

# **NOI METODE DE OBȚINERE A CROMIȚILOR DE CUPRU ȘI COBALT NEDISPERSAȚI ȘI DISPERSAȚI ÎN MATRICE DE SILICE**

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

**chim. Enikő Berei**

Conducător științific:  
Referenți științifici:

Prof.univ.dr.chim. Mircea Ștefănescu  
Prof.univ.dr.ing. Rodica Pode  
Prof.univ.dr.ing. Titus Vlase  
C.P. I dr.ing. Gheorghe Ilia  
Conf.univ.dr.ing. Ionuț-Valentin Ledeti

Ziua susținerii tezei: 13.12.2019

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

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

Universitatea Politehnica 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, 2019

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

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

## Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele în cadrul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului a Universității Politehnica Timișoara.

Tematica tezei de doctorat constituie un subiect de actualitate al cercetării științifice și aduce o contribuție importantă la studiul metodelor de sinteză și caracterizare a compușilor oxidici nanocristalini. Obiectivul tezei a fost elaborarea de metode și precursori pentru obținerea de nanomateriale pe bază cromiți de cupru și cobalt, nedispersate și dispersate în matrice de silice.

Se utilizează pe lângă metoda clasică (metoda ceramică) o serie de metode originale de sinteză prin care se obțin pulberi oxidice cu particule de dimensiuni nanometrice la temperaturi relativ joase și cu randament bun.

Originalitatea și caracterul inovativ al cercetărilor constă în folosirea a patru metode de sinteză pentru obținerea oxidilor pe bază de Cu, Co și Cr (cromiți de metal divalent, respectiv monovalent) și a nanocompozitelor  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ , respectiv  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ .

Proprietățile cromiților pot fi dirijate în timpul sintezelor și a etapelor de procesare, astfel că nanoparticulele oxidice metalice sunt de importanță tehnologică mare datorită proprietăților dependente de dimensiunea particulelor. Aceste materiale au potențial pentru utilizarea în domeniul pigmentilor și al catalizei.

Mulțumiri deosebite se cuvin conducătorului de doctorat Prof.univ.dr.chim. Mircea Ștefănescu pentru îndrumarea științifică competentă, răbdarea și profesionalismul de care a dat dovadă și doresc să îmi exprim gratitudinea pentru faptul că pe parcursul anilor de studii a contribuit la formarea și dezvoltarea mea ca cercetător.

Vreau să adresez sincere mulțumiri și recunoștință membrilor comisiei de doctorat, domnului președinte al comisiei Prof.univ.dr.ing. Lucian-Mircea Rusnac, doamnei Prof.univ.dr.ing. Rodica Pode, domnului C.S. I dr.ing. Gheorghe Ilia, domnului Prof.univ.dr.habil. Titus Vlase și domnului Conf.univ.dr.habil. Ionuț-Valentin Ledeti, pentru că au răspuns solicitării de participare în calitate de referenți și au efectuat analiza tezei.

Doresc imi exprim recunoștința și să aduc mulțumiri membrilor comisiei de îndrumare, domnului Prof.univ.dr.ing. Petru Negrea, doamnei Conf.univ.dr.ing. Cornelia Muntean, domnului Conf.univ.dr.ing. Marius Gheju pentru sprijinul acordat pe durata desfășurării stagiului doctoral.

Recunoștință și calde mulțumiri se cuvin doamnei Conf.univ.dr.ing. Cornelia Muntean, pentru efectuarea și interpretarea analizelor experimentale și pentru înțelegerea și susținerea permanentă.

Doresc sa aduc sincere mulțumiri doamnei Prof.univ.dr.habil. Gabriela Vlase și domnului Prof.univ.dr.habil. Titus Vlase pentru efectuarea analizei termice și pentru sprijinul acordat.

Sincere mulțumiri și recunoștință se îndreaptă către doamna dr.ing. Oana Ștefănescu-Haiduc pentru buna colaborare și susținerea acordată pe durata stagiului doctoral.

De asemena doresc să imi exprim recunoștința față de dr. Anamaria Dabici și dr. Bogdan-Ovidiu Țăranu, pentru efectuarea analizei de spectroscopie UV-VIS și a măsurătorilor de microscopie electronică de transmisie.

Mulțumesc tuturor profesorilor, colegilor și prietenilor care mi-au fost alături și m-au încurajat și nu în ultimul rând mulțumirile mele se îndreaptă către familia mea care mi-a acordat sprijinul necondiționat și echilibrul necesar desfășurării activității doctorale.

Timișoara, decembrie 2019

Chim. Enikó Berei

Dedic această teză familiei mele pentru sprijinul, rădbarea, înțelegerea și încrederea oferite în toți acești ani.

Berei, Eniko

**Noi metode de obținere a cromiților de cupru și cobalt nedispersați și dispersați în matrice de silice**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 2, Nr. 24, Editura Politehnica, 2019, 137 pagini, 63 figuri, 43 tabele.

ISSN: 1842-8444

ISBN: 978-606-35-0179-1

Cuvinte cheie: nanomateriale, carboxilați metalici, 1,3-propandiol, cromiți, metoda sol-gel modificată, nanocompozite.

Rezumat

Studiile efectuate în cadrul tezei au urmărit obținerea de nanomateriale oxidice pe bază de Cu, Co, și Cr, în formă masivă (bulk) și în amestec cu SiO<sub>2</sub> prin patru metode de sinteză:

- Metoda descompunerii termice a combinațiilor complexe de tip carboxilat obținute prin reacția redox dintre azotații metalici și 1,3-propandiol;
- Metoda combustiei care constă în descompunerea termică a combinațiilor complexe de tip carboxilat de M(II), M=Cu, Co, în amestec cu bicromatul de amoniu, utilizat ca sursă de crom;
- Metoda ceramică, pornind de la amestec de carboxilat de Cu(II)- $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și amestec de azotat de Cu(II)-azotat de Cr(III);
- Metoda sol-gel modificată care constă în obținerea și descompunerea termică în porii gelurilor de silice a combinațiilor complexe de tip carboxilat.

Aceste metode conduc la obținerea cromiților de cupru și cobalt nedispersați și dispersați în matrice de silice, iar caracterizarea acestora s-a realizat prin tehnici de investigate moderne.

# CUPRINS

<b>INTRODUCERE.....</b>	<b>8</b>
<b>Capitolul 1. Studiu de literatură .....</b>	<b>10</b>
1.1. Generalități .....	10
1.2. Structura și clasificarea oxizilor.....	11
1.3. Oxizi metalici simpli .....	12
1.3.1. Cuprul și oxizii săi.....	13
Cu <sub>2</sub> O.....	14
CuO.....	15
1.3.2. Cobaltul și oxizii săi .....	16
CoO(OH).....	17
CoO.....	17
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	18
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	18
1.3.3. Cromul și oxizii săi.....	19
CrO <sub>2</sub> .....	20
CrO <sub>3</sub> .....	20
CrO <sub>5</sub> .....	21
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	21
1.4. Oxizi metalici micști .....	23
1.4.1. Structura spinelică.....	23
Factorii care influențează distribuția cationilor.....	24
1.4.2. Cromiții (Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ).....	25
1.4.2.1. Cromitul de cobalt CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	25
1.4.2.2. Cromitul de cupru (II) CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	28
1.4.2.3. Cromitul de cupru (I) Cu <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	29
1.5. Metode de obținere a cromiților .....	32
1.5.1. Metoda ceramică .....	35
1.5.2. Metoda descompunerii combinațiilor complexe carboxilice .....	36
1.5.3. Metoda combustiei (cu bicromat de amoniu).....	37
1.5.4. Metoda sol-gel modificată.....	38
1.5.4.1. Procesul sol-gel .....	38
1.5.4.2. Procese fundamentale în tehnica sol-gel.....	40
1.5.4.3. Nanocompozite .....	42
1.6. Metode de investigare și caracterizare .....	44
1.6.1. Analiza termică .....	44
1.6.2. Spectrometria de absorbție în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR) ...	45
1.6.3. Absorbția UV-VIS .....	46
1.6.4. Difrakția de raze X (XRD) .....	47
1.6.5. Microscopia electronică de transmisie (TEM) .....	48
1.6.6. Microscopie electronică de baleiaj cuplată cu analiză EDX (SEM-EDX) .....	49
<b>PARTEA EXPERIMENTALĂ.....</b>	<b>50</b>
<b>Capitolul 2. Sinteza combinațiilor complexe cu liganzi organici de tip carboxilați utilizați ca precursori pentru obținerea cromiților de cupru și cobalt .....</b>	<b>50</b>

## 6 Cuprins

2.1. Introducere .....	50
2.2. Sinteza precursorilor carboxilați de Cu(II), Co(II) și Cr(III) .....	50
2.3. Obținerea cromiților de Cu(II) și Cu(I) din precursori combinații complexe carboxilice de tip malonat.....	51
2.3.1. Sinteza cromiților de cupru .....	51
2.3.2. Caracterizarea precursorilor de tip carboxilați de Cu(II) și Cr(III).....	53
Spectroscopia FT-IR și analiza termică .....	53
2.3.3. Caracterizarea probelor calcinate până la 1000 °C.....	55
Spectroscopia FT-IR și analiza termică .....	55
Difracția de raze X.....	56
Microscopie electronică de transmisie .....	58
2.4. Obținerea cromitului de Co(II) din combinații complexe carboxilice de tip malonat.....	59
2.4.1. Procedura de sinteză .....	59
2.4.2. Caracterizarea produșilor obținuți .....	60
Analiza termică .....	60
Spectroscopia FT-IR .....	61
Difracția de raze X.....	62
Microscopia electronică de transmisie și spectroscopia UV-VIS .....	63
2.5. Concluzii .....	65
<b>Capitolul 3. Sinteza cromiților de cupru și cobalt din combinații complexe carboxilice de Cu(II), Co(II) și (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ca sursă de crom .....</b>	<b>66</b>
3.1. Introducere .....	66
3.2. Obținerea CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> din malonat de Cu(II) și bicromat de amoniu .....	66
3.2.1. Sinteza CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> din amestec de Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O, 1,3PD și (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	66
3.2.2. Caracterizarea produșilor obținuți .....	67
Analiza termică și FT-IR .....	67
Difracția de raze X.....	69
3.3. Obținerea CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> din malonat de Co(II) și bicromat de amoniu .....	71
3.3.1. Sinteza CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> din amestec de Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O, 1,3PD și (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	71
3.3.2. Caracterizarea produșilor obținuți .....	71
Spectroscopie FT-IR .....	71
Difracția de raze X.....	73
Microscopie electronică de transmisie .....	74
3.4. Concluzii .....	75
<b>Capitolul 4. Obținerea cromiților de cupru din amestec mecanic ....</b>	<b>76</b>
4.1. Introducere .....	76
4.2. Sinteza CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> din amestec mecanic de carboxilat de Cu(II) și α-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	76
4.2.1. Procedura de sinteză .....	76
4.2.2. Caracterizarea precursorilor și produșilor obținuți .....	77
Analiza termică și spectroscopie FT-IR .....	77
Difracția de raze X.....	78
4.3. Obținerea cromitului de cupru din amestec mecanic de azotați de cupru și crom.....	80
4.3.1. Sinteza CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> din amestec de azotați .....	80
4.3.2. Caracterizarea precursorilor și produșilor obținuți .....	81
Analiza termică .....	81

---

Spectroscopia FT-IR .....	82
Difracția de raze X.....	83
4.4. Concluzii .....	85
<b>Capitolul 5. Obținerea de nanocompozite din combinații complexe carboxilice de tip malonat prin metoda sol-gel modificată .....</b>	<b>86</b>
5.1. Introducere .....	86
5.2. Obținerea nanocompozitelor $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ și $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ din carboxilați de Cu(II) și Cr(III) prin metoda sol-gel modificată .....	87
5.2.1. Sinteza gelurilor .....	87
5.2.2. Caracterizarea precursorilor și produșilor obținuți .....	89
Analiza termică .....	89
Difracția de raze X.....	93
5.3. Obținerea nanocompozitei $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ din carboxilați de Co(II) și Cr(III) prin metoda sol-gel modificată.....	95
5.3.1. Sinteza gelurilor .....	95
5.3.2. Caracterizarea precursorilor și produșilor obținuți .....	97
Spectroscopia FT-IR și analiza termică .....	97
Difracția de raze X și TEM.....	100
Spectroscopia UV-VIS .....	103
5.4. Concluzii .....	105
<b>Capitolul 6. Obținerea de nanocompozite de <math>\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2</math> din combinații complexe de tip malonat de Co(II) și <math>(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7</math> prin metoda sol-gel modificată .....</b>	<b>106</b>
6.1. Introducere .....	106
6.2. Sinteza nanocompozitelor .....	106
6.3. Caracterizarea gelurilor .....	108
Analiza termică și FT-IR .....	108
Difracția de raze X și TEM.....	110
6.4. Concluzii .....	113
<b>CONCLUZII GENERALE .....</b>	<b>114</b>
<b>LISTA LUCRĂRILOR.....</b>	<b>117</b>
<b>BIBLIOGRAFIE .....</b>	<b>118</b>

## INTRODUCERE

Nanomaterialele reprezintă un subiect interdisciplinar de actualitate, acestea fiind utilizate în evoluția științei și tehnologiei, în principal datorită dezvoltării de noi strategii de sinteză și de noi instrumente de caracterizare. Aceste materiale prezintă o gamă largă de proprietăți care le oferă aplicabilitate în diferite domenii precum știința materialelor, chimia, fizica, biologia, și ingineria. Pentru fiecare aplicație este necesar ca materialul să prezinte caracteristici structurale și morfologice bine precizate (structură, dimensiunea particulelor, suprafață specifică, etc.), deoarece acestea determină proprietățile materialului.

Metoda de sinteză are un rol determinant în obținerea unui material cu caracteristici controlate, din acest motiv în ultimii ani cercetarea s-a concentrat pe dezvoltarea metodelor de sinteză existente și elaborarea de noi metode de sinteză care să permită un control strict al mărimii particulelor, structurii și a proprietăților nanomaterialelor.

Studiul elaborat în această teză de doctorat se axează pe obținerea și investigarea materialelor oxidice nanostructurate, și anume cromitul de cobalt și cromitul de cupru, atât în formă masivă cât și înglobați în matrice hibridă anorganică/organică. Studiul realizează de asemenea și o paralelă între metodele de sinteză luate în lucru împreună cu avantajele și dezavantajele fiecăreia dintre acestea.

Cromiții reprezintă o clasă atractivă de materiale datorită potențialului de aplicare ca materiale ceramice, catalizatori, semiconductori, senzori electrochimici, etc. Din această clasă am ales trei compuși reprezentativi, cromitul de cupru divalent, cromitul de cupru monovalent și cromitul de cobalt, care au fost studiați atât sub formă de nanoparticule cât și sub formă de materiale nanocompozite (înglobate în  $\text{SiO}_2$ ).

Proprietățile materialelor sunt puternic influențate de dimensiunea, forma și distribuția nanoparticulelor, ceea ce motivează utilizarea metodelor de sinteză luate în studiu:

- Metoda descompunerii termice a precursorilor de tip carboxilați metalici;
- Metoda combustiei (carboxilați metalici-bicromat de amoniu);
- Metoda ceramică (amestec mecanic carboxilat metalic- $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , amestec mecanic de azotați metalici);
- Metoda sol-gel modificată (carboxilați metalici/ $\text{SiO}_2$ , carboxilați metalici-bicromat de amoniu/ $\text{SiO}_2$ ).

Studiile au urmărit:

- Obținerea și caracterizarea cromiților de cupru și cobalt din precursori combinații complexe de tip carboxilați de Cr(III) și Cu(II), respectiv carboxilați de Cr(III) și Co(II);
- Sinteza și caracterizarea cromiților din carboxilați metalici de Cu(II), Co(II) și bicromat de amoniu ca sursă de Cr(III);
- Obținerea și caracterizarea  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  din amestec de precursori diferiți:
  - carboxilat de Cu(II)- $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;
  - azotat de Cu(II)-azotat de Cr(III);



- Obținerea de nanomateriale (nanocompozite) de cromiți de cupru/SiO<sub>2</sub> din precursori carboxilați de Cu(II), Cr(III) înglobați în matrice de SiO<sub>2</sub>;
- Obținerea de nanomateriale de CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> din precursori carboxilat de Co(II), Cr(III), respectiv carboxilat de Co(II) și bicromat de amoniu.

Materiale au aplicabilitate atât ca pigmenți ceramici cât și ca și catalizatori pentru o serie de reacții chimice de interes pentru diferite domenii.

Teza este structurată în șase capitole, urmate de concluziile generale ale acestui studiu, referințele bibliografice și lista lucrărilor publicate și comunicate.

**Capitolul 1** prezintă studiul de literatură al tematicii alese, constând într-o scurtă introducere în domeniului nanomaterialelor oxidice și a principalelor metode de obținere a acestora, cu accent pe metodele folosite în această lucrare și o scurtă prezentare a metodelor de caracterizare utilizate.

**Capitolul 2** marchează începutul părții experimentale și prezintă obținerea și caracterizarea cromiților de cupru și cobalt din carboxilați metalici obținuți în reacția redox dintre azotații metalici și 1,3-propandiol.

În **capitolul 3** se prezintă o metodă neconvențională de sinteză pornind de la combinații carboxilice complexe de Cu(II)/Co(II) și bicromat de amoniu, iar în **capitolul 4** se prezintă obținerea CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prin metoda ceramică, pornind de la amestecuri diferite de precursori.

În **capitolul 5** sunt prezentate nanocompozitele, CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> și CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> obținute prin metoda sol-gel modificată, iar în **capitolul 6** este descrisă o metodă originală de sinteză pentru nanocompozitele CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, pornind de la precursorii carboxilați metalici și bicromat de amoniu înglobați în matrice de silice.

Ultima parte a tezei cuprinde concluziile generale desprinse din acest studiu și lista de lucrări publicate împreună cu bibliografia (335 citări) utilizată pentru realizarea acestei lucrări.

