele RX ale probelor F0 (a), F1,4 (b), F1,3 (c) și F2,3 (d) calcinate la 600 °C și 800 °C

Așa cum s-a arătat în **capitolul 2**, compușii carboxilici de Fe(III) sunt precursori ai sistemului oxidic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Faza cristalină spinelică  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se formează sub formă de nanoparticule și este stabilă până la temperatura de  $\sim 400$  °C, după care se transformă în  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . În cazul nanocompozitelor 50%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /50%  $\text{SiO}_2$  faza spinelică maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) se formează în urma descompunerii combinațiilor de tip carboxilat de Fe(III) la 350 °C care se stabilizează ca fază unică până la 800 °C.

Nu putem exclude formarea unei faze cristaline instabile la temperaturi mai mici de 600 °C. Concluzia evidentă este însă faptul că s-a demonstrat că prezența diolului conduce la obținerea și stabilizarea maghemitei ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

#### 4.1.2.4. Analiza morfologică și texturală a nanocompozitelor Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> prin metoda BET

Prezența oxidului de fier în porii gelului de silice schimbă tipul de histereză de la tipul h4 la h3 și h2 (figura 35 și 36). Această schimbare arată modificările proprietăților texturale ale materialelor sintetizate.

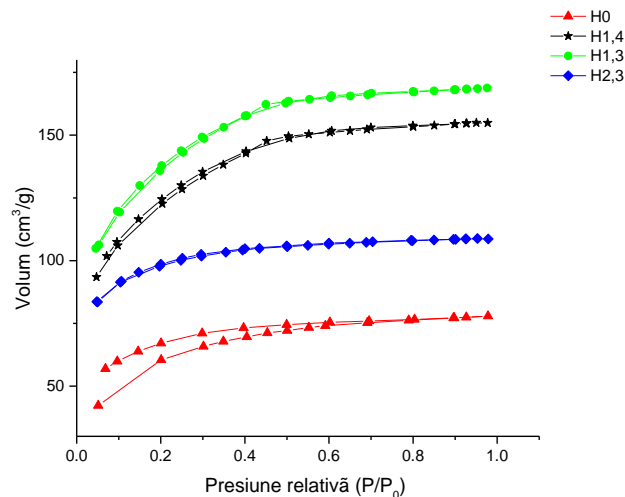


Figura 35. Evoluția izotermelor de adsorbție/desorbție ale seriei H calcinate la 600 °C

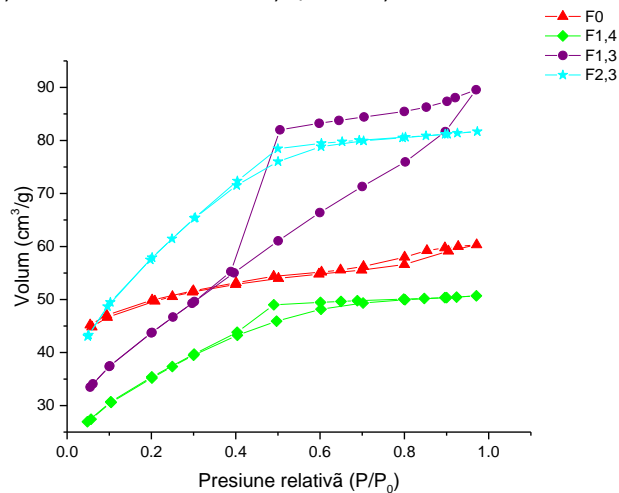


Figura 36. Evoluția izotermelor de adsorbție/desorbție ale seriei F calcinate la 600 °C

Evoluția suprafețelor specifice ale nanocompozitelor Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> este prezentată atât în tabelul 14 cât și în figura 37. Se poate observa că prezența oxidului de fier produce o reducere semnificativă a suprafețelor specifice între 35 și 71%. Spre exemplificare, în cazul probelor H2,3 (cu 2,3 butandiol) și F2,3 (cu 2,3 butandiol) la 600 °C această diminuare este la ~ 70%, cea mai pronunțată scădere

este observată în cazul diolilor cu grupări -OH primare (tabelul 15). Diminuarea suprafeței specifice poate fi atribuită prezenței particulelor magnetice în porii gelului de silice.

Tabelul 15. Comparația caracteristicilor texturale ale gelurilor de silice cu sau fără adaos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratate termic la 600°C

Probă	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	V <sub>p</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	D <sub>p</sub> [ads] [nm]	D <sub>p</sub> [des] [nm]
H0_600 °C	0	215,84	0,12	3,63	3,45
F0_600 °C	50	115,85	0,09	3,64	3,59
H1,4_600 °C	0	417,84	0,24	3,68	3,43
F1,4_600 °C	50	122,48	0,08	3,63	3,60
H1,3_600 °C	0	463,78	0,26	3,63	3,43
F1,3_600 °C	50	154,15	0,14	3,62	3,62
H2,3_600 °C	0	313,62	0,17	3,64	3,05
F2,3_600 °C	50	202,76	0,13	3,64	3,65

Așa cum a fost prezentat anterior, pentru seria H (gelurile hibride), indiferent de temperatura tratamentului termic valoarea maximă a suprafeței specifice este obținută la utilizarea 1,3 BG. Dacă ne limităm doar la cazul prezentat în figura 37 se poate afirma că cele mai mari valori ale suprafețelor specifice pentru probele H au fost obținute în urma utilizării 1,3 BG și 1,4 BG. Un comportament total diferit se observă însă pentru nanocompozitele magnetice cu conținut de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Suprafețele specifice cresc în următoarea serie: F0 (fără diol) < F1,4 (1,4 BG) < F1,3 (1,3 BG) < F2,3 (2,3 BG). Cu cât structura diolului folosit poate produce limitări sterice mai pronunțate la ocuparea porilor silicagelurilor, cu atât suprafața specifică inaccesibilă particulelor magnetice este mai mare.

Totodată aceste limitări sterice vor limita și mărimea particulelor magnetice în interiorul rețelei polimerice de silice, așa cum se vor vedea din măsurătorile RX și SANS. Se poate observa o legătură strânsă între mărimea particulelor magnetice obținute în interiorul rețelei de silice și suprafețele specifice măsurate pentru silicagelurile corespunzătoare.

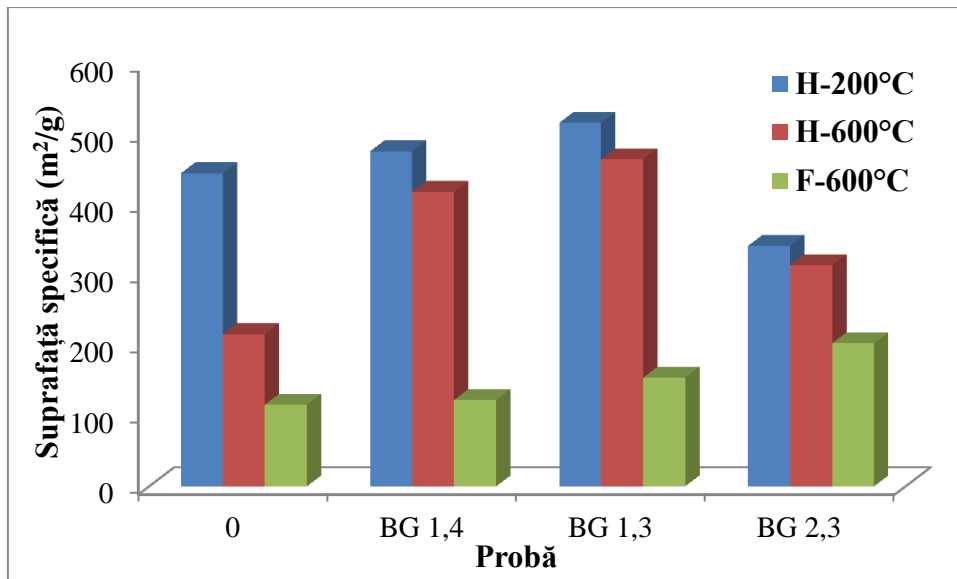


Figura 37. Evoluția suprafețelor specifice ale gelurilor din seria H și F în funcție de temperatură și natura diolului

Mărimea cristalitelor este cu atât mai mare cu cât suprafața specifică a gelurilor de silice este mai mare. Mărimea cristalitelor scade în seria F1,3 BG > F1,4 BG > F2,3 se poate remarca faptul că exact în același mod scade și suprafața specifică a silicagelurilor (H) tratate termic la 600 °C.

#### 4.1.2.5. Analiza evoluției microstructurii nanocompozitelor $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> prin împrăștierea la unghiuri mici a neutronilor (SANS)

Măsurătorile SANS au fost efectuate în scopul de a caracteriza morfologia nanocompozitelor  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> caldate la 600 °C, comparativ cu cea a gelurilor hibride (seria H, cu și fără adaos de butandiol) caldate la 200 și 600 °C.

În lucrare sunt prezentate rezultatele investigației SANS pentru două zone caracteristice, și anume Gunier și Porod.

Metoda împrăștierii neutronilor la unghiuri mici a fost folosită pentru caracterizarea nanostructurilor existente în probe. Diferențele existente dintre contrastul particulelor de oxid de fier și a matricei de silice fac posibilă împrăștierea coerentă a neutronilor. În cazul de față se pot obține informații utile despre nanocristalitele de oxid de fier. De asemenea, există un contrast bun între scheletul de silice și porii acesteia, acest contrast ne oferă posibilitatea de a caracteriza silicagelurile fără conținut de oxid de fier. Valoarea contrastului este dependent de izotop și se poate obține din bazele de date. Contrastul dintre oxidul de fier și silice se poate calcula conform relației de mai jos:

$$C = A_{Fe_2O_3} - A_{SiO_2} = 10.785 \times 10^{-6} - 4.186 \times 10^{-6} = 6.599 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$$

În experimentele SANS sunt măsurate fracțiunea neutronilor împrăștiați sub un anumit unghi, după care prin însumare radială se obține curba  $I=f(Q)$ . Curba

este fitată utilizând modele matematice și astfel se pot obține informații despre nanostructura materialelor caracterizate.

Ecuția (1) prezintă funcția utilizată.  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ , sunt constante dependente de caracteristicile aparatului și de proprietățile fizico-chimice ale probei,  $Rg$  este mărimea caracteristică a particulelor nanometrice care compun materialul,  $m$  este exponentul caracteristic suprafeței particulelor de pe care se face împrăștierea,  $bkg$  este o constantă compusă din împrăștierea omogenă incoerentă și zgomotul de fond.

$$I(Q) = A_1 Q^{-n} + A_2 \exp\left(-\frac{Q^2 Rg^2}{3}\right) + A_3 \frac{Q^{-m}}{\left[\text{erf}\left(\frac{QRg}{\sqrt{6}}\right)\right]^3} + bkg \quad (1)$$

Proba F0 (fără diol) calcinată la 600 °C prezintă o curbă SANS cu două inflexiuni, ceea ce sugerează o distribuție bimodală a mărimii particulelor de oxid de fier. Probele F1,4 (diol cu două grupări -OH primare) și F1,3 (diol cu o grupare -OH primară și una secundară) prezintă o microstructură diferită comparativ cu cea a probei F2,3 (diol cu două grupări -OH secundare). Nanocompozitele F1,4 și F1,3 prezintă pori mari care pot conține agregate de nanocristalite de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , iar F2,3 prezintă pori mici (rază de girație de  $\sim 2,5$  nm) a căror dimensiune corespunde dimensiunii unei singure cristalite (figurile 38 - 41).

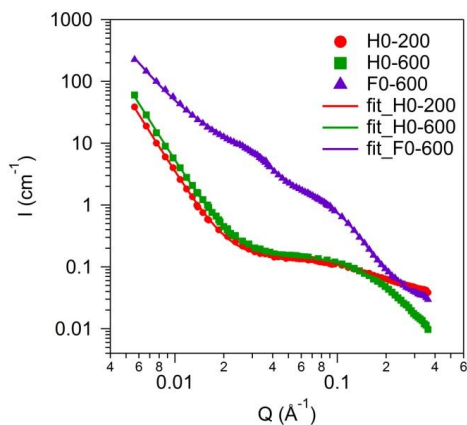


Figura 38. Compararea curbelor SANS ale probelor H0 și F0 tratate termic la 200 și 600 °C

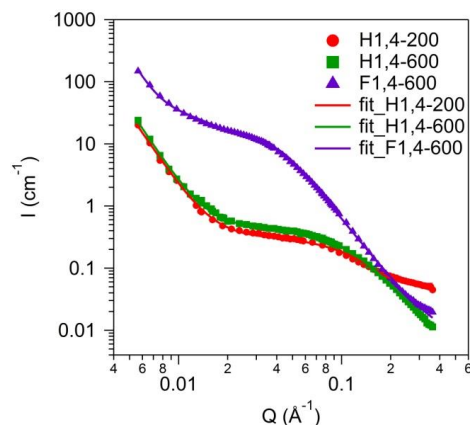


Figura 39. Compararea curbelor SANS ale probelor H1,4 și F1,4 tratate termic la 200 și 600 °C

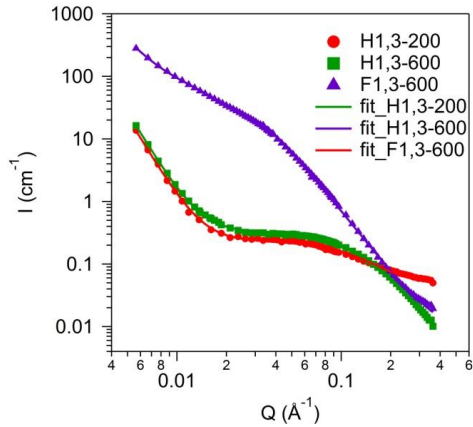


Figura 40. Comparația curbelor SANS ale probelor H1,3 și F1,3 tratate termic la 200 și 600 °C

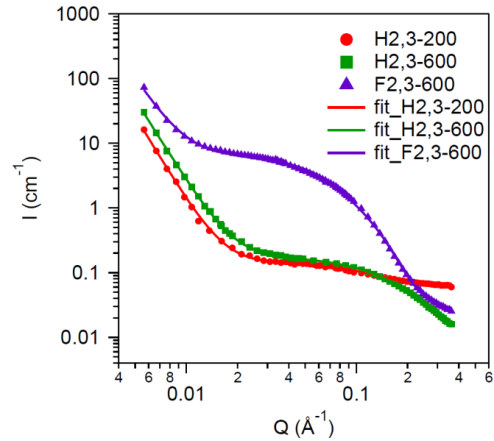


Figura 41. Comparația curbelor SANS ale probelor H2,3 și F2,3 tratate termic la 200 și 600 °C

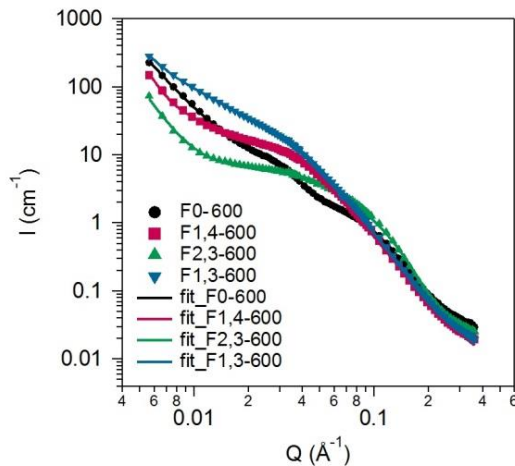


Figura 42. Curbele SANS ale probelor din seria F calcinate la 600 °C

Tratamentul termic al probelor din seria H (silicageluri la 200 și 600 °C) nu produce modificări semnificative asupra matricei de silice. Prezența oxidului de fier în matricea de silice modifică evoluția microstructurii probelor din seria F (600 °C) (figura 42). Liniile continue reprezintă modelul matematic aplicat cu ajutorul ecuației (1). În tabelul 16 sunt sumarizate mărimile determinate în urma aplicării modelului matematic. Datele sunt în concordanță atât cu rezultatele obținute din difractometria de raze X cât și cu cele din adsorbția de azot și TEM.

Tabelul 16. Rezultate obținute în urma măsurătorilor SANS

Probă	Dimensiunea caracteristică (nm)
H0_200°C	1,12
H0_600°C	1,12
F0_600°C	1,97
H1,4_200°C	1,51
H1,4_600°C	1,54
F1,4_600°C	8,71
H1,3_200°C	1,34
H1,3_600°C	1,26
F1,3_600°C	9,42
H2,3_200°C	1,38
H2,3_600°C	1,12
F2,3_600°C	2,49

Pentru nanocompozitele cu conținut de oxid de fier, nanocristalele de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocupă parțial porozitatea matricei. Cele mai mari cristalite au fost determinate pentru probele sintetizate cu 1,3 BG (9,42 nm) și cu 1,4 BG (8,71 nm), dimensiunile acestora au fost semnificativ mai mari decât cele ale cristalitelor din proba cu 2,3 BG (2,49 nm).

Există o corelație între suprafața specifică a matricei de silice și mărimea cristalitelor formate. Suprafețele specifice mari favorizează obținerea nanocristalitelor mari, iar suprafețele specifice mai mici determină obținerea de nanocristalite mici.

#### 4.1.2.6. Microscopie electronică TEM

Microscopia electronică de transmisie (TEM) oferă informații despre prezența nanoparticulelor de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersate în matricea de silice. Din figurile 43, 45, 47 se observă că particulele sunt bine dispersate și se prezintă sub formă de sferică, iar dimensiunea acestora este între 2,5-10 nm. Difracția de electroni (figurile 44, 46, 48) arată o structură monocristalină a oxidului de fier, iar cercurile difuze confirmă structura amorfă a matricei de silice în toate cele trei cazuri. Rezultatele sunt în concordanță cu datele obținute din RX și SANS.

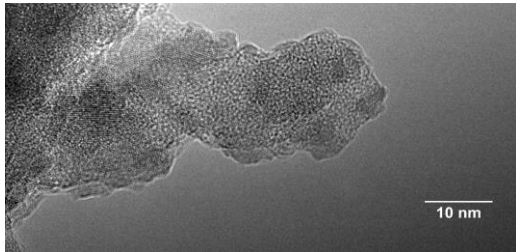


Figura 43. Imaginea TEM a probei F1,4 la 600 °C

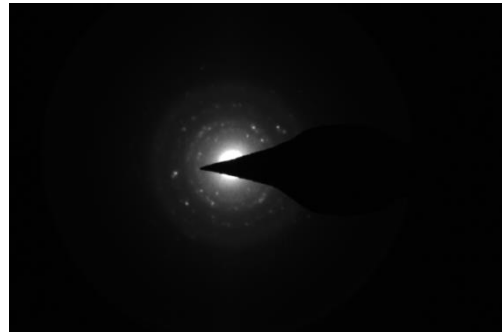


Figura 44. Difrakția de electroni pentru F1,4 la 600 °C

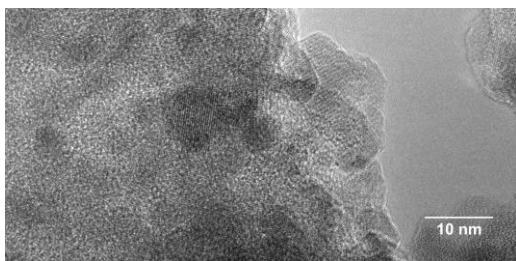


Figura 45. Imaginea TEM a probei F1,3 la 600 °C

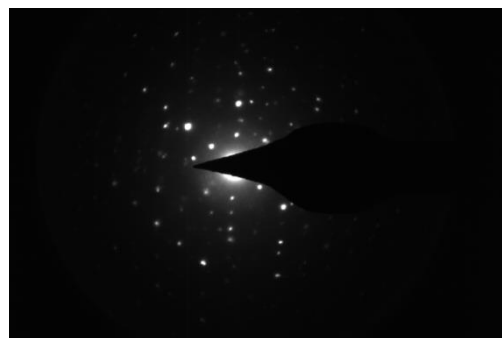


Figura 46. Difrakția de electroni pentru F1,3 la 600 °C

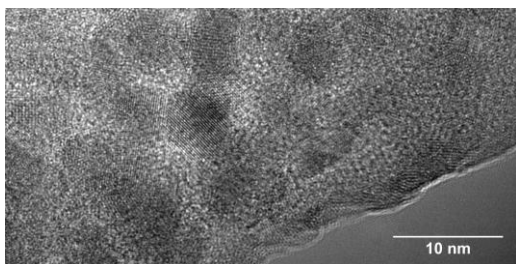


Figura 47. Imaginea TEM a probei F2,3 la 600 °C

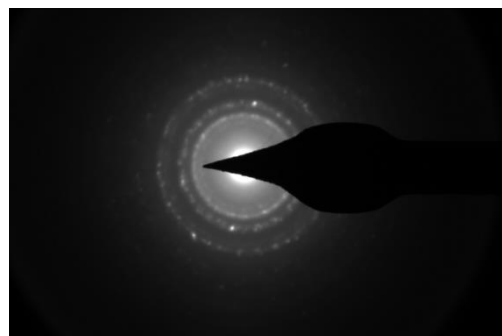


Figura 48. Difrakția de electroni pentru F2,3 la 600 °C



#### 4.1.2.7. Măsurători magnetice

Proprietățile magnetice ale nanocompozitelor  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (50%/50%) calcinate la 600 °C și 800 °C, sintetizate cu 1,4 butandiol (F1,4); 1,3 butandiol (F1,3) și 2,3 butandiol (F2,3), au fost determinate cu un magnetometru cu proba vibrantă (VSM) al echipamentului Mini 7T CFMS (Cryogenic Ltd.). Măsurătorile s-au efectuat la temperaturi joase, între 10K și 300K, în câmp magnetic până la 7T.

Pentru a verifica comportarea superparamagnetică specifică particulelor magnetice de dimensiuni nanometrice s-au efectuat două tipuri de măsurători magnetice.

În primul rând s-a efectuat o analiză termomagnetică măsurând dependența de temperatură a magnetizării,  $M(T)$ , în intervalul de temperatură de la 10K la 300K, în prezența unui câmp magnetic de inducție mică ( $B= 10 \text{ mT}$ ). S-au determinat astfel dependența  $M(T)$  de la 10K la 300K pentru probele răcite inițial în absența câmpului magnetic, metodă denumită *zero field cooling* – ZFC, și în timpul răcirii de la 300K la 10 K, metodă denumită *field cooling* – FC.

Din curbele ZFC (figurile 49-54) s-a determinat temperatura de blocare  $T_B$  corespunzătoare maximului curbei pentru nanocompozitele  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . Temperatura de blocare  $T_B$  reprezintă temperatura la care sistemul de particule trece din regimul static în cel dinamic. Comportamentul ilustrat de curbele ZFC poate fi explicat prin blocarea magnetică la temperaturi joase a nanoparticulelor ferimagnetice  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ale căror dimensiuni determină o energie de anizotropie magnetică „ $KV$ ” (unde  $K$  este constanta de anizotropie, iar  $V$ -volumul particulelor), comparabilă cu energia termică „ $K_B T$ ” (unde  $K_B$  este constanta de anizotropie, iar  $T$ -temperatura absolută) [216]. La temperaturi peste temperatura de blocare a nanoparticulelor formate din agregate de atomi, deci cu moment magnetic mare, acestea au o comportare paramagnetică, fenomen denumit superparamagnetism.

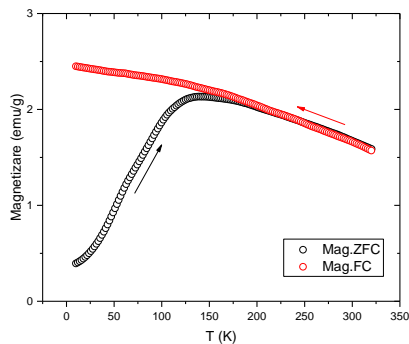


Figura 49. Curbele  $M(T)$ , ZFC și FC, pentru proba F1,4 calcinată la 600 °C

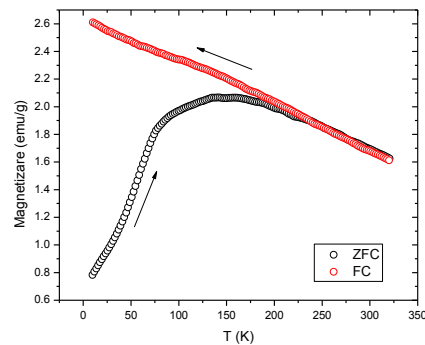


Figura 50. Curbele  $M(T)$ , ZFC și FC, pentru proba F1,4 calcinată la 800 °C

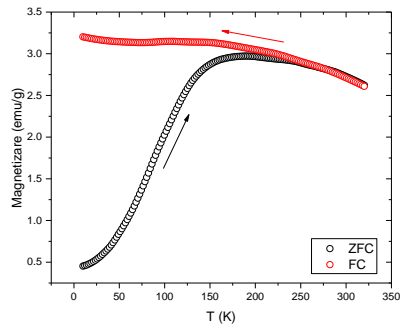


Figura 51. Curbele  $M(T)$ , ZFC și FC, pentru proba F1,3 calcinată la 600 °C

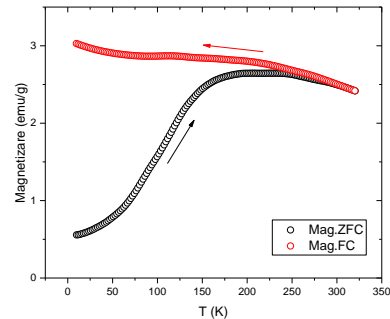


Figura 52. Curbele  $M(T)$ , ZFC și FC, pentru proba F1,3 calcinată la 800 °C

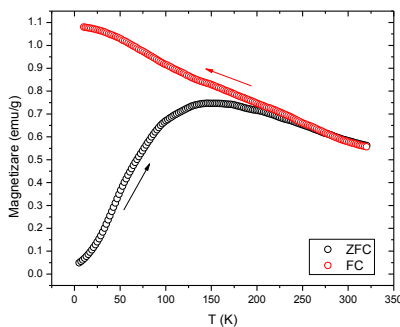


Figura 53. Curbele  $M(T)$ , ZFC și FC, pentru proba F2,3 calcinată la 600 °C

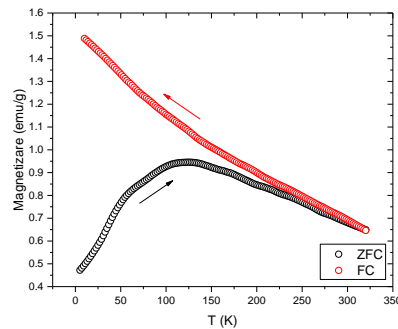


Figura 54. Curbele  $M(T)$ , ZFC și FC, pentru proba F2,3 calcinată la 800 °C

Valorile temperaturilor de blocare  $T_B$  determinate experimental din curbele ZFC pentru nanocompozitele  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  sunt redată în tabelul 17.

Tabelul 17. Valorile temperaturii de blocare  $T_B$  pentru nanocompozitele  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Proba	Temperatura de blocare $T_B$ (K)
F1,4_600 °C	138,8
F1,4_800 °C	140,7
F1,3_600 °C	189,5
F1,3_800 °C	207,1
F2,3_600 °C	145,9
F2,3_800 °C	126,0

Al doilea tip de măsurători magnetice efectuate au constatat în determinarea dependenței magnetizării de câmpul magnetic aplicat  $M(B)$  pentru probele investigate la diverse temperaturi joase (10K, 25K, 50K, 75K, 100K, 200K și 300K). S-au trasat izotermele de magnetizare (curbele de primă magnetizare) pentru determinarea magnetizării de saturație  $M_{\text{sat}}$  și ciclurile de histererezis pentru determinarea câmpului coercitiv  $B_C = \mu_0 H_C$ .

Pentru determinarea magnetizării de saturație  $M_{\text{sat}}$  a miezului ferimagnetic al nanoparticulelor la diverse temperaturi, izotermele de prima magnetizare au fost fitate printr- metodă utilizată frecvent și de către alți autori [304] cu legea apropierii de saturație (LAS)

$$M(\mu_0H) = M_{\text{sat}} - \frac{A}{\mu_0H} - \frac{B}{(\mu_0H)^2} + \chi \cdot \mu_0H \quad (2)$$

unde  $M_{\text{sat}}$  este magnetizarea de saturație,  $A$ ,  $B$  și  $\chi$  sunt constante dependente doar de temperatura. Pentru toate probele și temperaturile fitarea cu LAS a curbelor  $M(B)$  s-a făcut pentru  $0.5T < B < 7T$ . În figurile 55 și 56 este ilustrat rezultatul fitării izotermei de primă magnetizare pentru proba F1,3 calcinată la 600 °C și măsurată la temperatura de 10K (figura 55), respectiv pentru proba F1,4 calcinată la 800 °C și măsurată la temperatura de 300K (figura 56).