# CAPITOLUL 1. STUDIU DE LITERATURĂ

## 1.1. Generalități

Nanomaterialele, caracterizate prin dimensiuni în domeniul nanometrilor ( $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ ), pot fi considerate trecerea de la molecule singulare la sisteme masive infinite și constituie un subiect interdisciplinar care cuprinde domeniile chimiei, fizicii, biologiei, științei materialelor și al ingineriei. Un material este considerat de dimensiuni nanometrice dacă particulele sale sunt mai mici de 100 nm. Pe lângă nanostructurile individuale (clusteri, nanoparticule, puncte cuantice, nanofire și nanotuburi), diferite aranjamente ale nanostructurilor sunt de interes major pentru știință și tehnologie. Structura și proprietățile nanomaterialelor diferă semnificativ față de cele ale atomilor și moleculelor, dar și față de cele ale materialului masiv (bulk) [1-2].

Nanotehnologia face parte din domeniul științelor aplicate și are la bază design-ul, sinteza, caracterizarea și aplicarea materialelor și dispozitivelor la scară nanometrică. Fiind una dintre cele mai interesante ramuri tehnologice, nanotehnologia joacă un rol important în dezvoltarea tehnologiilor care își propun să răspundă unor probleme de actualitate, cum ar fi cele de mediu [3-4], de medicină [5-6], de stocare energetică [7], etc., oferind posibilitatea de observare, dirijare și producere a nanomaterialelor la nivel atomic sau molecular.

Nanomaterialele au suprafață specifică mare, o mare parte din atomii constituenți fiind localizați la suprafață. Proprietățile electrice, magnetice și optice ale nanocristalelor depind de dimensiunea lor. În ultimii ani domeniul nanotehnologiei a înregistrat o creștere explozivă, în principal datorită posibilității creării de noi strategii de sinteză a nanomaterialelor și de noi instrumente de caracterizare și manipulare, care permit o înțelegere mai bună a sistemelor oxidice și oferă un mijloc eficient de studiere a nanostructurilor [1, 8].

Dintre materialele funcționale care s-au sintetizat la dimensiune nanometrică, oxizii metalici în particular sunt interesați atât din punct de vedere științific cât și din punct de vedere tehnologic, în literatură fiind raportate multe abordări ale sintezei oxizilor metalici sub formă de nanoparticule și nanostructuri. Spectrul larg al proprietăților fac din oxizii metalici un constituent vital în aplicații tehnologice ca senzori de gaz, electronică, ceramică, acoperiri de suprafațe, conversie energetică și stocare, etc. [8].

Nanotehnologia este ramura tehnologică care se ocupă cu materiale și obiecte singulare la scară nanometrică, dispozitivele bazate pe acestea și procesele care au loc în domeniul nanometrilor. Nanomaterialele sunt clasificate în nanodispersii și materiale compacte, care de asemenea includ și materialele nanostructurate. În nanodispersii, obiectele la scară nanometrică sunt omogen dispersate într-un mediu de dispersie, aflându-se la diferite distanțe și împiedicând astfel aglomerarea lor [9].

În funcție de arhitectura atomilor constituenți nanoparticulele pot fi clasificate în nanoparticule [5]:

- Unidimensionale (pelicule, suprafețe fabricate);
- Bidimensionale (nanotuburi de carbon);
- Tridimensionale (dendrimeri, fullerene).

Nanoparticulele pot fi clasificate în funcție de compoziție în:

- **nanoparticule organice** - fullerene și nanotuburi de carbon;
- **nanoparticule anorganice**, incluzând cele bazate pe: **oxizi metalici** (oxid de zinc, oxid feric, dioxid de titan, dioxid de ceriu, etc.), metale (aur, argint, fier), puncte cuantice - quantum dots (sulfid de cadmiu și selenit de cadmiu, când diametrul particulelor este cuprins între 1-10 nm). În plus, aceste materiale pot prezenta diferite morfologii precum sfere, tuburi, tije, prisme, etc. [10].

Proprietățile deosebite ale nanoparticulelor au accelerat dezvoltarea nanomaterialelor și creșterea rapidă a aplicabilității lor în multe domenii (electronică, biomedicină, farmacie, cosmetică, protecția mediului, cataliză, știința materialelor, etc.). Nanomaterialele sunt atât de utilizate datorită preparării și manipulării lor relativ ușoare, a reactivității relativ înalte, și a naturii versatile a proprietăților optice, magnetice și electrice [10].

Proprietățile nanomaterialelor (densitatea, rezistivitatea, magnetizarea, constanta dielectrică) se diferențiază față de cele ale materialului masiv ca și consecință a suprafeței specifice mari [11]. Dacă suprafața nanoparticulelor nu este protejată de alte molecule (agent decapant - molecule organice, polimeri, molecule biologice), interacțiunile dintre particule se petrec în sensul reducerii energiei mari a suprafeței, ceea ce conduce la agregarea acestora. La reducerea dimensiunilor particulelor sub 100 nm, proprietățile unui material se modifică considerabil, ele putând fi nanostructurate pentru obținerea de noi proprietăți și materiale performante [12].

Preocuparea constantă față de cercetarea oxizilor nanostructurați provine din utilizarea proprietăților electrice, magnetice și optice ale acestora, în diferite ramuri industriale: chimică, tehnologică, ceramică. Studiul proprietăților acestor oxizi este important deoarece acestea sunt sensibile la modificări de compoziție și structură.

## 1.2. Structura și clasificarea oxizilor

Oxizii reprezintă una dintre cele mai interesante și studiate clase de compuși. În afara unor gaze inerte (He, Ne, Ar), toate elementele formează combinații cu oxigenul, formula generală a unui oxid fiind  $E_2O_x$ , în care x reprezintă valența elementului E [13].

Oxizii sunt materialele solide, caracterizate de formă și volum determinat, având structură cristalină, care corespunde unei distribuții ordonate a particulelor constituente, într-o rețea geometrică repetitivă [14].

Există mai multe criterii de clasificare a oxizilor:

- după compoziție:
  - oxizi de metal;
  - oxizi de nemetal;
- după caracterul predominant al legăturii chimice, care condiționează structura:
  - oxizi cu rețele tipic ionice (grupele IA, IIA, IIIB, IVB, VB, VIB, lantanide și actinide);
  - oxizi cu rețele ionice la stări de oxidare inferioare și moleculare la stări de oxidare superioare (grupele VIIB, VIIIB);

- oxizi cu rețele predominant ionice (grupele IIIA, IVA, IXB, Ni, Au, Cd, Hg, Bi);
  - oxizi cu rețele predominant covalente (Pd, Pt, Cu, Ag, Zn);
  - oxizi cu rețele moleculare (grupele VA, VIA, VIIA, VIIIA și C);
- după numărul speciilor prezente în structura oxidică:
    - oxizi simpli;
    - oxizi micști – binari, ternari, cuaternari, etc.

Un loc deosebit în literatura de specialitate revine chimiei oxizilor dubli, a căror formare este condiționată de diferența dintre razele cationilor, care trebuie să fie suficient de mare pentru a exclude reacția de substituție izomorfă și diferența de electronegativitate care trebuie să fie suficient de mică pentru a elimina formarea sărurilor [15].

Reprezentanții cei mai importanți ai oxizilor dubli pot fi încadrați în câteva tipuri structurale reprezentative prezentate în tabelul 1 [13, 16].

Tabelul 1. Tipuri structurale reprezentative pentru oxizii dubli

Tip structural	Compus reprezentativ	Coordinație M:M	Structura cristalină
Perovskit	CaTiO <sub>3</sub>	Ca:Ti (12:6)	Cubică
Ilmenit	FeTiO <sub>3</sub>	Fe:Ti (6:6)	Hexagonală
Spinel	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mg:Al (4:6)	Cubică cu fețe centrate

Pe lângă aceste structuri, oxizi dubli mai pot cristaliza în alte rețele cristaline, clorură de sodiu (NaCl), fluorită (CaF<sub>2</sub>), rutil (TiO<sub>2</sub>), etc., iar dintre aceștia o importanță deosebită prezintă clasa spinelilor.

Colectivul în care s-a desfășurat activitatea de cercetare a elaborat un număr de lucrări având la bază sisteme oxidice simple (ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO) și mixte de tip ferite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), cromiți (NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), aluminați (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) și în amestec cu SiO<sub>2</sub> (nanocompozite). În funcție de cationul metalic precum și de metoda (precursorul) utilizată la sinteză s-au pus în evidență o serie de proprietăți ale oxizilor (electrice, magnetice, reactivitatea, stabilitatea termică, suprafață specifică, etc.). S-au utilizat două metode originale de sinteză a sistemelor oxidice și a nanocompozitelor (metoda descompunerii combinațiilor complexe de tip carboxilați și metoda sol-gel modificată).

În cadrul acestei lucrări ne-am orientat spre oxizii de cupru (I și II), cobalt (II) și crom (III).

### 1.3. Oxizi metalici simpli

Principalele caracteristicile ale elementelor care compun oxizii de interes pentru acest studiu sunt prezentate succint în tabelul următor.

Tabelul 2. Caracteristicile elementelor studiate

Element	Simbol	Număr atomic	Masa atomică	Grupa	Stări de oxidare stabile	Înveliș electronic	Electronegativitatea (L. Pauling)
Cupru	Cu	29	63,546	I b	+1, +2	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	1,9
Cobalt	Co	27	58,933	VIII b	+2, +3	[Ar]3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	1,8
Crom	Cr	24	51,996	VI b	+2, +3, +6	[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	1,6

### 1.3.1. Cuprul și oxizii săi

Cuprul este elementul cu numărul de ordine 29. Cele mai stabile stări de oxidare sunt +1 și +2 (configurația electronică a Cu<sup>+</sup> este [Ar] 3d<sup>10</sup> și a Cu<sup>2+</sup> [Ar] 3d<sup>9</sup>) și are doi izotopi naturali Cu-63 (69,09%), Cu-65 (30,91%). Denumirea lui vine din latină (cybrium), după numele insulei Cipru, iar descoperirea acestuia datează încă din antichitate. Este un metal roșiatic, maleabil și ductil, având conductivitate electrică și termică mare. Este rezistent la acțiunea aerului și a apei, iar cel mai important aliaj al său este bronzul (aliaj Cu-Sn, care deseori conține și alte metale precum, Al, Zn, Mg, Ni). Este utilizat pentru conductori electrici, monede, aliaje, etc.

Metalul este un excelent conductor de caldură și electricitate și este utilizat pentru instalații electrice, comutatoare și electrozi. Alte aplicații sunt în instalații sanitare, conducte, acoperișuri, ustensile de gătit, materiale de construcție și acoperiri de protecție electroplatare. Compușii săi, și anume oxizii, sulfații și clorurile, au numeroase aplicații comerciale [17-18].

Cuprul este distribuit pe scară largă în natură sub formă de săruri precum sulfuri, oxizi, arsenide, arsenosulfuri și carbonați. Se întâlnește în mineralele (cuprit, calcopirit, azurit, chalcocit, malachit și bornit), iar majoritatea mineralelor din cupru sunt sulfuri sau oxizi. Tabelul 3 prezintă câteva proprietăți fizice ale cuprului [17-18]. Este insolubil în apă, dar se dizolvă în acid azotic și în acid sulfuric la cald. Este puțin solubil în acid clorhidric. Este de asemenea solubil în soluție de amoniac, carbonat de amoniu și cianură de potasiu.

Tabelul 3. Proprietățile fizice ale cuprului

Proprietate fizică	Cupru
Culoare	Brun-roșcat
Structură cristalină	Cubică cu fețe centrate
Densitate	8,92 g/cm <sup>3</sup>
Duritatea (Mohs)	2,5-3,0
Conductivitate termică (25 °C)	401 W/(m·K)
Rezistivitate electrică (25 °C)	1,71 μΩ·cm
Coeficient de dilatare termică liniară (25 °C)	16,6·10 <sup>-6</sup> /°C
Coeficientul lui Poisson	0,33
Punct de topire	1084,62 °C
Punct de fierbere	2561,5 °C

Cuprul are doi oxizi stabili CuO și Cu<sub>2</sub>O. Dintre cei doi, Cu<sub>2</sub>O este cel mai studiat datorită coeficientului optic de absorbție mare în domeniul vizibil și a

proprietăților electrice bune. Aplicațiile acestor oxizi au condus la dezvoltarea multor metode pentru prepararea peliculelor oxidice: oxidarea termică, sprayere, conversia chimică, depunerea chimică a vaporilor, evaporarea în plasma, etc. Proprietățile fizice ale peliculelor oxidice sunt sensibile la aranjarea detaliată a atomilor de cupru și oxigen, care la rândul lor sunt influențate de metoda de depunere și condițiile particulare de lucru care influențează aranjamentul atomic [19].

M. Kawwam et al. au obținut pelicule de CuO depuse pe substrat de MgO, folosind două configurații de depunere laser pulsată, în interval de 250-450 °C [20]. Tot substrat de MgO au utilizat și W. Seiler et al. pentru obținerea de pelicule de CuO și Cu<sub>2</sub>O. Pelicule de cuprit (Cu<sub>2</sub>O) și tenorit (CuO) epitaxial au fost crescute pe cristale MgO unidireționale (001), prin depunere laser pulsată cu rază încrucișată în atmosferă de oxigen. Studiile de raze X au aratat că peliculele sunt faze unice și sunt bine cristalizate [21]. T. Itoh et al. au investigat pelicule de Cu, CuO, și Cu<sub>2</sub>O preparate prin împrăștierea reactivă pe substrat de MgO (001) și au investigat procesul de creștere a peliculelor subțiri [22]. A. Chen et al. au sintetizat pelicule de CuO și Cu<sub>2</sub>O prin metoda depunerii prin pulsații laser, folosind substrat de siliciu (100) și au obținut faze unice prin ajustarea presiunii oxigenului [23].

Oxidul de cupru (I) **Cu<sub>2</sub>O** apare în natură ca mineral (cuprit). Acesta este un mineral de diferite culori (roșu-marونیu, roșu-violet, roșu, negru) transparent sau translucid, care prezintă fenomenul de clivaj și nu are proprietăți magnetice. Are densitatea 6 g/cm<sup>3</sup>. Din punct de vedere structural este încadrat în sistemul cristalin cubic hexaocaedric, aparținând grupului spațial Pn3m.

O aplicație importantă a oxidului de cupru (I) este în vopselele antivegetative pentru oțel, lemn și alte materiale expuse apei de mare. Alte aplicații includ fabricarea sticlei roșii (rubin) și prepararea de diverse săruri de cupru. De asemenea, este utilizat ca agent reducător în pastele de lipire, ca fungicid, în fotocelule, și ca un catalizator. Tabelul 4 prezintă câteva proprietăți ale Cu<sub>2</sub>O [17].

Tabelul 4. Proprietățile oxidului de cupru (I)

Proprietate fizică/termochimică	Cu <sub>2</sub> O
Culoare	Brun-roșcat
Structură cristalină	Cubică
Densitate	6,0 g/cm <sup>3</sup>
Punct de topire	1235 °C
Descompunere	~1800 °C
Solubilitate	Insolubil în apă
	Solubil în soluție de amoniac
$\Delta H_f^\circ$	-40,30 kcal/mol
$\Delta G_f^\circ$	-34,89 kcal/mol
S°	22,25 cal/grad·mol
C <sub>p</sub>	15,20 cal/grad·mol

Cu<sub>2</sub>O este de asemenea un material semiconductor de tip p, având banda de interzisă de aproximativ 2,0 eV și structură cristalină cubică [23-24].

Este utilizat ca material pentru celule solare deoarece oxidul cupros are avantajul costului redus și a disponibilității. Cele două cerințe pentru ca materialele să fie utilizate pentru panouri solare sunt absorbția optică înaltă în domeniul vizibil și rezistivitate electrică redusă. Sinteza nanostructurilor anorganice cu cost redus și morfologie bine definită, a atras atenția pentru caracterizarea electrică, optică și structurală și aplicarea în diferite domenii. Pentru utilizarea oxizilor în celule

electrochimice e necesar ca aceștia să fie preparați ca electrozi sub formă de peliculă [25]. Potențialul de utilizare a  $\text{Cu}_2\text{O}$  în dispozitive semiconductoare a fost recunoscut din anul 1920.  $\text{Cu}_2\text{O}$  deține câteva caracteristici principale care îl fac material potențial pentru utilizarea în celule solare sub formă de pelicule: natura sa netoxică, o eficiență solară teoretică bună, abundența cuprului în natură și procesul simplu și ieftin de formare a stratului semiconductor.  $\text{Cu}_2\text{O}$  are valoarea eficienței teoretice de conversie solară de 10-20%. Prin urmare, este unul dintre cele ieftine și disponibile materiale semiconductoare pentru celule solare. În plus,  $\text{Cu}_2\text{O}$  are o bandă interzisă de 2,0 eV, care este în intervalul acceptabil pentru conversia energiei solare, deoarece toate materialele cu benzi interzise între 1 eV și 2 eV sunt considerate materiale favorabile pentru celule fotovoltaice [26-28].

Datorită utilizării în strat subțire, impusă de aplicația practică, acest oxid a fost obținut în principal sub formă de pelicule. Pelicule cu un conținut de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , fază unică și cu orientare singulară a cristalelor au fost crescute pe MgO prin epitaxie moleculară asistată de plasmă, folosind atât oxigen pur cât și amestec de argon-oxigen. Viteza de creștere a nanoparticulelor este redusă în cazul utilizării amestecului de gaze, dar mozaicitatea și textura peliculelor sunt reduse de asemenea, rezultând pelicule cu cristalinitate mărită, ceea ce le oferă aplicabilitate ca materiale absorbante de înaltă calitate pentru dispozitive cu celule solare [29].

Y. Wang et al. au depozitat pelicule de  $\text{Cu}_2\text{O}$  pe substraturi de sticlă și silice prin procesul de împrăștiere reactivă. S-a demonstrat ca structura peliculelor obținute este puternic influențată de condițiile depunerii (presiune totală și debitul oxigenului). La presiune mică, creșterea peliculelor a avut o orientare (100), iar la presiune mare a fost evidențiată o altă orientare (111). Pentru peliculele suficient de groase, această orientare inițială a fost menținută, chiar dacă condițiile au fost modificate pentru celălalt tip de orientare, iar stratul inițial s-a comportat ca un strat „sămânță” [30]. B. S. Li et al. au obținut pelicule de  $\text{Cu}_2\text{O}$  prin metoda de împrăștiere magnetronică cu frecvență radio [31]. Creșterea straturilor de  $\text{Cu}_2\text{O}$  cu orientare controlată a cristalelor este obținută prin procesul de expunere la  $\text{O}_2$  după depunere și s-a arătat rolul modificatorilor și a stabilităților relative a planurilor cristaline de  $\text{Cu}_2\text{O}$  în diverse medii de creștere [22, 32].  $\text{Cu}_2\text{O}$  poate fi utilizat ca senzor [33], catalizator [34], diode [35], celule solare [36-37], etc.

**CuO** (tenoritul) este un mineral de culoare neagră sau gri, având o densitate de 6,3 g/cm<sup>3</sup>. Este opac și nu prezintă proprietăți magnetice. Structural aparține sistemului monoclinic-prismatic, grupului spațial C2/c.

Oxidul de cupru (II) este utilizat ca pigment pentru colorarea sticlei, a ceramicii, a porțelanului și a pietrelor artificiale, în baterii și electrozi, în vopsele antivegetative, în galvanizare, în fluxuri de sudare pentru bronz, pentru îndepărtarea sulfului din uleiuri, pentru lustruirea sticlei optice și ca un catalizator. Se folosește, de asemenea, pentru a prepara diferiți compuși de cupru. Oxidul de cupru (II) se găsește în natură ca mineral tenorit și paramelaconit. Acesta diferă ca structură cristalină: tenoritul există ca cristale triclinice, în timp ce paramelaconitul este format din cristale cubice tetraedrice. Proprietățile CuO sunt prezentate pe scurt în tabelul 5 [17].

Datorită proprietăților fizice și chimice ale oxizilor care sunt strict dependente de morfologia lor, în ultima perioadă s-au depus eforturi considerabile pentru sintetizarea CuO cu diferite tipuri de nanostructuri. Marea diversitate de aplicații necesită nanostructuri cu morfologii și funcționalități distincte: structuri rectangulare (forma nanostructurilor de CuO poate fi modificată din nanobats în nanotije și nanopetale, prin ajustarea pH-ului reacției) [38], ace [39], tije [40], flori [41], tuburi [42], etc. H. Zhang et al. au obținut nanostructuri cu aspect de

conopidă, cu formă de curele nanometrice, și nanostructuri cu aspect de pene, prin metoda depunerii chimice. Proprietățile electrochimice ale CuO sunt puternic influențate de morfologie, autorii obținând cea mai bună capacitate specifică și cea mai bună reversibilitate pentru nanoparticulele cu aspect de conopidă [43]. T. Koh et al. au investigat modul în care atmosfera de creștere, timpul de depunere, scanarea substratului și temperatura afectează morfologia peliculelor de CuO, care pot fi obținute sub diverse forme nanostructurale prin depunderea jet-microplasmă în condiții de presiune ridicată [44].

Tabelul 5. Proprietățile oxidului de cupru (II)

Proprietate fizică/termochimică	CuO
Culoare	negru
Structură cristalină	monoclinic
Densitate	6,31 g/cm <sup>3</sup>
Punct de topire	1446 °C
Solubilitate	Insolubil în apă și alcooli Solubil în soluție de amoniac și acizi diluați
$\Delta H_f^\circ$	-37,60 kcal/mol
$\Delta G_f^\circ$	-31,00 kcal/mol
$S^\circ$	10,18 cal/grad·mol
$C_p$	10,11 cal/grad·mol

CuO este un semiconductor de tip p cu banda interzisă 1,21-1,51 eV și structură cristalină monoclinică. CuO este mai stabil termic decât Cu<sub>2</sub>O, oxidarea acestuia conducând la formarea CuO [19]. F. Bayansal et al. au obținut nanostructuri de CuO sub formă de pelicule cu grosimea ~100 nm, iar banda interzisă a fost calculată între 1,37 și 1,47 eV [45]. Wang et al. au obținut nanoparticule de CuO cu diametrul mediu de 4 nm, preparate prin iradierea cu microunde folosind ca reactivi acetat de Cu(II) și NaOH și etanol ca solvent. Particulele astfel obținute au forme regulate, distribuție uniformă a dimensiunii și puritate mare. Banda intrzisă obținută din rezultatele măsurărilor optice este 2,43 eV [46].

Hidrogenul poate reduce CuO la Cu<sub>2</sub>O chiar și la 300 K [47]. CuO este utilizat ca senzor [41], catalizator [48], anod pentru baterii Li-ion [49-50], electrod pentru condensatori [43], agent antibacterian [51], etc.

### 1.3.2. Cobaltul și oxizii săi

Cobaltul este elementul chimic cu numărul de ordine 27, un metal tranzițional situat în grupa VIII B. Este un metal alb, ușor albăstrui. A fost descoperit de suedezul G. Brandt, iar originea denumirii este cuvântul german kobald, care înseamnă spiriduș.

Pe lângă stările de oxidare stabile (+2 și +3) se cunosc de asemenea stările de oxidare: 0, +1, +4, și +5. Cobaltul are izotopii naturali Co-59 (99,8%) și Co-57 (0,2%), și izotopul radioactiv Co-60. Metalul a fost izolat de Brandt în 1735 și identificat ca element de Bergman în 1780. Se găsește în natură dar în concentrații mici (0,0025% în scoarța terestră și 0,02 μg/L în apa de mare).

Majoritatea cobaltului se găsește în roci, dar se poate găsi și în cărbuni, sol și este prezent în urme în plante și animale, unde este element esențial (intră în compoziția vitaminei B12). Cea mai importantă utilizare a cobaltului este la



fabricarea materialelor rezistente la uzură și a superaliajelor. Aliajele sale au demonstrat o rezistență ridicată la coroziune și oxidare la temperaturi ridicate. De asemenea, anumite aliaje sunt utilizate la desulfurarea și lichefierea cărbunelui și hidrocracarea șistului de țiței brut. Catalizatorii de cobalt sunt utilizați în multe procese industriale. Oxidul de cobalt este utilizat la obținerea sticlelor, pentru a le conferi culoare roz sau albastră. Cobalt-60 radioactiv este utilizat în radiografie și sterilizarea alimentelor [17].

Există în două forme cristaline:  $\alpha$ -hexagonală, stabilă până la 420 °C și forma  $\beta$ , cubică cu fețe centrate, stabilă la temperaturi mai ridicate. Cobaltul este feromagnetic până la  $T_C=1393$  K. Se obține în principal din minerale de cupru și nichel la prelucrarea cărora se obține un concentrat de cobalt care este dizolvat în acizi, care prin prelucrare conduce la obținerea oxizilor de cobalt și ulterior prin reducerea acestora rezultă cobalt metalic. Combinațiile formate de cobalt la stările de oxidare +2 sunt cele mai stabile, iar oxizii de cobalt la valență mai mare de +3 sunt instabili [52]. Proprietățile metalului sunt prezentate în tabelul 6 [17-18]. Cei mai importanți reprezentanți ai oxizilor de cobalt sunt prezentați pe scurt în cele ce urmează.

Tabelul 6. Proprietățile fizice ale cobaltului

Proprietate fizică	Cobalt
Culoare	Alb-auriu
Structură cristalină	$\alpha$ hexagonală $\beta$ cubică cu fețe centrate
Densitate	8,86 g/cm <sup>3</sup>
Conductivitate termică (25 °C)	100 W/(m·K)
Rezistivitate electrică (0 °C)	5,6 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$
Coefficient de dilatare termică liniară (40 °C)	$1,336\cdot 10^{-5}/^\circ\text{C}$
Coefficientul lui Poisson	0,32
Punct de topire	1493 °C
Punct de fierbere	2927 °C

**CoO(OH)** oxihidroxidul de cobalt este un precursor al CoO având structură hexagonală, în care un cation divalent este localizat în golul octaedric, fiind coordinat de 6 atomi de oxigen hidroxilici. La temperatura de 280 °C, în atmosferă de heliu dă naștere la Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, iar la temperatura de 850 °C, în aceleași condiții, conduce la formarea CoO [53]. CoOOH este utilizat ca material pentru electrozi în supercondensatoare deoarece prezintă stabilitate bună, suprafață specifică mare și datorită ratei ridicate de reacții de oxidare/reducere electrochimică. În plus, oxihidroxidul de cobalt este un material potrivit pentru stocare de sarcină (supercondensatoare) datorită structurii stratificate cu spații interplanare largi, conductivității mari, morfologiei micrometrice/nanometrice și a costului redus [54-57]. CoOOH a fost de asemenea utilizat ca senzor electrochimic pentru detecția non-enzimatică a apei oxigenate (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) și a hidrazinei (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) în soluție alcalină [58] sau a glucozei [59-60].

**CoO** monoxidul de cobalt/oxidul cobaltos (verde măsliniu-marونی) are structură cubică de clorură de sodiu (NaCl) constând în două subrețele ce se întrepătrund, cubice cu fețe centrate, ale ionilor Co<sup>2+</sup> și O<sup>2-</sup>. Fiecare ion este înconjurat de 6 ioni de semn contrar, iar parametrul de rețea este 4,260 Å [61]. La temperatura de 200-600 °C poate fi oxidat la Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, iar la 850-1000 °C, în aer se

descompune la CoO [53]. CoO este un material antiferomagnetic [53, 62] ale cărui caracteristici magnetice și aplicații au fost intens studiate [63-64].

Oxidul de cobalt (II) este preparat prin încălzirea carbonatului de cobalt ( $\text{CoCO}_3$ ), a oxidului de cobalt ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ), sau a tetraoxidului de tricobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) la temperaturi ridicate, într-o atmosferă neutră sau puțin reducătoare. În tabelul 7 sunt prezentate proprietățile CoO [17-18].

Tabelul 7. Proprietățile CoO

Proprietate fizică/termochimică	CoO
Culoare	Gri închis
Structură cristalină	Cubică
Densitate	6,44 g/cm <sup>3</sup>
Punct de topire	1935 °C
Solubilitate	Insolubil în apă Solubil în acizi și baze
$\Delta H_f^\circ$	-56,86 kcal/mol
$\Delta G_f^\circ$	-51,19 kcal/mol
$S^\circ$	12,67 cal/grad·mol
$C_p$	13,19 cal/grad·mol

Oxidul de cobalt (II) este folosit ca pigment pentru ceramică și vopsele; pentru uscarea vopselelor, lacurilor și uleiurilor; pentru colorarea sticlei; ca și catalizator și pentru prepararea altor săruri de cobalt. Produsul comercial este format dintr-un amestec de oxizi de cobalt. CoO este utilizat ca material electrod pentru baterii [65-68], electrod în supercondensatoare [69-71], absorbant de microunde [72-73], catalizator pentru oxidarea apei [74-75], reducerea fotocatalitică a  $\text{Cr(VI)}_{(\text{aq})}$  [76], oxidarea etilbenzenului [77], etc.

**Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** (trioxidul de dicobalt/oxid cobaltic) este o formă mai puțin stabilă a oxidului de cobalt. Este un oxid cu structură hexagonală ( $a=b=4,610 \text{ \AA}$ ,  $c=5,750 \text{ \AA}$ ) [61]. Poate fi obținut prin calcinarea sărurilor de cobalt în aer, la temperatură joasă (180 °C) [78]. Acest oxid este utilizat sub formă de compozită ( $\text{ZnO-Co}_2\text{O}_3$ ) ca fotocatalizator pentru degradarea n-undecanului și sinteza alcoolilor superiori din gaz de sinteză ( $\text{Cu-Co}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [79-80]; proprietățile sale sunt prezentate în tabelul 8 [18]. Oxidul de cobalt (III) este folosit ca pigment pentru porțelan și ceramică și pentru colorarea emailurilor [17].

Tabelul 8. Proprietățile Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Proprietate fizică/termochimică	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Culoare	Negru-cenușiu
Structură cristalină	Hexagonală
Densitate	5,18 g/cm <sup>3</sup>
Descompunere	895 °C
Solubilitate	Insolubil în apă Solubil în acizi minerali concentrați

**Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** (tetraoxidul de tricobalt) este în condiții normale forma favorizată termodinamic a oxidului de cobalt; are structură de spinel normal cu parametrul de rețea  $a=8,080 \text{ \AA}$ . Există două feluri de ioni de Co, cei coordinați tetraedric  $\text{Co}^{2+}$  și cei coordinați octaedric  $\text{Co}^{3+}$ , în raport  $\text{Co}^{2+}:\text{Co}^{3+}=1:2$ , celula unitate fiind mare (56

atomi) din care 8  $\text{Co}^{2+}$ , 16  $\text{Co}^{3+}$  și 32  $\text{O}^{2-}$  [61]. Proprietățile  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sunt prezentate în tabelul 9 [17, 81].

Tabelul 9. Proprietățile  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 

Proprietate fizică/termochimică	$\text{Co}_3\text{O}_4$
Culoare	Negru
Structură cristalină	Cubică
Densitate	6,07 g/cm <sup>3</sup>
Descompunere	~900 °C
Solubilitate	Insolubil în apă Solubil în acizi și baze
$\Delta H_f^\circ$	-212,95 kcal/mol
$\Delta G_f^\circ$	-184,99 kcal/mol
$S^\circ$	24,5 cal/grad·mol
$C_p$	29,5 cal/grad·mol

$\text{Co}_3\text{O}_4$  este o componentă minoră a oxizilor comerciali de cobalt. Se utilizează în ceramică, pigmenți și emailuri. Alte aplicații se referă la roțile de șlefuire, la semiconductori și la prepararea cobaltului metallic.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  poate fi obținut din carbonatul de cobalt (II), oxidul de cobalt (II)/cobalt (III) sau oxihidroxidul de cobalt  $\text{CoO}(\text{OH})$  prin încălzire în aer, la temperaturi de peste 265 °C [17].

$\text{Co}_3\text{O}_4$  este utilizat ca și condensator pentru stocare de energie [82-87], material anod pentru baterii litiu-ion [88-91], senzor [92-97], catalizator în reacții precum oxidarea CO [98], combustia metanului [99], generarea hidrogenului din apă [100] și degajarea oxigenului [101-102].

### 1.3.3. Cromul și oxizii săi

Cromul (Cr) este un metal tranzițional cu numărul de ordine 24, situat în grupa VI B a sistemului periodic, având configurație electronică:  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ . Este un metal alb, dur, casant. Cromul este un material feromagnetic. Este rezistent la acțiunea agenților chimici, nu se oxidează în aer și se dizolvă în acid clorhidric și sulfuric, iar în acid azotic (pasivează cromul) și apă regală doar la cald. Cromul se obține din oxizi prin reducere cu siliciu sau calciu, sau din săruri pe cale electrochimică [52].

Stările de oxidare stabile sunt +2, +3 și +6, iar pe lângă acestea sunt cunoscute și stările de oxidare +4, +5 și 0. Cromul are următorii izotopi: Cr-50 (4,31%), Cr-52 (83,76%), Cr-53 (9,55%), Cr-54 (2,386%). Cromul se găsește în minerale, iar abundența sa în scoarța terestră este 0,01%; concentrația în apa de mare este de 0,3 μg/L. Elementul a fost descoperit de L. N. Vaquelin în 1797. Cea mai importantă aplicare a cromului este producția de oțel [17]. Datorită caracteristicilor sale cromul este utilizat în diferite industrii precum: galvanizarea, vopsirea pieilor, obținerea vopselelor, industria coloranților, obținerea fungicidelor, industria ceramică, obținerea fotografiilor, a aliajelor pe bază de crom, etc. [103-104].

Denumirea acestui metal vine de la grecescul khroma, care înseamnă culoare, datorită culorilor diferite ale acestuia la diferite stări de oxidare ( $\text{Cr}^{2+}$  galben,  $\text{Cr}^{3+}$  verde,  $\text{Cr}^{6+}$  portocaliu). În natură cromul este un element foarte răspândit sub forma de combinații în minerale. Cromul are structură cubică hexoctaedrică, aparținând grupului spațial  $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ . Tabelul 10 prezintă câteva dintre proprietățile fizice ale cromului [17-18].

Tabelul 10. Proprietățile fizice ale cromului

Proprietate fizică	Crom
Culoare	Alb-albăstrui
Structură cristalină	Cubică
Densitate	7,19 g/cm <sup>3</sup>
Potențial de electrod standard	0,71 V
Conductivitate termică (25 °C)	93,9 W/(m·K)
Rezistivitate electrică (20 °C)	12,9 μΩ·cm
Coeficient de dilatare termică liniară (25 °C)	4,9·10 <sup>-6</sup> /°C
Punct de topire	1907 °C
Punct de fierbere	2679 °C

Se cunosc foarte multe combinații ale cromului di-, tri- sau hexavalent, un număr redus de compuși ai cromului tetra sau pentavalent și o singură combinație complexă a cromului monovalent ( $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_3]\text{ClO}_4$  - percloratul de crom I tri-a,<sub>a</sub><sup>I</sup> - dipiridil). Deoarece este utilizat pe scară largă în mai multe domenii, cromul se găsește ca poluant (metal greu) în zonele industriale. Cele două forme stabile în natură sunt Cr(III) și Cr(VI), care prezintă proprietăți chimie, mobilitate și toxicitate diferite (Cr(VI) este toxic pentru microorganisme, plante, animale și oameni). Cromul hexavalent este forma cea mai stabilă în mediu oxidant, iar cromul trivalent este mai stabil în condiții reducătoare. Cr(VI) este considerat cancerigen dacă se ingerează. Cr(III) este un element esențial în urme, deoarece unele procese metabolice nu pot funcționa normal dacă există deficiențe de crom în organismele animale și umane. Este mai puțin toxic și mai puțin mobil deoarece precipită sub formă de hidroxid. Toxicitatea Cr(III) este de 500-1000 de ori mai redusă față de cea a Cr(VI), dar poate deveni toxic în concentrații mari. Din aceste motive există numeroase studii cu privire la bioremedierea și depoluarea apelor și solurilor afectate de crom [103-109].

**CrO<sub>2</sub>** este un oxid metalic potrivit pentru dispozitive spintronice. Este feromagnetic la temperatura camerei ( $T_C \sim 395$  K) și are o structură de bandă semimetalică (momentul magnetic este  $2\mu_B$  per atom de crom, cu nivelul Fermi pentru puțini spini în banda izolatoare dintre stările oxigen p și crom d) [110-111]. Teoretic poate fi polarizat 100% la nivel Fermi.