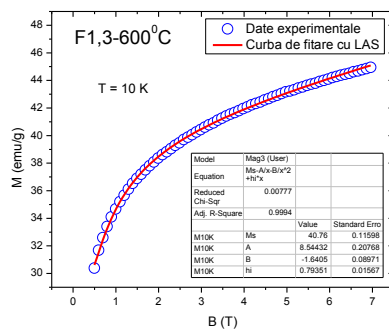


Figura 55. Rezultatul fitării curbei de primă magnetizare măsurată la 10K cu legea apropierii de saturație pentru proba F1,3 tratată la 600 °C

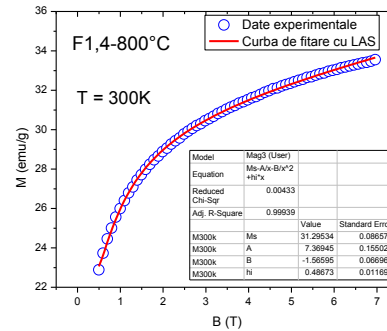


Figura 56. Rezultatul fitării curbei de primă magnetizare măsurată la 300K cu legea apropierii de saturație pentru proba F1,4 tratată la 800 °C

Valorile magnetizării de saturație  $M_{\text{sat}}$  determinate prin metoda fitării izotermelor de primă magnetizare  $M(B)$  pentru temperaturile extreme la care s-au făcut măsurătorile, de 10K și 300K, sunt redate în tabelul 18. Se observă că valorile  $M_{\text{sat}}$  scad cu creșterea temperaturii pentru toate probele, indiferent de precursorii utilizați în sinteză sau de temperatura de calcinare, în acord cu datele din literatură raportate pe probe masive de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

În figurile 57-62 sunt redate ciclurile de histeresis trasate la diferite temperaturi, între 10K și 300K, pentru nanocompozitele  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  calcinate la 600 și 800 °C.

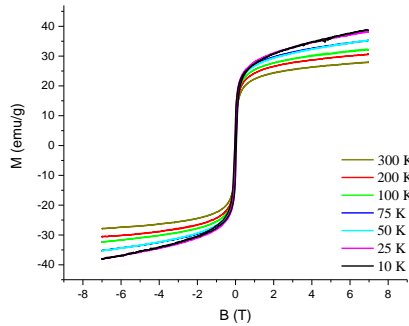


Figura 57. Ciclurile de histererez ale probei F1,4 calcinată la 600 °C măsurate la diverse temperaturi

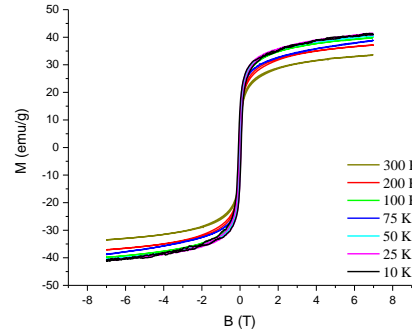


Figura 58. Ciclurile de histererez ale probei F1,4 calcinată la 800 °C măsurate la diverse temperaturi

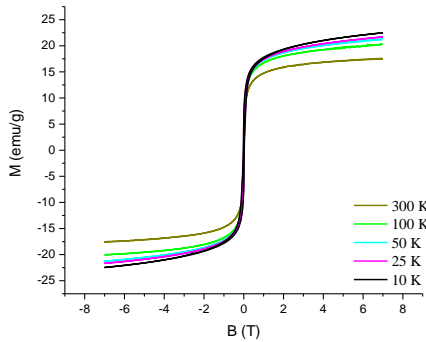


Figura 59. Ciclurile de histererez ale probei F1,3 calcinată la 600 °C măsurate la diverse temperaturi

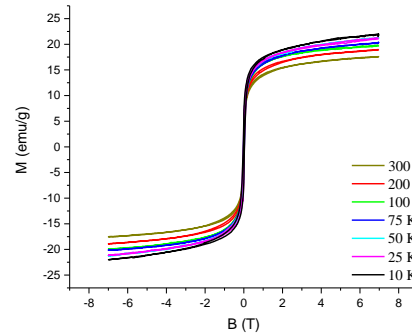


Figura 60. Ciclurile de histererez ale probei F1,3 calcinată la 800 °C măsurate la diverse temperaturi

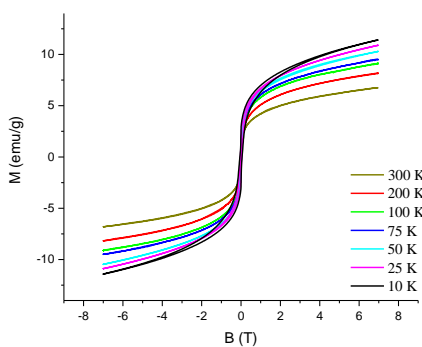


Figura 61. Ciclurile de histererez ale probei F2,3 calcinată la 600 °C măsurate la diverse temperaturi

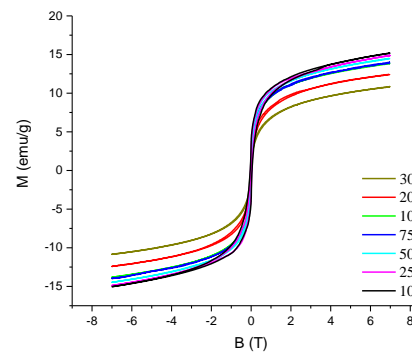


Figura 62. Ciclurile de histererez ale probei F2,3 calcinată la 800 °C măsurate la diverse temperaturi

În figura 63 este reprezentată o secțiune mărită a ciclurilor de histerezis măsurate la diverse temperaturi pentru proba F2,3 calcinată la 800 °C, reprezentate în figura 62. Prin aceasta metoda grafică s-au determinat câmpurile coercitive  $\mu_0 H_C$  ale probelor la temperaturile de măsurare. Valorile câmpului coercitiv pentru toate probele și temperaturile de măsurare  $\mu_0 H_C(T)$  sunt reprezentate în funcție de temperatură în figura 64 și redată pentru temperaturile de 10K și 300K în tabelul 18.

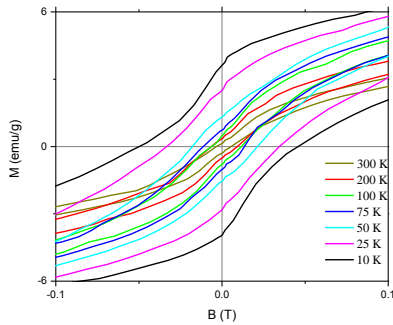


Figura 63. Secțiune mărită a ciclurilor de histerezis măsurate la diverse temperaturi pentru proba F2,3 calcinată la 800 °C

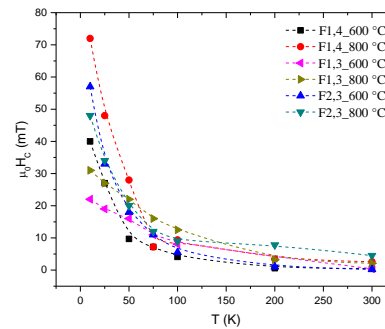


Figura 64. Variația câmpului coercitiv cu temperatura de măsurare pentru nanocompozitele  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Se observa că, odată cu creșterea temperaturii, valoarea câmpului coercitiv scade în cazul tuturor nanocompozitelor studiate, astfel încât la temperaturi în jurul sau peste temperatura de blocare  $T_B$  câmpul coercitiv devine neglijabil de mic ( $\sim 1$  mT sau  $\sim 10$  Oe). La temperaturi foarte joase (10K), o valoare mai mare a câmpului coercitiv s-a observat în cazul probei F1,4 calcinată la 800 °C, iar cea mai mică valoare ( $22 \cdot 10^{-3}\text{T}$ ) s-a observat pentru proba F1,3 calcinată la 600 °C (figura 64, tabelul 18).

Tabelul 18. Valorile magnetizării de saturație la  $M_{\text{sat}}$  determinate prin fitarea izotermelor de prima magnetizare  $M(B)$  cu funcția Langevin modificată [304, 305] și valorile câmpului coercitiv  $B_C$  la  $T=10\text{K}$  și  $T=300\text{K}$ .

Proba	$M_{\text{sat}}$ ( $\text{Am}^2/\text{kg}$ )		$\mu_0 H_C$ ( $10^{-3}\text{T}$ )	
	10K	300K	10K	300K
F1,4_600	32,3	25,6	40	0,5
F1,4_800	37,2	31,3	72	2,6
F1,3_600	40,8	33,6	22	0,4
F1,3_800	39,9	33,3	31	2,1
F2,3_600	17,5	10,8	57	0,2
F2,3_800	25,5	18,3	48	4,5

Măsurătorile magnetice indică o comportare clar superparamagnetică a particulelor nanocompozite sintetizate, comportare reflectată de forma tipică a curbelor  $M(T)$  ZFC și FC și confirmată, pe deoparte de valorile foarte mici ale câmpurilor coercitive, chiar și la temperaturi foarte joase, dar și de valorile magnetizării de saturație al miezului nanoparticulelor, care sunt inferioare celor ale materialelor masive ( $76 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ) [286-288], datorită efectelor de suprafață, a căror

pondere la magnetizarea totală măsurată este cu atât mai mare cu cât dimensiunea particulelor este mai mică. Valoarea mică a magnetizării și a câmpului coercitiv indică de asemenea o ordonare magnetică specială a particulelor de dimensiuni nanometrice.

### **Aplicații practice ale nanocompozitelor magnetice**

Există un interes continuu pentru dezvoltarea materialelor magnetice nanometrice. Prin controlul non-invaziv cu ajutorul câmpului magnetic nanocompozitele materialelor magnetice pot găsi aplicații în livrarea controlată a medicamentelor, aplicații de înaltă frecvență în telecomunicații și dispozitive electronice [307]. Cel mai important factor limitativ în aplicarea miezurilor magnetice este conductivitatea lor electrică și dimensiunea care produc curenți turbionari la suprafața miezului, blocând pătrunderea câmpului magnetic în interior. Izolarea electrică a nanoparticulelor magnetice poate extinde în mod semnificativ limita superioară de aplicabilitate la frecvențe înalte prin prevenirea închiderii curenților turbionari.

În acest caz permeabilitatea obținută este limitată de proprietățile particulelor, factorul de umplere și în mod cel mai semnificativ de agitația termică a particulelor. Când dimensiunea particulelor este mai mică decât limita de monodomeniu, particulele se comportă ca dipoli magnetici cu moment magnetic constant. Stratul izolator este mai gros decât distanța interacțiunii de schimb, astfel particulele se comportă ca niște busole independente, legate doar prin interacțiunea dipol-dipol. Mișcarea termică acționează ca diminuator al momentului magnetic și astfel și a permeabilității.

În consecință sistemele de acest tip nu arată remanență și nici histerezis la temperatura camerei [308]. Excepția de la acest caz o fac miezurile în formă de inele bobinate toroidal, care sunt infinite în direcția azimutală. În afară de utilizarea tehnică a inelelor nanocompozite, acestea constituie de asemenea sisteme experimentale interesante pentru evaluarea modelelor micromagnetice de calcul [309, 310]. Ele pot fi considerate matrice tridimensionale pentru experimentul Ewing [311].

### **Comportamentul la frecvențe înalte**

Au fost realizate și compactate o serie de nanocompozite utilizând 1,4 butandiolul cu diferite concentrații de 30%, 50% și 70%  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (figura 65 și tabelul 19).

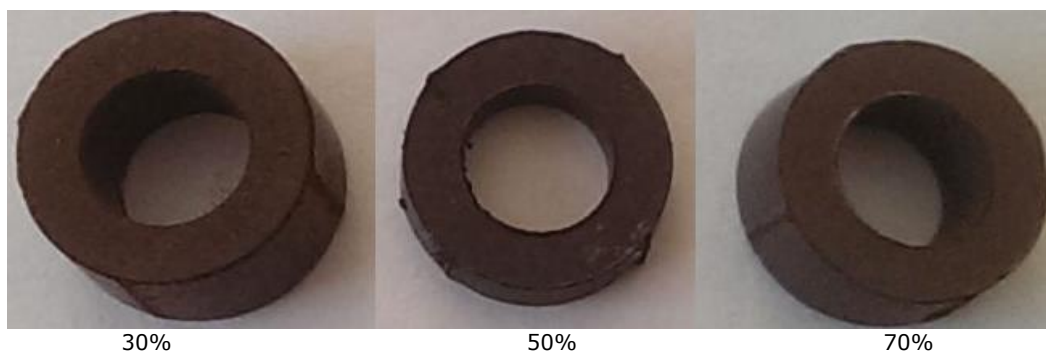
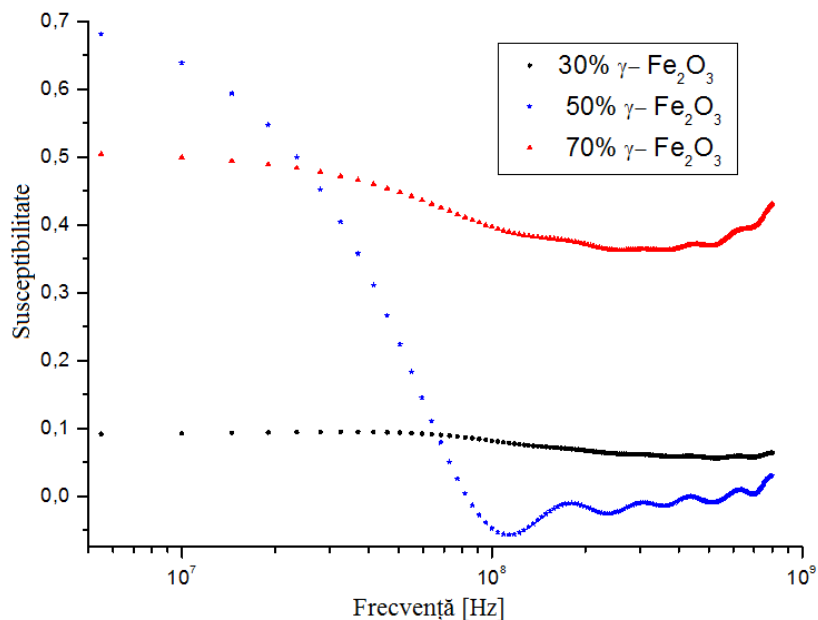


Figura 65. Probele compactate

Tabelul 19. Caracteristicile nanocompozitelor analizate

Proba [% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ]	Dimensiune exterioară [mm]	Dimensiune interioară [mm]	Inălțime [mm]	Greutate [g]	Densitate [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
30%_1,4 BG	12,6	6,95	5,7	1,02	2,063
50%_1,4 BG	12,6	6,95	2,8	0,52	2,141
70%_1,4 BG	12,6	6,95	4,6	0,97	2,616

Sp spectrele de permeabilitate ale nanocompozitelor compactate au fost măsurate cu ajutorul dispozitivului de măsurare a impedanței HP4394A 10 kHz și 500 MHz, respectiv HP4291B peste 500 MHz [307]. Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 66.

Figura 66. Dependența susceptibilității în funcție de frecvență a nanocompozitelor  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 

#### Caracteristicile magnetice în regim de curent continuu

Inelele cu conținut de 30% și 70%  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , au fost bobinate și supuse măsurătorilor la joasă frecvență de excitație (1 Hz) (figura 67).



Figura 67. Pregătirea probelor 30% și 70%  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Caracteristicile magnetice sunt prezentate în figurile de mai jos (figura 68, 69). Nanocompozitul cu 30%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  prezintă comportament superparamagnetic cu o susceptibilitate efectivă de 0,33.

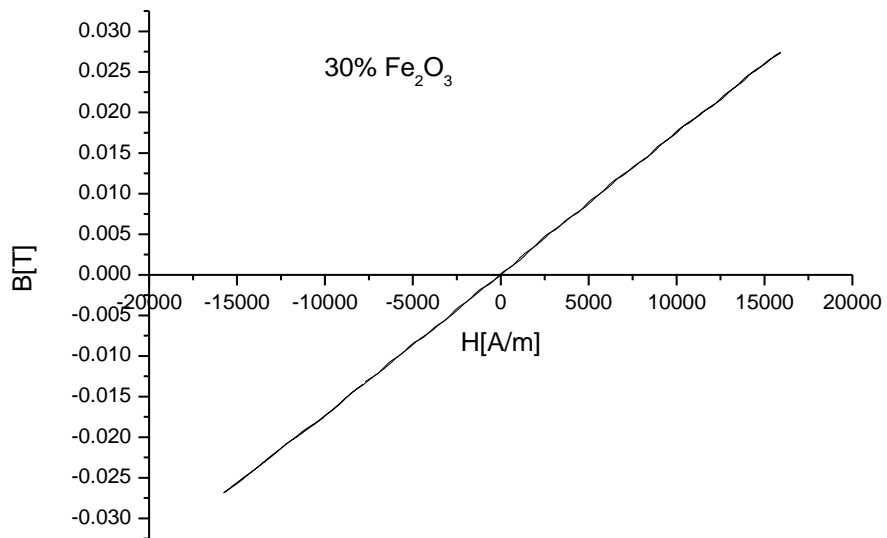
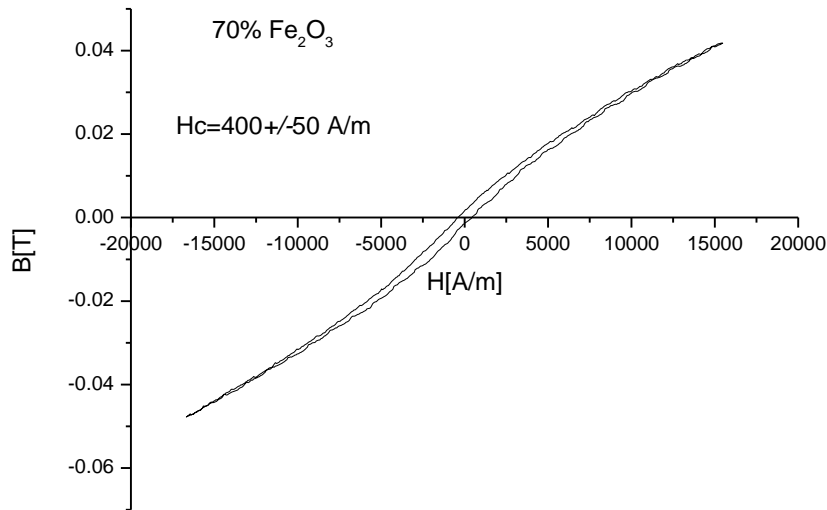


Figura 68. Comportamentul magnetic al probei cu 30%  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$



Figure 69. Comportamentul magnetic al probei cu 70%  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

Proba cu concentrația de 70% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prezintă un comportament feromagnetic slab cu câmp coercitiv de 400 A/m și o susceptibilitate efectivă de 1,3. În timp ce, la temperatura camerei un sistem macroscopic de dipoli microscopici nu prezintă proprietăți feromagnetice [307], geometria toroidală anulează efectul de demagnetizare în direcția azimutală și păstrează o magnetizare remanentă după eliminarea câmpului extern aplicat [309, 310].

În concluzie se poate spune că atât la frecvență înaltă cât și la frecvență joasă, modificând doar concentrația fazei dispersate ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se pot varia proprietățile magnetice ale nanocompozitelor obținute, iar compactarea în formă de inele a reușit să evidențieze proprietăți magnetice care în formă normală nu se manifestează.

Datorită dimensiunii reduse ale nanocrystalitelor de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (< 20 nm), nanocompozitele astfel obținute nu sunt potrivite pentru utilizarea lor ca materiale de bază pentru antene de înaltă frecvență. În acest sens, sunt necesare dimensiuni ale particulelor mai mari, astfel că cercetările și implicit colaborarea cu Centrul de Cercetare de Fizică Wigner al Academiei Maghiare de Științe, Budapesta, Ungaria continuă în vederea stabilirii condițiilor de lucru care să asigure obținerea materialelor cu proprietățile dorite.

## 4.2. Nanocompozite NiO/SiO<sub>2</sub> obținute din compuși de tip carboxilat de Ni(II) formați în geluri hibride de silice

### 4.2.1. Formarea compușilor de tip carboxilat de Ni(II) în gelurile hibride de silice

Așa cum s-a constatat din **capitolul 2.2.2.** sinteza carboxilaților de Ni(II) cu cei trei dioli (1,4 butandiol; 1,3 butandiol și 2,3 butandiol) este dificil de realizat (izolat). Odată cu desfășurarea reacției redox are loc și combustia compusului carboxilic la ~130 °C, conducând la Ni metalic (proprietăți magnetice).

În acest capitol s-a urmărit în ce măsură combinațiile carboxilice de Ni(II) se formează în gelurile hibride de silice și dacă prin descompunere conduc la Ni/SiO<sub>2</sub> sau NiO/SiO<sub>2</sub>.

Aplicând metoda sol-gel prezentată și în cazul nanocompozitelor de Fe(III), s-au preparat trei amestecuri de azotat de Ni:diol:TEOS [312].

În tabelul 20 se prezintă cantitățile necesare pentru sinteza gelurilor corespunzătoare obținerii a 3 g produs final NiO/SiO<sub>2</sub> pentru compozițiile de 30, 50 și 70 %. A fost folosit un exces de 50% diol față de stoechiometria reacțiilor.

Tabelul 20. Compozițiile și caracteristicile gelurilor sintetizate

Proba	Procente de masă (%) Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Butandiol	Cantitate (moli)				t <sub>gel</sub> (ore)
			Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	TEOS	Diol	H <sub>2</sub> O	
N0	30	-	0,0153	0,0350	-	0,14	120
N1,4		1,4	0,0153	0,0350	0,0172	0,14	96
N1,3		1,3	0,0153	0,0350	0,0229	0,14	96
N2,3		2,3	0,0153	0,0350	0,0344	0,14	96
N0	50	-	0,0256	0,0250	-	0,10	144
N1,4		1,4	0,0256	0,0250	0,0286	0,10	184
N1,3		1,3	0,0256	0,0250	0,0382	0,10	168
N2,3		2,3	0,0256	0,0250	0,0573	0,10	144
N0	70	-	0,0281	0,0150	-	0,06	220
N1,4		1,4	0,0281	0,0150	0,0401	0,06	264
N1,3		1,3	0,0281	0,0150	0,0534	0,06	244
N2,3		2,3	0,0281	0,0150	0,0803	0,06	224

Azotatul de nichel a fost dizolvat sub agitare magnetică în cantitatea corespunzătoare de apă și diol (1,4; 1,3 și 2,3 BG) până la solubilizare, rezultând o soluție clară, la care s-a adăugat soluția etanolică de TEOS. După 60 minute de agitare magnetică, soluțiile clare, omogene au fost lăsate la gelifiat la temperatura camerei. Gelurile obținute (t<sub>gel</sub>) au fost uscate la 70 °C, 3 h și tratate termic la 130 °C, 5h când reacția redox dintre azotatul de nichel și diol s-a inițiat cu formarea carboxilaților de Ni(II) în porii gelului hibrid. Aceeași procedură de sinteză a fost folosită și pentru gelurile Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O:TEOS (fără diol) având compozițiile 30, 50 și 70 % NiO/SiO<sub>2</sub> (tabel 20).

Analiza termică și spectrometria FTIR reprezintă metode excelente pentru studiul formării combinațiilor carboxilice în porii gelurilor.

Gelurile uscate la 70 °C au fost mojarate și supuse analizei termice. Pulberile au fost plasate pe creuzete tip talere de platină (100 mg) și au fost încălzite cu 5 °C/min până la 500 °C.

În figura 70 (b, c, d) sunt prezentate curbele termoanalitice ale gelurilor hibride cu conținut de 30% NiO cu dioli, încălzite la 70 °C, comparativ cu cele ale gelului cu azotat de nichel fără diol (figura 70 a).

Din evoluția curbelor TG și DTA (figura 70 (b, c, d)) se înregistrează picuri exoterme în domeniul 110-130 °C cu pierdere de masă pe TG, care reprezintă desfășurarea reacției redox azotat de Ni:diol cu formarea și izolarea combinației carboxilice în porii gelului. În domeniul de temperatură de 290-320 °C are loc descompunerea acesteia, însoțită de un efect exoterm și pierdere de masă pe curba TG.

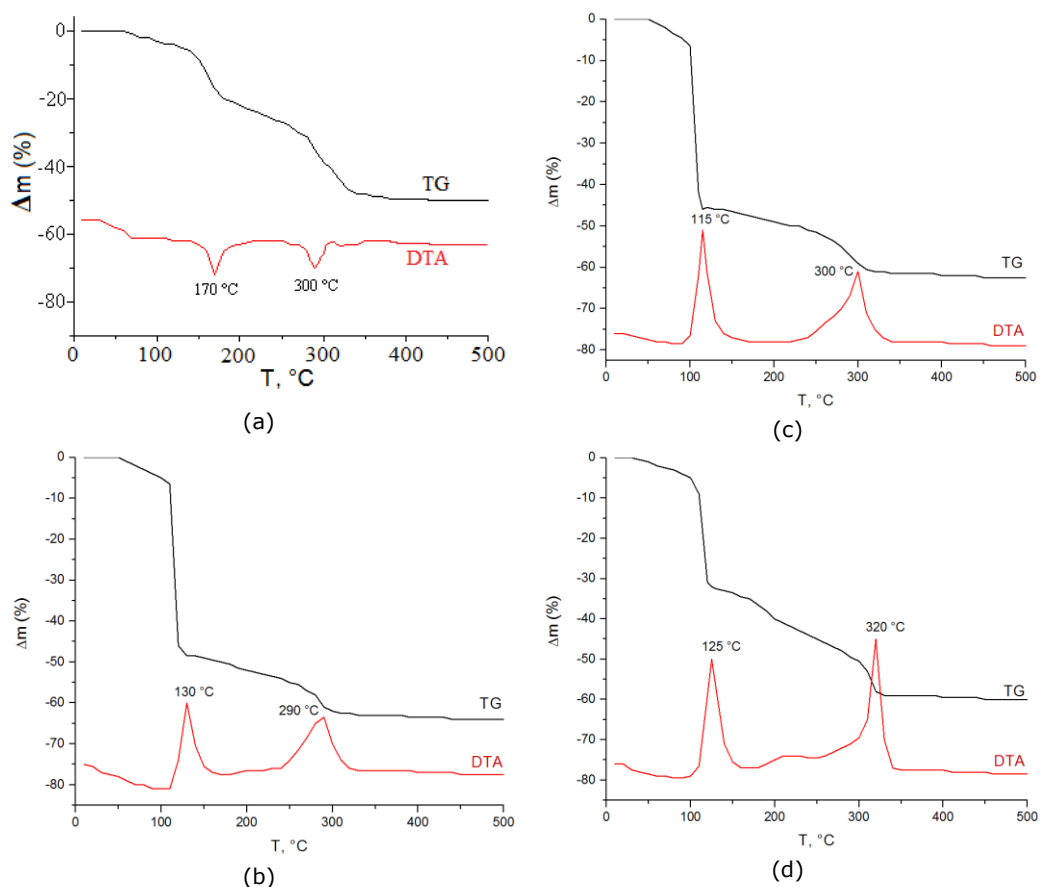


Figura 70. Curbele termoanalitice ale gelurilor N0 (a), N1,4 (b), N1,3 (c) și N2,3 (d) cu conținut de 30% NiO, încălzite la 70 °C

Aceste rezultate confirmă formarea combinațiilor de tip carboxilat de Ni(II) și descompunerea acestora în porii gelurilor de silice. Astfel, s-a stabilit ca temperatură de sinteză a combinațiilor complexe în porii gelurilor temperatura de 140 °C.

## 4.2.2. Caracterizarea gelurilor hibride cu conținut de compuși de tip carboxilat de Ni(II)

### 4.2.2.1. Analiza termică

Gelurile sintetizate la 140 °C cu 30% și 50% NiO au fost supuse analizei termice utilizând o termobalanță Diamond Perkin-Elmer, în atmosferă de aer, până la 500 °C, cu o viteză de încălzire de 5°C/min.

Figura 71 prezintă curbele termoanalitice ale compusului carboxilic sintetizat cu 1,4 BG (N1,4\_30%) format în porii gelului hibrid la 140 °C. Din evoluția curbelor termice se observă o pierdere lentă de masă până la 200 °C care

corespunde eliminării apei adsorbite în silicagel și a apei coordinate în compusul carboxilic. Efectul puternic exoterm în domeniul de temperatură 200-400 °C având un maxim la 290 °C căruia îi este asociat o pierdere de masă, corespunde descompunerii oxidative a combinației carboxilice de Ni(II) cu formarea produsului final corespunzător (NiO și/sau Ni) în porii matricei de silice. Pulberea nu a prezentat proprietăți magnetice.