Are structură de rutil cu celula unitară tetragonală ( $a=b=4,419$  Å și  $c=2,912$  Å,  $P4_2/mnm$ ) și constă în atomi de crom coordinați octaedric de către atomii de oxigen, având atomii de oxigen aranjați în formă de „panglică” paralel cu axa c [111].

Are caracter metastabil și din acest motiv obținerea la temperatură joasă este dificilă, fiind necesare condiții speciale pentru a împiedica reducerea la Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, care are loc în timp la temperatură și presiune normală. Pe suprafața particulelor de CrO<sub>2</sub> se formează particule stabile de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [112], iar pentru a împiedica schimbarea stării de oxidare a cromului, unele dintre particulele de CrO<sub>2</sub> pot fi acoperite cu un strat subțire de aur, pentru o stabilitate mărită [113]. A fost obținut prin mai multe metode de descompunere din diferiți precursori la temperaturi de ~400 °C și presiune: CrO<sub>3</sub> [113-114] Cr<sub>8</sub>O<sub>21</sub> [115], CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [110], etc.

**CrO<sub>3</sub>** poate fi obținut sub forma unui precipitat roșu-portocaliu prin adaos de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> în soluții apoase de Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sau K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Acest oxid este ușor solubil în apă și este foarte toxic, nu este stabil termic peste temperatura sa de topire (197 °C), când pierde oxigen în favoarea altor compuși în stări intermediare (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [116].

Oxidul de crom (VI) este utilizat pentru placarea cu crom, ca agent de oxidare pentru conversia alcoolilor secundari în cetone (oxidarea Jones), ca inhibitor

de coroziune, la purificarea uleiului și în amestecuri cromice pentru curățarea articolelor de laborator din sticlă. Tabelul 11 prezintă proprietățile  $\text{CrO}_3$  [17-18].

Tabelul 11. Proprietățile  $\text{CrO}_3$ 

Proprietate fizică/termochimică	$\text{CrO}_3$
Culoare	Roșu închis
Densitate	2,70 g/cm <sup>3</sup>
Punct de topire	197 °C
Descompunere	250 °C
Solubilitate	Solubil în apă 61,7 g/100 mL la 0 °C Solubil în acid sulfuric și azotic

$\text{CrO}_5$  este un compus instabil format prin adăugarea unei soluții acidulate de  $\text{H}_2\text{O}_2$  într-o soluție de cromat sau bicromat metalic, precum cromat de sodiu sau bicromat de potasiu. Cromatii de culoare galbenă și bicromatii portocalii în general se transformă în albastru închis pe măsură ce se formează peroxidul de Cr(VI). Acest compus conține un ligand oxo și doi liganzi peroxo, conducând la un total de 5 atomi de oxigen per atom de crom.  $\text{CrO}_5$  se descompune cu formare de  $\text{CrO}_3$  și este un agent oxidant bun, dar nu este folosit datorită stabilității reduse [117].

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  oxidul de crom (III) se găsește în natură sub formă de mineral rar numit eskolaite. Este cel mai stabil dintre oxizii cromului și se prezintă sub formă de pulbere de culoare verde. Este opac și are densitatea 5,18 g/cm<sup>3</sup>. Are structură hexagonală [52], și se obține prin calcinarea trioxidului de crom  $\text{CrO}_3$  [118] sau prin reducerea dicromatului de potasiu prin calcinare cu cărbune. Structura de corindon ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) este o rețea romboedrică ce conține 8 grupări  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , coordinare 6:4 în care atomii de oxigen sunt aranjați într-o structură hexagonală compactă, iar atomii de crom ocupă 2/3 din golurile octaedrice; astfel, fiecare atom de crom este înconjurat octaedric de 6 atomi de oxigen, iar fiecare atom de oxigen este înconjurat de 4 atomi de crom [119-120].

Oxidul de crom (III) este folosit ca pigment pentru obținerea culorii verzi, în special pentru sticlă și țesături. Alte aplicații importante sunt în metalurgie; ca o componentă a cărămizilor refractare, a materialelor abrazive și a ceramicii; și ca un catalizator în hidrogenare, hidrogenoliză și multe alte reacții organice de conversie. De asemenea, este utilizat pentru a prepara alte săruri de crom. Tabelul 12 prezintă câteva proprietăți ale  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [17-18].

Oxidul de crom (III) poate fi preparat prin mai multe metode care includ: arderea metalului în oxigen, încălzirea hidroxidului de crom (III), încălzirea oxidului de crom (VI),  $\text{CrO}_3$ , încălzirea bicromatului de amoniu  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  și prin încălzirea unui amestec de cromat de sodiu,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  sau bicromat de sodiu,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  cu sulf, urmat de tratarea cu apă pentru a îndepărta sulfatul de sodiu solubil format în reacție [17].

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  este cea mai stabilă fază oxidică a cromului la temperatura camerei, în aer [121].  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se mai poate obține și prin încălzirea oxidului hidratat,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . În stare hidratată se obține prin adăugarea unei soluții de hidroxid alcalin, amoniac sau carbonat, în soluția de Cr(III) sub forma unui gel voluminos albastru-verzui ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) puțin solubil în apă. Din punct de vedere acido-bazic, are caracter amfoter, dizolvându-se atât în acizi cu formare de săruri de Cr(III) ( $[\text{Cr}(\text{OH})_2]_6^{3+}$ ), cât și în hidroxizi alcalini cu formare de hidroxocromiți ( $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{OH})_2$ ) sau  $[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{OH})_2]^-$  [122].

Tabelul 12. Proprietățile Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Proprietate fizică/termochimică	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Culoare	Verde
Structură cristalină	Hexagonală compactă
Densitate	5,22 g/cm <sup>3</sup>
Punct de topire	2330 °C
Punct de fierbere	3000 °C
Solubilitate	Insolubil în apă și alcooli
$\Delta H_f^\circ$	-272,4 kcal/mol
$\Delta G_f^\circ$	-252,9 kcal/mol
$S^\circ$	19,41 cal/grad·mol
$C_p$	28,37 cal/grad·mol

Oxizii metalelor tranziționale precum Mn, Cr, Cu, Co sunt catalizatori eficienți și economici pentru oxidarea completă a compușilor organici volatili. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cristalin favorizează formarea dioxidului de carbon și este unul din candidații cu potențial ridicat pentru oxidarea totală a compușilor organici. Majoritatea compușilor organici volatili emiși industrial sunt dăunători atmosferei și sănătății umane. Oxidarea catalitică este o cale promițătoare de înlăturare a acestor compuși, iar caracteristicile necesare sunt disponibilitatea și eficiența ridicată [123-124].

Pentru ca nanoparticulele de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> să poată fi utilizate pe larg în domenii precum cataliza [125], rezistența la uzură [126], senzori [127], pigmenți [128], materiale nanocompozite [129-131], etc., este important să se dezvolte procese de obținere economice. Se cunosc mai multe metode de preparare a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: descompunerea soluțiilor de azotați de Cr(III) [132], sol-gel [133], hidrotermală [134], co-precipitare [135], combustie în soluție [136], etc. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este un material cu potențial pentru aplicarea ca barieră pentru permeabilitatea hidrogenului datorită proprietăților intrinseci, stabilitate termică bună, inerție chimică și rezistență la oxidare [137].

Între oxizii metalici de tip p, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (E<sub>g</sub> ~3,4 eV) are caracteristici unice: duritate mare (29,5 GPa) și punct de topire înalt (~2300 °C), inerție chimică, rezistență mare la uzură și rezistență la oxidare la temperaturi ridicate [127].

Este un material izolator și antiferomagnetic cu o temperatură Neel de 307 K [113]. V. M. Gurevich et al. au investigat proprietățile magnetice ale Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și au obținut date cu privire la tranziția de la starea antiferomagnetică la cea paramagnetică la 228–457 K și au determinat următorii parametri pentru această tranziție: temperatura Neel  $T_N = 307$  K,  $\Delta_{tr}S = 6,11 \pm 0,12$  J K<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup> și  $\Delta_{tr}H = 1,87 \pm 0,04$  kJ mol<sup>-1</sup> [116].

Cromații și bicromații sunt săruri de diferite culori și sunt agenți oxidanți puternici în soluție acidă [52]. Cromiți sunt compuși binari (MCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) cu structură de tip spinel care se va discuta în capitolul următor.

## 1.4. Oxizi metalici micști

### 1.4.1. Structura spinelică

Oxizii de tip spinel sunt o clasă importantă de oxizi metalici micști având formula generală  $AB_2O_4$ , unde A și B sunt cationi cu stări de oxidare 2+, respectiv 3+, ocupând interstițiile tetraedrice (Th) și octaedrice (Oh) ale unui aranjament cubic cu fețe centrate al anionilor de oxigen. Formula spinelilor poate fi reprezentată ca  $A^{x+}B_2^{y+}O_4$ , unde A și B reprezintă cationii metalici la stările de oxidare x și y, iar din suma lor  $1x+2y=8$ , rezultă trei situații:

- x=2 și y=3
- x=4 și y=2
- x=6 și y=1 [138]

Primele cercetări asupra structurii acestor compuși au fost realizate de W. H. Bragg și S. Nishikawa în 1915. Structura spinel prezintă 64 de interstiții tetraedrice și 32 de interstiții octaedrice, și doar 8 dintre interstițiile Th și 16 dintre interstițiile Oh sunt ocupate de către cationii A și B. Există două structuri de acest tip: prima dintre acestea este spinelul normal, în care interstițiile Th sunt ocupate de cationii  $A^{2+}$ , iar interstițiile Oh de cationii  $B^{3+}$ , iar cea de-a doua este spinelul invers, în care interstițiile tetraedrice sunt ocupate de ionii  $B^{3+}$ , în timp ce un număr egal de ioni  $A^{2+}$  și  $B^{3+}$  împart interstițiile Oh [139-140].

Figura 1 prezintă celula elementară a structurii spinelice.

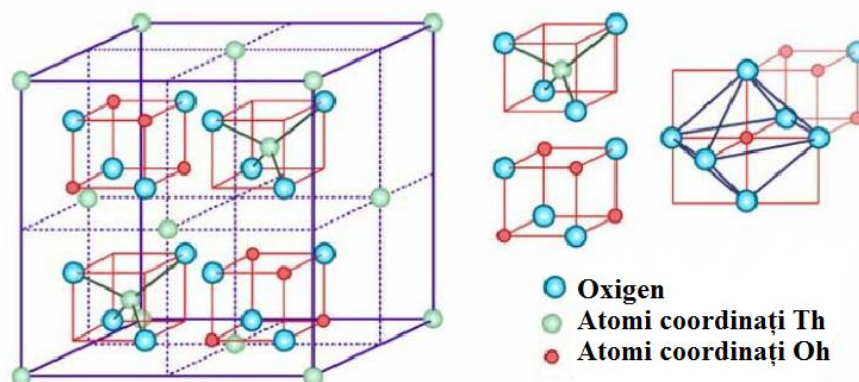


Fig. 1. Schema a patru octanți din celula elementară a unui spinel  $AB_2O_4$  [141]

Datorită proprietăților magnetice, refractare și semiconductoare relevante, oxizii de tip spinel au atras atenția domeniilor de cercetare și industrie. Structura acestor compuși este aceeași cu cea a mineralului spinel  $MgAl_2O_4$ , care este compusul părinte al acestui grup [142].

Structura ideală nu este realizată niciodată, deoarece anionii de oxigen din structura spinelică nu sunt în general localizați în pozițiile exacte ale rețelei cubice cu fețe centrate. Interstițiile disponibile într-o structură strâns împachetată a anionilor de oxigen rigizi pot încorpora doar acei ioni metalici cu raza  $\leq 0,3 \text{ \AA}$  în interstițiile Th și doar cei cu raza  $\leq 0,55 \text{ \AA}$  în interstițiile Oh. Prin urmare, pentru a încorpora cationi mai mari, precum Co, Cu, Mn, Mg, Ni, Zn, rețeaua trebuie expandată. Diferența dintre expansiunea interstițiilor Th și Oh este caracterizată de



un parametru numit parametrul oxigenului ( $u$ ). În toți spinelii ideali, acest parametru are o valoare apropiată de 0,375, dar în rețeaua reală acest model ideal este ușor deformat și corespunde de obicei valorii  $u \geq 0,375$ . Valoarea lui  $u$  crește deoarece anionii din Th sunt forțați să mergă în direcția (111) pentru a oferi spațiu cationilor A mai mari, dar fără a schimba simetria F43m, iar octaedrul devine mai mic și adoptă simetria Fd3m [143].

K. E. Sicafulus et al. au examinat rolul a trei parametri structurali care determină aranjamentul atomic în spineli (parametrul rețelei,  $a$ ; parametrul anionilor de oxigen,  $u$ ; parametrul de inversiune,  $i$ ) și au explorat relațiile care se stabilesc între acești parametri. În oxizi,  $a$  este dependent de raza medie efectivă a cationului într-un compus dat, dar fără a avea o dependență semnificativă de aranjamentul specific al cationilor ( $i$ ). Pe de altă parte,  $u$  este puternic dependent de parametrul de inversiune  $i$ . Această relație înseamnă că pentru a prezice parametrii anionilor în spineli, este necesară o cunoaștere anterioară a aranjamentului cationilor [142]. În afară de structurile ideale, spinelii pot prezenta o structură parțial inversată, mai ales în prezența cationilor dependenți de temperatură. În acest caz, ocuparea cu cationi va tinde spre o distribuție aleatoare cu creșterea temperaturii [144].

După modul de ocupare a golurilor ( $\lambda$  - factorul de ocupare, care reprezintă fracțiunea de atomi B repartizați în golurile tetraedrice), se disting trei categorii de spineli:

- **Normali** ( $\lambda=0$ ) 8 ioni  $A^{2+}$  ocupă golurile tetraedrice și 16 ioni  $B^{3+}$  ocupă golurile octaedrice.
- **Inverși** ( $\lambda=0,5$ ) 8 ioni  $B^{3+}$  ocupă golurile tetraedrice și 8 ioni  $A^{2+}$  împreună cu 8 ioni  $B^{3+}$  ocupă golurile octaedrice.
- **Aleatori** ( $\lambda=0,33$ ) spineli cu distribuție aleatoare a cationilor [13].

#### Factorii care influențează distribuția cationilor

Proprietățile spinelilor depind atât de natura cationilor constituenți, cât și de distribuția acestora în golurile disponibile. Este importantă înțelegerea factorilor care contribuie la energia rețelei în spineli, și anume:

- **Energia elastică** - se referă la gradul de distorsiune a structurii cristaline, datorită diferențelor dintre razele ionice; astfel, cationii mici ( $r=0,225-0,4$  Å) preferă interstițiile Th, iar cei cu raze mai mari pe cele Oh.

- **Energia electrostatică (Madelung - E)** - această constantă a fost calculată de E. Verwey et al. ca funcție de parametrul oxigenului  $u$  și distribuția sarcinilor între cele două goluri, arătând că energia este dependentă de parametrul  $u$ . Pentru  $u > 0,379$  distribuția normală e mai stabilă, iar pentru valori mai mici ale  $u$  aranjamentul invers deține o constantă Madelung mai mare. Prezența a doi cationi în golurile Oh, în spinelul invers, conduce la creșterea energiei Madelung. Valoarea critică pentru  $u$  este 0,38142 ( $u > 0,381 \rightarrow$  spinel normal,  $u < 0,381 \rightarrow$  spinel invers) [145].

Energia electrostatică interionică (Ec. 1) se exprimă ca:

$$E = M \cdot e^2 / a \quad (1)$$

Unde, M este constanta Madelung și este 1,6-1,8, e reprezintă sarcina ionului, iar a este constanta de rețea. Prin urmare, cationii cu sarcină mai mare preferă interstițiile octaedrice și cei cu sarcină mai mică pe cele tetraedrice [13].

- **Energia de stabilizare în câmp cristalin** - datele obținute folosind teoria câmpului cristalin, de către D. S. McClure et al. [146] pentru preferințele energetice pentru golul octaedric, arată că sistemele cu configurația  $d^5$  și  $d^{10}$  nu au energie de



stabilizare în câmp și în consecință nici o preferință pentru goluri. Ionii  $d^3$  prezintă cea mai puternică preferință pentru golurile octaedrice, iar cationii  $d^4$  și  $d^9$  pot fi stabilizați prin distorsiunea Jahn-Teller (octaedrul format de anioni este alungit sau compresat după direcția z, iar nivelurile energetice duletul ( $e_g$ ) și tripletul ( $t_{2g}$ ) se scindează). Scindarea dubletului este mai mare, iar în cazul alungirii, orbitalul  $d_{z^2}$  se stabilizează mai bine decât orbitalul  $d_{x^2-y^2}$ . Contribuția la energia de legătură a sistemului este doar de 5-10% și este factorul decisiv atunci când ceilalți parametri sunt constanți.

- **Scindarea orbitalilor d** – se face ținând cont de diferențele dintre energiile de stabilizare a cationilor în câmp cristalin pentru coordinațiile Oh în comparație cu cele Th. Pentru estimarea diferenței de energie se poate presupune că ionii de oxigen oferă un câmp cristalin slab.

- **Efectele polarizării** – polarizarea poate fi considerată gradul de distorsionare a norului electronic din jurul unui ion. Acest lucru poate rezulta din distorsiunea neglijabilă și înlăturarea unui electron dintr-un ion spre ionul vecin, rezultând o legătură covalentă pură și una ionică pură. Acest fenomen este întâlnit doar în cazul ionilor simetrici cu configurații electronice  $d^5$  și  $d^{10}$ , care prezintă tendință pentru covalență și preferă coordonarea tetraedrică [145].

#### 1.4.2. Cromiții ( $Cr_2O_4^{2-}$ )

Oxizii metalici micști având componentă principală  $Cr_2O_3$  sunt cunoscuți ca și cromiți. Cromul (III) este stabilizat în interstițiile Oh, având toți orbitalii parțial ocupați; din acest motiv Cr(III) preferă întotdeauna interstițiile Oh și este un spinel normal.