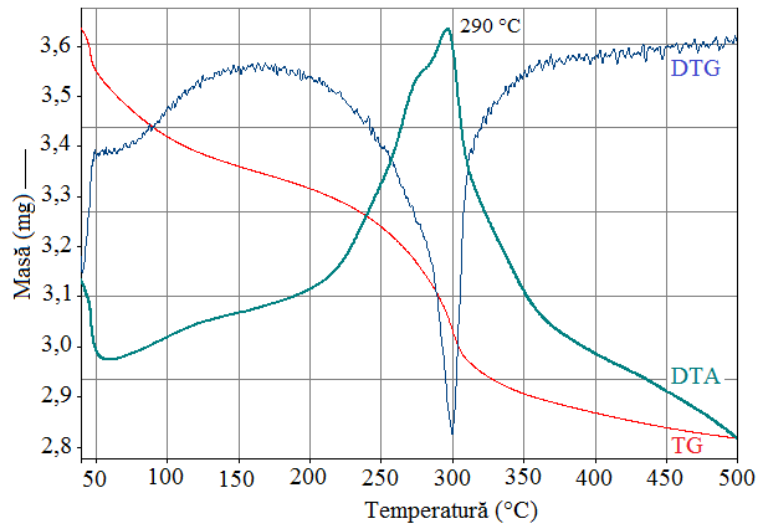


Figura 71. Curbele termoanalitice ale gelului N1,4\_30% sintetizat la 140 °C

Figura 72 și 73 prezintă curbele termice ale compușilor carboxilici sintetizați cu 1,3 BG și 2,3 BG formați în porii gelului hibrid la 140 °C. Evoluțiile curbelor termice sunt similare celor din figura 71, acestea prezintă efecte termice exoterme la 310 °C pentru N1,3 (cu 1,3 BG), respectiv 325 °C pentru N2,3 (cu 2,3 BG) atribuite descompunerii oxidative a combinației carboxilice de Ni(II).

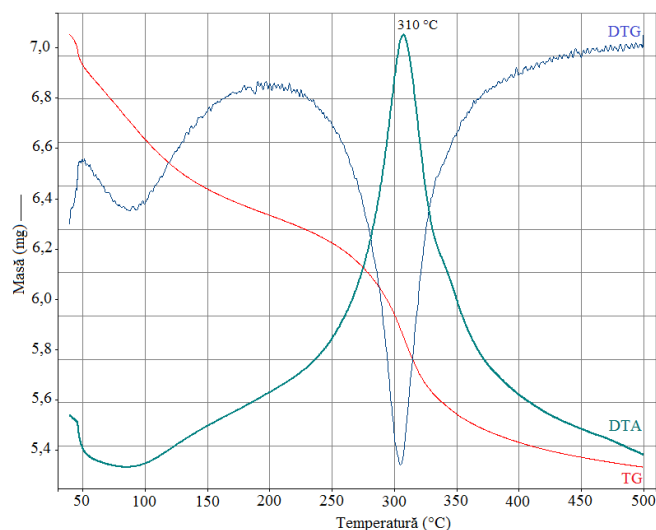


Figura 72. Curbele termoanalitice ale gelului N1,3\_30% sintetizat la 140 °C

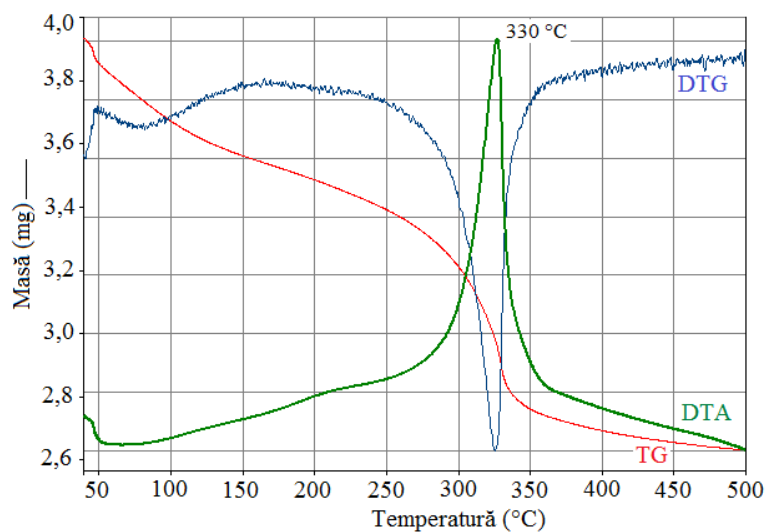


Figura 73. Curbele termoanalitice ale gelului N2,3\_30% sintetizat la 140 °C

În figurile 74, 75 și 76 sunt înregistrate curbele termice ale compușilor carboxilici de Ni(II) formați în gelurile hibride calculate pentru 50% NiO/ 50% SiO<sub>2</sub>. În cazul gelurilor pentru conținut mai mare de NiO (50%), descompunerea termică are loc cu viteze mai mari în același domeniu de temperatură comparativ cu cea din cazul gelurilor cu 30% NiO.

Din evoluția curbelor termice și din pierderile de masă se constată că în porii gelurilor de silice se formează o cantitate mai mare de compuși carboxilici caracteristici. Din aliaura și forma curbelor termice se poate observa că, compușii carboxilici conțin liganzi organici diferiți. Toți carboxilații se descompun până la 350 °C în porii gelurilor hibride.

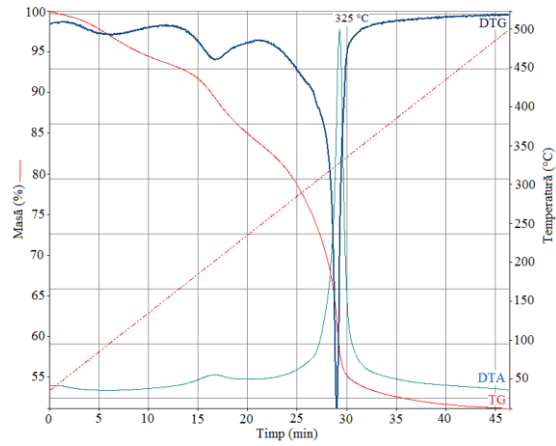


Figura 74. Curbele termoanalitice ale gelului N1,4\_50% sintetizat la 140 °C

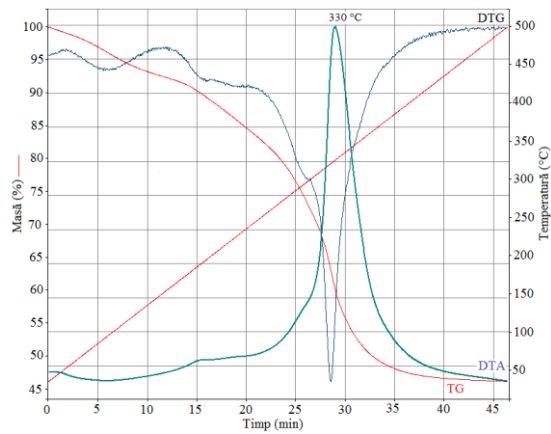


Figura 75. Curbele termoanalitice ale gelului N1,3\_50% sintetizat la 140 °C

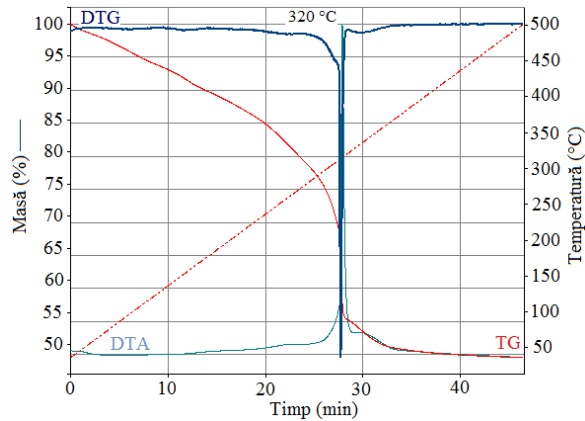


Figura 76. Curbele termoanalitice ale gelului N2,3\_50% sintetizat la 140 °C

Combi-națiile carboxilice pentru amestecuri cu 70 % NiO/ 30 % SiO<sub>2</sub> nu au putut fi izolate datorită concentrației mari de azotat de nichel:diol, care nu a fost înglobat în totalitate în porii gelului hibrid de silice. Astfel, la încălzirea gelului în timpul declașării reacției redox, o dată cu formarea compusului carboxilic are loc și arderea acestuia.

#### 4.2.2.2. Spectrometria FTIR

În figura 77 (a, b, c, d) sunt prezentate spectrele FTIR ale gelurilor azotat-TEOS, **fără diol** (N0, a) și azotat-TEOS **cu diol** (N1,4 (b), N1,3 (c), N2,3 (d)) tratate termic la 140 °C, având un conținut de 30% NiO, atunci când combinațiile de tip carboxilat de Ni(II) sunt formate în porii gelului hibrid.

Comparând spectrele gelului fără diol (N0) cu cele ale gelurilor cu dioli se constată că banda de la ~1381 cm<sup>-1</sup>, caracteristică vibrației anionului NO<sub>3</sub><sup>-</sup> nu se regăsește în spectrele gelurilor cu dioli datorită consumării NO<sub>3</sub><sup>-</sup> în reacția redox. În urma reacției redox între NO<sub>3</sub><sup>-</sup> și diol se formează carboxilații de Ni(II) care prezintă benzi caracteristice vibrațiilor grupărilor carboxilat. Benzile de la ~1650 cm<sup>-1</sup> sunt atribuite vibrației ν<sub>as</sub>COO<sup>-</sup>, iar cele din domeniul 1350-1420 cm<sup>-1</sup> sunt caracteristice grupării ν<sub>s</sub>COO<sup>-</sup>. Aceasta susține formarea precursorilor carboxilici în porii gelului.

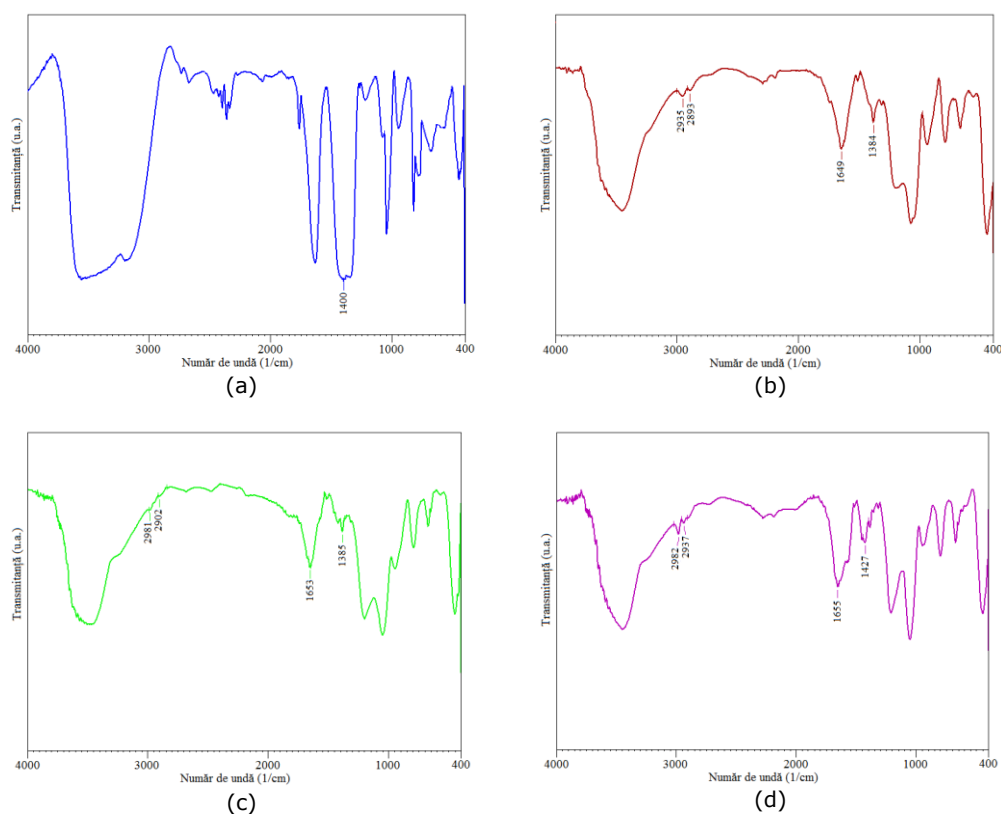


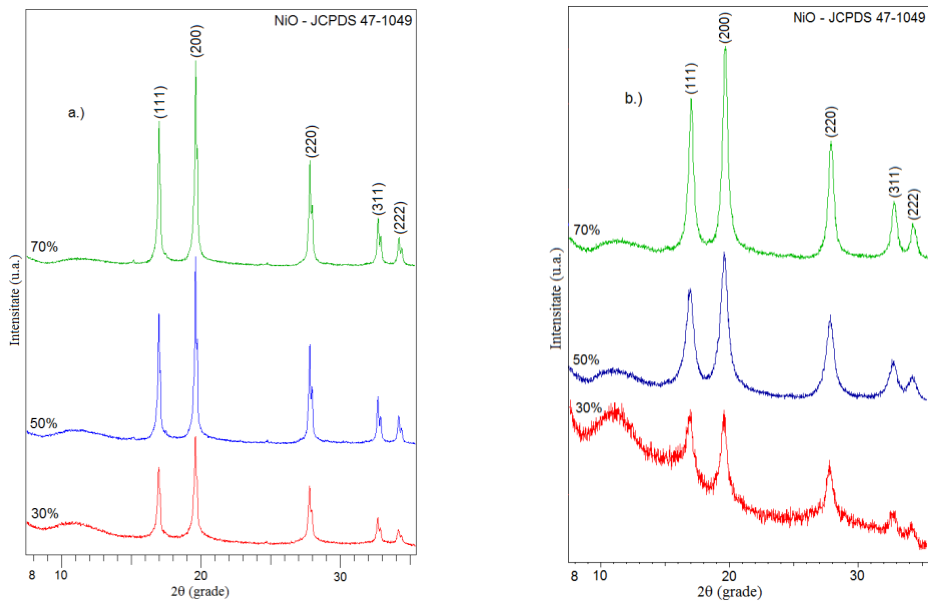
Figura 77. Spectrele FTIR ale gelurilor N0 (a), N1,4 (b), N1,3 (c) și N2,3 (d) cu un conținut de 30%NiO, încălzite la 140 °C

Rezultatele obținute prin analiza termică și spectroscopia FTIR confirmă foarte clar formarea combinațiilor de tip carboxilat de Ni(II) dispersate în porii gelurilor hibride de silice.

#### 4.2.2.3. Difrakția de raze X

Pentru a urmări formarea și evoluția fazelor cristaline în porii matricei de silice toate gelurile sintetizate cu compoziții diferite de NiO, calcinate la 350 °C și 800 °C, au fost supuse difracției de raze X.

În figura 78 sunt prezentate difractogramele de raze X ale gelurilor cu diferite compoziții N0\_30, 50, 70% (a), N1,4 \_30, 50, 70% (b) N1,3 \_30, 50, 70% (c) și N2,3 \_30, 50, 70% (d) la 350 °C. În toate cazurile, picurile prezintă liniile de difracție corespunzătoare fazei cristaline NiO bine cristalizată (JCPDS 47-1049). Rezultatele au arătat că la 350 °C, pentru toate compozițiile s-a obținut ca fază unică NiO/SiO<sub>2</sub> indiferent dacă probele conțin ca precursori azotatul de Ni(II) sau compușii carboxilici. Formarea NiO se explică prin faptul că precursorii carboxilat sunt dispersați în porii gelului, astfel că la descompunere nu se generează „local” un mediu puternic reducător pentru a se obține Ni metallic.





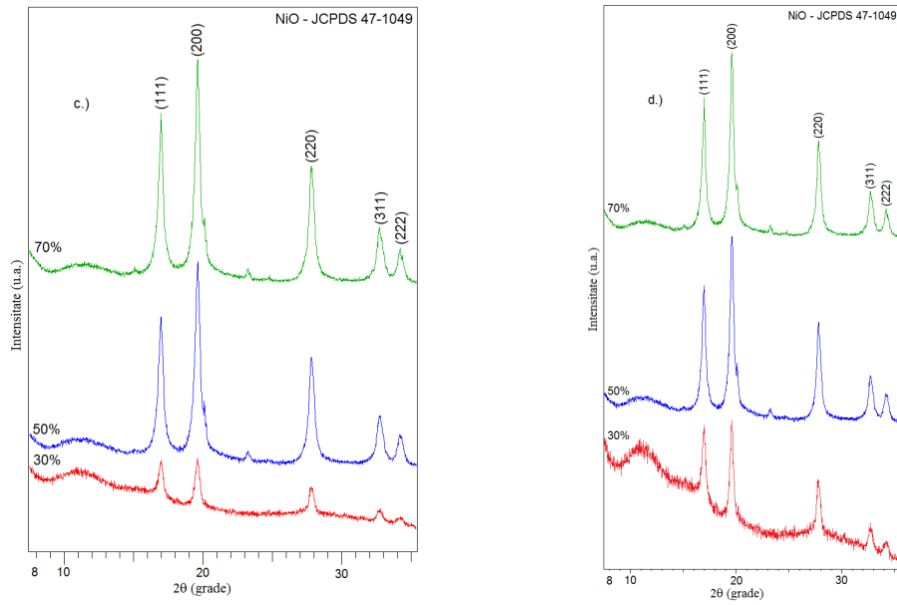
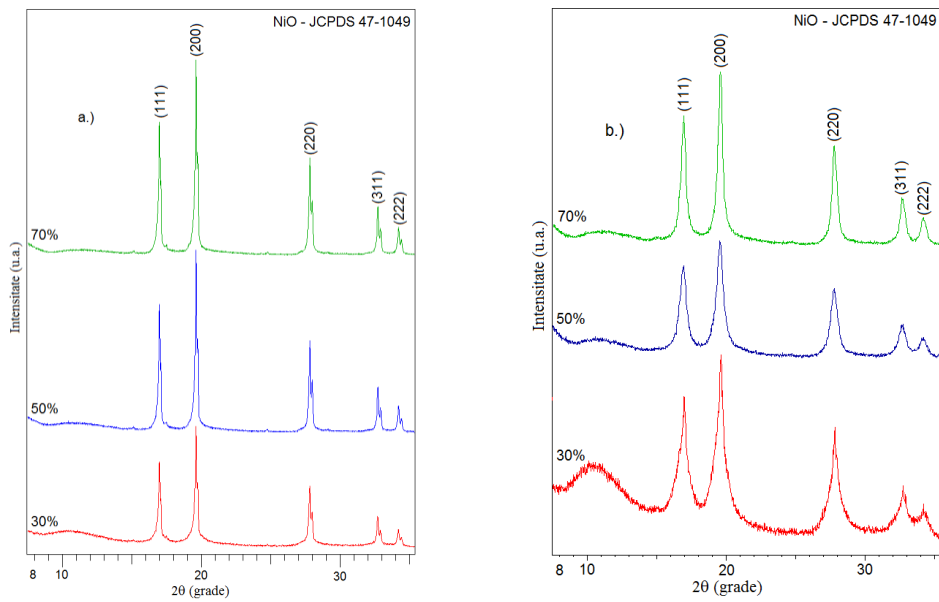


Figura 78. Difractogramele RX ale gelurilor NiO (a), N1,4 (b), Ni1,3(c) și N2,3 (d) 30%, 50%, 70% calcinate la 350 °C

Difractogramele XRD obținute în cazul gelurilor calcinate la 800 °C (figura 79 a, b, c, d) arată formarea aceleiași faze unice NiO/SiO<sub>2</sub>.



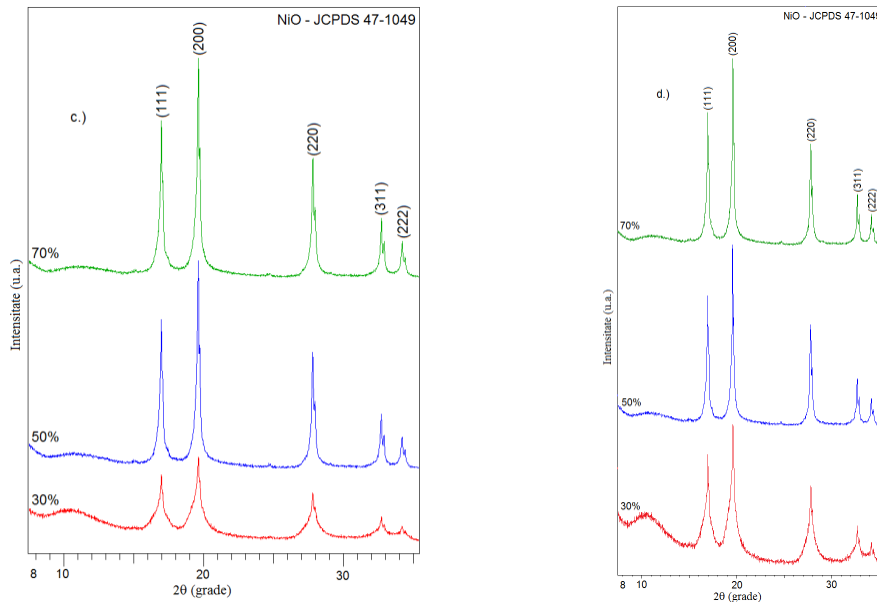


Figura 79. Difractogramele RX ale gelurilor NiO (a), N1,4 (b), Ni1,3 (c) și N2,3 (d) cu un conținut de 30%, 50%, 70% NiO, calcinate la 800 °C

Din spectrele de difracție de raze X ale probelor, s-a estimat diametrul mediu ( $d$ ) al particulelor fazei NiO cât și parametrul de rețea ( $a$ ). Deoarece NiO are o structură cubică, parametrul de rețea se poate determina utilizând ecuația plan-spațială  $a = d_{hkl} \cdot (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ , unde  $d_{hkl}$  se determină din valoarea  $\theta_{hkl}$  care apare în ecuația Bragg  $2d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl} = \lambda$ , pentru fiecare reflectie având indicii Miller ( $hkl$ ) corespunzători. Valoarea reală a parametrului de rețea ( $a$ ) se obține prin extrapolarea dreptei parametrului de rețea, pentru fiecare  $\theta_{hkl}$ , față de funcția de extrapolare a  $\theta$ , la valoarea 0 (i.e. pentru  $\theta=90^\circ$ ). Funcția de extrapolare utilizată a fost  $\cos^2\theta/\sin\theta$  și s-au considerat peak-urile de difracție ale următoarelor plane: (111), (200), (220), (311) și (222).

Dimensiunea medie a cristalitelor a fost calculată pornind de la datele de difracție de raze X pentru rafinarea ( $\beta$ ) la jumătatea intensității maxime (FWHM – lățimea la jumătatea înălțimii), după scăderea contribuției  $K\alpha_2$ . Mărimea cristalitelor s-a obținut din valorile  $\beta$  utilizând metoda Williamson–Hall ( $K = 1$ ;  $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ), utilizând datele de la aceleași linii de difracție (111), (200), (220), (311) și (222). Valorile parametrilor structurali sunt redată în tabelul 21.

Tabelul 21. Parametrii structurali ale gelurilor calcinate

Probă	Concentrația de NiO (%)	Diametrul mediu al cristalitelor d (nm)		Parametrul de rețea a (Å)	
		350 °C	800 °C	350 °C	800 °C
N0	30	30,6	32,5	4,181	4,179
N1,4		9,8	11,1	4,181	4,177
N1,3		5,0	5,8	4,178	4,178
N2,3		9,1	19,4	4,175	4,177
N0	50	32,5	39,3	4,180	4,177
N1,4		6,4	7,0	4,170	4,178
N1,3		5,8	8,3	4,179	4,177
N2,3_50		10,2	22,3	4,179	4,176
N0	70	33,9	39,3	4,180	4,177
N1,4		10,1	11,1	4,175	4,178
N1,3		8,2	10,6	4,175	4,176
N2,3		12,0	27,3	4,178	4,177
Deviația standard		-	-	0,0033	0,0009
Intervalul de încredere (95%)		-	-	4,1775 ± 0,0018	4,1773 ± 0,0005

Gelurile TEOS-Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O calcinate la 350 °C conduc la formarea nanocristalitelor de NiO cu diametrul mediu de ~30 nm, indiferent de compoziția NiO/SiO<sub>2</sub>. Cea mai mare valoare a diametrului nanoparticulelor poate fi datorată aglomerării precursorului azotat de nichel în porii gelurilor de silice. Probele sintetizate cu diol prezintă o scădere semnificativă a diametrelor medii (5-12 nm) datorată dispersiei ridicate a complexilor carboxilici de Ni(II) (molecule cu volum mai mare) în porii gelurilor. Cu creșterea temperaturii de calcinare la 800 °C, mărimea nanocristalitelor scade. Probele sintetizate cu 1,3 BG au dimensiuni mai mici la 350 °C, în timp ce probele sintetizate cu 2,3 BG conduc la formarea unor particule mai mari la 800 °C. Acest comportament poate fi explicat prin structura precursorului, care este diferită în funcție de diolul utilizat în sinteză. În cazul 1,3 BG compusul carboxilat de Ni(II) este unitar, în timp ce pentru 2,3 BG poate fi un amestec de carboxilați de Ni(II).

Este de remarcat că probele sintetizate cu 2,3 BG conduc la formarea unor particule mai mari ceea ce poate fi atribuit structurii complexului carboxilic Ni(II) corespunzător. Morfologia gelurilor de silice au o influență majoră asupra dimensiunii nanocristalitelor de Ni(II) [29].

Deviația standard și intervalul de încredere au fost calculate pentru parametrii de rețea (tabelul 21). Diferența dintre valorile parametrilor de rețea ale gelurilor calcinate la 350 °C și cele de la 800 °C sunt foarte mici, în schimb valorile deviațiilor standard indică o evoluție mai omogenă a parametrilor de rețea la 800 °C, care este apropiată parametrului de rețea ale NiO masiv de 4,177 Å [313]. În cazul de față, acest parametru nu este influențat în mod semnificativ de procedura de sinteză a nanoparticulelor de NiO.

#### 4.2.2.4. Analiza morfologică și texturală a nanocompozitelor $\text{NiO}/\text{SiO}_2$ prin metoda BET

Evoluția histerzei izotermelor de adsorbție/desorbție a nanocompozitelor N1,4 (cu 1,4 butandiol) cu concentrații de 30, 50, 70% NiO comparativ cu gelul hibrid H1,4 este prezentată în figura 80. Gelul hibrid H1,4 prezintă histerază de tipul h4 ce se menține și în cazul nanocompozitei N1,4\_30%. La o încărcare de 50% oxid de nichel tipul de histerază se modifică la h2, iar la 70% trece de la h4 la h3. Aceste schimbări ale histerzei arată o evoluție a texturii nanocompozitelor de la o porozitate în formă de fantă (slit) pentru histerază h4 și h3 la una în formă de sticlă de cerneală (ink bottle) corespunzătoare unei histerze de tip h2.

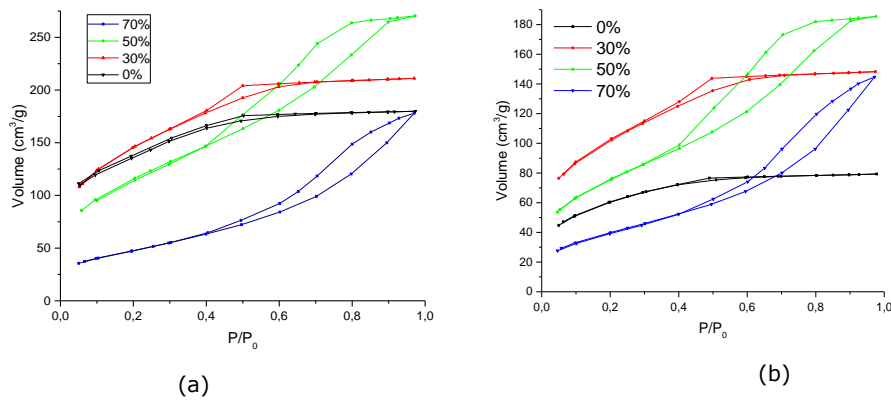


Figura 80. Evoluția izotermelor de adsorbție/desorbție ale gelurilor N1,4 cu diferite concentrații de oxid de nichel 30, 50, 70 % a) 350 °C, b) 800 °C

Izotermele își modifică forma histerzei în funcție de concentrația de NiO (conform celor prezentate la începutul acestui capitol), dar aceste modificări ale histerzei sunt independente de diolul utilizat sau de temperatura tratamentului termic. La aceeași concentrație de NiO forma histerzei nu se modifică, deci nici forma porozității nu se modifică, diferențele (deplasările) obținute sunt datorate numai valorilor suprafețelor specifice care diferă de la diol la diol (figurile 81-86).