Cromiții cristalizează în structură spinelică și au formula  $ACr_2O_4$ . Structura spinelică este cubică și are două tipuri de poliedre de coordinare constituite din anionii de oxigen (tetraedrice și octaedrice), care găzduiesc cationii bivalenți  $A=Mg, Co, Fe, Ni, Zn, Cu, Pb$  și cationii  $Cr^{3+}$ . Există două tipuri de structuri spinel: normal și invers. În spinelii normali, cationii A și B ocupă siturile octaedrice și tetraedrice, iar în structura de spinel invers, jumătate din cationii B ocupă siturile tetraedrice și cealaltă jumătate ocupă siturile octaedrice împreună cu cationii A. Formula generală a cromiților este  $(A_iCr_{1-i})[A_{1-i}Cr_{1+i}]O_4$  unde parantezele ( $\phantom{}$ ), [ $\phantom{}$ ] denotă siturile tetraedrice A și octaedrice B, iar  $i$  este parametrul de inversiune. Orice abatere de la structura ideală de spinel implică variația semnificativă a proprietăților magnetice și este legată de metoda de preparare [147-148]. Cationii  $A^{2+}$  sunt localizați în interstițiile tetraedrice într-o subrețea cu structură de diamant, formată de anionii de oxigen, în timp ce cationii  $Cr^{3+}$  coordinați octaedric formează o subrețea de tipul piroclorit cu anionii de oxigen. Natura și tipul interacțiilor intra- și/sau inter-interstițiilor sunt principala cauză a stării magnetice de bază în aceste materiale. În particular, preferința puternică a ionului  $Cr^{3+}$  față de coordonarea octaedrică minimizează dezordinea rețelei spinelilor, cromiții ( $ACr_2O_4$ ) având natură ferimagnetică [149].

##### 1.4.2.1. Cromitul de cobalt $CoCr_2O_4$

Materialele multiferice sunt materiale în care două sau trei dintre proprietățile feroelectricitate, feromagnetism, și feroelasticitate se petrec simultan în aceeași fază [150]. Aceste materiale, în care coexistă magnetizarea și polarizarea, sunt potențiali candidați pentru materiale spin-electronice, care pot permite

controlul electric al stării magnetice. Aceste materiale sunt în principal oxizi ai metalelor tranzitionale [151-152].

Sub temperatura Curie ( $T_C=97$  K),  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  prezintă atât o comportare ferimagnetică, cât și de spirală magnetică. La temperaturi mai mici, apar unele anomalii pe diagrama fazelor magnetice. Atât ionii de  $\text{Co}^{2+}$  cât și cei de  $\text{Cr}^{3+}$  sunt de natură magnetică [153].

Sub  $T_C=93-97$  K, cromitul de cobalt este un material multiferic, în care coexistă două fenomene competitive, magnetismul și feroelectricitatea provenită din polarizarea electrică, ceea ce îi oferă potențial în diferite domenii de aplicații. La scăderea ulterioară a temperaturii la 26 K se petrece tranziția la starea de spin conică [152, 154]. H. Bao et al. au demonstrat cuplarea între ordonarea feromagnetică și cea feroelectrică [155]. Temperatura de tranziție la structura ferimagnetică ( $T_C=93-97$  K pentru materialul masiv) este ușor afectată la reducerea dimensiunii particulelor sub 8 nm și descrește puternic la reducerea ulterioară la 4,5 nm [152]. Z. Tian et al. au investigat dependența proprietăților magnetice de dimensiunea particulelor, pentru nanoparticule de  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  cu dimensiuni între 2,8-19,7 nm. S-a constatat tendința de formare a agregatelor cu creșterea temperaturii de calcinare [156]. Din acest motiv s-au cercetat intensiv proprietățile electrice și magnetice ale acestui material, care sunt puternic influențate de dimensiunea particulelor, dar și de tipul și distribuția cationilor între cele două interștii ale rețelei [152, 156-158].

Din punct de vedere structural,  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  este un spinel cubic normal (Fig. 2), având formula generală  $\text{AB}_2\text{O}_4$  (unde A reprezintă interștii Th ocupate de ionii  $\text{Co}^{2+}$  și B reprezintă interștii Oh ocupate de ionii  $\text{Cr}^{3+}$ ) [142], dar poate să prezinte diferite grade de inversiune. M. Maczka et al. au obținut nanoparticule de cromit de cobalt prin metoda hidrotermală și calcinare la diferite temperaturi și au constatat că la scăderea dimensiunii particulelor apare tendința de modificare a configurației către cea de spinel invers [144].

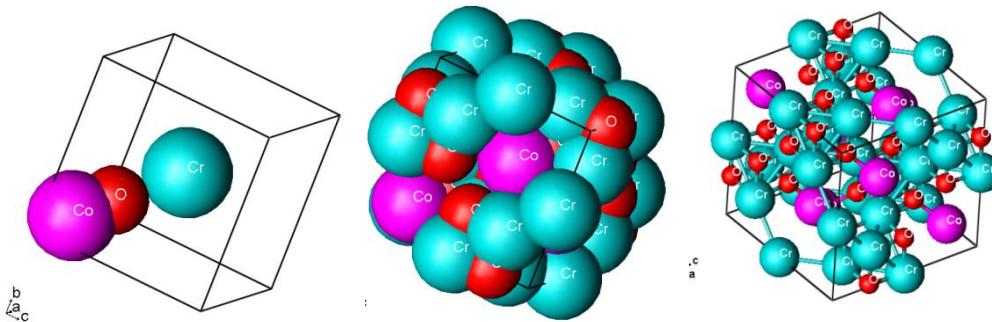


Fig. 2. Structura cristalină a cromitului de cobalt

Între oxizii metalelor tranzitionale,  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  este cunoscut ca și catalizator activ pentru o serie de reacții. În ultima perioadă, unele dintre cele mai populare aplicații ale  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  în cataliză sunt în protecția mediului, de exemplu: oxidarea CO [159], reducerea  $\text{NO}_x$  [160], combustia  $\text{CH}_4$  [161-165],  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [166-167], și 2-propanol [168], etc. J. Chen et al. au raportat combustia metanului pe o serie de catalizatori cu conținut Co-Cr, cu diferite rapoarte Co/Cr; cea mai bună performanță a fost obținută pentru raportul 1/2 ( $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ). Performanța superioară a acestui

catalizator este pusă pe seama prezenței ionilor  $\text{Cr}^{6+}$ , care dezordonează structura spinelică și intensifică adsorbția oxigenului [166, 169].

$\text{CoCr}_2\text{O}_4$  este de asemenea utilizat ca suport pentru catalizatori [159, 163] precum și ca pigment ceramic [170-171]. Culoarea compușilor cobaltului (II) variază în funcție de structura gazdă și de geometria coordinării; ionii de  $\text{Co}^{2+}$  situați în poziție tetraedrică conduc la compuși de culoare albastră [170, 172], iar cei coordonați octaedric la compuși de culoare roz [173].

Metoda de sinteză joacă un rol determinant în obținerea unui produs cu proprietăți controlate. Pe lângă metoda clasică de sinteză care este reacția în stare solidă (metoda ceramică) [155, 158, 174], necesitatea unui control riguros al caracteristicilor materialelor obținute a condus la dezvoltarea multor metode de sinteză precum coprecipitarea [162, 167, 175], metoda sol-gel [164, 166, 168], metoda Pechini [176], hidrotermală [144, 156, 177], a precursorilor polimerici [165, 170, 178], combustie în soluție [160], etc.

Datele din literatură arată că proprietățile pot fi modificate semnificativ prin dopare. R. Padam et al. au obținut prin metoda sol-gel cromiți de cobalt substituiți cu aluminiu. Ionii de aluminiu substituți ocupă interstițiile octaedrice și s-a observat o creștere a magnetizării până la 50% substituție cu aluminiu, iar apoi o scădere a acesteia [179].

H. R. Hedayati et al. au sintetizat prin metoda Pechini o serie de pigmenți, în care  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  este substituit cu ioni de  $\text{Zn}^{2+}$  și  $\text{Al}^{3+}$ , pentru minimizarea costului și a impactului asupra mediului [176]. S-a constatat că doparea cu  $\text{Zn}^{2+}$  nemagnetic conduce la dispariția ordonării magnetice spirale, în timp ce doparea cu  $\text{Ni}^{2+}$  conduce la schimbarea  $T_C$  la 86 K. Doparea cu Fe(III) mărește efectul magnetoelectric datorită creșterii interacțiunilor dintre ordonarea dielectrică și magnetică. În cazul creșterii cantității de Fe(III), se produce o schimbare a cristalizării cauzând creșterea semnificativă a  $T_C$  (175 K) și descreșterea  $T_s$ , care dispare complet la creșterea concentrației Fe(III) [155, 158].

D. Das et al. au investigat în detaliu efectul substituției Fe asupra câmpului cristalului și a schimbării divizării ionilor în interstiții, observând modificări ale momentelor magnetice și schimbarea parametrilor interatomici. Au observat de asemenea că la creșterea impurificării cu Fe, sistemul are o tendință spre formarea unei structuri de spinel invers. Aceste tendințe sunt importante pentru înțelegerea acestui sistem, deoarece ele pot conduce la modificări ale interacțiunilor magnetice de schimb asociate cu interstițiile de diferite simetrii care afectează structura magnetică și în consecință multiferoicitatea [180].

J. Chen et al. au sintetizat prin coprecipitare o serie de catalizatori  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  cu conținut diferit de ceriu (Ce) și au evaluat activitatea catalitică a acestora la combustia metanului. Cele mai bune rezultate au fost obținute pentru catalizatorul cu 5% conținut de ceriu, deoarece doparea poate deforma structura spinelică și poate cauza redistribuirea cationilor metalici, ceea ce conduce la creșterea defectelor și golurilor, care facilitează mobilitatea ionilor de oxigen și măresc astfel performanța catalizatorului [162].

C. Rath et al. au preparat nanoparticule  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  cu dimensiuni de 8 nm, folosind o metodă simplă de coprecipitare și au observat o tranziție neobișnuită de la starea paramagnetică la superparamagnetică [175]. S. K. Durrani et al. au sintetizat nanoparticule de  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  prin metoda hidrotermală și au obținut particule mari (100 nm) [181].

D. Zakutna et al. au obținut nanoparticule de  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  cu dimensiuni cuprinse între 4,4-11,5 nm folosind o metodă hidrotermală modificată, prin tratarea

termică la 300-500 °C a oleaților de cobalt și crom în amestec de solvenți, apă și etanol sau pentanol [177].

I. Mandru et al. au obținut particule de  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  cu dimensiuni cuprinse între 38-58 nm la 800 °C, prin metoda precursorilor polimerici [178]. J. Hu et al. au sintetizat cromiții de magneziu și cobalt prin metoda sol-gel, folosind glucoză ca agent de complexare și calcinarea la 1400 °C și au demonstrat că activitatea catalitică a  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  în reacția de combustie a metanului este mult superioară față de cea a  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  [164].

#### 1.4.2.2. Cromitul de cupru (II) $\text{CuCr}_2\text{O}_4$

Un cromit important este cel de cupru,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , a cărei structură a fost studiată pentru prima dată de E. F. Bertaut și C. Delorme, în anul 1954.  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  este un spinel normal distorsionat, unde ionii de  $\text{Cr}^{3+}$  sunt ușor delocalizați din poziția ideală. Structura  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  poate fi derivată din structura spinelică prin compresarea de-a lungul axei cubului, astfel încât celula unitate rezultată este tetragonală. Distribuția cationilor este normală: ionii divalenți de cupru se află în golurile A, cu patru vecini anioni de oxigen, în colțurile unui tetraedru distorsionat, iar ionii trivalenți de crom sunt situați în golurile B, cu 6 vecini ioni de oxigen în colțurile unui octaedru distorsionat. Această structură poate fi comparată cu cea a feritei de cupru, care are distribuția cationilor inversă, cu ionii de cupru în interstițiile B. În timp ce  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  este distorsionat prin compresia de-a lungul unei axe a cubului, structura  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  este alungită de-a lungul axei cubului. În spinelii cubici, interstițiile B sunt așezate la colțurile unui tetraedru. În structura  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , tetraedrul este comprimat de-a lungul unei axe a cubului și în același timp ușor răsucit după această axă [148]. Figura 3 prezintă structura cromitului de cupru.

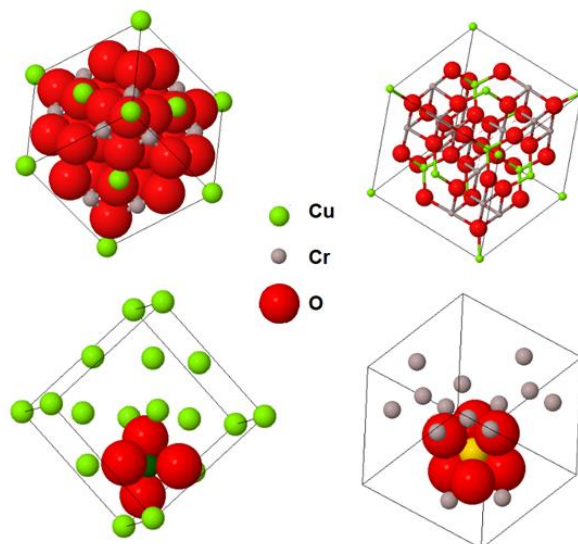


Fig. 3. Structura cristalină a cromitului de cupru (<http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/spinel.html>)

La temperatura camerei,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  este un spinel normal tetragonal distorsionat și este ferimagnetic. Distorsionarea tetragonală este o consecință a efectului Jahn-Teller al cationilor de  $\text{Cu}^{2+}$ , care înlătură degenerarea stării de bază,

conducând la aplatizarea tetraedrului  $\text{CuO}_4$  în fază tetragonală de simetrie redusă. La încălzire se transformă în fază cubică la aproximativ 600 °C, unde compresarea tetraedrului  $\text{CuO}_4$  este înlăturată (are loc tranziția de la stare de orbital ordonată la stare de orbital dezordonată) [182].

$\text{CuCr}_2\text{O}_4$  este feromagnetic, având temperatura Currie  $T_C=135$  K [148-149, 182]. Factorii determinanți, care influențează distribuția cationilor în spineli, preferențial la siturile cristalografice sunt dimensiunea (razele orbitale) și/sau electonegativitatea [143, 183].

Oxizii micști de tip spinel sunt de mare interes practic datorită utilizării lor în diferite domenii precum știința materialelor, tehnologie, protecția mediului, etc.  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  este bine cunoscut pentru utilizarea sa în cataliza unor reacții de hidrogenare [184], dehidrogenare [185], alchilare [186], oxidare [187], combustie [188], etc. și ca pigment ceramic la fabricarea de vopsele [189] și materiale ceramice [190-191].

Cromitul de cupru a fost obținut prin mai multe metode. F. Beshkar et al. au obținut materialul prin metoda clasică (reacția în stare solidă), folosind tehnica de măcinare cu bile și au testat materialul ca fotocatalizator pentru înlăturarea poluanților din ape reziduale, urmărind degradarea fotocatalitică a doi coloranți organici (eritrozină și eosin Y) [192].

Z. Hu et al. au obținut particule de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  prin metoda coprecipitării și au testat performanța nanocompozitei  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  ca fotoanod în celule solare. Odata cu creșterea cantității de dopant, compozita exercită absorbție puternică în domeniul spectral 600-900 nm, iar randamentul de conversie energetică este cu 44% mai ridicat decât în cazul celulelor solare cu electrod din pelicule de  $\text{TiO}_2$  pur [193]. Tot prin coprecipitare a fost obținut cromitul de cupru și de F. Beshkar et al. Aceștia au obținut materialul în condiții blânde și în prezența unui surfactant (dodecil-sulfat de sodiu), iar ulterior au testat activitatea fotocatalitică a materialului la degradarea a trei coloranți, mono-azo, di-azo și tri-azo, în soluție apoasă, sub iradiere UV și lumină naturală; au concluzionat că morfologia dendritică este cea mai eficientă [194].

H. Cui et al. au sintetizat cromitul de cupru prin metoda sol-gel, folosind oxid de propilenă ca agent de gelifiere. Printre avantajele acestei metode, pot fi menționate reducerea temperaturilor de calcinare și minimizarea agregării particulelor [195].

W. Yuan et al. au obținut  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  prin metoda hidrotermală și au constatat că temperatura de calcinare influențează puternic morfologia și activitatea catalitică a fotocatalizatorului. Dimensiunea particulelor crește cu creșterea temperaturii de la 600 la 800 °C, dar activitatea catalitică scade. Catalizatorul este stabil și poate fi utilizat de mai multe ori, iar  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  este un material cu potențial în degradarea coloranților organici. Cele mai bune rezultate au fost obținute pentru proba calcinată la 600 °C, la degradarea coloranților cationici, însă nu și pentru degradarea celor anionici [196].

Cromitul de cupru a fost obținut tot prin metoda hidrotermală și de către S. S. Acharyya et al., care au testat activitatea catalitică a acestuia pentru oxidarea ciclohexanului la ciclohexanonă, folosind  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Au obținut o conversie de 70% a ciclohexanului și o selectivitate de 85% a catalizatorului la 50 °C. Activitatea a rămas practic neschimbată după 8 cicluri de utilizare [197].

#### 1.4.2.3. Cromitul de cupru (I) $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$

$\text{CuCrO}_2$  (meconnellite) este un mineral de culoare roșu închis. Este opac și are densitatea 5,49 g/cm<sup>3</sup>. Aparține grupului spațial R3m din sistemul cristalin

trigonal-hexagonal.  $\text{CuCrO}_2$  are structura de delafossite ( $\text{CuFeO}_2$  este compusul părinte al acestui grup, care poartă și denumirea delafossite).

Delafositele sunt materiale semiconductoare de tip p, cu bandă interzisă largă, cu formula generală  $\text{A}^{+1}\text{B}^{+3}\text{O}_2$ , unde A este un cation monovalent precum Cu sau Ag, iar B este un metal trivalent situat între Al și La. Structura delafossite poate fi considerată ca fiind alcătuită din două straturi alternante: un strat planar de cationi A într-un model triunghiular și un strat de octaedri  $\text{BO}_6$ , aplatizat față de axa c. În funcție de orientarea fiecărui strat suprapus, structura delafossite poate adopta două forme (tipuri structurale). Prin suprapunerea a straturilor duble cu straturi formate din cationi A orientați la 180 de grade unii față de ceilalți, se formează tipul 2H (hexagonal, de simetrie  $\text{P63}/\text{mmc}$ ). Dacă straturile duble sunt suprapuse cu straturi de cationi A orientați în aceeași direcție față de celelate, dar compensate unele față de altele, într-o secvență de trei straturi, se formează tipul 3R (romboedric, simetrie  $\text{R3m}$ ). Tipurile structurale sunt prezentate în figura 4 [198].