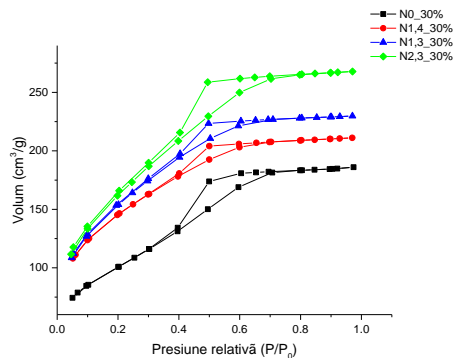


Figura 81. Evoluția izotermelor gelurilor din seria N cu 30% NiO la 350 °C

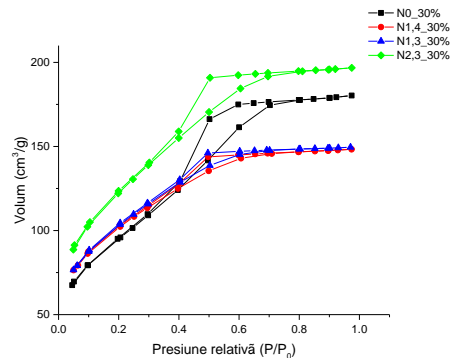


Figura 82. Evoluția izotermelor gelurilor din seria N cu 30% NiO la 800 °C

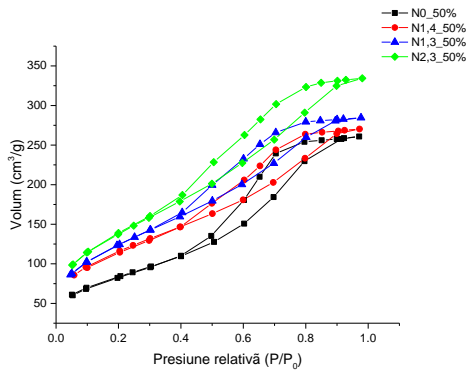


Figura 83. Evoluția izotermelor gelurilor din seria N cu 50% NiO la 350 °C

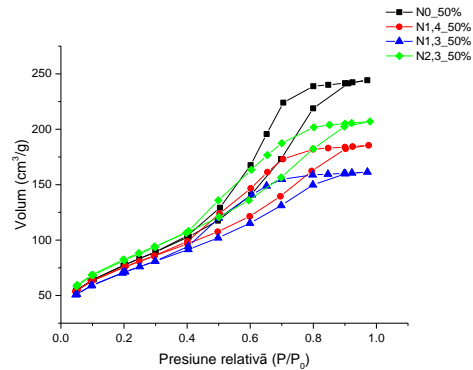


Figura 84. Evoluția izotermelor gelurilor din seria N cu 50% NiO la 800 °C

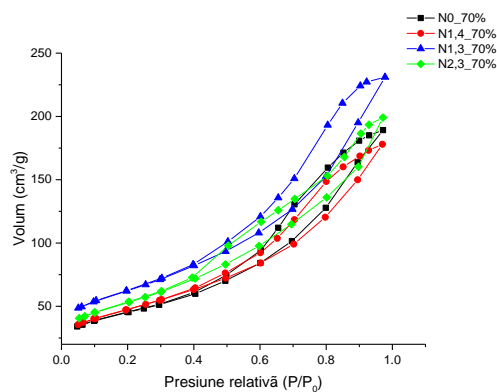


Figura 85. Evoluția izotermelor gelurilor din seria N cu 70% NiO la 350 °C

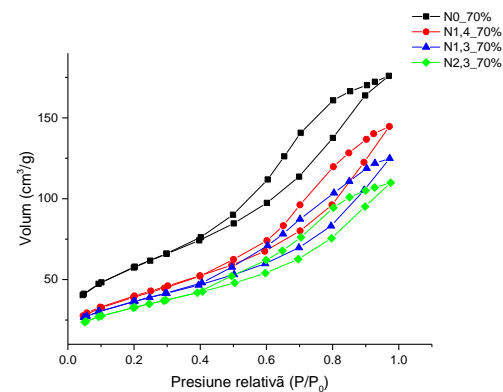


Figura 86. Evoluția izotermelor gelurilor din seria N cu 70% NiO la 800 °C

S-a urmărit influența tratamentului termic și a concentrației de oxid de nichel asupra caracteristicilor texturale ale matricei de silice (tabelul 22). Tratamentul termic cauzează o reducere a suprafeței specifice între 5 și 45 %. Cu creșterea concentrației de oxid de Ni suprafața specifică scade.

De exemplu, în cazul probei N1,4\_350 °C suprafața specifică scade în seria 30% > 50% > 70%. Astfel, se poate afirma că particulele de NiO acționează în sensul reducerii suprafeței specifice cu creșterea temperaturii tratamentului termic.

Tabelul 22. Caracteristicile texturale ale gelurilor de silice (seria N) în urma adsorbției/desorbției de azot

Proba	Concentrația de NiO [%]	Temperatura de calcinare [°C]	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	V <sub>p</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	D <sub>p</sub> [ads] [nm]	D <sub>p</sub> [des] [nm]
N0	30%	350	360,68	0,29	3,60	3,62
		800	342,73	0,28	3,60	3,66
	50%	350	300,82	0,40	6,14	5,66
		800	281,26	0,38	6,15	5,66
	70%	350	160,55	0,29	3,63	5,70
		800	207,30	0,27	3,63	5,70
N1,4	30%	350	507,94	0,33	3,63	3,64
		800	356,44	0,23	3,62	3,63
	50%	350	413,90	0,42	3,63	3,63
		800	270,01	0,29	3,63	3,66
	70%	350	171,66	0,28	3,62	3,63
		800	144,57	0,22	3,61	6,59
N1,3	30%	350	551,15	0,36	3,66	3,64
		800	363,04	0,23	3,67	3,63
	50%	350	448,90	0,44	3,63	3,66
		800	254,30	0,25	3,64	3,65
	70%	350	220,71	0,36	3,62	3,65
		800	130,20	0,20	3,63	3,64
N2,3	30%	350	588,70	0,41	3,61	3,62
		800	436,46	0,31	3,64	3,65
	50%	350	500,26	0,52	3,62	3,68
		800	297,56	0,32	3,63	3,65
	70%	350	190,73	0,31	3,63	3,64
		800	117,72	0,17	3,68	3,58

Așa cum a fost prezentat în **capitolul 3** dedicat gelurilor hibride, pentru suprafețele specifice ale suporturilor de silice (seria H) se pot observa două comportamente diferite în urma tratamentului termic utilizat la 350 °C și 800 °C (figura 87). În urma tratamentului termic de la 350 °C, utilizarea diolilor cauzează suprafețe specifice mai mari comparativ cu gelul sintetizat fără adaos de diol. La 800 °C pentru probele H0 (fără diol) și H2,3 (cu 2,3 butandiol) suprafețele specifice determinate au fost sub 100 m<sup>2</sup>/g, iar pentru celelalte două probe s-au determinat suprafețe specifice de 200 m<sup>2</sup>/g. Utilizarea butandiolului cu o grupare -OH primară împiedică colapsul porilor.

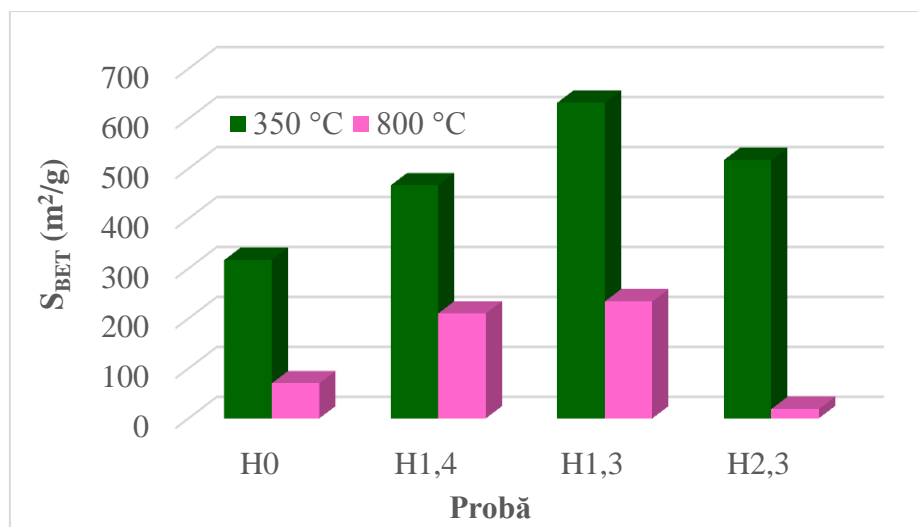


Figura 87. Comparația suprafețelor specifice ale gelurilor hibride de silice (seria H) obținute în urma utilizării diferiților dioli și a tratamentului termic la 350 °C și 800 °C

Evoluția suprafețelor specifice în funcție de concentrația NiO pentru nanocompozitele fără adaos de butandiol este prezentată în figura 88. La 350 °C creșterea cantității oxidului de nichel cauzează o scădere treptată a suprafeței specifice. Printr-o comparație cu gelul hibrid (H0) se poate observa suprafață specifică mai mare la concentrația de 30%, suprafață asemănătoare la 50% și înjumătățirii suprafeței specifice la 70%. Tendința de scădere treptată a suprafeței specifice cu creșterea cantității NiO se păstrează și la 800 °C, dar suprafețele specifice suferă o creștere între 88-195%, ceea ce sugerează efectul de templatare al NiO.

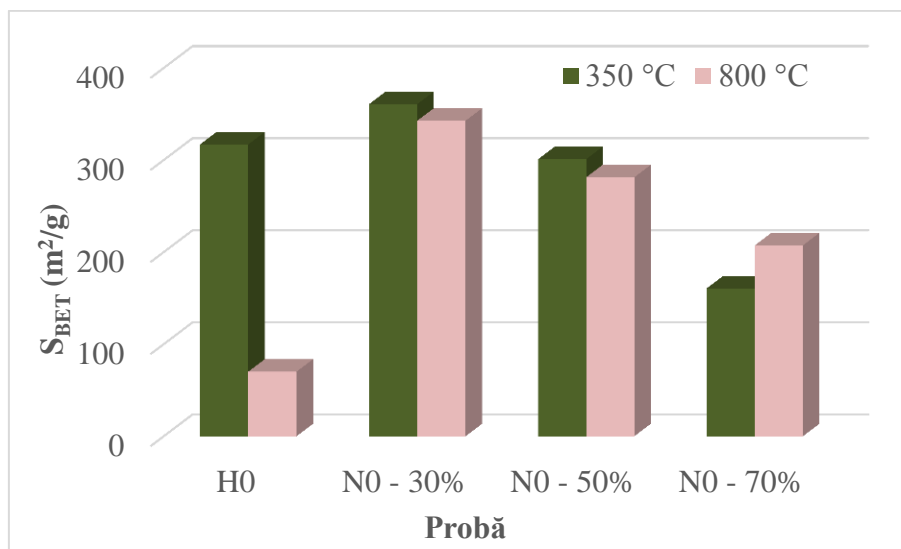


Figura 88. Evoluția suprafețelor specifice ale gelurilor fără adaos de butandiol în funcție de concentrația NiO

În figura 89 este prezentată evoluția suprafețelor specifice ale gelurilor de silice obținute în urma utilizării 1,4 BG cu 30%, 50% și 70%. Creșterea cantității de NiO precum și temperatura de calcinare cauzează scăderea suprafețelor specifice. Astfel, în cazul gelului hibrid (H1,4 BG) scăderea este de 50%, pentru N1,4\_30% este de 30%, N1,4\_50% este de 35% și N1,4\_70% este de 15%. Se poate afirma că prezența particulelor de NiO, așa cum a fost de așteptat, împiedică colapsul porilor. La fel ca în cazul gelului hibrid H0 (figura 88) și în cazul de față concentrația de 30% NiO cauzează o ușoară creștere a suprafeței specifice atât la 350 °C cât și la 800 °C.

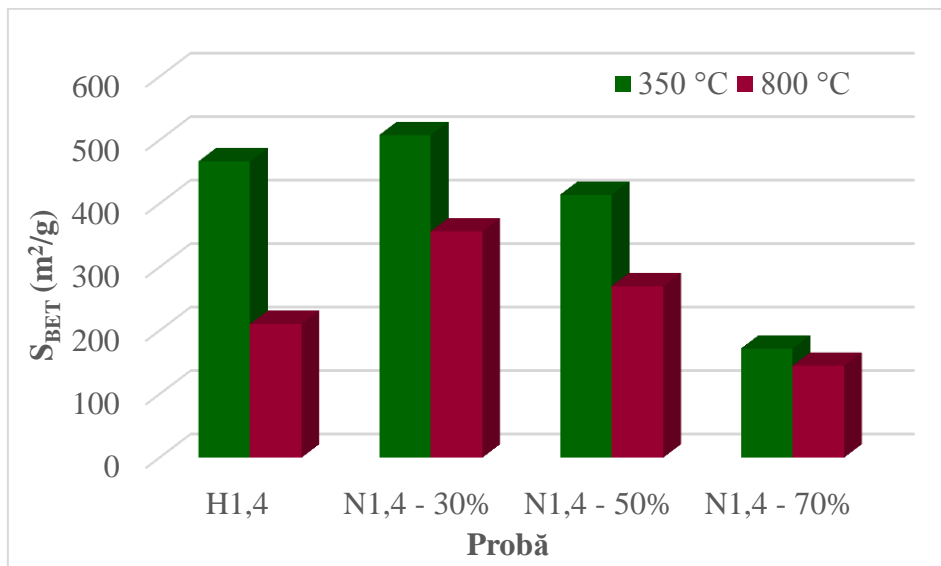


Figura 89. Evoluția suprafețelor specifice ale gelurilor cu 1,4 BG în funcție de concentrația NiO

Evoluția suprafețelor specifice în cazul utilizării 1,3 BG și cantitate crescândă a concentrației de NiO este prezentat în figura 90. La 350 °C, introducerea în sistem a NiO cauzează scăderea suprafeței specifice. La 800 °C evoluția suprafețelor specifice este similară cu cele obținute pentru probele cu adaos de 1,4 BG.



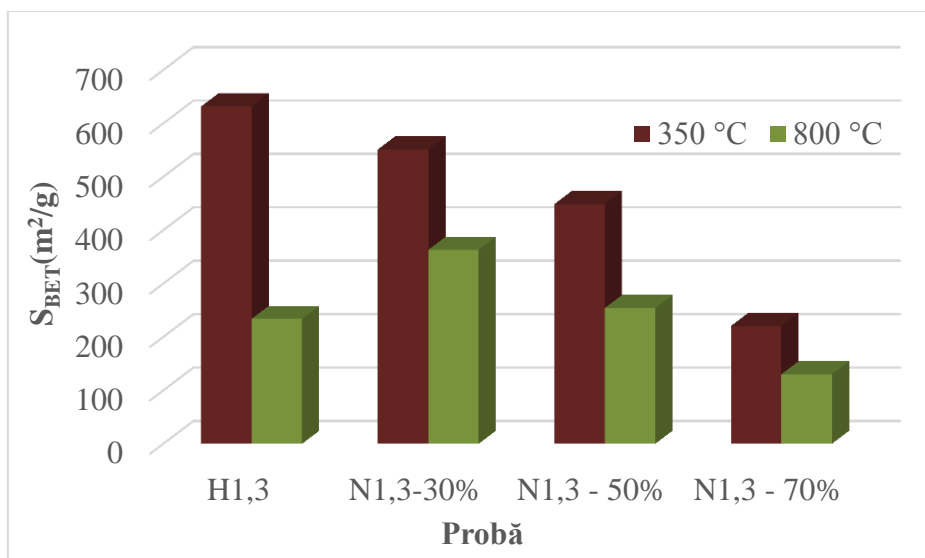


Figura 90. Evoluția suprafețelor specifice ale gelurilor cu 1,3 BG în funcție de concentrația NiO

Influența 2,3 butandiolului asupra suprafețelor specifice la diferite concentrații de NiO este prezentată în figura 91. La 350 °C evoluția este asemănătoare cu cea obținută la utilizarea 1,4 BG. La 800 °C evoluția seamnă însă cu cea a suprafețelor specifice obținută pentru nanocompozitele sintetizate fără adaos de butandiol: adaosul de NiO cauzează o creștere semnificativă a suprafețelor specifice, care scade treptat cu creșterea cantității de oxid de nichel. Și în acest caz se observă un efect de templare a nanocristalitelor NiO.

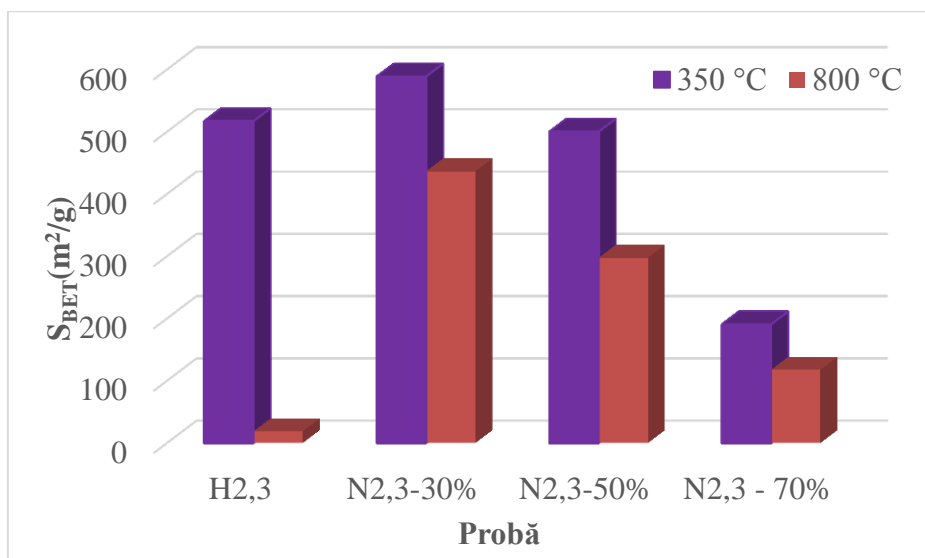


Figura 91. Evoluția suprafețelor specifice ale gelurilor cu 2,3 BG în funcție de concentrația NiO

În concluzie, evoluția suprafețelor specifice poate fi sumarizată în felul următor:

- la 350 °C se observă o ușoară creștere a suprafețelor specifice la un adaos de 30% NiO pentru nanocompozitele sintetizate cu 1,4 BG, 2,3 BG și fără adaos de BG. La 1,4 BG adaosul de NiO cauzează scăderea treptată a suprafețelor specifice cu cantitatea de dopant.
- la 800 °C nanocompozitele sintetizate cu 2,3 BG sau fără adaos de BG adăugarea NiO cauzează suprafețe specifice mai mari comparativ cu proba nedopată indiferent de concentrația de dopant, dar creșterea cantității de dopat cauzează scăderea suprafețelor specifice. În celelalte două cazuri doparea cu 30% și 50% de NiO cauzează suprafețe specifice mai mari comparativ cu matricea de silice, iar la 70% suprafața specifică este mai mică.

Introducerea de 30% NiO în gelurile H0 și H1,4 cauzează o ușoară creștere a suprafețelor specifice. La temperatura de 800 °C, împiedicarea colapsului porilor este mult mai vizibilă la proba N0\_30%, scăderea suprafeței specifice este doar de 6%, iar în cazul N1,4\_30% este de 30%. Diferența suprafețelor specifice este datorată prezenței 1,4 BG din sistem (figura 92).

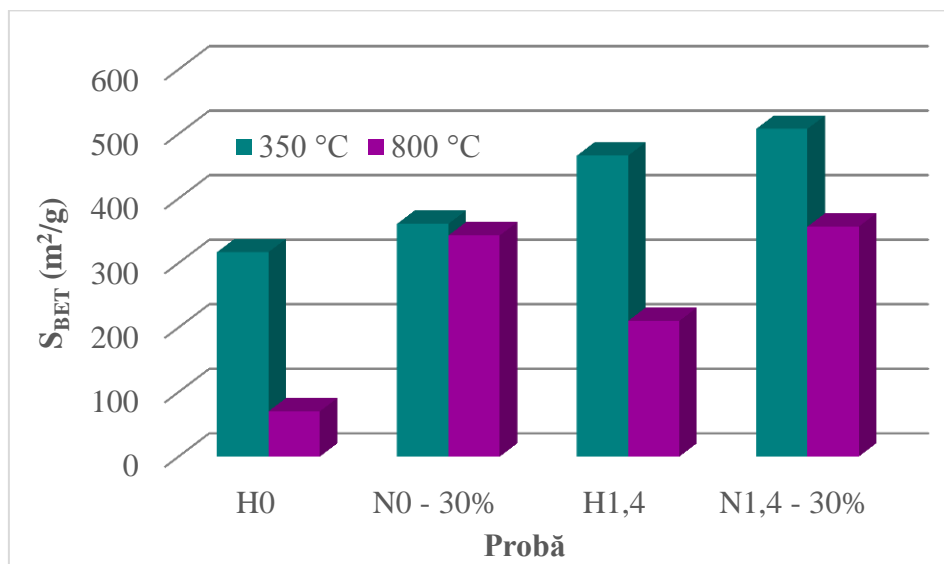


Figura 92. Comparația suprafețelor specifice ale materialelor obținute cu sau fără 1,4 BG și cu concentrație de 30% NiO

În figurile 93 și 94 sunt prezentate evoluțiile suprafețelor specifice în funcție de tratamentul termic și diolii utilizați la o încărcare cu NiO de 30% și 50%. Din figura 86 se poate observa o evoluție clară a suprafețelor specifice în funcție de diolul utilizat. Cu cât diolul utilizat este mai complex și mai ramificat cu atât suprafețele specifice ale nanocompozitelor sunt mai mari la temperatura de 350 °C. Evoluții asemănătoare, chiar identice se pot observa în ambele cazuri: la 350 °C suprafețele specifice cresc în seria N0 < N1,4 < N1,3 < N2,3, iar la 800 °C se obțin suprafețe specifice aproape identice indiferent de natura diolului utilizat.

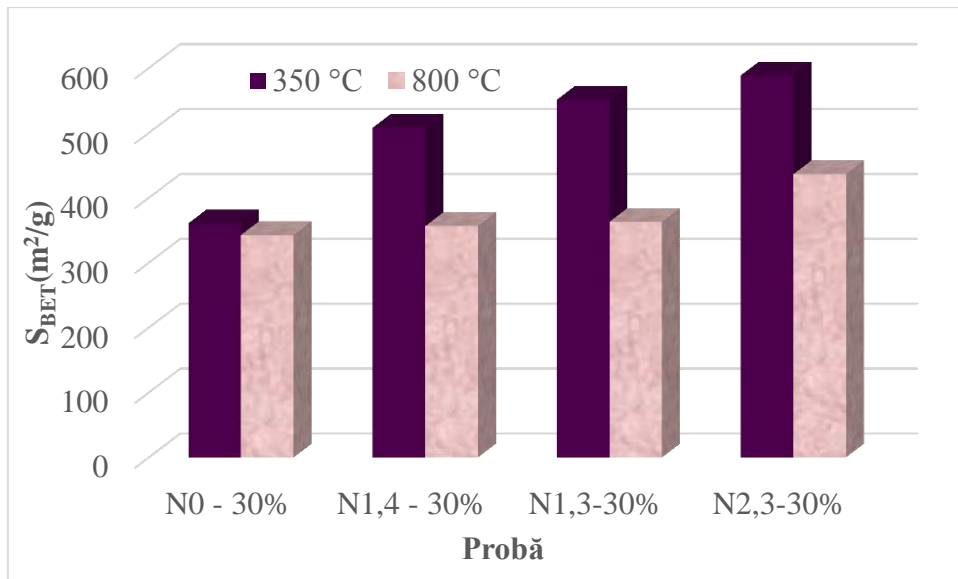


Figura 93. Evoluția suprafețelor specifice în funcție de diolul utilizat și de tratamentul termic pentru materialele cu un conținut de 30% NiO

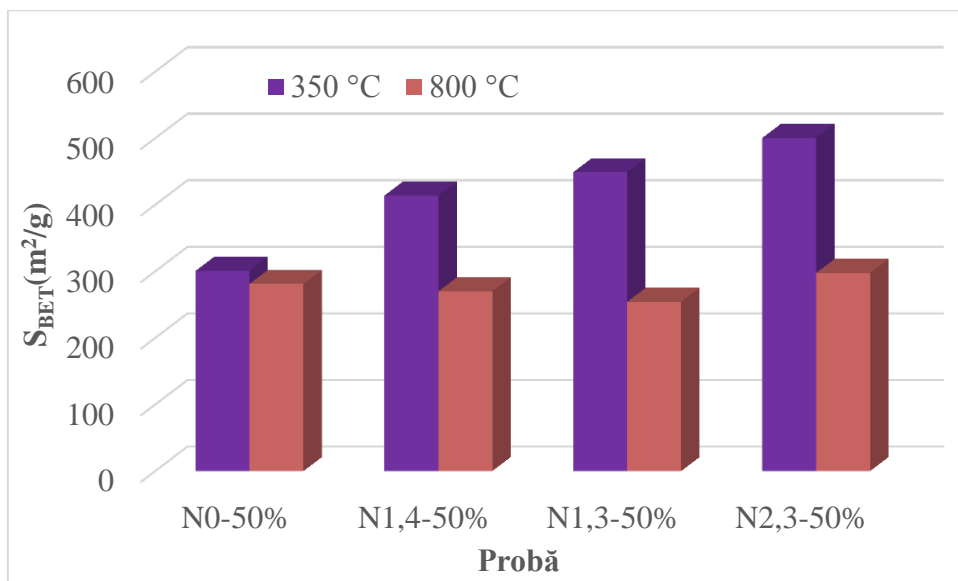


Figura 94. Evoluția suprafețelor specifice în funcție de diolul utilizat și de tratamentul termic pentru materialele cu un conținut de 50% NiO

Încărcarea de 70% cu NiO ale matricelor de silice (figura 95) cauzează o modificare semnificativă în comportamentul suprafețelor specifice comparativ cu cele prezentate mai sus pentru 30% și 50%. La 350 °C suprafețele specifice cresc în

seria N0 < N1,4 < N2,3 < N1,3. La 800 °C cea mai mare suprafață specifică se observă în cazul probei sintetizate fără adaos de diol (N0), prezența fiecărui diol cauzând o reducere a suprafeței specifice. La temperatura de 800 °C, este interesant de remarcat însă că ramificările din structura diolului cauzează o scădere a suprafeței specifice: 2,3 BG < 1,3 BG < 1,4 BG.

În concluzie, se poate afirma că o încărcare mai mare a suportului de silice cu NiO (70%) evidențiază mai bine diferențele texturale obținute în urma utilizării diolilor cu structură diferită.

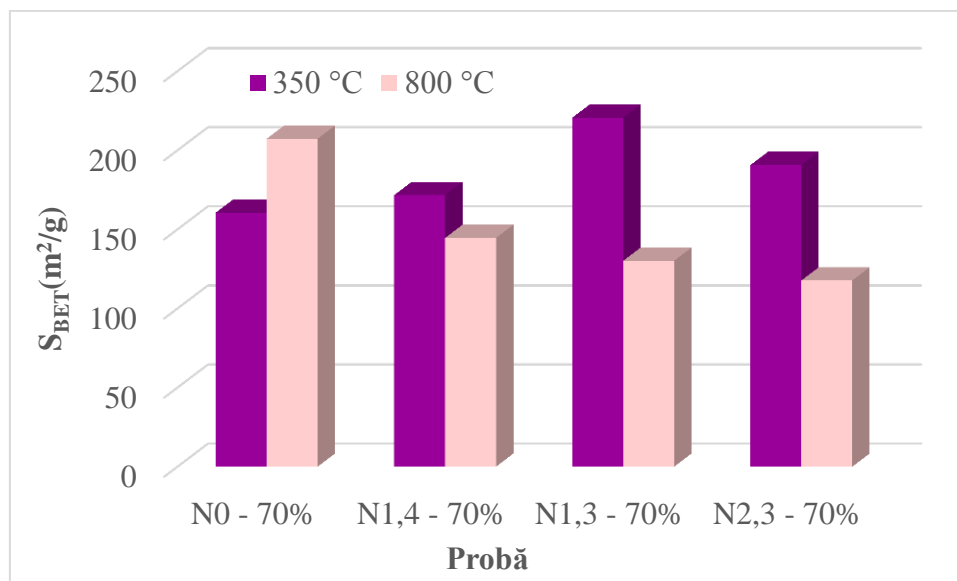


Figura 95. Evoluția suprafețelor specifice în funcție de diolul utilizat și de tratamentul termic pentru materialele cu un conținut de 70% NiO

#### 4.2.2.5. Analiza evoluției microstructurii nanocompozitelor NiO/SiO<sub>2</sub> prin împrăștierea la unghiuri mici a neutronilor (SANS)

Seria probelor sintetizate cu conținut de NiO a fost supusă analizei SANS. Măsurătorile SANS prezintă modul de organizare a particulelor de oxid de nichel în matricea de silice. Nanocompozitele NiO/SiO<sub>2</sub> au fost studiate în condiții similare cu cele descrise pentru materialele cu conținut de oxid de fier.