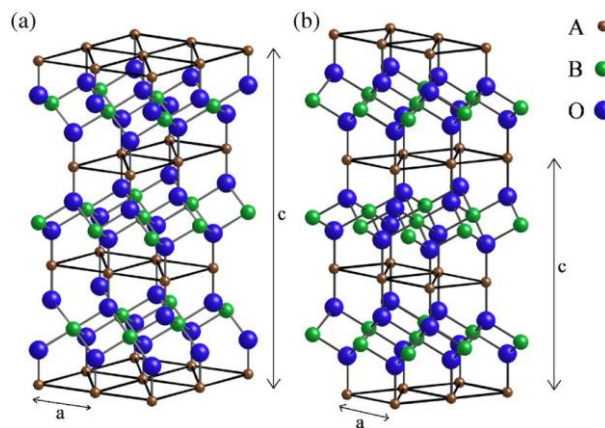


Fig. 4. Structura delafossite: (a) tip 3R -  $\text{R3m}$  și (b) tip 2H -  $\text{P63}/\text{mmc}$  [198]

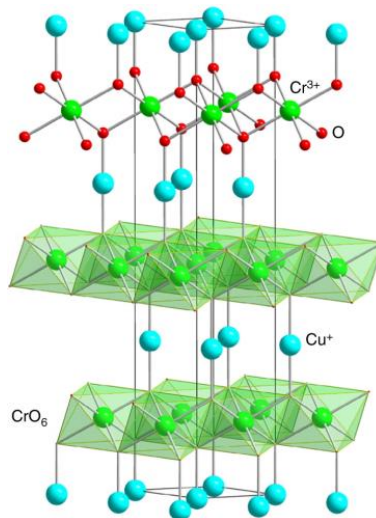
Structura delafossite se formează atunci când straturi coordonate liniar de cationi de  $\text{Cu}^{1+}$  sunt stratificate între straturi de octaedri alăturați prin margini ( $\text{CrO}_6$ ). Cationul A este în general ion de Pt, Pd, Ag sau Cu în stare monovalentă, iar cationul B este un metal trivalent tranzițional, un element din grupa a III-a, pământuri rare, sau perechi cu sarcină compensată ( $\text{B}^{2+}/\text{B}^{4+}$ ). Această structură stratificată conduce la proprietăți anizotrope [198].

Delafositele pe bază de cupru (figura 5) sunt structuri cristaline stratificate tipice cu straturi de  $\text{Cu}_2\text{O}$  și  $\text{M}_2\text{O}_3$ . Între delafositele pe bază de cupru,  $\text{CuCrO}_2$  are conductivitate electrică mai bună. Pentru obținerea  $\text{CuCrO}_2$  sub formă de peliculă, prima etapă de calcinare în aer conduce la formarea fazelor  $\text{CuO}$  și  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ . În etapa a doua de calcinare în flux de Ar sau  $\text{N}_2$  acești precursori se transformă în  $\text{CuCrO}_2$ , proces care este costisitor și durează mult timp, făcând necesară dezvoltarea de alte metode [199-200].

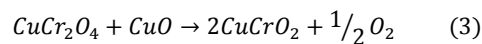
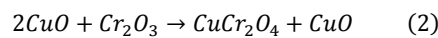
Există trei domenii de temperatură care corespund comportării termice a  $3\text{R}-\text{CuCrO}_2$  [202]:

- 25-400 °C – interval de stabilitate termică;
- 400-800 °C – destabilizarea nanocristalină a fazei;
- Peste 800 °C – recristalizare în stare microcristalină.

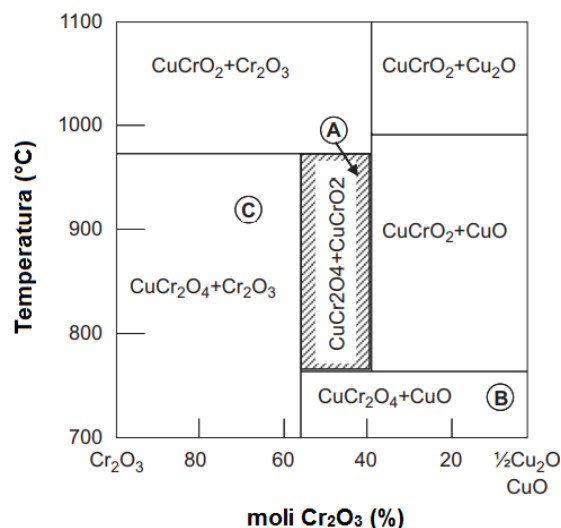


Fig. 5. Structura  $\text{CuCrO}_2$  [201]

După diagrama de faze izobară a sistemului ternar  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{CuO}$ , raportată de către K. T. Jacob et al. (Fig. 6), reacția  $\text{CuO}$  și  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  în aer favorizează obținerea spinelului  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , la  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .  $\text{CuCrO}_2$  este obținut prin interacțiunea  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  cu  $\text{CuO}$  rezidual/exces [203], la temperaturi peste  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , conform ecuațiilor 2 și 3:



Din ecuația (3) rezultă că formarea  $\text{CuCrO}_2$  este favorizată de o atmosferă reducătoare [200, 204].

Fig. 6. Diagrama de faze pentru sistemul  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{CuO}$  [203]

H-Y. Chen et al. au obținut pelicule de  $\text{CuCrO}_2$  prin metoda sol-gel. În urma calcinării inițiale la  $500\text{ }^\circ\text{C}$  în aer, s-au format fazele  $\text{CuO}$  și  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , iar în etapa următoare s-au obținut pelicule de  $\text{CuCrO}_2$  (fază unică transparentă), folosind plasma la presiune atmosferică, la  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , timp de 20 de minute [205]. Prin metoda hidrotermală,  $\text{CuCrO}_2$  se poate obține într-o singură etapă [206].

Proprietățile magnetice ale acestor compuși stratificați au atras atenția deoarece dețin proprietăți deosebite, precum schimbarea magnetizării câmpului indusă în mai mulți pași și proprietăți multiferoice. Măsurătorile de transport dezvăluie că rezistivitatea este extrem de anisotropă, relevând structura stratificată a cristalului. Magnetizarea și datele căldurii specifice arată că  $\text{CuCrO}_2$  suferă o tranziție antiferomagnetică unică  $T_N=24\text{ K}$  [207]. Proprietățile magnetice ale  $\text{CuCrO}_2$  au atras un interes considerabil după descoperirea comportamentului multiferoic.  $3R\text{-CuCrO}_2$  este un compus multiferoic datorită cuplării puternice spin-sarcină. În contrast cu alți compuși multiferoici,  $\text{CuCrO}_2$  prezintă polarizare electrică spontană la ordonarea antiferomagnetică fără o tranziție structurală. Este un compus ale cărui proprietăți pot fi orientate/ajustate atât de un câmp electric cât și de un câmp magnetic [208].

$\text{CuCrO}_2$  a fost studiat pentru proprietățile termodinamice, optoelectronice, termoelectrice, catalitice, etc. Este un semiconductor de tip p cu o conductivitate electrică de  $3,5 \cdot 10^{-5}\text{ S/cm}$  [209].

$\text{CuCrO}_2$  este oxid transparent conductor (TCO) și are potențial ridicat deoarece are transparență optică bună în domeniul vizibil, cu o bandă interzisă de  $3,1\text{ eV}$  și cu o conductivitate electrică ce poate fi îmbunătățită considerabil prin dopare. Înțelegerea relațiilor dintre compoziția, structura și proprietățile termoelectrice sunt foarte importante în contextul optimizării și design-ului compușilor de acest tip. Substituirea cu  $\text{Mg}^{2+}$  modifică semnificativ proprietățile de transport, fără a modifica structura magnetică; dezavantajul este faptul că se formează faze secundare precum  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  și/sau  $\text{CuO}$  [201, 210].

F. Jlaiel et al. au studiat efectul substituirii cu ioni nemagnetici asupra structurii și proprietăților magnetice a  $\text{CuCrO}_2$ , folosind reacția în stare solidă pentru obținerea de  $\text{CuCr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M}=\text{Sc}, \text{Al}, \text{Rh}, \text{Co}$ ). Au constatat că distorsionarea rețelei, cauzată de dopantul nemagnetic, modifică semnificativ forma difractogramei RX și au măsurat dependența susceptibilității magnetice de temperatură, fiecare probă prezentând comportare paramagnetică la temperatură ridicată [211].

M. Asemi et al. au investigat efectul dopării cu 5% Zn asupra proprietăților  $\text{CuCrO}_2$  și au constatat că acest lucru conduce la o mărire a eficienței conversiei energetice de 39%, în comparație cu materialul nedopat [212]. Doparea cu zinc mărește considerabil conductivitatea electrică [213].

Acest oxid a fost utilizat ca fotocatalizator pentru producerea hidrogenului, deoarece  $\text{CuCrO}_2$  are o stabilitate chimică bună, absoarbe o mare parte din spectrul electromagnetic solar și nu este sensibil la modificări ale pH-ului [214]. A fost testat de asemenea ca senzor de gaz [215], fotocatalizator pentru degradarea poluanților organici din apele contaminate [216], pentru reducerea fotoasistată a azotaților [217], în celule solare [212], etc.

## 1.5. Metode de obținere a cromiților

Metoda de sinteză joacă un rol determinant în obținerea unui produs cu proprietăți controlate [218]. Sunt cunoscute mai multe metode de sinteză a cromiților, unele convenționale precum reacția oxizilor în stare solidă la temperatură



ridicată (metoda ceramică) [219], iar altele neconvenționale. Pentru controlul eficient al caracteristicilor materialelor obținute s-au dezvoltat o serie de astfel de metode neconvenționale de sinteză și anume: sol-gel [220], co-precipitare [221], metoda hidrotermală [222], a combustiei [223], metoda Pechini [224], calcinarea unor combinații organice [149], metoda precursorilor polimerici [225], etc.

Metodele de obținere a cromiților sunt foarte diversificate, fiecare dintre acestea oferind produsului rezultat caracteristici specifice, făcându-l potrivit pentru anumite aplicații. Necesitatea controlului caracteristicilor nanomaterialelor (puritate, omogenitate, dimensiune, morfologie, etc.), care joacă un rol determinant, a condus la cercetarea și dezvoltarea multor metode de sinteză. Caracteristicile celor mai utilizate metode de sinteză pentru obținerea cromiților la scară nanometrică sunt prezentate în tabelul următor.

Tabelul 13. Principalele metode de sinteză ale cromiților

Metoda	Temperatura (°C)	Dimensiunea particulelor (nm)	Avanțate	Dezavantaje
Ceramică	1050 [226]	-	Prođuși bine sintetizați; Procedură simplă de sinteză	Temperaturi ridicate de calcinare; Timp îndelungat de calcinare
Coprecipitare	400 [166], 700 [227]	14,3-41,8, <1000	Omogenitate mare; Rezultă particule fine	Control riguros al pH-ului care poate conduce la impurificare prin adsorbția altor ioni prezenți în soluție
Sol-gel	1000 [228]	5-25	Omogenitate mare; Control asupra dimensiunii finale a particulelor	Temperaturi ridicate de calcinare; Interval mare de timp de procesare
Sinteza sonochimică	600 [229] 500 [230]	14-32 40	Nu necesită prelucrare ulterioară	Procedură costisitoare; Necesită controlul pH, T, atmosferă
Hidrotermală	230 [144] 600 [144]	7 14-45	Particule mici; Distribuție uniformă a dimensiunii	Echipament costisitor
Combustie	110 [231]	63	Proces simplu și rapid	Cost ridicat materii prime
Precursorilor polimerici	700 [165]	10-100	Distribuție omogenă a speciilor la nivel molecular	Necesită controlul unor parametri (pH, T)

Fiecare dintre metodele luate în lucru prezintă o serie de avantaje și de dezavantaje, acestea fiind raportate la aplicațiile vizate și sunt detaliate în cele ce urmează.

Reacțiile în stare solidă sunt comune metodelor considerate în această lucrare. Acestea au aspecte comune și se desfășoară prin câteva etape de bază (după M. Enache [232]):

**a). Difuzia** – are la bază transportul de materie conform legilor lui Fick (Ec. 4-6).

$$\text{Legea I: } I = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4)$$

$$\text{Legea II: } \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (5)$$

$$\text{Când } D \text{ nu depinde de concentrație: } \frac{\partial C}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (6)$$

în care  $I$  reprezintă fluxul materiei difuzate în unitatea de timp și pe unitatea de suprafață,  $C$  este concentrația,  $x$  reprezintă distanța în direcția difuziei, iar  $D$  este coeficientul de difuzie.

Difuzia se caracterizează prin existența unei bariere de potențial, fiind necesară o anumită energie cinetică, numită energie de activare a difuziei, pentru ca atomii sau ionii să se poată mișca (să difuzeze) în rețea. Variația cu temperatura a coeficientului de difuzie se reprezintă prin relația (7) și se referă la creșterea defectelor reversibile cu temperatura.

$$D = A e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (7)$$

Difuzia este de trei tipuri în funcție de localizarea și dificultatea realizării procesului:

- de suprafață;
- la interfață;
- în volum.

**b). Recristalizarea** se referă la refacerea rețelei cristaline la temperatură scăzută prin formare de noi centre de cristalizare și creșterea cristalelor, fiind necesară o deformare plastică minimă. Viteza de creștere a cristalelor pentru o anumită temperatură este constantă până când acestea se ating, ulterior este necesară atingerea energiei de activare pentru ca atomii să poată efectua salturi de o parte și de alta a interfeței cristalului; energia de activare are de obicei o valoare intermediară între aceea pentru difuzia în volum și cea superficială.

**c). Transformări polimorfe**

**d). Sinterizarea** constă în reducerea porozității, creșterea rezistenței secțiunilor de contact dintre granule și formarea unui aglomerat de particule la temperaturi sub cea de topire, rezultând un material cu proprietăți apropiate de cele ale cristalului natural.

**e). Formarea și descompunerea soluțiilor solide**

**f). Reacția chimică propriu-zisă**

Mobilitatea compușilor chimici implicați într-o reacție în fază solidă este foarte redusă, atomii ocupând poziții fixe în rețeaua cristalină. Creșterea mobilității se realizează prin tratament termic, care oferă energia necesară pentru părăsirea rețelei. Temperatura minimă la care particulele își pot schimba poziția în rețea este *temperatura critică*, care este direct proporțională cu temperatura de topire a solidului. De asemenea, reacțiile în solide au loc doar la suprafața de contact dintre particule, decurg dificil și durează timp îndelungat. Prin creșterea temperaturii și a duratei de activare termică crește cantitatea de produs de reacție [16].

**g). Cristalizarea****h). Dizolvarea****i). Topirea****J). Sublimarea**

Dintre aceste etape, difuzia și reacția propriu-zisă sunt prezente întotdeauna, recristalizarea, sinterizarea și cristalizarea produsului amorf sunt prezente în majoritatea cazurilor, iar celelalte etape pot lipsi [232].

Există câțiva factori care joacă un rol important în desfășurarea reacțiilor în stare solidă [16, 232]:

- Starea inițială a reactanților;
- Compoziția granulometrică;
- Temperatura;
- Presiunea;
- Compoziția chimică.

### 1.5.1. Metoda ceramică

Cea mai utilizată tehnică de sinteză pentru oxizi metalici a fost metoda ceramică, care are la bază reacția directă a amestecurilor de pulberi oxidice. Aceste reacții sunt în totalitate controlate de către difuzia speciilor ionice prin reacțanii și produșii de reacție. Pentru a aduce partenerii reacției suficient de aproape și pentru a furniza mobilitate mare, aceste procese în stare solidă necesită temperaturi ridicate și dimensiuni reduse ale particulelor. Deși condițiile dure de reacție conduc doar la faze termodinamic stabile, această metodă a condus la formarea unui număr mare de compuși solizi noi, permițând dezvoltarea relațiilor structură-proprietăți. În comparație cu chimia organică, unde căile de sinteză utilizate pentru ruperea legăturilor chimice în manieră controlată sunt mult mai sofisticate, metoda ceramică pare o abordare brută, conducând la dezvoltarea de noi metode pentru sinteza nanoparticulelor cu forme și dimensiuni controlate; în special sintezele în fază lichidă reprezintă cea mai promițătoare alternativă [8].

Metoda ceramică este cea mai simplă cale de preparare a solidelor, constând în încălzirea unui amestec de două solide nevolatile, care reacționează pentru formarea produsului dorit. Metoda este utilizată pe larg, atât în industrie cât și în laborator, și poate fi folosită pentru sinteza multor materiale precum oxizi metalici micști, sulfuri, nitruri, aluminosilicați, etc. Procedura constă în mojararea amestecurilor stoichiometrice de oxizi binari, pentru a forma particule de dimensiuni mici, uniforme, urmată de încălzirea pulberii obținute într-un cuptor, în creuzete de aluminiu [120].

Se pornește de la amestecuri stoichiometrice, în rapoarte bine stabilite de oxizi metalici simpli și/sau săruri metalice. Uneori se utilizează și un liant, pentru un amestec mai bun al reactanților, iar amestecul se pastilează sub presiune și se încălzește pe paliere de temperatură, la temperaturi mari (~1000 °C), sub presiune și/sau în atmosferă controlată (aer, oxigen, argon, etc.) în funcție de produsul dorit [13].

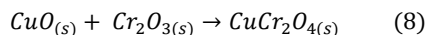
Deși este o metodă utilizată pe scară largă, metoda ceramică prezintă o serie de dezavantaje. Sunt necesare temperaturi mari de calcinare, în general cuprinse între 500-2000 °C, necesitând un consum energetic mare. Acest lucru se datorează numărului de coordinare mare din compușii ionici, cuprins între 4 și 12, în funcție de dimensiunea și sarcina ionului. Este necesară o cantitate mare de energie pentru ca un cation să poată părăsi poziția pe care o ocupă în rețeaua cristalină și să difuzeze către altă poziție. În plus, faza dorită poate fi instabilă sau se poate descompune la temperaturi înalte. Astfel de reacții pot fi foarte lente, iar creșterea

temperaturii poate mări viteza de reacție, deoarece mărește viteza de difuzie a ionilor.

Reacțiile în fază solidă pot avea loc doar la interfața a două solide, și pe măsură ce stratul de suprafață a reacționat, reacția continuă concomitent cu difuzia reactanților din bulk spre interfață. Deoarece temperatura influențează difuzia, pentru o viteză rezonabilă (timp redus), se poate utiliza o temperatură de aproximativ două treimi din temperatura de topire a solidelor. Chiar și în acest mod, difuzia este etapa limitativă de viteză a reacției. Din acest motiv, este important ca reactanții să fie bine mojarati pentru a avea dimensiuni cât mai reduse, iar amestecul să fie cât mai omogen, pentru a mări suprafața de contact și pentru a micșora distanța de difuzie a reactanților. O soluție în acest sens este pastilarea pulberilor de reactanți folosind o presă hidraulică, astfel încât un număr cât mai mare de cristalite să fie în contact. Cu toate acestea, reacțiile durează mult (ore), iar produsul obținut nu are o compoziție omogenă. Din acest motiv, se obișnuiește mojararea și reîncălzirea produsului intermediar timp de câteva ore, pentru obținerea unui produs pur [13, 120].

Această metodă a fost utilizată pentru obținerea unei diversități de materiale oxidice [233-235]. V. I. Torgashev et al. au obținut probe de  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  prin metoda standard ceramică pornind de la componentele  $\text{Co}_3\text{O}_4$  și  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de puritate analitică, la temperatura de 1400 °C, în vederea investigării proprietăților materialului obținut [236].

Cromitul de cupru se obține în felul acesta prin calcinare la 900 °C, timp de 6 h, după ecuația urmatoare [237]:



Exista o serie de factori care influențează desfășurarea reacțiilor în stare solidă: starea inițială a reactanților, forma și mărimea granulelor, temperatura și durata tratamentului termic, presiunea, prezența mineralizatorilor, formarea de faze lichide/gazoase în amestecul de reacție, atmosfera de lucru [16]. Printre dezavantajele acestei metode se regăsesc în principal temperaturile mari de calcinare și timpii îndelungați de tratament termic, iar omogenizarea reactanților este un proces dificil și costisitor. Metoda prezintă avantajul că este simplă și conduce la obținerea unui produs bine cristalizat.

### 1.5.2. Metoda descompunerii combinațiilor complexe carboxilice

Metoda descompunerii combinațiilor complexe de tip carboxilat este o metoda de sinteză elaborată în grupul de cercetare format din M. Bîrzescu și M. Ștefănescu și reprezintă un subiect de interes, deoarece permite obținerea de oxizi simpli și micști. Metoda se bazează pe descompunerea termică a unor combinații organice de tip carboxilat: glioxilat [238-239], malonat [240-241], succinat [238, 242], etc. Numeroase studii asupra reacțiilor dintre azotați metalici și diferiți dioli au demonstrat că grupările -OH primare sunt oxidate de ionul azotat la carboxilat ( $-\text{COO}^-$ ) [243].

Sinteza pornește de la azotați metalici sau amestecuri de azotați în rapoarte molare bine stabilite, pentru compoziția finală dorită. În grupul de cercetare s-au sintetizat în acest mod o serie de oxizi simpli și micști (ferite și cromiți de metal divalent) [244-246].

Sinteza se desfășoară în două etape: în prima etapă are loc sinteza precursorilor (compușilor carboxilați metalici) prin reacția redox între azotații

metalici (ionul  $\text{NO}_3^-$ ) și diolul ales, iar în etapa următoare are loc descompunerea termică controlată a precursorilor, urmată de calcinarea la diferite temperaturi [247]. În cadrul cercetărilor prezentate în aceasta teză s-a utilizat 1,3-propandiolul ca precursor pentru carboxilat. Oxidarea la cald a soluției apoase a 1,3-propandiolului la anionul malonat de către azotații metalici are loc simultan cu coordinarea produsului de reacție la generatorul de complex ( $\text{M}^{2+/3+}$ ), deplasând echilibrul de reacție în sensul produșilor de reacție, concomitent cu izolarea combinației organice obținute [248].

Avantajul major al acestei metode constă în marea diversitate de combinații posibile, deoarece se pot introduce mai mulți azotați metalici, în funcție de produsul dorit, iar natura și proporția cationilor poate varia în limite largi, de la cationi ai metalelor pământoase și alcalino-pământoase, sau pământuri, până la metale tranzitionale. În urma reacției redox se obține un produs solid, care după tratamente termice adecvate conține pulberile oxidice dorite. Un alt avantaj major este obținerea de oxizi amorfi, cu reactivitate ridicată, prin descompunerea combinațiilor complexe la temperaturi relativ reduse (200-400 °C).

Printre dezavantajele acestei metode se numără costul ridicat al reactivilor (azotații metalici) și emisia de gaze nocive ( $\text{NO}_x$ ) în timpul formării precursorilor de tip carboxilat. De asemenea mecanismul de formare a oxizilor este diferit în funcție de reactivii utilizați.

### 1.5.3. Metoda combustiei (cu bicromat de amoniu)

Această metodă este derivată din metoda clasică a combustiei și se bazează pe o reacție puternic exotermă care are loc între un agent oxidant (azotați metalici) și agenți reducători sau combustibili organici (uree, glicină,  $\beta$ -alanină, carbohidrazină). Pornind de la controlul cât mai eficient al omogenității, purității, compoziției fazale, morfologiei, porozității și distribuției granulometrice, care influențează caracteristicile materialului dorit, ținând cont de asemenea și de considerente economice, dezvoltarea acestei metode a fost studiată în ultima perioadă. Metoda se bazează pe căldura de reacție rezultată în urma unei reacții puternic exoterme și este de două tipuri [16, 249]:

- SHS – Self-propagating High Temperature Synthesis: temperatura de inițiere este  $> 1000$  °C;
- LCS – Low Temperature Combustion Synthesis: temperatura de inițiere este  $< 500$  °C, aceasta având următoarele subclase, în funcție de natura amestecului reactant:
  - SCS - Solution Combustion Synthesis;
  - GCS - Gel Combustion Synthesis;
  - ECS - Emulsion Combustion Synthesis.

Căldura degajată de reacția exotermă asigură total sau parțial energia necesară obținerii materialelor oxidice, iar în felul acesta s-a obținut o gama variată de oxizi [250-255].

Există o serie de factori care influențează desfășurarea reacțiilor de combustie:

- Natura și raportul molar agent oxidant/combustibil;
- Temperatura de inițiere și viteza de încălzire;
- Volumul amestecului de materii prime și cantitatea de solvent din acesta;
- Presiunea.

Metoda prezintă avantajele folosirii unei aparaturi simple, materii prime ieftine și disponibile, temperatură de inițiere scăzută (temperaturi de sinteză mari

atinse în timp redus), viteză mare de reacție, omogenitate ridicată și puritate a compușilor obținuți, stabilizarea fazelor metastabile și formarea produșilor de orice formă și dimensiune [249].

Printre dezavantajele acestei metode se numără limitarea impusă de aplicarea doar la compușii ale căror elemente se găsesc sub formă de azotați metalici, prețul ridicat al unor azotați metalici și toxicitatea unor combustibili (hidrazina) [256].

În cadrul cercetărilor din această teză, metoda se bazează pe exotermicitatea reacției de descompunere a bicromatului de amoniu folosit ca sursă de crom pentru obținerea cromiților de cupru și cobalt.

Bicromatul de amoniu  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  se descompune autocatalitic exoterm cu producerea de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$ . Această sare prezintă un avantaj major față de azotatul de crom, deoarece descompunerea are loc la temperatură mai redusă (170 °C) și este exotermă ( $\Delta H = -476,4 \pm 0,4$  kJ/mol). Mecanismul de reacție este complex, iar parametrii care au cea mai mare influență sunt: natura combustibilului, raportul oxidant/combustibil și utilizarea unui agent oxidant auxiliar [257].

#### 1.5.4. Metoda sol-gel modificată

##### 1.5.4.1. Procesul sol-gel

Procesul sol-gel este o tehnică chimică umedă utilizată pe larg domeniul științei materialelor și ingineriei ceramice. Astfel de metode sunt utilizate în principal pentru fabricarea de oxizi metalici pornind de la o soluție chimică, care este precursorul unei rețele intergrate (gel), constituită fie din particule discrete, fie din polimeri. Precursorii tipici sunt alcoxizi metalici sau cloruri metalice care suferă diferite forme de reacții de hidroliză și policondensare [258].

În funcție de natura precursorului, procesul sol-gel poate fi clasificat în două mari categorii:

- precursorul este soluția apoasă a unei sări anorganice;
- precursorul este un compus organo-metalic.

Procesul sol-gel poate fi definit pe scurt ca și conversia soluției precursorului într-un solid anorganic prin reacțiile de polimerizare anorganice induse de apă. În general, precursorul compusului de pornire este fie anorganic, sare metalică (clorură, azotat, sulfat, etc.), fie un compus organometalic precum un alcoxid. Alcoxizii metalici sunt cei mai utilizați precursori, deoarece reacționează cu apa ca atare și sunt cunoscuți pentru multe metale. Unii alcoxizi, care sunt foarte mult utilizați în industrie, sunt comercializați la preț redus (Si, Ti, Al, Zr), iar alții sunt foarte costisitori (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Nb, etc.) [8].

Etapele procesului sol-gel sunt:

- Prepararea unei soluții omogene fie prin precursorul organic metalic într-un solvent miscibil cu apa, fie prin dizolvarea sării metalice în apă;
- Conversia soluției omogene într-un sol prin tratarea cu un reactiv potrivit (în general apă cu sau fără adaos de acid/bază);
- Formarea și maturarea gelurilor;
- Uscarea gelurilor:
  - în condiții hipercritice se produce un aerogel;
  - în condiții ambientale se formează un xerogel;
  - prin înghețare se obține un criogel;
- Tratament termic/sintereză [8, 259].

Formarea unui oxid metalic implică conectarea atomilor metalici, fie prin punți oxo (M-O-M), fie hidroxo (M-OH-M) și generarea de soluție polimerică metal-oxo sau metal-hidroxo (sol). Aceste legături formează un sistem difazic ce conține atât faza lichidă cât și pe cea solidă. Morfologia acestor sisteme variază de la particule discrete la rețele polimerice continue. În cazul unui coloid, densitatea particulelor poate fi atât de scăzută, încât o cantitate semnificativă de fluid trebuie înlăturată pentru formarea și identificarea gelului. Acest lucru se realizează prin sedimentarea și înlăturarea fazei lichide, sau se poate utiliza centrifugarea, pentru o viteză mai mare de separare. Înlăturarea lichidului rămas necesită utilizarea unui proces de uscare care conduce la densificarea și strângerea semnificativă a gelului. Viteza de uscare (de înlăturare a solventului) este determinată de distribuția porilor și porozitatea gelului. Microstructura produsului final este puternic influențată de această etapă a procesului. Ulterior, se utilizează un tratament termic necesar pentru favorizarea policondensării și pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice și structurale prin sinterizare, densificare (în general la temperatură redusă) și creștere a particulelor [258].

Precursorul (solul) poate fi depozitat pe un substrat pentru formare de pelicule, poate fi turnat într-un recipient pentru a obține o anumită formă dorită (sticle, ceramice, fibre), sau poate fi folosit pentru sintetizarea de pulberi (Fig. 7).

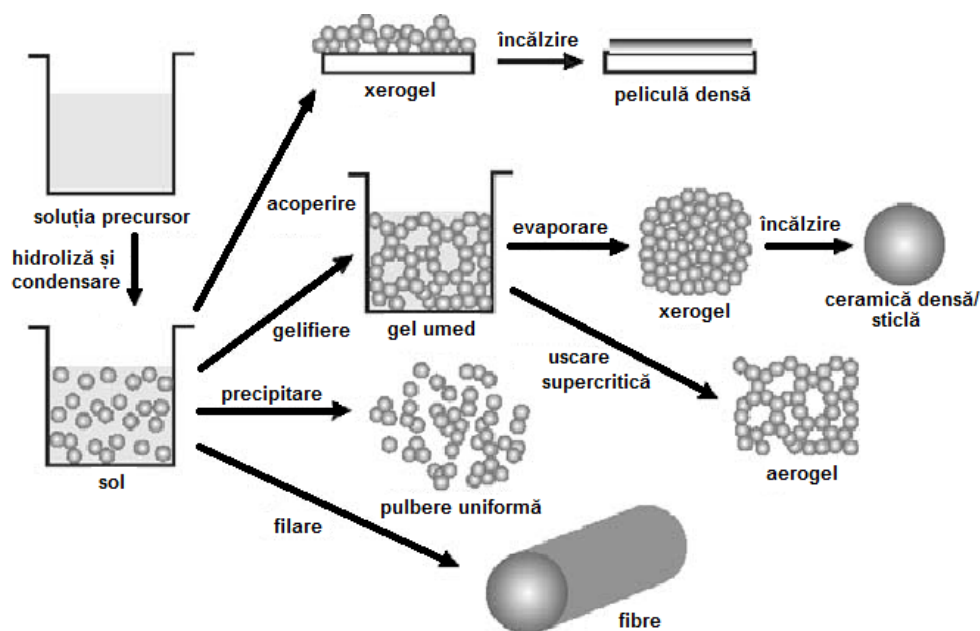


Fig. 7. Etapele procesului sol-gel pentru controlul morfologiei produsului final [8]

Procesul sol-gel este o tehnică ieftină și la temperatură redusă, care permite controlul compoziției chimice a produsului final. Se pot introduce în sol cantități mici de dopanți (coloranți organici, metale rare) care sunt uniform distribuite în produsul final. Poate fi utilizat pentru procesarea și fabricarea materialelor ceramice, obținerea de pelicule sau oxizi metalici cu diferite aplicații în multe domenii.

Metoda sol-gel a fost utilizată începând cu anii 1850 și prin această metodă se pot obține materiale anorganice și materiale hibride anorganice-organice. Deoarece procesul sol-gel se poate utiliza în condiții blânde, se pot obține produse

de diferite forme și dimensiuni (pelicule, fibre, particule nanometrice, etc.). Tehnologia sol-gel are tot mai multe aplicații în dezvoltarea de materiale noi pentru membrane [260-261], materiale ceramice [262], imobilizare de celule [263], senzori [264-266], cataliză [267-268], fibre [269], dispozitive electronice [270-271], etc.

Avantajele principale ale procesului sol-gel sunt:

- Omogenitate și puritate ridicată a materiilor prime;
- Temperatură redusă de sinteză;
- Posibilitatea de omogenizare a sistemelor multicomponente;
- Control asupra dimensiunii, formei și proprietăților particulelor obținute;
- Posibilitatea de prelucrare a materialului sub diferite forme (pelicule, fibre, pulberi, etc.);
- Posibilitatea de obținere de materiale hibride anorganice-organice și/sau funcționalizate;
- Design-ul structurii și proprietăților materialului prin alegerea precursorului potrivit [258, 272].

Procesul sol-gel se desfășoară în cataliză acidă. Produsele obținute în acest mod pot fi utilizate în cromatografia pe coloană ca fază cromatografică staționară, stabilă din punct de vedere chimic și cu eficiență bună în separare, atât în HPLC - High Performance Liquid Chromatography/Cromatografie de lichide de înaltă performanță, cât și în GC - Gas Chromatography/Cromatografie de gaz, sau la separarea prin electroforeză.

Deoarece nanoparticulele au tendință de aglomerare, dispersarea acestora în matrice de silice este o cale excelentă de reducere a aglomerării particulelor și permite stabilizarea acestora. Procesul sol-gel poate fi utilizat pentru obținerea unor suprafețe multifuncționale și poate fi utilizat pentru depunerea substraturilor care au suprafețe complexe sau suprafețe specifice mari [258].

Printre dezavantajele metodei sol-gel sunt: vâscozitatea solului, transferul solului în nanopori este guvernat de forțe capilare slabe, iar nanoparticulele au forme neregulate, datorită emisiei unor cantități mari de gaze în timpul descompunerii solvenților organici [272]. Alte dezavantaje sunt costul ridicat al precursorilor alcoxidici, timpii îndelungați de procesare și sensibilitatea la condițiile de lucru [256].

#### 1.5.4.2. Procese fundamentale în tehnica sol-gel

Alcoxizii constituie clasa de precursori chimici cea mai utilizată în procesul sol-gel. Alcoxizii metalici  $M(OR)_n$  sunt precursori moleculari versatili pentru sinteza sol-gel a oxizilor metalici. Sunt cunoscuți pentru aproape toate elementele tranziționale, inclusiv pentru lantanide, iar stabilitatea lor scade de la stânga la dreapta în tabelul periodic. Gruparea alcoxi, OR (unde R reprezintă o grupare organică alchil) este o grupare donoare și stabilizează metalul la stare maximă de oxidare.

Procesul sol-gel al silicaților a fost studiat intens. La baza acestui proces stau reacțiile de hidroliză și condensare. Principalele caracteristici ale pulberilor oxidice obținute (dimensiunea particulelor, suprafața specifică, morfologia și cristalinitatea) sunt puternic influențate de natura grupării alchil (R) [272].

Reactanții cei mai utilizați ( $M_x(OR)_y$ , unde M = element cu valența y, OR = grupare alcoxid) prezintă proprietăți folositoare în controlul sintezei oxizilor:



- *Ușor de purificat* - mulți alcoxizi pot fi distilați pentru obținerea de produși de puritate înaltă;
- *Varietate* - se poate alege R dintre un număr mare de grupări alchilice pentru a obține reactivitatea dorită;
- *Posibilitate controlului* - hidrolizei alcoxizilor și policondensării speciilor hidrolizate;
- *Alcoxizi micști* - ca mijloc de control al stoichiometriei și omogenității produsului final [273].

Dioxidul de siliciu ( $\text{SiO}_2$ ) este materialul cel mai răspândit în scoarța terestră și există în mai multe forme cristaline, prezentate în tabelul 14.