Contrastul (C) dintre oxidul de nichel și silice este dată de diferența dintre scattering length densities al NiO și SiO<sub>2</sub>:

$$C = A_{NiO} - A_{SiO_2} = 11.567 \times 10^{-6} - 4.186 \times 10^{-6} = 7.381 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$$

Funcția model a fost funcția Beaucage (1) care descrie împrăștierea suprapusă a două entități diferite: împrăștierea de pe cristalitele de oxid de nichel aflate în interiorul rețelei de silice și împrăștierea de pe fractalii de suprafață a silicei. Ambele împrăștieri se obțin în același domeniu Q, cu toate acestea intensitățile neutronilor care sosesc la detector nu se pot diferenția între ele. Prin urmare, alegerea unei funcții model adecvate, care să descrie comportamentul este

esențială. Trebuie menționat însă că modelele matematice descriu mereu structuri ideale, dar în realitate nu avem niciodată cazuri ideale.

$$I(Q) = A_1 \exp\left(-\frac{Q^2 R_g^2}{3}\right) + A_2 \frac{Q^{-p}}{\left[\operatorname{erf}\left(\frac{QR_g}{\sqrt{6}}\right)\right]^3} + \text{bkg} \quad (1)$$

unde  $A_1$  și  $A_2$  sunt constante care depind de parametrii instrumentului,  $R_g$  este raza de girație,  $p$  este exponentul care caracterizează suprafața de pe care se realizează împrăștierea,  $\text{bkg}$  este zgomotul de fond.

Figurile 96, 97 și 98 prezintă curbele SANS obținute în urma caracterizării nanocompozitelor sintetizate **fără diol** și **cu diol** (1,4 butandiol și 1,3 butandiol) calcinate la 350°C și 800°C cu 30, 50 și 70% NiO. Așa cum se poate observa curbele au un comportament similar, dimensiunile obiectelor determinate au fost între 17,7 și 40,4 nm (tabelul 23).

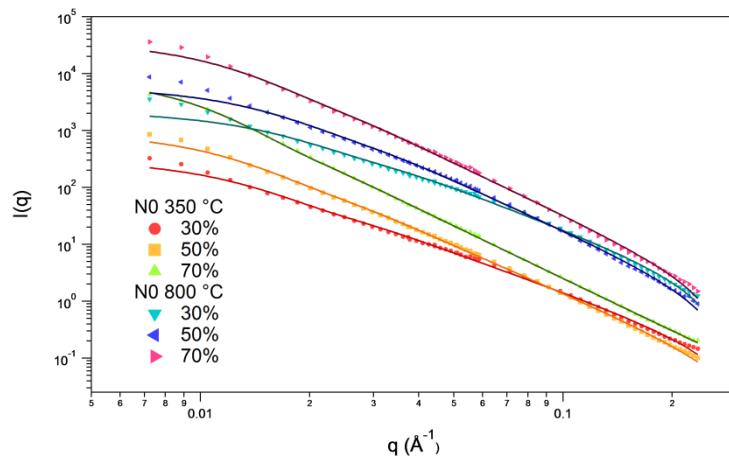


Figura 96. Curbele SANS ale gelurilor N0 cu diferite concentrații de NiO tratate termic la 350 °C și 800 °C.

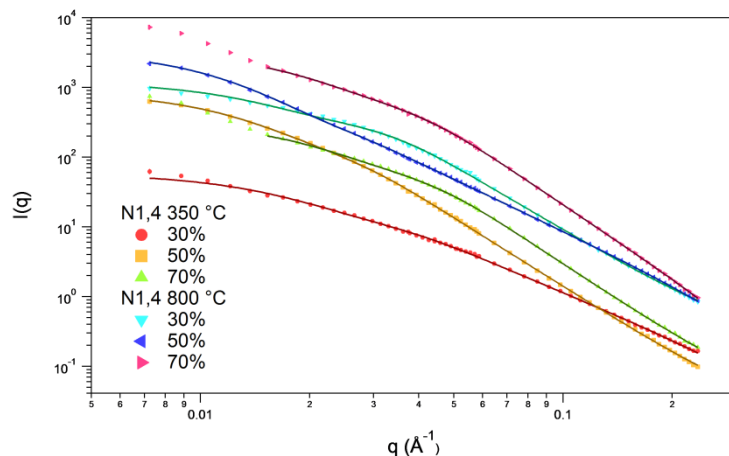


Figura 97. Curbele SANS ale gelurilor N1,4 cu diferite concentrații de NiO tratate termic la 350 °C și 800 °C

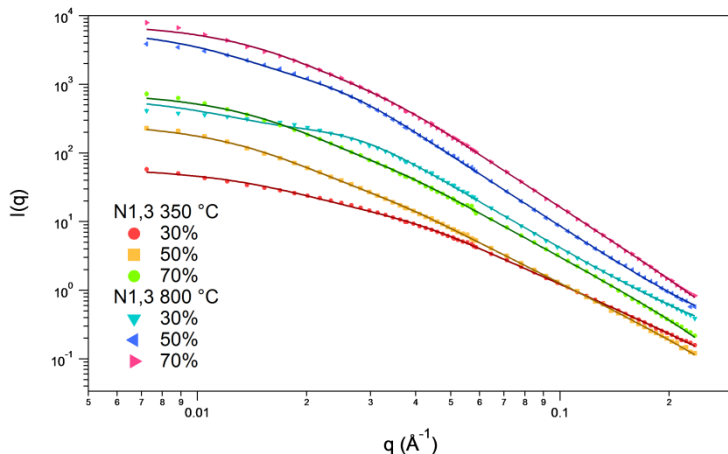


Figura 98. Curbele SANS ale gelurilor N1,3 cu diferite concentrații de NiO tratate termic la 350 °C și 800 °C

Există însă diferențe vizibile pentru probele sintetizate cu diol și fără diol (figurile 99, 100 și 101).

În cazul probei N0\_30%, fără adaos de diol (figura 99), la 350 °C curba are o descreștere uniformă aproape liniară, ceea ce arată o distribuție aleatoare a particulelor de NiO. În cazul probelor cu adaos de diol N1,4 (cu 1,4 butandiol) și N1,3 (cu 1,3 butandiol) curbura din domeniul de unghiuri mici exprimă uniformitatea dispersiei oxidului de nichel în materialele sintetizate, comparativ cu cele fără dioli.

Din figura 100 se observă o alură similară a curbelor SANS atât în cazul nanocompozitelor cu conținut de 50% NiO cât și al probelor cu conținut de 30% NiO, în aceeași serie indiferent de diolul utilizat și la aceeași temperatură de 350 °C. Probele preparate în prezența diolilor sunt alcătuite prin asamblarea unor clusteri finiți cu dimensiuni în domeniul de 10 – 20 nm.

Diferența față de nanocompozitele mai diluate în NiO constă în forma curbei de împrăștiere la unghiuri mici, dar numai pentru probele cu butandiol, la 350 °C. Modificarea observată sugerează apropierea clusterilor finiți (20 nm) fapt ce conduce la dezvoltarea unei rețele în cadrul fazei NiO prin interconectarea clusterilor NiO. Acest fenomen era de așteptat datorită conținutului crescut 70% de NiO în matrice (figura 101).

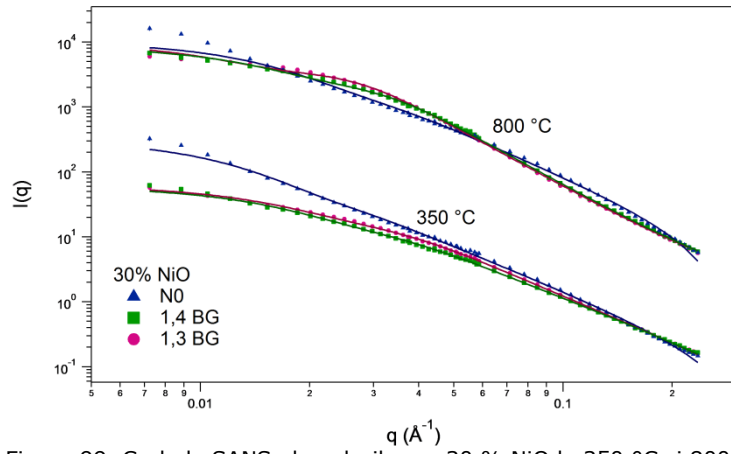


Figura 99. Curbele SANS ale gelurilor cu 30 % NiO la 350 °C și 800 °C.

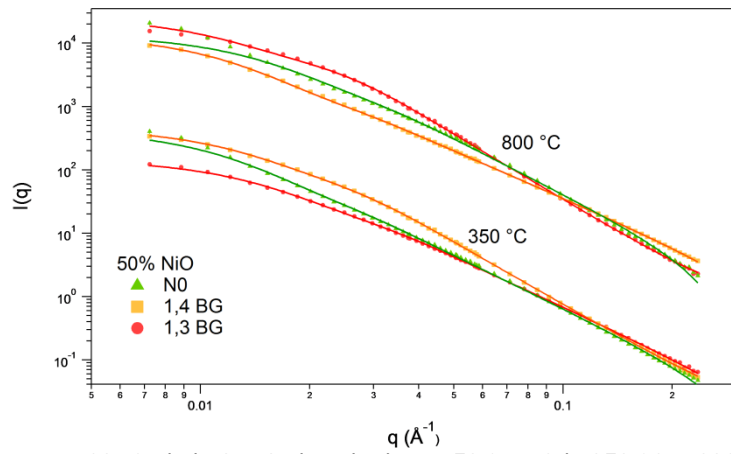


Figura 100. Curbele SANS ale gelurilor cu 50 % NiO la 350 °C și 800 °C.

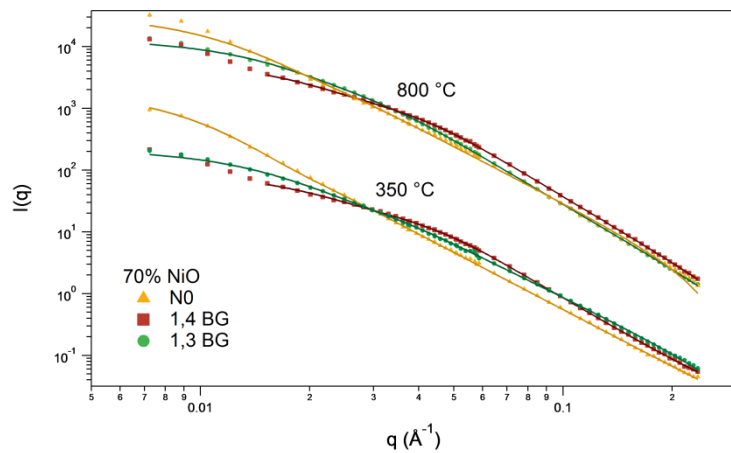


Figura 101. Curbele SANS ale gelurilor cu 70 % NiO la 350 °C și 800 °C.

La probele cu diol dimensiunea medie a obiectelor crește cu temperatura de calcinare, însă în absența diolului efectul este invers, dimensiunea scade cu temperatura de calcinare. De asemenea, după calcinarea nanocompozitelor cu 1,4 BG și 1,3 BG și cu o concentrație 30% și 50% NiO la 800°C, se poate observa o creștere de 15-20% a dimensiunilor obiectelor determinate. La 70% NiO însă creșterea este nesemnificativă (tabelul 23).

Tabelul 23. Rezultatele obținute prin fitarea modelului matematic ale curbelor SANS. Erorile sunt abaterile standard ale parametrilor de fitare (și nu precizia metodei SANS)

Proba	Concentrația de NiO [%]	Temperatura [°C]	Diametrul obiectului determinat (nm)	Exponentul Porod (panta) (p)	Dimensiune fractală ( $D_m$ , $D_s$ )
N0	30	350	$28,8 \pm 0,4$	$2,2 \pm 0,004$	$D_m = 2,2$
	50		$31,5 \pm 0,4$	$2,8 \pm 0,004$	$D_m = 2,8$
	70		$40,4 \pm 0,5$	$3,1 \pm 0,004$	$D_s = 2,9$
	30	800	$22,2 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,005$	$D_m = 2,4$
	50		$24,4 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,005$	$D_m = 2,9$
	70		$32,0 \pm 0,4$	$3,0 \pm 0,004$	$D_s = 3,0$
N1,4	30	350	$20,1 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,009$	$D_m = 2,2$
	50		$26,8 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,004$	$D_s = 2,7$
	70		$16,4 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,009$	$D_s = 2,6$
	30	800	$21,6 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,006$	$D_s = 2,9$
	50		$31,1 \pm 0,4$	$2,5 \pm 0,004$	$D_m = 2,5$
	70		$17,7 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,007$	$D_s = 2,5$
N1,3	30	350	$19,5 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,008$	$D_m = 2,3$
	50		$24,6 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,007$	$D_m = 2,6$
	70		$22,9 \pm 0,3$	$2,8 \pm 0,005$	$D_m = 2,8$
	30	800	$26,0 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,004$	$D_s = 2,9$
	50		$28,7 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,006$	$D_s = 2,6$
	70		$22,4 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,006$	$D_s = 2,6$

Se poate concluziona că prin tratament termic, cristalitele de NiO continuă creșterea, așa cum confirmă și rezultatele de raze X. Efectul de colaps al porilor nu este prezent (dimensiunea obiectelor determinate se mărește). În cazul gelurilor sintetizate fără adaos de butadiol, scăderea dimensiunii obiectelor determinate din SANS coroborat cu creșterea mărimii cristalitelor, arată că porii au suferit un colaps parțial, acest colaps este limitat de prezența cristalitelor de NiO.

Se poate urmări, de asemenea, efectul concentrației NiO. Dimensiunea obiectelor crește de la 30% la 50% și apoi scade la 70% pentru nanocompozitele sintetizate cu adaos de butadiol, iar la probele fără adaos de butadiol creșterea concentrației determină o creștere în dimensiunea obiectelor determinate. Comportamentul se păstrează atât la 350 °C cât și la 800 °C.

Dimensiunile determinate pentru nanocompozitele cu conținut de NiO, nu au arătat dimensiunea cristalitelor NiO din interiorul gelului de silice ci au arătat atât dimensiunile cristalitelor cât și golurile rămase între cristalite și peretele silicagelului, de asemenea acestea au fost suprapuse cu golurile rămase libere în porii silicagelului și peretele acestuia. Putem spune că au fost determinate mărimi



caracteristice, dar din păcate nu au putut fi delimitate cristalitele de NiO din silicagel.

Exponentul  $p$  din funcția model, caracterizează suprafața porilor silicei. Dacă exponentul este sub valoarea 4 suprafața de pe care se face împrăștierea are caracter de fractal. Urmărind modificările dimensiunii fractalilor cu temperatura de calcinare, absența sau prezența și natura diolilor, precum și concentrația NiO, putem înțelege ce efect au acești factori asupra modificărilor din structura interioară a silicagelurilor.

Din parametrul  $p$  se poate deriva prin calcul valoarea dimensiunii fractale  $D$ , după cum urmează: când panta  $2 < p < 3$  atunci avem de-a face cu **fractali de masă**, dimensiunea fractală de masă ( $D_m$ ) este egală cu panta  $p$ , dar de semn contrar  $D_m = -p$ ; iar dacă  $3 < p < 4$  avem de-a face cu **fractali de suprafață**, dimensiunea fractală de suprafață ( $D_s$ ) este egală cu dublul dimensiunii spațiului ( $2d$ ) din care se scade modulul valorii pantei panta  $p$ ,  $D_s = 6 - |p|$ .

Nanocompozitele caracterizate prezintă caracter de fractali de suprafață.

La aceste sisteme de probe nu se poate observa o relație directă între dimensiunea cristalitelor și exponentul fractal, dar nici între temperatura de calcinare și exponentul fractal.

### 4.3. Nanocompozite NiO/SiO<sub>2</sub> obținute din compuși de tip carboxilat de Ni(II) formați în geluri hibride de silice (cu 1,3 propandiol)

Și în cazul amestecului Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O-1,3 propandiol compușii de tip carboxilat de Ni(II) se formează în porii gelului hibrid de silice.

Prin metoda sol-gel modificată s-a preparat un amestec TEOS- Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O-1,3 PG, pentru o compoziție finală de 50% NiO/ 50% SiO<sub>2</sub>. Procedura de sinteză a gelului a fost identică celei prezentate pentru nanocompozitele de mai sus.

Gelul obținut ( $G_{Ni}$ ) a fost tratat termic la 140 °C, când a avut loc reacția redox cu formarea combinației carboxilice de Ni(II) în porii gelului. În figura 102 se prezintă curbele termice ale gelului încălzit la 140 °C. La 290 °C se înregistrează un efect exoterm ce corespunde descompunerii oxidative a carboxilatului de Ni(II). Efectul exoterm larg se datorează dispersiei mari a carboxilatului în porii gelului de silice.

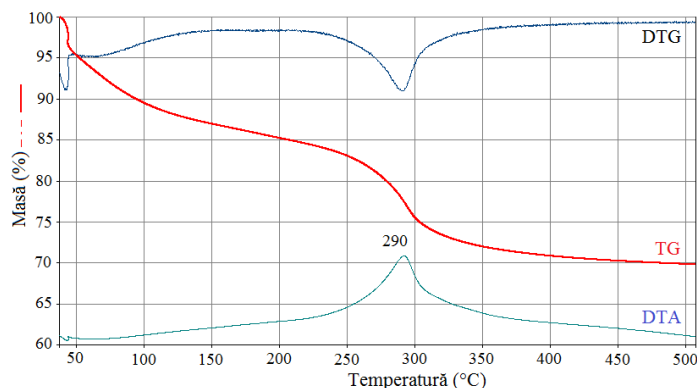


Figura 102. Curbele termoanalitice ale gelului  $G_{Ni}$  sintetizat la 140 °C

Gelul G<sub>Ni</sub> a fost calcinat la 500, 700 și 1000 °C. În figura 103 sunt prezentate difractogramele RX ale gelurilor calcinate la 500, 700 și 1000 °C, unde se formează ca fază unică NiO/SiO<sub>2</sub>. Mărima cristalitelor a fost estimată prin ecuația Scherrer, obținând diametre de 3 nm la 700 °C și 5 nm la 1000 °C.

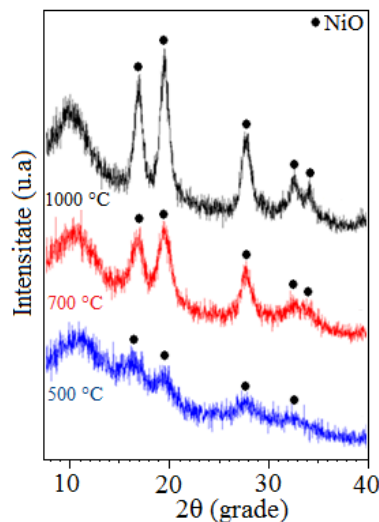


Figura 103. Difractogramele RX ale gelului G<sub>Ni</sub> calcinat la 500, 700 și 1000 °C

Metoda sol-gel modificată este o metodă originală pentru obținerea carboxilaților de Ni(II) înglobați în gelurile hibride TEOS-1,3 PG.

#### 4.4. Nanocompozite CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> obținute din compuși de tip carboxilat de Co(II) și Fe(III) formați în geluri hibride de silice (cu 1,3 propandiol)

Experiența grupului de cercetare în care mi-am desfășurat activitatea a aratat că folosind combinații complexe de tip carboxilat, în amestec, se obțin rezultate foarte bune pentru prepararea nanocompozitelor (de tip ferite) prin metoda sol-gel modificată [313].

Acest studiu prezintă obținerea de nanocompozite 50 % CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ 50 %SiO<sub>2</sub> prin formarea și descompunerea combinațiilor de tip carboxilat de Co(II) și Fe(III) direct în porii gelului hibrid de silice.

Gelul au fost preparat folosind reactanții Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 1,3 propandiol (1,3 PG), și tetraetilortosilicat (TEOS), de puritate analitică Merck.

În figura 104 se prezintă curbele TG și DTA ale gelului TEOS-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O- Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O-1,3PG încălzit la 40 °C, se urmărește desfășurarea reacției redox între ionii NO<sub>3</sub><sup>-</sup> și diol. Efectul extoterme de la 90 și 140 °C corespund reacției redox între ionii NO<sub>3</sub><sup>-</sup> și diol cu formarea amestecului de carboxilați de Fe(III) și Co(II). Efectele exoterme din domeniul 200-300 °C corespund descompunerii termice a combinațiilor complexe în porii gelului, cu formarea oxizilor metalici corespunzători.

Din analiza termică se concluzionează că, carboxilații de Fe(III) și Co(II) s-au format în interiorul porilor gelului de silice.

Gelul cu conținut de 50%  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $G_f$ ) a fost încălzit la 140 °C, când reacția redox  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -diol și  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -diol are loc cu formarea amestecului de carboxilați de cobalt și fier uniform distribuiți în interiorul porilor gelului.

Figura 105 prezintă curbele TG și DTA ale gelului sintetizat la 140 °C. Efectele exoterme de la 250 și 300 °C corespund descompunerii oxidative a amestecului de carboxilați cu pierdere de masă pe TG până la 400 °C. Masa rămâne practic constantă, iar produșii reziduali pot fi oxizi simpli sau oxizi micști.

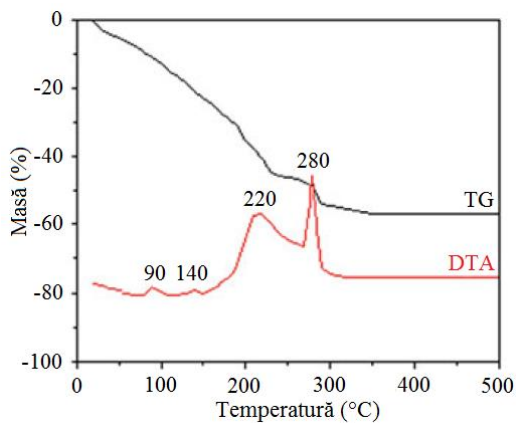


Figura 104. Gurbele TG și DTA ale gelului  $G_f$  încălzit la 40 °C

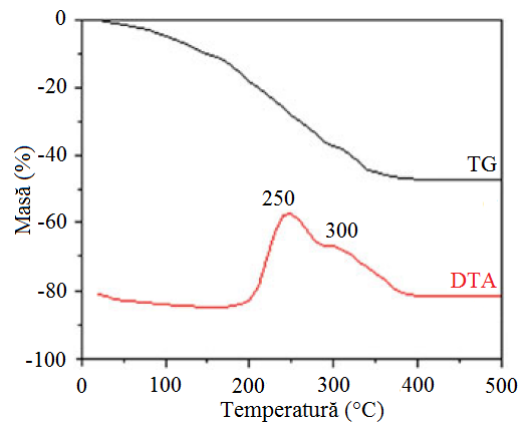


Figura 105. Gurbele TG și DTA ale gelului  $G_f$  încălzit la 140 °C

Amestecul de compuși carboxilați obținut sub formă de pudră fină, s-a descompus în porii gelului la ~300 °C conducând la oxizii metalici corespunzători, ca produși finali de descompunere.

Formarea și evoluția fazei cristaline  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  a fost studiată prin difracția de raze X. Gelul de la 300 °C a fost calcinat la 700 și 1000 °C (cu viteza mică). Din figura 106 se constată că  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  se formează ca fază unică la 700 °C. Prin calcinare la 1000 °C,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  este mai bine cristalizată și stabilizată în porii gelului sub formă de nanocristalite, cu diametrul mediu de ~5 nm la 700 °C, respectiv de ~10 nm la 1000 °C.

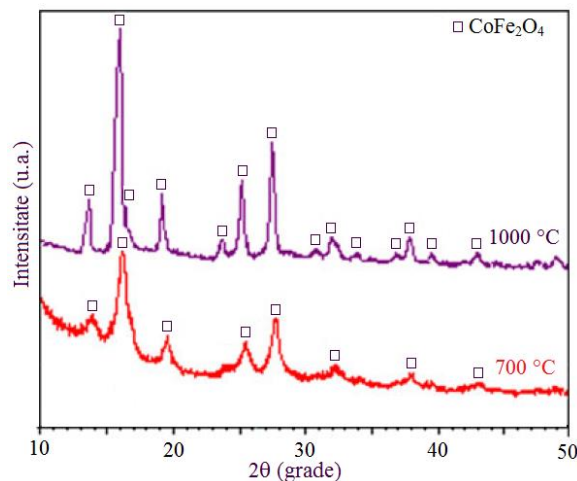


Figura 106. Difractogramele RX ale gelului calcinat la 700 și 1000 °C

Metoda de sinteză sol-gel modificată este o metodă particulară care permite distribuția omogenă a reactanților, în amestec, la nivel molecular în porii gelurilor obținându-se nanocompozita de 50% CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> [15].

#### 4.5. Concluzii privind formarea combinațiilor carboxilice în geluri hibride de silice

Prin metoda originală de sinteză, **metoda sol-gel modificată**, în condițiile de obținere a nanocompozitelor, în amestecul de reactanți se produce inevitabil **formarea** gelului hibrid prin interacția TEOS-ului cu diolii, și **formarea** compușilor carboxilici în porii gelului prin reacția redox între azotații metalici cu diolii.

Gelurile hibride de silice formate conțin în pori, soluțiile de azotați metalici și dioli uniform distribuite.

Prin analiză termică se obțin informații valoroase asupra formării compușilor de tip carboxilați în porii gelurilor hibride de silice.

În cazul sistemului Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O-dioli (1,4; 1,3 și 2,3 butandiol), în urma reacției redox la ~80 °C se formează compușii de tip carboxilat de Fe(III) în porii gelurilor hibride.

Spectrometria FTIR confirmă formarea compușilor carboxilici în gelurile hibride prin prezența benzilor carboxilice  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  și  $\nu_s(\text{COO}^-)$ .

Toți compușii, la descompunere, au o comportare termică asemănătoare, dar din evoluția curbelor termice fiecare are o anumită individualitate care este dată de natura ligandului și a modului de legare al acestuia cu ionul Fe(III).

Prin descompunere termică a carboxilaților, la 400 °C se obține oxidul de fier în porii gelului.

Din difractogramele de raze X s-a identificat faza spinelică  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în porii gelului, sub formă de nanoparticule, care este stabilă până la 800 °C indiferent de natura precursorului de tip carboxilat de Fe(III).

Analiza morfologică și texturală a nanocompozitelor Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> a fost studiată prin metoda BET.

Formarea compușilor de tip carboxilat de Fe(III) în porii gelului de silice schimbă tipul de histereză de la tipul h4 (în cazul silicagelurilor) la h3 și h2 (în cazul nanocompozitelor).

Structura diolului folosit în sinteză produce limitări sterice care influențează mărimea particulelor magnetice  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în interiorul porilor matricei de silice.

Prin analiza SANS s-a arătat că tratamentul termic nu produce modificări semnificative asupra microstructurii gelurilor fără diol cât și a celor sintetizate cu diol (1,4; 1,3 și 2,3 butandiol). Modificări ale microstructurii au loc atunci când oxidul de fier ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) este prezent în matricea de silice.

Măsurătorile magnetice ale  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> indică existența unei faze feromagnetice pure, cu o comportare clar superparamagnetică.

După cum s-a constatat în **capitolul 2** combinațiile complexe carboxilice de Ni(II) cu 1,4; 1,3 și 2,3 butandiol **nu au putut fi sintetizate** (izolate).

Prin metoda sol-gel modificată combinațiile complexe carboxilice de Ni(II) au fost **formate și izolate** în interiorul porilor matricei de silice în urma reacției redox dintre Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O și dioli.

Prin analiza termică și spectrometria FITR s-a confirmat formarea combinațiilor de tip carboxilat de Ni(II) în interiorul porilor gelurilor de silice.

Prin descompunere termică a carboxilaților de Ni(II) în porii gelului hibrid **nu** se obține Ni metalic; la 400 °C se obține **NiO** dispersat.

Din difracția de raze X s-a determinat ca faza unică cristalină, sub formă de nanoparticule, NiO.

Prin metoda BET s-au determinat proprietățile texturale ale gelurilor cu concentrații diferite de oxid de nichel. În funcție de diolul utilizat în sinteză, de concentrația NiO și de tratamentul termic s-au obținut caracteristici texturale diferite.

Cu creșterea concentrației de NiO sau a temperaturii tratamentului termic suprafețele specifice scad, indiferent de diolul utilizat.

În marea majoritate a cazurilor, utilizarea diolului cu minim o grupare -OH primară conduce la o valoare mai mare a suprafețelor specifice.

Prin metoda SANS s-au determinat atât dimensiunile cristalitelor cât și golurile rămase între cristalite și peretele gelului.

Au fost sintetizate combinații carboxilice folosind ca agenți reducători dioli cu moleculă mai mică, **1,3 propandiolul**.

Combinațiile de tip carboxilat de Ni(II) în porii gelurilor hibride la descompunere se comportă similar ca în cazul celor sintetizate cu butandiol. Prin descompunere termică se obține nanocompozita NiO/SiO<sub>2</sub>.

Metoda sol-gel modificată este o metodă excelentă și pentru obținerea de nanocompozite cu sisteme oxidice mixte de tip ferite cum ar fi CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Metoda asigură o distribuție a amestecurilor de carboxilați metalici la scară moleculară în porii gelurilor, respectiv a oxizilor metalici, care prin tratamente termice adecvate conduc la obținerea de nanomateriale cu compoziție bine determinată.

## CAPITOLUL 5

### CONCLUZII GENERALE

#### 5.1. Concluzii privind sinteza combinațiilor carboxilice de Fe(III) și Ni(II) cu dioli (1,4 butandiol; 1,3 butandiol; 2,3 butandiol)

- ✓ S-a studiat în ce măsură reacția redox  $\text{NO}_3^-$ -diol (1,4 butandiol; 1,3 butandiol; 2,3 butandiol) are loc cu formarea și izolarea compușilor carboxilici, funcție de structura diolilor.
- ✓ Au fost stabilite condițiile optime de desfășurare a reacției redox dintre  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  și cei trei dioli, în vederea obținerii combinațiilor de tip carboxilat de Fe(III) (temperatura de inițiere a reacției redox a fost de  $\sim 70^\circ\text{C}$ ).
- ✓ A fost pusă în evidență prin analiză termică și spectrometrie FTIR formarea de combinații de tip carboxilat de Fe(III) funcție de diolul utilizat în sinteză (temperatura de sinteză a combinațiilor carboxilice a fost de  $140^\circ\text{C}$ ).
- ✓ S-au sintetizat trei compuși de tip carboxilat de Fe(III) cu liganzi produși de oxidare ai diolilor: 1,4 butandiol; 1,3 butandiol și 2,3 butandiol.
- ✓ Din analiza FTIR a compușilor sintetizați, s-a constatat că indiferent de diolul utilizat spectrele FTIR obținute sunt similare prezentând benzile  $\nu_s(\text{COO}^-)$  și  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  caracteristice grupării carboxilat coordonate la ionul metalic.
- ✓ Prin analiza termică s-au obținut informații: calitative, cantitative și de stabilitate termică, toți compușii având o comportare termică asemănătoare. Din evoluția curbelor termice fiecare compus are o anumită *individualitate* care este dată de natura ligandului și modul de coordinare al acestuia cu ionul Fe(III).
- ✓ Prin difractometrie RX s-a pus în evidență formarea fazei spinelice  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ca produs direct de descompunere la  $300^\circ\text{C}$ , pentru toți cei trei compuși sintetizați.
- ✓ Prin calcinare la  $350^\circ\text{C}$ , 3 h în cazul compusului sintetizat cu 2,3 butandiol (cu două grupări  $-\text{OH}$  secundare) se obține ca fază unică  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  cu particule de  $\sim 10\text{ nm}$ .
- ✓ Magnetizările probelor calcinate la  $350^\circ\text{C}$  corespund sistemelor ferimagnetice, valorile mărimilor magnetice macroscopice depind de natura precursorului utilizat la obținerea lui  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .
- ✓ Reacția redox dintre  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și cei trei dioli (1,4 butandiol; 1,3 butandiol; 2,3 butandiol) are loc foarte energic la temperatura de  $\sim 130^\circ\text{C}$  ( $\text{p}K_a = 10,64$ ), compușii carboxilici nu au putut fi izolați.
- ✓ O dată cu declanșarea reacției redox are loc și descompunerea-arderea compusului carboxilic, produsul rezultat fiind pulbere de Ni metalic (cu proprietăți magnetice).
- ✓ S-a sintetizat și s-a izolat la **temperatură controlată** ( $\sim 140^\circ\text{C}$ ) combinația de tip carboxilat de Ni(II) cu 1,3 propandiol și s-a constatat că utilizarea diolilor cu moleculă mai mică (etandiol, propandiol) conduce la compuși carboxilici.

- ✓ Prin analiză FTIR și analiză termică s-a identificat că, compusul de tip carboxilat este malonatul de Ni(II).
- ✓ Prin descompunere termică la 290 °C s-a obținut ca produs de reacție NiO.
- ✓ Prin **încălzire continuă** la 150 °C are loc reacția redox simultan cu arderea ligandului organic și formarea unui produs expandat (pulbere de Ni metalic).
- ✓ Prin metoda de sinteză propusă s-au obținut **amestecuri** de compuși carboxilici de Fe(III) și Co(II) dispersați la scară moleculară, care conferă o reactivitate mare în obținerea sistemului oxidic mixt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

## 5.2. Concluzii privind obținerea gelurilor hibride TEOS-diol (1,4 butandiol; 1,3 butandiol; 2,3 butandiol)

- ✓ S-a realizat un studiu asupra formării și rolului gelurilor hibride TEOS-diol (1,4 butandiol; 1,3 butandiol; 2,3 butandiol) utilizate la obținerea nanocompozitelor  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  și  $\text{NiO}/\text{SiO}_2$ .
- ✓ S-a realizat un studiu preliminar cu privire la formarea gelurilor hibride de silice în condiții de lucru impuse de obținerea nanocompozitelor.
- ✓ Au fost sintetizate geluri TEOS-apă (fără diol) și geluri TEOS-apă-diol (1,4 butandiol; 1,3 butandiol; 2,3 butandiol).
- ✓ S-a stabilit că în procesul de gelifiere diolii interacționează chimic (cu formarea de legături covalente  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}\equiv$ ) cu grupările Si-OH cu formarea de geluri hibride organic-anorganice.
- ✓ Pe baza datelor de analiză termică și spectrometrie FTIR au fost propuse moduri posibile de interacție chimică ale fiecărui diol cu grupările Si-OH ale TEOS-ului.
- ✓ Analiza termică s-a dovedit a fi tehnica cea mai potrivită pentru studiul interacției diolilor cu TEOS-ul, arătând că aceasta este influențată de structura (natura) diolului.
- ✓ Prin arderea lanțurilor organice legate chimic în gelul hibrid la ~300 °C și funcție de temperatura de tratament termic s-au obținut matrici de silice cu morfologie modificată pentru fiecare gel hibrid.
- ✓ Prin metoda BET, din izotermele de adsorbție/desorbție s-a aratat că toate gelurile sunt mezoporoase, prezentând porozitate în formă de fantă.
- ✓ Rezultatele obținute din adsorbția/desorbția de azot au arătat că atât volumul porilor cât și suprafața specifică a gelurilor H0 (fără diol) și H2,3 (diol cu două grupări -OH secundare) scad puternic cu creșterea temperaturii la 800 °C.

## 5.3. Concluzii privind formarea combinațiilor carboxilice de Fe(III) și Ni(II) în porii gelurilor hibride prin metoda sol-gel modificată

- ✓ S-a utilizat o variantă nouă de sinteză a nanocompozitelor, metoda sol-gel modificată, prin combinarea metodei sol-gel cu metoda descompunerii termice a combinațiilor de tip carboxilat.

- ✓ S-au sintetizat geluri de silice în amestecuri: TEOS-  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (fără diol) și TEOS-  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -diol (1,4 butandiol; 1,3 butandiol; 2,3 butandiol).
- ✓ Prin metoda originală de sinteză, metoda sol-gel modificată, în condițiile de obținere a nanocompozitelor, în amestecul de reactanți TEOS- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -diol (1,4 butandiol; 1,3 butandiol; 2,3 butandiol) are loc inevitabil formarea gelului hibrid prin interacția TEOS-ului cu diolii (capitolul 3), și formarea compușilor carboxilici prin reacția redox între azotatul metalic și dioli la încălzire la  $\sim 80^\circ\text{C}$  (capitolul 2), în porii gelului hibrid.
- ✓ Prin analiză termică s-au obținut informații valoroase asupra formării compușilor de tip carboxilat de Fe(III) (la  $140^\circ\text{C}$ ) în porii gelurilor hibride de silice; evoluția curbelor termice a gelurilor prezintă o anumită individualitate care este dată de natura ligandului și a modului de legare al acestuia cu ionul Fe(III).
- ✓ Spectrometria FTIR confirmă formarea compușilor carboxilici în gelurile hibride prin prezența benzilor carboxilice  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  și  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ .
- ✓ Prin descompunerea termică a carboxilaților, la  $400^\circ\text{C}$  se obține oxidul de fier în porii gelului.
- ✓ S-a identificat, prin difracția de raze X, faza spinelică  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , sub formă de nanoparticule, care este stabilă până la  $800^\circ\text{C}$  indiferent de natura precursorului de tip carboxilat de Fe(III).
- ✓ S-a studiat analiza morfologică și texturală a nanocompozitelor  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  prin metoda BET.
- ✓ Formarea compușilor de tip carboxilat de Fe(III) în porii gelului de silice schimbă tipul de histereză de la tipul h4 (în cazul silicagelurilor) la h3 și h2 (în cazul nanocompozitelor).
- ✓ Prin analiza SANS s-a arătat că tratamentul termic nu produce modificări semnificative asupra microstructurii gelurilor fără diol cât și a celor sintetizate cu diol (1,4; 1,3 și 2,3 butandiol). Modificări ale microstructurii au loc atunci când oxidul de fier ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) este prezent în matricea de silice.
- ✓ Măsurătorile magnetice ale  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  indică existența unei faze feromagnetice, cu o comportare clar superparamagnetică.
- ✓ Prin metoda sol-gel modificată combinațiile complexe carboxilice de Ni(II) au fost formate și izolate în interiorul porilor matricei de silice în urma reacției redox dintre  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și dioli.
- ✓ Prin analiza termică și spectrometria FITR s-a confirmat formarea combinațiilor de tip carboxilat de Ni(II) în interiorul porilor gelurilor de silice.
- ✓ Prin descompunere termică a carboxilaților de Ni(II) în porii gelului hibrid nu se obține Ni metalic; la  $400^\circ\text{C}$  se obține NiO dispersat.
- ✓ Prin difracția de raze X s-a determinat ca faza unică cristalină, sub formă de nanoparticule, NiO.
- ✓ S-au determinat proprietățile texturale ale gelurilor cu concentrații diferite de oxid de nichel prin metoda BET.
- ✓ În funcție de diolul utilizat în sinteză, de concentrația NiO și de tratamentul termic s-au obținut caracteristici texturale diferite.
- ✓ Cu creșterea concentrației de NiO sau a temperaturii tratamentului termic suprafețele specifice scad, indiferent de diolul utilizat.



- ✓ Utilizarea diolului cu minim o grupare –OH primară conduce la o valoare mai mare a suprafețelor specifice.
- ✓ Prin metoda SANS s-au determinat atât dimensiunile cristalitelor cât și golurile rămase între cristalite și peretele gelului.
- ✓ Au fost sintetizate și izolate combinații carboxilice folosind ca agenți reducători dioli cu moleculă mai mică, 1,3 propandiolul.
- ✓ Combinațiile de tip carboxilat de Ni(II) în porii gelurilor hibride la descompunere se comportă similar ca în cazul celor sintetizate cu butandiol. Prin descompunere termică se obține nanocompozita NiO/SiO<sub>2</sub>.
- ✓ Metoda sol-gel modificată este o metodă excelentă și pentru obținerea de nanocompozite cu sisteme oxidice mixte de tip ferite cum ar fi CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.
- ✓ Metoda asigură o distribuție a amestecurilor de carboxilați metalici la scară moleculară în porii gelurilor, respectiv a oxizilor metalici, care prin tratamente termice adecvate conduc la obținerea de nanomateriale cu compoziție bine determinată.

## Contribuții originale

Cercetările efectuate în cadrul tezei au avut ca obiectiv principal **formarea** combinațiilor de tip carboxilat de Fe(III) și Ni(II) în porii gelurilor hibride de silice.

Studiile teoretice și experimentale pe care le-am efectuat au vizat următoarele obiective specifice:

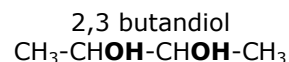
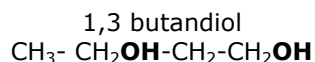
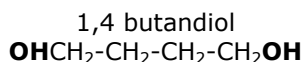
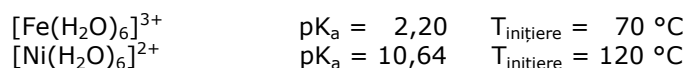
**(i) elaborarea unei metode de sinteză a combinațiilor carboxilice** de Fe(III) și Ni(II),

**(ii) elaborarea unei proceduri de sinteză a gelurilor hibride TEOS-diol** (1,4 butandiol, 1,3 butandiol și 2,3 butandiol),

**(iii) modul de formarea a combinațiilor carboxilice** în porii gelurilor hibride prin *metoda sol-gel modificată*.

Metoda de sinteză a **combinațiilor carboxilice** are la bază **reacția redox** dintre ionul  $\text{NO}_3^-$  din azotații metalici (oxidant) și diol (reducător).

Particularitatea reacției redox constă în mecanismul de inițiere al acesteia, care este influențat atât de acvacionul metalic cât și de natura (structura) diolului.



Pentru prima dată s-a stabilit că reacția redox are loc cu dioli **care prezintă grupări -OH legate la atomul de C secundar (1,3 butandiol și 2,3 butandiol)**.

S-a stabilit că în procesul de gelifiere **diolii interacționează chimic** cu grupările  $\equiv\text{Si-OH}$  cu formarea de **geluri hibride** organic-anorganice cu morfologii dependente de structura diolului.

S-a studiat și s-a stabilit **modul de formare** a combinațiilor de tip carboxilat de Fe(III) și Ni(II), cu cei trei dioli, în porii gelurilor hibride de silice prin **metoda sol-gel modificată**.

- ✓ Au fost stabilite condițiile optime de desfășurare a reacției redox ( $pK_a = 2,20$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ) dintre ionul azotat ( $\text{NO}_3^-$ ) și diolii: 1,3 butandiol (cu o singură grupare -OH secundară) și 2,3 butandiol (cu două grupări -OH secundare) în vederea obținerii combinațiilor de tip carboxilat de Fe(III);
- ✓ Prin tratarea termică la  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  a compușilor sintetizați s-a obținut faza spinelică  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  bine cristalizată sub formă de nanoparticule cu diametrul de  $\sim 10 \text{ nm}$ , iar prin calcinarea probelor la  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  din difractogramele de raze X s-a identificat faza  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  în stare pură sub formă de nanoparticule cu diametrul de  $\sim 40 \text{ nm}$ ;
- ✓ Pornind de la sistemele  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -1,3 BG, respectiv 2,3 BG compușii de tip carboxilat de Ni(II) nu au putut fi izolați, reacția redox ( $pK_a = 10,64$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ) având loc o dată cu descompunerea-arderea compusului carboxilic, produsul rezultat fiind pulbere de Ni metalic cu proprietăți magnetice;

- ✓ Pentru sistemul  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -1,3 PG, în funcție de procedura de încălzire a amestecului, reacția redox a evoluat în mod diferit. Dacă încălzirea a fost lentă, reacția redox a avut loc la 140 °C, cu formarea combinațiilor complexe de tip malonat de Ni(II). Dacă încălzirea a avut loc cu viteză mare, reacția redox s-a desfășurat simultan cu arderea ligandului organic, conducând la pulbere de Ni metalic;
- ✓ S-au sintetizat geluri TEOS-apă (fără diol) și geluri TEOS-apă-diol (1,4 butandiol; 1,3 butandiol; 2,3 butandiol) și s-a realizat un studiu preliminar cu privire la formarea gelurilor hibride de silice în condiții de lucru impuse de obținerea nanocompozitelor;
- ✓ S-a stabilit că în procesul de gelifiere diolii interacționează chimic cu grupările Si-OH (legături covalente  $\equiv\text{Si-O-C}\equiv$ ) cu formarea unor geluri hibride organic-anorganice cu morfologie modificată;
- ✓ Prin analiza BET s-a arătat că valorile suprafețelor specifice depind de natura diolului utilizat în sinteză și de temperatura de tratament termic.
- ✓ S-a utilizat o variantă nouă de sinteză a nanocompozitelor, metoda sol-gel modificată, prin combinarea metodei sol-gel cu metoda descompunerii termice a combinațiilor de tip carboxilat.
- ✓ S-au sintetizat geluri de silice în amestecuri: TEOS-  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (fără diol) și TEOS-  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  -diol (1,4 butandiol; 1,3 butandiol; 2,3 butandiol).
- ✓ S-au stabilit condițiile optime de desfășurare, în porii gelului hibrid, a reacției redox dintre  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  și dioli (1,4 butandiol; 1,3 butandiol; 2,3 butandiol) cu formarea combinațiilor carboxilice de Fe(III);
- ✓ S-a identificat prin difracție de raze X faza spinelică  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , sub formă de nanoparticule, care este stabilă până la 800 °C indiferent de natura precursorului de tip carboxilat de Fe(III);
- ✓ Prin metoda BET și SANS s-a arătat că formarea compușilor de tip carboxilat de Fe(III) în porii gelului de silice modifică morfologia și textura nanocompozitelor  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , comparativ cu cea a silicagelurilor.
- ✓ Prin metoda sol-gel modificată combinațiile carboxilice de Ni(II) au fost formate și stabilizate, în interiorul porilor gelului de silice, în reacția redox dintre  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și dioli (1,4 butandiol; 1,3 butandiol; 2,3 butandiol);
- ✓ Prin descompunerea termică a carboxilaților de Ni(II) în porii gelului hibrid nu se obține Ni metalic, la 400 °C se obține NiO dispersat în matricea de silice;
- ✓ Prin determinările BET s-a dovedit că în funcție de diolul utilizat în sinteză, concentrația NiO și tratamentul termic se obțin caracteristici texturale diferite;
- ✓ S-a utilizat metoda descompunerii combinațiilor de tip carboxilat pentru obținerea de sisteme oxidice simple (NiO) și mixte ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) în porii gelurilor hibride cu 1,3 propandiol, pornind de la aceiași cationi metalici  $\text{Ni}^{2+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$  alături de  $\text{Co}^{2+}$ .

## Bibliografie

1. S. Anandhan, S. Bandyopadhyay: Polymer Nanocomposites: From Synthesis to Applications, in Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods, InTech, p. 3–29, 2011.
2. Y.C. Ke, P. Stroeve: Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites, Elsevier B.V., 2005.
3. L. Wang, J. Li, R. Hong, H. Li: Synthesis, Surface Modification, and Characterization of Nanoparticles, in Polymer Composites, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, vol. 2, p. 13–53, 2013.
4. R. Corriu, N. T. Anh: Molecular Chemistry of Sol-Gel Derived Nanomaterials, John Wiley & Sons, Ltd., 2009.
5. M. Tadić, V. Kusigerski, D. Marković, M. Panjan, I. Milošević, V. Spasojević: Highly crystalline superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPION) in a silica matrix, J. Alloys Compd., vol. 525, p. 28–33, 2012.
6. X. Xu, J. Wang, C. Yang, H. Wu, F. Yang: Sol-gel formation of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites: Effects of different iron raw material, J. Alloys Compd., vol. 468 (1–2), p. 414–420, 2009.
7. I.M. Low: Advances in ceramic matrix composites: an introduction, in Advances in Ceramic Matrix Composites, Woodhead Publishing Limited, p. 1–6, 2014.
8. P.H.C. Camargo, K. G. Satyanarayana, F. Wypych: Nanocomposites synthesis, structure, properties and new application opportunities, Mat. Res., vol. 12 (1), p. 1–39, 2009.
9. T. Szabó, A. Szeri, I. Dékány: Composite graphitic nanolayers prepared by self-assembly between finely dispersed graphite oxide and a cationic polymer, Carbon, vol. 43 (1), p. 87–94, 2005.
10. G. Thennarasu, A. Sivasamy: Synthesis and characterization of nanolayered ZnO/ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> metal oxide composites and its photocatalytic activity under visible light irradiation, J. Chem. Technol. Biotechnol., vol. 90 (3), p. 514–524, 2015.
11. M.T. Byrne, K.Y. Gunko: Recent Advances in Research on Carbon Nanotube-Polymer Composites, Adv. Mater., vol. 22, 1672–1688, 2010.
12. Y.G. Guo, L. J. Wan, J.R. Gong, C.L. Bai: Preparation and dispersion of Ni-Cu composite nanoparticles, Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 4, p. 3422–3424, 2002.
13. P.M. Ajayan: Bulk Metal and Ceramics Nanocomposites, in Nanocomposite Science and Technology, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p. 1–76, 2003.
14. H. Zou, S. Wu, J. Shen: Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications, Chem. Rev., vol. 108, p. 3893–3957, 2008.
15. O. Stefanescu, T. Vlase, **S. Sorescu**, P. Barvinschi, M. Stefanescu: Thermal behavior of Co(II) and Ni(II) hydroxycarboxylate complexes obtained by two original synthesis methods, J. Therm. Anal. Calorim., vol. 112, p. 447–453, 2013.
16. N. Talebian, M. Kheiri: Sol-gel derived nanostructured nickel oxide films: effect of solvent on crystallographic orientations, Solid State Sci., vol. 27, p. 79–83, 2014.
17. S. Thota, J. Kumar: Sol-gel synthesis and anomalous magnetic behaviour of NiO nanoparticles, J. Phys. Chem. Solids, vol. 68, p. 1951–1964, 2007.

18. C.J. Brinker, G. W. Scherer: *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc., 1990.
19. M. Yang, H.S. Chen, Y.G. Hsu, F.H. Lin, Y.H. Chang: Organic-inorganic hybrid sol-gel materials: application for dental composites, *Angew. Makromol. Chem.*, vol. 251, p. 61–72, 1997.
20. D.S. Muggli, J.T. McCue, J.L. Falconer: Mechanism of the Photocatalytic Oxidation of Ethanol on TiO<sub>2</sub>, *J. Catal.*, vol. 173, p. 470–483, 1998.
21. M. Keshmiri, T. Troczynski, M. Mohseni: Oxidation of gas phase trichloroethylene and toluene using composite sol-gel TiO<sub>2</sub> photocatalytic coatings, *J. Hazard. Mater.*, vol. 128 (2–3), p.130–1376, 2006.
22. G. Gonçalves, M.K. Lenzi, O.A.A. Santos, L.M.M. Jorge: Preparation and characterization of nickel based catalysts on silica, alumina and titania obtained by sol-gel method, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 352 (32–35), p. 3697–3704, 2006.
23. I. Lazău, C. Păcurariu, Z. Ecsedi, R. Ianoș: *Metode neconvenționale utilizate în sinteza compușilor oxidici*, Ed. Politehnica, Timișoara, 2006.
24. R.J.P. Corriu, D. Leclercq, *Recent Developments of Molecular Chemistry for Sol-Gel Processes*, *Angel. Chem. Int., Ed. Engl.*, vol. 35 (13–14), p.1420–1436, 1996.
25. C. Sanchez, L. Rozes, F. Ribot, C. Laberty-Robert, D. Grosso, C. Sassoie, C. Boissiere, L. Nicole: "Chimie douce": A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic, *C. R. Chimie*, vol. 13, p. 3–39, 2010.
26. A.C. Pierre, A. Rigacci: *Materials and Processing: Inorganic – Silica Based Aerogels*, in *Aerogels Handbook, Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies*, Springer Science+Business Media, p. 21-45, 2011.
27. J.C. Rodriguez Hernandez, M. Monleon Pradas, J.L. Gomez Ribelles: Properties of poly(2-hydroxyethyl acrylate)-silica nanocomposites obtained by the sol-gel process, *J. Non-Cryst. Solids*, vol.354, p. 1900–1908, 2008.
28. D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, 1978.
29. M. Stefanescu, M. Stoia O. Stefanescu: *Nanocomposites with Controlled Properties Obtained by the Thermal Treatment of Some Tetraethyl Orthosilicate-Diols-Metal Nitrates Gels*, in *The sol-gel process: uniformity, polymers and applications*, Nova Publishers, p. 289-338, 2011.
30. N.N. Khimic: *Synthesis of Silica Gels and Organic-Inorganic Hybrids on Their Base*, *Glass Phys. Chem*, vol. 30 (5), p. 430–442, 2004.
31. I. Gill, A. Ballesteros: *Bioencapsulation within synthetic polymers (Part 1): sol-gel encapsulated biologicals*, *Tibtech.*, vol.18, p. 282–296, 2000.
32. W. Jin, J.D. Brennan: *Properties and applications of proteins encapsulated within sol-gel derived materials*, *Anal. Chim. Acta*, vol. 461, p.1–36, 2002.
33. P. Audebert, P. Griesmar, P. Hapiot, C. Sanchez: *Sol-Gel-Xerogel Evolution investigated by Electroactive Probes in Silica and Transition-metal Oxide Based Gels*, *J. Mater. Chem.*, vol. 2 (12), p. 1293–1300, 1992.
34. C. Alié, R. Pirard, A.J. Lecloux, J.P. Pirard: *Preparation of low-density xerogels through additives to TEOS-based alcogels*, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 246, p. 216–228, 1999.
35. A.E. Gash, T.M. Tillotson, J.H. Satcher Jr, L.W. Hrubesh, R.L. Simpson: *New sol-gel synthetic route to transition and main-group metal oxide aerogels using inorganic salt precursors*, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 285, p. 22–28, 2001.

36. G.W. Scherer, J. Gross, L.W. Hrubesh, P.R. Coronado: Optimization of the rapid supercritical extraction process for aerogels, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 311, p. 259–272, 2002.
37. G.M. Pajonk, M.R. Lacroix, S. Abouarnadasse, J. Chaouki, D. Klvana: From sol-gel to aerogels and cryogels, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 121, p. 66–67, 1990.
38. H. Nishihara, S.R. Mukai, Y. Fujii, T. Tago, T. Masudac, H. Tamonb: Preparation of monolithic  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  cryogels with inter-connected macropores through ice templating, *J. Mater. Chem.*, vol. 16, p. 3231–3236, 2006.
39. H.K. Schmidt, E. Geiter, M. Mennig, H. Krug, C. Becker, R.P. Winkler: The Sol-Gel Process for Nano-Technologies: New Nanocomposites with Interesting Optical and Mechanical Properties, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 13, p. 397–404, 1998.
40. M. Guglielmi, G. Carturan: Precursors for sol-gel preparations, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 100, p. 16–30, 1988.
41. D. Wang, G.P. Bierwagen: Sol-gel coatings on metals for corrosion protection, *Prog. Org. Coat.*, vol. 64, p. 327–338, 2009.
42. R.F.S. Lenza, W.L. Vasconcelos: Study of the influence of some DCCAs on the structure of sol-gel silica membranes, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 330, p. 216–225, 2003.
43. N.R. Fox, L. Esquivias: Silica xerogels with drying control chemical additives, *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 10, p. 1237–1242, 1991.
44. A. Parvathy Rao, A. Venkateswara Rao: Study the influence of drying control chemical additives on the physical and optical properties of nanocrystalline cadmium sulfide-doped tetraethylorthosilicate silica xerogels, *J. Mater. Synth. Process.*, Vol. 10 (1), p. 7–16, 2002.
45. E. Pabón, J. Retuert, R. Quijada, A. Zarate:  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  mixed oxides prepared by a combined sol-gel and polymer inclusion method, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 67, p. 195–203, 2004.
46. S. Fireman-Shoresh, D. Avnir, S. Marx: General Method for Chiral Imprinting of Sol-Gel Thin Films Exhibiting Enantioselectivity, *Chem. Mater.*, vol. 15, p. 3607–3613, 2003.
47. Y. Murakami, K. Tanaka, Y. Takechi, S. Takahashi, Y. Nakano, T. Matsumoto, W. Sugimoto, Y. Takas: Microporous Silica Particles Prepared by the Salt-Catalytic Sol-Gel Process with Extremely Low Content of Water, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 29, p. 19–24, 2004.
48. G. Cao: *Nanostructures and Nanomaterials Synthesis, Properties & Applications*, Imperial College Press, 2004.
49. F. Rubio, J. Rubio, J.L. Oteo: A DSC study of the drying process of TEOS derived wet silica gel, *Thermochim. Acta*, vol. 307, p. 51–56, 1997.
50. J. Livage, M. Henry, J.P. Jolivet: Sol-gel synthesis of multifunctional mesoporous materials - II. Inorganic precursors, in *Multifunctional mesoporous inorganic solids*, Springer-Science+Business Media, B.V., p. 321–338, 1993.
51. E.J.A. Pope, J.D. Mackenzie: Sol-gel processing of silica II. The role of the catalyst, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 87, p. 185–198, 1986.
52. Y. Ding, H. Min, X. Yu: New Eu-doped phosphor prepared by sol-gel process, *Mater. Lett.*, vol. 58 (3–4), p. 413–416, 2004.

53. K. M. S. Khali, S. A. Makhlof: High surface area thermally stabilized porous iron oxide/silica nanocomposites via a formamide modified sol-gel process, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254 (13), p. 3767–3773, 2008.
54. A. Depla, C. Kirschhock, J. Martens: Sol-gel synthesis of micro-and mesoporous silica in strong mineral acid, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 175, p. 801–804, 2010.
55. L. A. de Miranda, N. D. S. Mohallem, W. F. de Magalhaes: Morphological and textural characterization of functionalized particulate silica xerogels, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, p. 3466–3474, 2006.
56. A. V. Rao, S. D. Bhagat: Synthesis and physical properties of TEOS-based silica aerogels prepared by two step (acid-base) sol-gel process, *Solid State Sci.*, vol. 6 (9), p. 945–952, 2004.
57. M. S. Ahola, E. S. Säilynoja, M. H. Raitavuo, M. M. Vaahtio, J. I. Salonen, A. U. O. Yli-Urpo: In vitro release of heparin from silica xerogels, *Biomaterials*, vol. 22 (15), p. 2163–2170, 2001.
58. J. D. Mackenzie: Applications of the sol-gel process, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 100, p. 162–168, 1988.
59. J. Krause, Ch. Schrage, A. Schuy, Th. Woike, E. Kockrick, S. Kaskel, D. Schaniel: Effect of synthesis conditions on porous structure, luminescence and absorption properties of dye-loaded silica xerogels, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 142 (1), p. 245–250, 2011.
60. A. Kamyabi-Gol, S. M. Zebarjad, S. A. Sajjadi: A study on the effect of synthesis parameters on the size of nickel particles in sol-gel derived Ni-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 51 (1), p. 92–101, 2009.
61. C. Savii, C.A. Ionescu, M.I. Popovici, C.S. Enache, R. Radu: Nonionic Organic-Inorganic Hybrid Materials, in *New Trends in Nonionic (co)polymers and Hybrids*, Nova Publishers, p. 215–261, 2006.
62. M. Crişan, M. Răileanu, A. Ianculescu, D. Crişan, N. Drăgan: Sol-gel TiO<sub>2</sub> based systems, in *The sol-gel process: uniformity, polymers and applications*, Nova Publishers, p. 1–135, 2011.
63. J. D. Mackenzie: Glasses from melts and glasses from gels, a comparison, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 48, p. 1–10, 1982.
64. H. Dislich: Sol-gel 1984~2004, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 73, p. 599–612, 1985.
65. N. Hüsing, S. Hartmann: Inorganic–Organic Hybrid Porous Materials, in *Nanocomposites for Nanotechnology, Electronic, Optical, Magnetic and Biomedical Applications*, Springer Science + Business Media LLC, p. 131–172, 2009.
66. S. Katayama: Synthesis of Mechanically Flexible Organic–Inorganic Hybrid Nanocomposites from Polydimethylsiloxane and Metal Alkoxides, in *Nanocomposites for Nanotechnology, Electronic, Optical, Magnetic and Biomedical Applications*, Springer Science + Business Media LLC, p. 173–192, 2009.
67. S.K. Samudrala, S. Bandyopadhyay: Development of Hybrid Nanocomposites for Electronic Applications, in *Nanocomposites for Nanotechnology, Electronic, Optical, Magnetic and Biomedical Applications*, Springer Science + Business Media LLC, p. 230–287, 2009.
68. C. Sanchez, C. Boissiere, D. Grosso, C. Laberty, L. Nicole: Design, Synthesis and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films Having Periodically Organized Nanoporosity, *Chem. Mater.*, vol. 20, p. 682–737, 2008.

69. H. Schmidt, G. Jonschker, S. Goedicke, M. Mennig: The Sol-Gel Process as a Basic Technology for Nanoparticle-Dispersed Inorganic-Organic Composites, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 19, p. 39–51, 2000.
70. C. Sanchez, F. Ribot: Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, *New J. Chem.*, vol. 18, p. 1007–1074, 1994.
71. C. Sanchez, F. Ribot: Organically Functionalized Metallic Oxo-Clusters: Structurally Well-Defined Nanobuilding Blocks for the Design of Hybrid Organic-Inorganic Materials, *Comm. Inorg. Chem.*, vol. 20, p. 327–371, 1999.
72. C. Sanchez, J. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil: Designed hybrid organic – inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks, *Chem. Mater.*, vol. 13, p. 3061–3083, 2001
73. H.Y. Chang, R. Thangamuthu, C. W. Lin: Structure–property relationships in PEG/SiO<sub>2</sub> based proton conducting hybrid membranes—A <sup>29</sup>Si CP/MAS solid-state NMR study, *J. Membr. Sci.*, vol. 228 p. 217–226, 2004.
74. G. Schottner: Hybrid Sol-Gel-Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials, *Chem. Mater.*, vol. 13, p. 3422–3435, 2001.
75. P. Judenstein, C. Sanchez: Hybrid inorganic-organic materials: a land of multidisciplinary J. Mater. Chem., vol.6, p. 511–525, 1996.
76. G. Kickelbick: Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 86, p. 83–114, 2003.
77. R. Corriu, A. Mehdi, C. Reye: Nanoporous materials: a good opportunity for nanosciences, *J. Organomet. Chem.*, vol. 689, p. 4437–4450, 2004.
78. C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall: Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. Special issue on Functional hybrid materials, *Mater. Chem.*, vol. 35/36, p. 3559–3592, 2005.
79. Y. Chujo, T. Saegusa: Organic polymer hybrids with silica gel formed by means of the sol-gel method, *Adv. Polym. Sci.*, vol. 100, p. 11–29, 1992.
80. B. M. Novak: Hybride nanocomposite materials : between inorganic glasses and organic polymers, *Adv. Mater.*, vol. 5, p. 422–433, 1993.
81. U. Schubert, N. Hüsing, A. Lorenz: Hybrid inorganic-organic materials by sol-gel processing of organofunctional metal alkoxides, *Chem. Mater.*, vol. 7, p. 2010–2027, 1995.
82. D.A. Loy, K.J. Shea: Bridged polysilsesquioxanes. Highly porous hybrid organic- inorganic materials, *Chem. Rev.*, vol. 95, p. 1431–1442, 1995.
83. R.J.P. Corriu: Monophasic organic-inorganic hybrid materials, *Acad. Sci.*, vol. 1, p. 83–89, 1998.
84. C. Sanchez, F. Ribot, B. Lebeau: Molecular design of hybrid organic-inorganic nanocomposites synthesized via sol-gel chemistry, *J. Mater. Chem.*, vol. 9, p.35–44, 1999.
85. K.J. Shea, D.A Loy: Bridged Polysilsesquioxanes. Molecular-Engineered Hybrid Organic–Inorganic Materials, *Chem. Mater.*, vol. 13, p. 3306–3319, 2001.
86. H. Schmidt: New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 73, p. 681–691, 1985.
87. D. Ravaine, A. Seminel, Y. Charbouillot, M. Vincens: A new family of organically modified silicates prepared from gels, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 82, p. 210–219, 1986.



88. R. Pena-Alonso, F. Rubio, J. Rubio: The Role of  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilane ( $\gamma$ -APS) on Thermal Stability of TEOS-PDMS Ormosils, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol.36, p.77–85, 2005.
89. H. Schmidt, H. Wolter: Organically modified ceramics and their applications, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 121, p. 428–435, 1990.
90. H.H Huang, B. Orler, G.L. Wilkes: Ceramers: hybrid materials incorporating polymeric/oligomeric species with inorganic glasses by a sol gel process. 2. Effect of acid content on the final properties, *Polym. Bull.*, vol. 14, p. 557–564, 1985.
91. Y.W. Sun, Y. J. Wang, W. Guo, T. Wang, G.S. Luo: Triblock copolymer and poly(ethylene glycol) as templates for monolithic silica material with bimodal pore structure, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 88, p. 31–37, 2006.
92. J. Zhang, A. Palaniappan, X. Su, F. E.H. Tay: Mesoporous silica thin films prepared by argon plasma treatment of sol–gel-derived precursor, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 245, p.304–309, 2005.
93. P. Proposito, M. Casalboni, F. D. Matteis: R. Pizzoferrato, Organically modified sol–gel films incorporating an infrared dye, *Thin Solid Films*, vol. 373 (1-2), p.150–154, 2000
94. F. M. Shiu, H. M. Chem, R.F. Tang, Y. J. Jeng, M. I. Chang, H. J. Perng: Luminiscent study of quinine and its derivatives in the sol-gel system, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 209 (1), p. 61–68, 1997.
95. R.H. Lee, G.H. Hsiue, R.H. Jeng: All sol–gel organic–inorganic nonlinear optical materials based on melamines and an alkoxy silane dye, *Polymer*, vol. 40 (23), p. 6417–6428, 1999.
96. L.L. Hench, F.G. Araujo, G.P.: La Torre: Gel-silica optics: Theory and application *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 2(1–3), p. 647, 1994.
97. Y. Zhang, D. Wu, Y. Sun, S. Peng.: Sol–Gel Synthesis of Methyl Modified Optical Silica Coatings and Gels from DDS and TEOS, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 33, p.19–24, 2005.
98. C. West, E. Lesellier: Characterisation of stationary phases in subcritical fluid chromatography with the solvation parameter model: III. Polar stationary phases, *J. Chromatogr. A*, vol. 1110, p. 200–213, 2006.
99. R. E. Tischler: Preparation of bimodal aluminas and molybdena/alumina extrudates, *J. Catal.*, vol. 72 (2), p. 255–265, 1981.
100. S. A. Davis, S. L. Burkett, N. H. Mendelson, S. Mann: Bacterial templating of ordered macrostructures in silica and silica-surfactant mesophases, *Nature*, vol. 385, p. 420–423, 1997.
101. S. Sato, T. Murakata, T. Suzuki, T. Ohgawara: Control of pore size distribution of silica gel through sol-gel process using water soluble polymers as additives, *J. Mater. Sci.*, vol. 25, p. 4880–4885, 1990.
102. G. Zehl, S. Bischoff, F. Mizukami, H. Isutzu, M. Bartoszek, H. Jancke, B. Lucke, K. Maeda: Control of the specific surface area of silica by a sol–gel process using 2-methylpentane-2,4-diol, *J. Mater. Chem.*, vol. 5 (11), p. 1893–1897, 1995.
103. M. S. W. Vong, N. Bazin, P.A. Sermon: Chemical Modification of Silica Gels, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 8, p. 499–505, 1997.
104. M. Stefanescu, M. Stoia, O. Stefanescu, C. Davidescu, G. Vlase, P. Sfirloagă: Synthesis and characterization of poly(vinylalcohol)/ethylene glycol/silica hybrids. Thermal analysis and FT-IR study, *Rev. Roum. Chim.*, vol. 55 (1), p. 17–23, 2010.

105. F. Touati, N. Gharbi, H. Zarrouk: Synthesis of new hybrid organic-inorganic alumina gels by the sol-gel method, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 8, p. 595–598, 1997.
106. M. J. Adeogun, J. N. Hay : Structure Control in Sol-Gel Silica Synthesis using Ionene Polymers. 2: Evidence from Spectroscopic Analysis, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 20, p. 119–128, 2001.
107. T. Touam, G. Milova, Z. Saddiki, M.A. Fardad, M.P. Andrews, J. Chrostowski and S.I. Najafi: Organoaluminophosphate sol-gel silica glass thin films for integrated optics, *Thin Solid Films*, vol. 307 (1-2), p. 203–207, 1997.
108. C.Gh. Macarovici, D. Macarovici: Chimia oxizilor dubli și utilizările lor, Ed. Academiei Republicii Socialiste România, București, 1975.
109. M. Brezeanu, L. Patron, M. Andruh: Combinații complexe polinucleare și aplicațiile lor, Ed. Academiei Republicii Socialiste România, București, 1986.
110. B. Pawelec: Surface Processes and Composition of Metal Oxide Surfaces, in *Metal Oxides chemistry and Application*, Taylor & Francis Group, p. 111-131, 2006.
111. P.M. Woodward, H. Mizoguchi, Y.-I. Kim, M.W. Stoltzfus: The Electronic Structure of Metal Oxides, in *Metal Oxides chemistry and Application*, Taylor & Francis Group, p. 133-193, 2006.
112. R. C. Ropp: Solid state chemistry, Elsevier science, Ltd. 2003.
113. K.C. Patil, M.S. Hegde: Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials Combustion Synthesis, Properties and Applications, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2008.
114. T. Pannaparayil, S. Komarneni, R. Marande, M. Zadarko: Subdomain zinc ferrite particles: Synthesis and characterization, *J. Appl. Phys.*, vol. 67 (9), p. 5509–5511, 1990.
115. P.C. Fanin, S. W. Charles, J. L. Dormann: Field dependence of Ni Zn Ferrite: Synthesis, structure and magnetism, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 201, p.98–101, 1999.
116. Z. Yue, J. Zhou, L. Li, H. Zhang, Z. Gui: Synthesis of nanocrystalline NiCuZn ferrite powders by sol–gel auto-combustion method, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 208, p.55–60, 2000.
117. S. Aaraj, L. C. Nanna, D. H. Rasmussen, R. L. Bush: Hysteretic behavior of cobalt powders, *J. Appl. Phys.*, vol. 67, p. 4499–4501, 1990.
118. J. Jiang, L. Gao, X. L. Yang, J.K. Guo, H. L. Shen: Nanocrystalline NiZn ferrite synthesized by high energy ball milling, *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 18, p.1781–1783, 1999.
119. M. Zaharescu, C.Gh. Macarovici: Equilibres thermiques des phases dans le systeme NiO-TiO<sub>2</sub>, *Rev. Roum. Chim.*, vol. 16 (6), p. 1323, 1971.
120. M.U. Islam, T. Abbas, Shahida B. Niazi, Zubair Ahmad, Sadia Sabeen, M. Ashraf Chaudhry: Solid State Commun., Electrical behaviour of fine particle, co-precipitation prepared Ni–Zn ferrites, vol. 130 (5), p. 353–356, 2004.
121. K. F. Zhang, S. J. Bao , X. Liu , J. Shi: Hydrothermal synthesis of single-crystal VO<sub>2</sub>(B) nanobelts, *Mater. Res. Bull.*, vol.41, p.1985–1989, 2006.
122. M. Miclau, R. Gurgu, R. Bucur, P. Vlazan , I. Grozescu : Process for synthesis of Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>O<sub>2</sub> type monocrystals with alpha-quartz structure in extreme hydrothermal conditions, Patent Number: RO125026-A2, 2010.
123. M. A. Lopez-Quintela, Synthesis of nanomaterials in microemulsions: formation mechanisms and growth control, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 8, p. 137–144, 2003.

124. C. Solans, P. Izquierdo, J. Nolla, N. Azemar, M.J. Garcia-Celma: Nano-emulsions, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 10, p. 102–110, 2005.
125. C. R. Vestal, Z. J. Zhang: Magnetic spinel ferrite nanoparticles from microemulsions, *Int. J. Nanotechnol.*, vol. 1 (1/2), p. 240–263, 2004.
126. A.G. Belous, O.Z. Yanchevskii and A. V. Kramarenko Synthesis of nanosize particles of cobalt and nickel oxides from solutions, *Russ. J. Appl. Chem+*, vol. 79 (3), p.345–350, 2006.
127. C. R. Vestal, Z. J. Zhang, Magnetic spinel ferrite nanoparticles from microemulsions, *Int. J. Nanotechnol.*, vol. 1 (1/2), p. 240–263, 2004.
128. A.G. Belous, O.Z. Yanchevskii and A. V. Kramarenko Synthesis of nanosize particles of cobalt and nickel oxides from solutions, *Russ. J. Appl. Chem+*, vol. 79 (3), p.345–350, 2006.
129. R. Majumdar, A. Sen, H.S. Maiti, Nanosized bismuth ferrite powder prepared through sonochemical and microemulsion techniques, *Mater. Lett.*, vol. 61 (10), p. 2100–2104, 2006.
130. M. Bonini, A.Wiedenmann, P. Baglioni: Synthesis and characterization of surfactant and silica-coated cobalt ferrite nanoparticles, *Physica A*, vol. 339, p.86–91, 2004.
131. J. B. Mooney, S. B. Radding: Spray pyrolysis processing, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 12, p. 81–101, 1982.
132. A.Franco Júnior, E.C. de Oliveira Lima, Miguel A. Novak, Paulo R. Wells Jr: Synthesis of nanoparticles of  $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$  by combustion reaction method, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 308, p. 198–202, 2007.
133. X. Zhang, W. Jiang, D. Song, H. Sun, Z. Sun, F. Li, Salt-assisted combustion synthesis of highly dispersed superparamagnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles, *J. Alloys Compd.*, vol. 475, p. L34–L37, 2009.
134. M.A. Ahmed, N. Okasha, M.M. El-Sayed: Enhancement of the physical properties of rare-earth-substituted Mn-Zn ferrites prepared by flash method, *Ceram. Int.*, vol. 33, p. 49–58, 2007.
135. B. S. Barros, A. C. F. M. Costa, R. H. A. G. Kiminami, L. da Gama: Preparation and characterization of spinel  $\text{MCr}_2\text{O}_4$  (M= Zn, Co, Cu and Ni) by combustion reaction, *J. Metastab. Nanocryst.*, vol. 20-21, p. 325–332, 2004.
136. K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani: Combustion synthesis: an update, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 6, p. 507–512, 2002.
137. M. Epifani, E. Melissano, G. Pace, M. Schippa: Precursors for the combustion synthesis of metal oxides from the sol-gel processing of metal complexes, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27 (1), p. 115–123, 2007.
138. Y.J. Kwon, K.H. Kim,, C.S. Lim, K. B. Him: Characterization of ZnO nanopowders synthesized by the polymerized complex method via an organochemical route, *J. Ceram. Process. Res.*, vol. 3 (3), p. 146–149, 2002.
139. M. Mouallem-Bahout, S. Bertrand, O.Pena: Synthesis and characterization of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinels prepared by a citrate precursor, *J. Solid State Chem.*, vol. 178, p. 1080–1086, 2005.
140. Z. Wang, H.J. Li, *Appl. Phys. A*: Highly ordered zinc oxide nanotubules synthesized within the anodic aluminum oxide template, vol.74 (2), p. 201–203, 2002.
141. P. Mendonca Pimentel, A.E. Martinelli, D.M. de Araujo Melo, A.M. Garrido Pedrosa, J. Dantas Cunha, C.N. da Silva Junior: Pechini synthesis and microstructure of nickel-doped copper chromites, *Mat. Res.*, vol.8 (2), p. 221–224, 2005.

142. P.A. Lessing: Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol.68 (5), p. 1002–1007, 1989.
143. J. Rockenberger, E.C. Scher, A.P. Alivisatos: A New Nonhydrolytic Single-Precursor Approach to Surfactant-Capped Nanocrystals of Transition Metal Oxides, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121 (49), p. 11595–11596, 1999.
144. D. Farrell, S.A. Majetich, J.P. Wilcoxon: Preparation and Characterization of Monodisperse Fe Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, vol. 107 (40), p. 11022–11030, 2003.
145. G. Marinescu, L. Patron, O. Carp, L. Diamandescu, N. Stanică, A. Meghea, M. Brezeanu, J.C. Grenier and J. Etourneau: Polynuclear coordination compounds as precursors for  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , *J. Mater. Chem.*, vol. 12, p. 3458–3462, 2002.
146. L. Patron, I. Mîndru, G. Marinescu, L. Diamandescu, A. Banuță: Synthesis, Characterization and Thermal Decompositions Studies of Some Malates Coordination Compounds. Part I. Iron-nickel compounds, *J. Therm. Anal. Calorim*, vol. 74, p. 789–799, 2003.
147. P. Spacu, S. Ploștinariu, L. Patron, *Roum. Chem. Quartely Rev.*, vol. 1, p. 119, 1993.
148. O. Carp, L. Patron, E. Segal, R. Bârjega, M. Brezeanu: Non-conventional methods for obtaining hexaferrites - Thermal analysis of some precursors, *J. Therm. Anal. Calorim*, vol. 56, p. 513–518, 1999.
149. O. Carp, L. Patron, A. Ianculescu, J. Pasuk and R. Olar: New synthesis routes for obtaining dysprosium manganese perovskites, *J. Alloys Compd.*, vol. 351, p. 314–318, 2003.
150. N.N. Dass and S. Sarmah: Synthesis and Thermal Decomposition of  $[\text{Ni}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , *J. Thermal. Anal. Cal.*, vol. 58, p. 137–145, 1999.
151. L. Patron, I. Mîndru, F. Țuna, L. Ionescu, M. Brezeanu: Polynuclear coordination-compounds of Fe(III), Co(II), Zn(II) and Mn(II) with tartaric acid, *Rev. Roum. Chim.*, vol. 39, p. 1407–1413, 1994.
152. T.V. Albu, I. Mîndru, L. Patron, E. Segal, M. Brezeanu: Thermal behaviour of some solid coordination compounds with malic acid as ligand, *Thermochim. Acta*, vol. 340, p. 235–240, 1999.
153. I. Mîndru, L. Patron, O. Carp, G. Marinescu, M. Pascu, G. Pascu, L. Diamandescu: Synthesis of spinelic oxides using polynuclear malates coordination compounds. Nickel ferrite, *Rev. Roum. Chim.*, vol. 49, (3–4), p. 235–245, 2004.
154. O. Carp, I. Mîndru, L. Patron, G. Grasa: Thermal Behaviour of Some Polyhydrocarboxylic Coordination Compounds with Neodium, *J. Therm. Anal. Calorim*, vol. 56, p. 597–602, 1999.
155. M.A. Mohamed, A.K. Galwey, S. Halawy: Kinetic and thermodynamic studies of the non-isothermal decompositions of nickel malonate dihydrate and nickel hydrogen malonate dehydrate, *Thermochim. Acta*, vol. 323, p. 27–36, 1998.
156. M. Stoia, P. Barvinschi, L. Barbu Tudoran, M. Barbu, M. Stefanescu: Synthesis of nanocrystalline nickel ferrite by thermal decomposition of organic precursors, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 108 (3), p. 1033–1039, 2012.
157. D. Gingasu, L. Patron, I. Mindru, N. Stanica, I. Balint: Copper ferrite prepared by the soft chemical method, *Rev. Roum. Chim.*, vol. 49 (8), p. 669–674, 2004.

158. J.J. Kingsley, K.C. Patil, Mater. Lett.: A novel combustion process for the synthesis of fine particle  $\alpha$ -alumina and related oxide materials, Mater. Lett. vol. 6 (11-12), p. 427-432, 1998.
159. S. Deka, P.A. Joy: Characterization of nanosized NiZn ferrite powders synthesized by an autocombustion method, Mat. Chem. Phys., vol.100, p. 98-101, 2006.
160. T. T. Srinivasan, P. Ravindranathan, L. E. Cross, R. Roy, R. E. Newnham, S. G. Sankar, K. C. Patil: Studies on high-density nickel zinc ferrites and its magnetic properties using novel hydrazine precursors, J. Appl. Phys., vol. 63 (8), p. 3789-3791, 1988.
161. B.S. Randhava, K. Gandotra: A comparative study on the thermal decomposition of some transition metal carboxylates, J. Therm. Anal. Calorim., vol. 85 (2), p. 417-424, 2006.
162. M.M. Rahman and A. Venkataraman: Synthesis of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by thermal decomposition of ferrous gluconate dihydrate, J. Therm. Anal. Calorim., vol. 68 p. 91-101, 2002.
163. B.S. Randhawa, M.A. Kaur: A comparative study on the thermal decomposition of some transition metal maleates and fumarates, J. Therm. Anal. Calorim, vol. 89, p. 251-255, 2007.
164. A.K. Nikumbh, A.V. Nagawade, V.B. Tadke, P.P. Bakare: Electrical, magnetic and Mössbauer properties of cadmium - cobalt ferrites prepared by the tartarate precursor method, J. Mater. Sci., vol. 36, p. 653-662, 2001.
165. N.N. Dass, S. Sarmah: Synthesis and thermal decomposition of [Ni<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>] $\cdot$ 7H<sub>2</sub>O, J. Therm. Anal. Calorim, vol. 58, p. 137 - 145, 1999.
166. B.S. Randhawa, K.J. Sweety: Thermal Analysis of Magnesium Tris(maleato) Ferrate(III) Dodecahydrate. Physico-chemical studies, J. Therm. Anal. Calorim, vol. 65, p. 829-835, 2001.
167. L. Patron, O. Carp, I. Mîndru, G. Marinescu, E. Segal: Iron, nickel and zinc malates coordination compounds synthesis, characterization and thermal behaviour, J. Therm. Anal. Calorim, vol. 72, p. 281-288, 2003.
168. M.A. Mohamed, A.K. Galwey, S. Halawy: Kinetic and thermodynamic studies of the non-isothermal decompositions of nickel malonate dihydrate and nickel hydrogen malonate dehydrate, Thermochim. Acta, vol. 323, p. 27-36, 1998.
169. D. Gingasu, I. Mindru, L. Patron, S. Stoleriu: Synthesis of lithium ferrites from polymetallic carboxylates, J. Serb. Chem. Soc., vol. 73 (10), p. 979-988, 2008.
170. D. Gingașu, I. Mandru, L. Patron, O. Carp, D. Matei, C. Neagoe, I. Balint: Copper ferrite obtained by two "soft chemistry" routes J. Alloy Compd, vol. 425, p. 357, 2006.
171. D. Culita, L. Patron, V. Teodorescu, I. Balint: Synthesis and characterization of spinel ferrites obtained from coordination compounds as precursors J. Alloy Compd, vol. 432, p. 211-216, 2006.
172. J. Paris, R. Paris: Bull. Soc. Chim. France, vol. 4, p. 1138, 1965.
173. C.G. Macarovici, Gh. Morar, Rev. Roum. Chem., vol. 17, p. 847, 1972.
174. Gh. Morar, Ph.Thesis, Cluj., 1971.
175. C.G. Macarovici, E. Perte, M. Străjescu, M. Biron, Rev. Roum. Chem., vol. 19, p. 40, 1974.
176. C.G. Macarovici, M. Biron, E. Perte, M. Străjescu, Rev. Roum. Chem., vol. 19, p. 805, 1974.

177. O. Carp, L. Patron, E. Segal: Thermal properties of solid coordination compounds. IV. Some applications in materials science, *Rev. Roum. Chem*, vol. 51 (1), p. 5–12, 2006.
178. M. Stefanescu, V. Sasca, M. Bîrzescu: Studies on the thermal decompositions of heteropolynuclear glyoxylates of Cr(III) and Cu(II), *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 56 (2), p. 579–586, 1999.
179. N. Vaszilcsin, M. Bîrzescu, M. Stefanescu, M. Niculescu: Cathodes of Copper Skeleton from Cu(II)-Al(III) Glyoxylates Generated in situ, *Bulg. Chem. Commun.*, vol. 29(2), p. 293–301, 1996/97.
180. C. Păcurariu, M. Stefanescu, I. Lazău, M. Bîrzescu: Spinel Pigments in the ZnO-CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System Prepared from Organometallic Precursors, *Key Eng. Mater.*, vol. 132-136, p. 113–116, 1997.
181. C. Caizer, M. Stefanescu, C. Muntean, I. Hrianca: Studies and magnetic properties of ni-zn ferrite synthesized from the glyoxilates complex combination, *J. Optoelectron. Adv. M.*, vol. 3 (4), p. 919–924, 2001.
182. D. Buso, M. Guglielmi, A. Martucci, C. Cantalini, M. L. Post, A. Hache: Porous sol gel silica films doped with crystalline NiO nanoparticles for gas sensing applications, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 40, p. 299–308, 2006.
183. D.Y. Han, H.Y. Yang, C.B. Shen, X. Zhou, F.H. Wang: Synthesis and size control of NiO nanoparticles by water-in-oil microemulsion, *Powder Technol.*, vol. 147 (1–3), p. 113–116, 2004.
184. H. Zhu, H. Dong, P. Laveille, Y. Saih, V. Caps, J. M. Basset: Metal oxides modified NiO catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene, *Catal. Today*, vol. 228, p. 58–64, 2014.
185. P. V. Tong, N. D. Hoa, N. V. Duy, V. V. Quang, N.T. Lam, N.V.Hieu: In-situ decoration of Pd nanocrystals on crystalline mesoporous NiO nanosheets for effective hydrogen gas sensors, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol 38 (27), p. 12090–12100, 2013.
186. Z. Jiao, M. Wu, Z. Qin, H. Xu: The electrochromic characteristics of sol-gel-prepared NiO thin film, *Nanotechnology*, vol. 14, p. 458–461, 2003.
187. B. Park, E. J. Cairns: Electrochemical performance of TiO<sub>2</sub> and NiO as fuel cell electrode additives, *Electrochem. Commun.*, vol. 13 (1), p. 75–77, 2011.
188. W. Tan, L. Fan, R. Raza, M. A. Khan, B. Zhu: Studies of modified lithiated NiO cathode for low temperature solid oxide fuel cell with ceria-carbonate composite electrolyte, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38 (1), p. 370–376, 2013.
189. M. Ghosh, K. Biswas, A. Sundaresana, C. N. R. Rao: MnO and NiO nanoparticles: synthesis and magnetic properties, *J. Mater. Chem.*, vol. 16, p. 106–111, 2006.
190. A.R. Irgasheva, A.A. Karmatskya, S.A. Kozyukhinc, V.K. Ivanovc, A. Sadovnikovc, V.V. Kozikd, V.A. Grinberge, V.V. Emetse, G.L. Rusinova, V.N. Charushina: A facile and convenient synthesis and photovoltaic characterization of novel thieno[2,3-b]indole dyes for dye-sensitized solar cells, *Synth. Met.*, vol. 199, p. 152–158, 2015.
191. D. Tao, F. Wei: New procedure towards size-homogeneous and well-dispersed nickel oxide nanoparticles of 30 nm, *Mater. Lett.*, vol. 58 (25), p. 3226–3228, 2004.
192. L. Wu, Y. Wu, H. Wei, Y. Shi, C. Hu: Synthesis and characteristics of NiO nanowire by a solution method, *Mater. Lett.*, vol. 58 (21), p. 2700–2703, 2004.

193. J. T. Richardson, D. I. Yiagas, B. Turk, K. Forster: Origin of superparamagnetism in nickel oxide, *J. Appl. Phys.*, vol. 70 (1), p. 6977–6982, 1991.
194. Q. Yang, J. Sha, X. Ma, D. Yang: Synthesis of NiO nanowires by a sol-gel process, *Mater. Lett.*, vol. 59 (14–15), p. 1967–1970, 2005.
195. S. Farhadi, Z. R. Zaniyani: Simple and low-temperature synthesis of NiO nanoparticles through solid-state thermal decomposition of the hexa(ammine)Ni(II) nitrate,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ , complex, *Polyhedron*, vol. 30 (7), p. 1244–1249, 2011.
196. Q. Li, L.S. Wang, B.Y. Hu, C. Yang, L. Zhou, L. Zhang: Preparation and characterization of NiO nanoparticles through calcination of malate gel, *Mater. Lett.*, vol. 61 (8–9), p. 1615–1618, 2007.
197. D. Ai, X. Dai, Q. Li, C. Deng, S. Kang: Synthesis of NiO nanoparticles in ethylene glycol, *China Particuology*, vol. 2 (4), p. 157–159, 2004.
198. Z. Chen, A. Xu, Y. Zhang, N. Gu: Preparation of NiO and CoO nanoparticles using  $\text{M}^{2+}$ -oleate (M = Ni, Co) as precursor, *Curr. Appl. Phys.*, vol. 10 (3), p. 967–970, 2010.
199. R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis: Iron(III) Oxides from Thermal Processes - Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characterization and Applications, *Chem. Mater.*, vol. 14, p. 969–982, 2002.
200. R. M. Cornell, U. Schwertmann: The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses, Wiley-VCH Weinheim, 2003.
201. C.D. Nenişescu: *Chimie generală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1980.
202. H. Forestier, G. Guillot-Guillain: Ferromagnetic variety of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , *Compt. Rend. Acad. Sci.*, vol. 199, p. 720, 1934.
203. R. Schrader, G. Büttner: New iron oxide phase  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , *Z. Anorg. Allg. Chemie*, vol. 320, p. 220–234, 1963.
204. D. Predoi, O. Crisan, A. Jitianu, M.C. Valsangiacom, M. Raileanu, M. Crisan, M. Zaharescu: Iron oxide in a silica matrix prepared by the sol-gel method, *Thin Solid Films*, vol. 515, p. 6319–6323, 2007.
205. N.N. Khimich, E.L. Aleksandrova, V.Ya. Goikhman, L.A. Koptelova: Synthesis, Structure, and Photophysical Properties of Nanocomposites in the  $\text{Cu}^+$  organic complex- $\text{SiO}_2$  system<sup>1</sup>, *Glass Phys. Chem*, vol. 29 (4), p. 401–405, 2003.
206. D.L. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke: Magnetic properties of nanostructured materials, *Chem. Mater.*, vol. 8 (8), p. 1770–1783, 1996.
207. P. Posocco, S. Pricl, M. Fermiglia: Modelling and Simulation of Sol-Gel Nanocomposites, in *Sol-Gel Nanocomposites*, Springer Science+Business Media, p. 21–50, 2014.
208. G. Kickelbick: Introduction to Hybrid Materials, in *Hybrid Materials Synthesis, Characterization, and Applications*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p. 1–48, 2007.
209. G. Kickelbick: Introduction to Sol-Gel Nanocomposites, in *Sol-Gel Nanocomposites*, Springer Science+Business Media, p. 1–20, 2014.
210. M. Guglielmi: Synthesis Strategies for the Preparation of Sol-Gel Nanocomposites, in *Sol-Gel Nanocomposites*, Springer Science+Business Media, p. 51–82, 2014.
211. M. Stefanescu, M. Stoia, O. Stefanescu, P. Barvinschi: Obtaining of  $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles at low temperature from metallic nitrates and polyols, *J. Therm. Anal. Calorim*, vol. 99, p. 459–464, 2010.

212. M. Stefanescu, M. Stoia, T. Dippong, O. Stefanescu, P. Barvinschi: Preparation of  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  oxydic system starting from metal nitrates and propanediol, *Acta Chim. Slov.*, vol. 56, p. 379–385, 2009.
213. Z.M. Tian, S.L. Yuan, L. Liu, S.Y. Yin, L.C. Jia, P. Li, S.X. Huo, J.Q. Li: Exchange bias training effect in  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$  nanocomposites, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 42 (3), p. 1–4, 2009.
214. A.K. Gol , S.M. Zebarjad, S.A. Sajjadi: Fabrication of  $\text{NiO}/\text{SiO}_2$  nanocomposites using sol–gel method and optimization of gelation time using Taguchi robust design method, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 336 (1–3), p. 69–74, 2009.
215. M. Tadić, M. Panjan, D. Marković:  $\text{NiO}/\text{SiO}_2$  nanostructure and the magnetic moment of  $\text{NiO}$  nanoparticles, *Mater. Lett.*, Vol. 64 (19), p. 2129–2131, 2010.
216. C. Cannas, D. Gatteschi, A. Musini, G. Piccaluga, C. Sangregorio: Structural and magnetic properties of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles dispersed over a silica matrix, *J. Phys.Chem. B*, vol. 102, p. 7721–7726, 1998.
217. S. Solinas, G. Piccaluga, M.P. Morales, C.J. Serna: Sol-gel formation of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  nanocomposites, *Acta Mater.*, vol. 49 (14), p. 2805–2811, 2001.
218. O. Stefanescu, C. Davidescu, M. Stefanescu, M. Stoia: Preparation of  $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$  nanocomposites by thermal decomposition of some carboxylate precursors formed inside the silica matrix, *J. Therm. Anal. Calorim*, vol. 97 (1), p. 203–208, 2009.
219. **S. Sorescu**, A. Len, L. Almásy, Z.E. Horváth, C. Ianăși, Z. Dudás, J. Füzi, M. Stefanescu: Iron and nickel based magnetic nanoparticles obtained via modified sol-gel process, *The International PhD & DLA Symposium*, Pécs, Ungaria, 2014.
220. P. Barvinschi, O. Stefanescu, T. Dippong, **S. Sorescu**, M. Stefanescu:  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanocomposites by thermal decomposition of some complex combinations embedded in hybrid silica gels, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 112, p. 447–453, 2013.
221. M. Stoia, C. Caizer, M. Stefanescu, P. Barvinschi, I. Julean: Obtaining of  $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanocomposites by thermal decomposition of complex compounds embedded in silica matrix, *J. Therm. Anal. Calorim*, vol. 88 (1), p. 193–200, 2007.
222. R. V. Mangalaraja, S. Ananthakumar, P. Manohar, F. D. Gnanam, M. Awano: Microwave-flash combustion synthesis of  $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  and its dielectric characterization *Mater. Lett.*, vol. 58 (10), p. 1593–1596, 2004.
223. Bruce M., Moskowitz, *Hitchhiker's Guide to Magnetism*, <http://www.geo.umn.edu/orgs/irm/hg2m/hg2m.pdf>
224. E. Burzo: *Fizica fenomenelor magnetice*, vol. 1 (1979), vol. 2 (1981), vol. 3 (1982), Ed. Academiei RSR, București.
225. C.B. Cizmaș: *Magnetism*, vol I, Ed. Universității Transilvania Brașov, 2003.
226. E. de Trémolet de Lacheisserie (Ed): *Magnetism. Fundamentals*, Springer, 2004.
227. J.M.D. Coey: *Magnetism and magnetic materials*, Cambridge University Press, 2009.
228. H. Ehrhardt, S.J. Campbell, M. Hofmann, *Scripta Mater.*, vol. 48, p. 1141, 2003.
229. M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama: *Nanoparticle technology handbook*, Elsevier, 2007.
230. B. H. Stuart: *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 2004.



231. J. P. Coates: The Interpretation of Infrared Spectra: Published Reference Sources, *Appl. Spectrosc. Rev.*, vol. 31(1-2), p. 179-192, 1996.
232. M. Stefanescu: Metode fizico-chimice aplicate în chimia analitică, Monografie, Ed. Politehnica, Timișoara, 1998.
233. T. Hatakeyama, F. X. Quinn: Thermal analysis fundamentals and applications to polymer science, John Wiley & Sons, 1999.
234. A. A. Tracton: Coatings Technology Handbook, Third Edition Hardcover, 2005.
235. M. E. Brown: Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Principles and Practice, vol. 1, Elsevier B.V., 1998.
236. R.L. Snyder: X-Ray Diffraction, in X-ray Characterization of Materials, WILEY-VCH Verlag GmbH, p. 4-103, 1999.
237. Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda: X-Ray Diffraction Crystallography, Introduction, Examples and Solved Problems, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011.
238. M.F.C. Ladd, R.A. Palmer: Structure Determination by X-ray Crystallography, Springer US, 2003.
239. B.D. Cullity: Elements of X Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956.
240. F. Romm: Microporous Media Synthesis, Properties, and Modeling, CRC Press, 2004.
241. J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger: Recommendations for the characterization of porous solids, *Pure & App. Chem.*, vol. 66 (8), p. 1739-1758, 1994.
242. Douglas M. Ruthven: Principles of adsorption and adsorption processes, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1984.
243. S.J. Gregg, Kenneth S.W. Sing: Adsorption, surface area and porosity, Academic Press, 1982.
244. S. Lowell, Joan E. Shields: Powder Surface Area and Porosity, Springer-Science+Business Media, B.V., 1991.
245. B. Coasne, K.E. Gubbins, F.R. Hung, S.K. Jain: Adsorption and structure of argon in activated porous carbons, *Mol. Simulat.*, vol. 32(7), p.557-566, 2006.
246. B. Coasne, F.R. Hung, R.J.-M. Pellenq, F.R. Siperstein, K.E. Gubbins: Adsorption of Simple Gases in MCM-41 Materials: The Role of Surface Roughness, *Langmuir*, vol. 22, p. 194-202, 2006.
247. R.M.A. Roque-Malherbe: Adsorption and diffusion in nanoporous materials, Publisher CRC press, 2007.
248. S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller: On a theory of the van der Waals adsorption of gases, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 62 (7), p. 1723-1732, 1940.
249. T.J. Barton, L.M. Bull, W.G. Klemperer, D.A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P.A. Monson, G. Pez, G.W. Scherer, J.C. Vartuli, O.M. Yaghi: Tailored Porous Materials, *Chem. Mater.*, vol. 11, p. 2633-2656, 1999.
250. P. Schneider: Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited, *Appl. Catal. A-Gen.*, vol. 129, p. 157-165, 1995.
251. Rosquerol F. și colab., 1999, Barton T.J. și colab., 1999.
252. V. Mayagoitia: The Five Types of Porous Structures and Their Hysteresis Loops, in Adsorption hysteresis in porous materials, Elsevier Science Publishers B.V., p. 51-60, 1991.

253. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, G. Maurin, P. Llewellyn: Introduction, in Adsorption by Powders and Porous Solids, Principles, Methodology and Applications, Elsevier Ltd., p.1–25, 2014.
254. G.Q. Lu: Nanoporous Materials - An Overview, in Nanoporous Materials - Science and Engineering, Imperial College Press, p. 1–14, 2004.
255. W. Zhou, R. Apkarian, Z.L. Wang, D. Joy: Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM), in Scanning Microscopy for Nanotechnology. Techniques and Applications, Springer Science+Business Media, LLC, p. 1–40, 2006.
256. J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin: Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Kluwer Academic/Publisher Plenum Press, New York, 2003.
257. Patrick Echlin: Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, , Publisher Springer US, 2009.
258. V. Pop, I. Chicinaș, N. Jumate, Fizica materialelor. Metode experimentale, Ed. Presa Universitară Clujeană, 2001.
259. R.M. Stroud, J.W. Long, J.J. Pietron, D.R. Rolison: A practical guide to transmission electron microscopy of aerogels, J. Non-Cryst. Solids, vol. 350, p. 277–284, 2004,
260. K. Kaneko, Y. Sakka, Y. Ishikawa: TEM Characterization of Nanocomposite Materials, in Transmission Electron Microscopy Characterization of Nanomaterials, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014.
261. S. Botti, R. Coppola, F. Gourbilleau, R.P. May, R. Rizk, M. Valli: SANS and TEM investigation of laser-synthesized photoluminescent Si nanoparticles, Appl. Phys. A-Mater., vol. 74 [Suppl.], p. S1230–S1232, 2002.
262. S. Lozano-Perez, J.M. Titchmarsh: TEM investigations of intergranular stress corrosion cracking in austenitic alloys in PWR environmental conditions, Mater. High. Temp., vol. 20 (4), p. 573–579, 2003.
263. M. Bîrzescu, M. Cristea, M. Stefanescu, Ghe. Constantin, Rom. Pat. 102501, Sept. 27, 1990.
264. M. Bîrzescu, Teză de doctorat, București, 1998.
265. M. Niculescu N. Vasilcsin, C. M. Davidescu, P. Negrea, M. Bîrzescu, P. Budrugaec, Rev. Roum. Chem., vol. 48 (12), p. 997–1006, 2003.
266. B.N. Menshutkin: Über die Ätherate des Brom- und Jodmagnesiums. Erste Abhandlung: Über die Diätherate des Brom- und Jodmagnesiums, Zeitschr f. Anorg. Chem., vol. 49, p. S. 34–45, 1906.
267. P.W.N.M. Leeuwen, Rec. Trav. Chim. Vol. 86, p. 247, 1967.
268. Y. Yoters: Mehanizmi okislemia organiceskih soedinenii, Izd. Mir., Moskva, 1966.
269. M. Niculescu, Teză de doctorat, Timișoara, 2004.
270. D.E. Fenton, R.S. Nyhlon, M.R. Truter, Y. Chem. Soc. (A), 1577, 1971.
271. D. Knetsch, W.L. Groeneved, Inorg. Chim. Acta, vol. 7, p. 81, 1973.
272. D. Knetsch, W.L. Groeneved, Rec. Trav. Chim., vol. 92, p. 885, 1973.
273. M. Brezeanu, M. Bîrzescu, A. Ferencz, M. Stefanescu, Comunicare Microsimpozion, ICECHIM, București, 25-26 ianuarie 1985.
274. M. Bîrzescu, M. Niculescu, R. Dumitru, O. Carp, E. Segal: Synthesis, structural characterization and thermal analysis of the cobalt(II) oxalate obtained through the reaction of 1,2-ethanediol with  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , J. Therm. Anal. Calorim., vol. 96, p. 979–986, 2009.

275. M. Stefanescu, V. Sasca, M. Birzescu: The thermal behavior of the homopolynuclear glyoxilates complex combinations with Cu(II), respectively Cr(III), *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 72, p. 515–524, 2003.
276. O. Stefanescu, M. Stefanescu: New Fe(III) malonate type complex combination for development of magnetic nanosized  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Organomet. Chem.*, vol. 740, p. 50–55, 2013.
277. T. Dippong, M. Stoia, M. Stefanescu: Proceeding of XIVth, Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Hungary, p. 134–138, 2007.
278. **S. Sorescu**, G. Vlase, O. Stefanescu, M. Stefanescu: Formation of Fe(III) carboxylate complexes in hybrid silica gels, "13th Edition of Academic Days Timișoara", Timișoara, 2013.
279. L. Kekedy: *Chimie Analitică calitativă*, Ed. Scrisul Românesc, București, 1982
280. R. Ripan, E. Popper, C. Liteanu: *Chimie analitică calitativă. Semimicroanaliză*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1963.
281. K. Nakamoto: *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1970.
282. R. Prasad, Sulaxna, A. Kumar: Kinetics of thermal decomposition of iron(III) dicarboxylate complexes, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 81, p. 441 – 450, 2005.
283. C. Suryanarayana, M.G. Norton: *X-Ray Diffraction. A Practical Approach*, Plenum Press, New York & London, 1998.
284. G. Hägg: Die Kristallstruktur des magnetischen Ferrioxids,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Z. Physik. Chem. Abt. B*, vol. 29, p. 95–103, 1935.
285. C.J. Serna, M.P. Morales: Maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): A versatile magnetic colloidal material, in *Surface and colloid science*, Springer Science+Business Media, LLC, p. 27 – 81, 2004.
286. B.D. Cullity: *Introduction to magnetic materials reading*, Addison – Wesley, MA, 1972.
287. P. Tartaj, C.J. Serna: Microemulsion-assisted synthesis of tunable superparamagnetic composites, *Chem. Mat.*, vol. 14, p. 4396 – 4402, 2002.
288. S-M. Zhou, X-T. Zhang, H-C. Gong, B. Zhang, Z-S. Wu, Z-L. Du, S-X. Wu: Magnetic enhancement of pure  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanochains by chemical vapor deposition, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20 (7), 2008.
289. M. Birzescu, M. Milea, D. Rosu, I. Ledeti, M. Rafaila, V. Sasca, M. Niculescu: Synthesis and thermal analysis of the nickel (II) oxalate obtained through the reaction of ethylene glycol with Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, *Rev. Roum. Chem.*, vol. 59 (6-7), p. 555–563, 2014.
290. M. Niculescu, I. Ledeti, M. Birzescu: New methods to obtain carboxylic acids by oxidation reactions of 1,2-ethanediol with metallic nitrates, *J. Organomet. Chem.*, vol. 767, p. 108–111, 2014.
291. M. Niculescu, P. Budrugaec: Structural characterization of nickel oxide obtained by thermal decomposition of polynuclear coordination compound [Ni<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>3</sub>CCH(OH)COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>·0,5H<sub>2</sub>O]<sub>n</sub>, *Rev. Roum. Chem.*, vol. 58 (4-5), p. 381–386, 2013.
292. Joint Committee on Powder Diffraction Standards International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1993.
293. A. Franco Jr, E.C.O. Lima, M.A. Novak, P.R. Wells Jr: Synthesis of nanoparticles of Co<sub>x</sub>Fe<sub>(3-x)</sub>O<sub>4</sub> by combustion reaction method, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 308, p. 198–202, 2007.

294. O. Stefanescu, M. Stoia, M. Stefanescu, T. Vlase, Study on the influence of teos-diol molar ratio on their chemical interaction during the gelation process, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 97 (1), p. 251–256, 2009.
295. M. Stefanescu, M. Stoia, O. Stefanescu, A. Popa, M. Simon, C. Ionescu: The interaction between TEOS and some polyols - Thermal analysis and FTIR, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 88 (1), p. 19–26, 2007.
296. M. Stefanescu, M. Stoia, O. Stefanescu, Thermal and FT-IR study of the hybrid ethylene-glycol-silica matrix, *J. Sol-gel Sci. Technol.*, vol. 41 (1), p. 71–78, 2007.
297. C. Caizer, M. Stefanescu, C. Muntean, I. Hrianca: Studies and magnetic properties of ni-zn ferrite synthesized from the glyoxilates complex combination, *J. Optoelectron. Adv. Mater*, vol. 3 (4), p. 919–924, 2001.
298. J. Sefcik, A.V. McCormick: Kinetic and thermodynamic issues in the early stages of sol-gel processes using silicon alkoxides, *Catal. today*, vol. 35, p. 205–223, 1997.
299. A. Corma, V. Fornes, M.T. Navarro, J. Perezpariente: Acidity and Stability of MCM-41 Crystalline Aluminosilicates, *J. Catal.*, vol. 148 (2), p. 569–574, 1994.
300. R. Al-Oweini, H. El-Rassy: Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several  $\text{Si}(\text{OR})_4$  and  $\text{R}''\text{Si}(\text{OR}')_3$  precursors, *J. Mol. Struct.*, vol. 919, p. 140–145, 2009.
301. F. Rubio, J. Rubio, J.L. Oteo: A FT-IR Study of the Hydrolysis of Tetraethylorthosilicate (TEOS), *Spectrosc. Lett.*, vol. 31(1), p. 199– 219, 1998.
302. J. Drbohlavova, R. Hrdy, V. Adam, R. Kizek, O. Schneeweiss, J. Hubalek: Preparation and properties of various magnetic nanoparticles, *Sensors*, vol. 9, p. 2352 – 2362, 2009.
303. **S. Sorescu**, C. Ianasi, M. Stefanescu: Synthesis of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  nanocomposites from Fe(III)-carboxylate precursors inside hybrid silica gels, , "The Tenth Students Meeting, SM-2013 – Processing and Application of Ceramics", Novi Sad, Serbia, 2013.
304. J.A. Ramos Guivar, A.I. Martínez, A. Osorio A., L. De Los Santos Valladares, L.L. Félix, A. Bustamante Dominguez: Structural and Magnetic Properties of Monophasic Maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) Nanocrystalline Powder, *Advances in Nanoparticles*, vol. 3, p. 114-121, 2014.
305. A. Millana, A. Urtizberea, N.J.O. Silva, F. Palacio, V.S. Amaral, E. Snoeck, V. Serin: Surface effects in maghemite nanoparticles, *J. Magn. Mater.*, vol. 312, p. L5–L9, 2007.
306. D.-X. Chen, A. Sanchez, E. Taboada, A. Roig, N. Sun, H.-C. Gu: Size determination of superparamagnetic nanoparticles from magnetization curve, *J. Appl. Phys.*, vol. 105, p. 083924(1-6), 2009.
307. F. Mazaleyrat, L.K. Varga: Ferromagnetic nanocomposites, *J. Magn. Mater.*, vol. 215-216, p. 253-259, 2000.
308. F. Bødker, M.F. Hansen, C.B. Koch, K. Lefmann, S. Mørup: Magnetic properties of hematite nanoparticles, *Phys. Rev. B*, vol. 61 (10), p. 6826-6838, 2000.
309. J. Füzi: Vector Hysteresis Model Based on Micromagnetic Analogy, in *Proceedings CD, 12<sup>th</sup> IGTE Symposium on Numerical Field Calculation in Electrical Engineering*, Graz, 2006.
310. J. Füzi: Magnetic Characteristics of Dipole Clusters, *Physica B*, vol. 372 (1-2), p. 239-242, 2006.

- 
311. R.L. Novak, J.P. Sinnecker: Macroscopic system for studies of magnetic dipolar interaction in small particles, . *Magn. Magn. Mater.*, vol. 272-276, p. 1557-1558, 2004.
  312. M. Stefanescu, **S. Sorescu**, D. Susan-Resiga, O. Stefanescu, G. Vlase: Obtaining of NiO/SiO<sub>2</sub> by thermal decomposition of Ni(II) carboxylates formed within hybrid silica gels, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 119 (2), 2015.
  313. F. Fievet, P. Germi, F. De Bergevin, M. Figlarz: Lattice parameter, microstrains and non-stoichiometry in NiO. Comparison between mosaic microcrystals and quasi-perfect single microcrystals, *J. Appl. Cryst.*, vol. 12, p. 387-94, 1979.
  314. M. Stefanescu, C. Caizer, M. Stoia, O. Stefanescu: Ultrafine, perfectly spherical Ni-Zn ferrite nanoparticles, with ultranarrow distribution, isolated in a silica matrix, prepared by a novel synthesis method in the liquid phase, *Acta Mater.* vol. 54, p. 1249-1256, 2006.

## Lista lucrărilor

### Listă lucrări publicate în reviste cotate ISI

1. P. Barvinschi, O. Stefanescu, T. Dippong, **S. Sorescu**, M. Stefanescu: CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites by thermal decomposition of some complex combinations embedded in hybrid silica gels, J. Therm. Anal. Calorim., 112:447-453 (2013), DOI: 10.1007/s10973-012-2704-9, factor de impact: **2,206**.
2. O. Stefanescu, T. Vlase, **S. Sorescu**, P. Barvinschi, M. Stefanescu: Thermal behavior of Co(II) and Ni(II) hydroxycarboxylate complexes obtained by two original synthesis methods, J. Therm. Anal. Calorim., 113:1345-1354 (2013), DOI: 10.1007/s10973-013-2951-4, factor de impact: **2,206**.
3. M. Stefanescu, **S. Sorescu**, D. Susan-Resiga, O. Stefanescu, G. Vlase: Obtaining of NiO/SiO<sub>2</sub> by thermal decomposition of Ni(II) carboxylates formed within hybrid silica gels, J. Therm. Anal. Calorim., 119 (2) (2015), DOI 10.1007/s10973-015-4485-4, factor de impact: **2,206**.

Scor relativ de influență cumulat = **6,618**.

### Participări la sesiuni științifice naționale și internaționale

1. P. Barvinschi, O. Stefanescu, T. Dippong, **S. Sorescu**, M. Stefanescu: CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites by thermal decomposition of some complex combinations embedded in hybrid silica gels, The XXXIV Italian Congress on Calorimetry, Thermal Analysis and Applied Thermodynamics, Roma, Italia, 5-8 Iunie 2012.
2. O. Stefanescu, T. Vlase, **S. Sorescu**, P. Barvinschi, M. Stefanescu: Thermal behavior of Co(II) and Ni(II) hydroxycarboxylate complexes obtained by two original synthesis methods, 15th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry, Higashi-Osaka, Japonia, 2-8 August 2012.
3. **S. Sorescu**, G. Vlase, O. Stefanescu, M. Stefanescu: Formation of Fe(III) carboxylate complexes in hybrid silica gels, 13th Edition of Academic Days Timișoara, Timișoara, 13-14 Iunie 2013.
4. **S. Sorescu**, C. Ianasi, M. Stefanescu: Synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites from Fe(III)-carboxylate precursors inside hybrid silica gels, The Tenth Students Meeting, SM-2013 – Processing and Application of Ceramics, Novi Sad, Serbia, 6-9 Noiembrie 2013.
5. M. Stefanescu, **S. Sorescu**, D. Susan-Resiga, O. Stefanescu, G. Vlase: Obtaining of NiO/SiO<sub>2</sub> by thermal decomposition of Ni(II) carboxylates formed within hybrid silica gels, The 11<sup>th</sup> European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, Espoo, Finlanda, 17-21 August 2014.
6. **S. Sorescu**, A. Len, L. Almásy, Z.E. Horváth, C. Ianasi, Z. Dudás, J. Füzi, M. Stefanescu: Iron and nickel based magnetic nanoparticles obtained via modified sol-gel process, The 10<sup>th</sup> International PhD & DLA Symposium, Pécs, Ungaria, 20-21 Octombrie 2014.