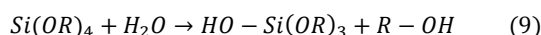
Tabelul 14. Formele cristaline ale  $\text{SiO}_2$ 

Forma cristalină	Structură
$\alpha$ -cuarț	hexagonală
$\beta$ -cuarț	hexagonală
$\alpha$ -tridimit	ortorombică
$\beta$ -tridimit	hexagonală
$\alpha$ -cristobalit	pseudocubică
$\beta$ -cristobalit	cubică
Topit/sticlă	amorfă

Structura de bază a formelor cristaline este tetraedrul de siliciu ( $\text{SiO}_4$ ); fiecare tetraedru împarte marginea cu alți doi tetraedri vecini astfel încât raportul să fie  $\text{Si}:\text{O}=1:2$ . Geometria specifică tetraedrilor de  $\text{SiO}_2$  se formează la presiune mare, la adâncime în scoarța terestră și durează mult timp.

Unul dintre cei mai studiați alcoxizi este tetraetoxidul de silicon, cunoscut sub denumirea de tetraetilortosilicat (TEOS). Formula chimică a acestuia este  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  și este un precursor ideal pentru sinteza sol-gel deoarece reacționează ușor cu apa [258].

**Reacția de hidroliză** (ecuațiile 9 și 10) [274]:

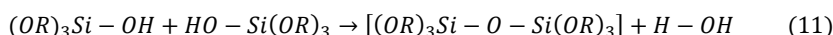


În funcție de cantitatea de apă utilizată hidroliza poate fi completă, astfel încât toate grupările  $-\text{OR}$  sunt înlocuite cu  $-\text{OH}$ :

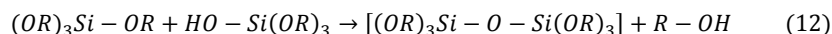


Speciile intermediare  $(\text{OR})_2\text{Si}(\text{OH})_2$  sau  $(\text{OR})_3\text{Si}(\text{OH})$  sunt considerate rezultatul hidrolizei parțiale.

**Reacția de condensare** [274] are loc cu formarea legăturii siloxanice  $[\text{Si}-\text{O}-\text{Si}]$ , conform ecuațiilor 11 și 12:



Sau



Polimerizarea este asociată cu formarea unei rețele mono-, di- sau tri-dimensionale a siloxanului ( $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ), însoțită de formarea speciilor  $\text{H}-\text{OH}$  și  $\text{R}-\text{OH}$ .

Prin definiție, condensarea eliberează molecule mici, precum apă sau alcool. Acest tip de reacție poate continua să construiască molecule din ce în ce mai mari prin procesul de polimerizare. Prin urmare, un polimer este o macromoleculă formată din sute sau mii de monomeri. Numărul de legături pe care un monomer îl poate forma se numește funcționalitatea acestuia. De exemplu, polimerizarea alcoxidului de siliciu poate conduce la polimer cu ramificație complexă, deoarece monomerul  $\text{Si}(\text{OH})_4$  total hidrolizat este tetra-funcțional și poate forma legături în patru direcții diferite. Alternativ, în anumite condiții (de ex. conținut scăzut de apă) mai puține legături  $-\text{OR}$  sau  $-\text{OH}$  vor fi capabile de condensare. Prin urmare va rezulta o ramificare redusă a polimerului. Mecanismul hidrolizei și condensării și factorii care conduc la structuri liniare sau ramificate sunt cele mai importante probleme ale științei și tehnologiei sol-gel [258].

Reactivitatea chimică a alcoxizilor metalici față de hidroliză și condensare depinde în principal de electronegativitatea atomului metalic, abilitatea sa de creștere a numărului de coordinare, împiedicarea sterică a grupării alcoxi și de structura moleculară a alcoxizilor metalici (monomeri sau oligomeri). Cantitatea de apă adăugată în etapa de hidroliză și modul în care aceasta este adăugată, determină dacă alcoxizii sunt sau nu complet hidrolizați și care dintre speciile oligomere intermediare se formează. Parametrii adiționali sunt polaritatea, momentul dipol și aciditatea solventului [8].

Factorii care influențează procesul sol-gel sunt:

- Natura precursorului și a solventului;
- Raportul molar al reactanților;
- Temperatura de calcinare;
- Prezența catalizatorilor [259].

#### 1.5.4.3. Nanocompozite

Prin utilizarea tehnologiei sol-gel se obțin materialele hibride care dețin proprietăți noi și interesante, diferite față de compozitele convenționale cu dimensiuni în domeniul nanometrilor.

În funcție de diferențele structurale, materialele hibride organice/anorganice pot fi împărțite grosier în două clase:

**Clasa I:** Faza organică este înglobată fizic în matricea anorganică. Sinteza acestei clase de materiale se desfășoară de obicei prin formarea unei rețele anorganice schelet, în prezența unei faze organice performante, precum un polimer. Între cele două faze se formează doar legături slabe de tip van der Waals, interacțiuni electrostatice, sau legături de hidrogen.

**Clasa II:** Faza organică și cea anorganică sunt legate covalent sau ionic-covalent. În această abordare, precursorul anorganic trebuie să dețină grupări funcționale care să reacționeze cu faza organică în timpul sau după procesul sol-gel [276-277].

Dacă nanoparticulele sunt dispersate într-o matrice gazdă, se formează un nou material, nanocompozita, care va avea proprietățile unice, atât pe cele ale nanoparticulei, cât și pe cele ale matricei [273]. Natura poroasă a matricei formate prin metoda sol-gel, furnizează siturile pentru nucleație ale particulelor de oxizi și limitează agregarea și dimensiunile acestora.

Componenta anorganică a unui material hibrid poate fi introdusă într-o matrice polimerică deja formată. După ce polimerul a fost dizolvat sau gonflat cu un solvent potrivit, componenta anorganică poate fi introdusă sub formă de particule, sau poate fi formată *in situ* utilizând procesul sol-gel. Incorporarea de particule

anorganice într-o matrice polimerică pentru îmbunătățirea proprietăților materialului este utilizată de mult timp. Problemele care apar sunt datorate lipsei omogenității amestecului (vâscozitatea ridicată conduce la aglomerarea particulelor). În unele cazuri, particulele din straturi individuale de silicat (montmorilonit, bentonite) suferă un proces de intercalare și exfoliere pentru obținerea de particule de dimensiuni nanometrice. Formarea fazei anorganice prin procesul sol-gel se bazează pe ideea că relațiile chimice între partea organică și faza formată pot forța rețeaua să se interpenetreze reciproc. Această metodă depășește problema omogenității, dar condițiile experimentale au un rol determinant. Prin această metodă pot fi preparate cu ușurință nanocompozite din prima clasă. Dacă polimerul este funcționalizat astfel încât să precipite în timpul procesului sol-gel, cu formarea fazei anorganice, se formează compozite din clasa a doua. Simplitatea operațională a acestei metode o face potrivită pentru aplicarea în diferite domenii [275].

Metoda propusă de noi (**metoda sol-gel modificată**) pentru prepararea diferitelor nanocompozite de oxizi simpli și micști, la scară nanometrică, se bazează pe sinteza unor precursori de tip combinații complexe carboxilice, care prin descompunere în matricea de silice conduc la obținerea de nanomateriale cu proprietăți dirijate. Acești precursori sunt formați în reacția redox dintre azotați metalici și dioli [278-281].

Metoda sol-gel modificată combină avantajele descompunerii combinațiilor complexe de tip carboxilat cu cele ale metodei sol-gel convenționale. Formarea și descompunerea acestor carboxilați, în porii matricei de silice, conduce la obținerea la temperatură redusă a oxizilor nanocristalini uniform distribuiți în matrice. Particularitatea metodei constă în faptul că în condițiile de preparare a precursorului de tip carboxilat pornind de la amestecul TEOS-azotați metalici-diol, diolul interacționează cu TEOS-ul, cu formarea matricei de silice cu morfologie modificată. În același timp, diolul reacționează cu azotații metalici, conducând la formarea complexilor de tip carboxilat direct în porii gelului hibrid. Pentru a ajunge la produsul dorit este foarte important ca în timpul sintezei să se utilizeze amestecul molar TEOS/diol/azotat corespunzător stoichiometriei reacției redox diol- $\text{NO}_3^-$ , precum și cel al reacției de policondensare diol/TEOS [282].

Metoda sol-gel modificată stă la baza cercetărilor desfășurate și presupune utilizarea unui precursor sub formă de alcoxid, având loc înglobarea de nanoparticule de  $\text{MCr}_2\text{O}_4$  în matricea de silice anorganic-organică, rezistentă din punct de vedere termic și inertă din punct de vedere chimic. Deoarece se formează în interiorul porilor gelurilor, agregarea și dimensiunile particulelor pot fi limitate și controlate prin tratamentul termic adecvat.

Această metodă prezintă următoarele avantaje în comparație cu metodele tradiționale de sinteză a materialelor sub formă de pulberi:

- oferă posibilitatea obținerii unor materiale foarte pure și omogene;
- condițiile de sinteză pot impune o porozitate uniformă, prestabilă, precum și forme și dimensiuni controlate ale particulelor produsului finit;
- gradul ridicat de omogenitate (la scară moleculară) într-un sistem multicomponent;
- o scădere considerabilă a consumului de energie necesară sinterizării particulelor;
- posibilitatea producerii de sisteme nanocristaline a căror sinteză prin metode tradiționale duce la separarea fazelor sau la cristalizare;
- posibilitatea obținerii de materiale hibride organic-anorganice [282].

## 1.6. Metode de investigare și caracterizare

În prezent se utilizează numeroase tehnici instrumentale pentru identificarea și caracterizarea diferitelor tipuri de materiale. Tehnicile de caracterizare fizică a materialelor oferă informații despre structura diferitelor specii atomice, ionice sau moleculare și interacțiunile dintre acestea, iar cele utilizate în cadrul tezei sunt prezentate pe scurt în cele ce urmează.

### 1.6.1. Analiza termică

**Analiza termică** reprezintă un grup de tehnici în care o proprietate fizică a unui material este măsurată în funcție de temperatură. Această metodă a fost aplicată în aproape toate ariile științifice, cu accent puternic în rezolvarea problemelor din știința și ingineria materialelor, precum și în investigații chimice fundamentale. Analiza termică este aplicabilă atunci când se dorește în primul rând determinarea efectului căldurii (încălzirii) asupra unui material, dar tehnica poate fi utilizată și pentru obținerea altor informații precum compoziția unui sistem [283].

Metodele termice de analiză măsoară diferențele relative ce apar între o probă și un anumit etalon, în ceea ce privește o anumită proprietate, o dată cu creșterea temperaturii sau a diferenței de temperatură dintre probă și etalon, simultan cu încălzirea probei. Din punct de vedere termic, se pot urmări unele fenomene fizice (topirea, cristalizarea, fierberea, sublimarea și vitrifierea), fenomene chimice (reacții de oxidare, ardere, descompunere, deshidratare) sau interacțiuni fizice (chemosorbția) [284].

**Analiza termogravimetrică (TG)** este o tehnică utilizată pentru măsurarea variației masei ca funcție de temperatură sau timp și într-o atmosferă dată.

Instrumentul utilizat pentru înregistrarea curbelor TG se numește termobalașă. Aceasta măsoară continuu masa probei și o transmite unui sistem de înregistrare, care este de obicei un computer. Reprezentarea grafică rezultată, masă funcție de temperatură sau timp este numită curba TG, iar sensibilitatea termobalanței este de obicei 1μg. Factorii principali care pot afecta forma curbei TG sunt viteza de încălzire și dimensiunea probei, dar pe lângă aceștia mai există și alți factori care trebuie luați în considerare pentru o bună reproductibilitate, cum ar fi dimensiunea particulelor probei, modul de împachetare, forma creuzetului și debitul atmosferei de lucru, deoarece și aceștia pot modifica desfășurarea unei reacții. Prima derivată a curbei TG (DTG) oferă o înțelegere mai bună a pierderii de masă și poate fi de asemenea utilizată pentru determinarea stabilității termice a probei [283-284].

**Analiza termică diferențială (ATD)** se bazează pe măsurarea diferenței de temperatură dintre o probă și o substanță de referință concomitent cu încălzirea întregului sistem. În continuare vom utiliza notarea DTA pentru această analiză, provenită de la denumirea din limba engleză (differential thermal analysis). Metoda este sensibilă la procese endo- și exotermice cum ar fi: tranziții de fază, deshidratări, descompuneri, reacții redox și reacții în fază solidă. Într-un aparat DTA, probă și materialul de referință inert termic (care este de obicei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sunt încălzite și se măsoară diferența de temperatură dintre proba și referință. Acesta diferență de temperatură rămâne constantă dacă nu au loc reacții în probă. Dacă în probă are loc un fenomen endoterm, pe curba DTA apare un peak negativ (fenomen exoterm=peak pozitiv), înregistrat fie în funcție de temperatură, fie de timp. Aria

peak-ului obținut este în stransă legătură atât cu schimbul energetic cât și cu dimensiunea probei. Metodele termice sunt cel mai bine aplicate simultan (TG și DTA/DSC) obținându-se informații în aceleași condiții experimentale, care permit interpretarea completă a proceselor care au loc în probă. Aparatele care înregistrează simultan curbele T, TG, DTG și DTA pentru aceeași probă se numesc aparate pentru analiză termică simultană [283].

Analiza termică a pulberilor oxidice obținute a fost realizată cu ajutorul unui aparat Diamond Perkin Elmer. Probele au fost analizate în creuzete de aluminiu, în intervalul de temperatură 0-500, respectiv 0-1000 °C, folosind o viteză de încălzire de 10 °C/min, cu material de referință  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; toate experimentele s-au desfășurat în atmosfera dinamică de aer (100 mL/min). Analiza termică permite urmărirea reacțiilor ce au loc în probă, în acest caz evidențiind reacțiile redox și pe cele de descompunere.

### 1.6.2. Spectrometria de absorbție în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)

În regiunea lungimilor de undă mai scurte, energia radiației excită molecula de la un nivel inferior de vibrație la unul superior; deoarece în același timp se modifică și energia de rotație, spectrele din această regiune sunt denumite spectre de vibrație-rotatie [285].

În zona mijlocie a spectrului IR (4000-400 cm<sup>-1</sup>/ 2,5-25 μm) se găsesc tranziții între diferitele nivele vibraționale ale moleculelor, iar tranzițiile se observă prin măsurători de absorbție sau emisie. Pentru acest tip de analiză sunt importante: starea de agregare a probei, concentrația analitului și grosimea stratului de probă de analizat.

Spectrul IR este caracteristic pentru fiecare compus și oferă informații despre structura moleculară a acestuia. Principala problemă este atribuirea benzilor spectrale experimentale, deoarece pe lângă benzile de vibrație fundamentale, deseori apar benzi de combinare și benzi suprapuse. Rezonanța Fermi poate cauza modificări ale intensității și deplasări ale frecvențelor benzilor implicate. Interacțiunile intermoleculare pot cauza apariția de benzi adiționale și trebuie să se țină cont și de influența solvenților, temperaturii și presiunii. Identificarea moleculelor utilizând spectrul IR se poate face fie utilizând baze de date spectrale (prin suprapunere computerizată), fie prin evaluarea frecvențelor benzilor caracteristice grupărilor funcționale. Unele grupări chimice generează benzi caracteristice indiferent de moleculele în care sunt incluse, oferind informații importante pentru analiza structurală [286].

Vibrațiile sunt de două feluri, și anume *vibrații de alungire* (de valență simetrice sau asimetrice), când lungimea legăturii se modifică în timpul vibrației și *vibrații de deformare* când se modifică unghiul legăturii, acestea din urmă fiind vibrații de forfecare ( $\delta$ ) și legănare ( $\gamma$ ) (au loc în plan), și vibrații de legănare ( $\delta_w$ ) și torsionare ( $\delta_t$ ) (au loc în afara planului). Fiecare vibrație are proprietăți de simetrie proprii. O vibrație este activă în IR dacă se modifică momentul dipol total și este activă în spectrul Raman dacă se modifică polarizabilitatea în timpul vibrației. Există trei regiuni principale ale spectrului IR [286-287], descrise în tabelul 15.

Tabelul 15. Principalele regiuni ale spectrului IR

Regiune	Număr de undă $\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibrație caracteristică
regiunea frecvențelor de grup 4000-1400 $\text{cm}^{-1}$	3700-2500	O-H și N-H
	Vibrații de alungire	C-H
	3300-2800	$\text{C}\equiv\text{C}$ , $\text{C}\equiv\text{N}$ , $\text{N}\equiv\text{N}/\text{S-H}$ , P-H,
	2700-1850	Si-H
regiunea amprentă 1400-900 $\text{cm}^{-1}$	1950-1450	C=O și alte legături duble
	Vibrații de schelet (de întindere a unor legături simple)	Caracteristică întregii moleculă, C-O, C-N, C-N
900-400 $\text{cm}^{-1}$	Vibrații de deformare 700-50 $\text{cm}^{-1}$	Benzi aromatice /compuși halogenați; -C, -N, -O, -F legat de atomi cu Z > 19

Spectrometrele cu transformată Fourier au înlocuit instrumentele clasice pentru majoritatea aplicațiilor, datorită vitezei și sensibilității superioare; spre deosebire de instrumentele dispersive în care se vede secvențial frecvența fiecărui component, în cazul FT-IR toate frecvențele sunt analizate simultan. Acest aparat are trei componente principale: sursa de radiație, interferometrul (component ce înlocuiește monocromatorul) și detectorul [288]. În aceste aparate se măsoară intensitatea radiației care trece prin probă, în funcție de defazare (de timp), rezultând o interferogramă care prezintă absorbția probei în fiecare moment și care este apoi transformată prin transformata Fourier în spectrul IR propriu-zis [289].

Probele obținute au fost caracterizate folosind un spectrometru Shimadzu Prestige 21 FT-IR, în intervalul 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , cu o rezoluție spectrală de 4  $\text{cm}^{-1}$ , folosind tehnica pastilării în KBr. Această metodă a fost utilizată pentru evidențierea formării precursorilor de tip carboxilat și pentru evidențierea oxizilor obținuți din aceștia.

### 1.6.3. Absorbția UV-VIS

Absorbția radiației din regiunea vizibilă și ultraviolet a spectrului electromagnetic are ca rezultat tranziții electronice, însoțite de modificări ale energiilor de vibrație și de rotație; spectrele din această regiune sunt denumite spectre electronice. Tranzițiile electronice sunt posibile dacă se menține spinul neschimbat [285].

Absorbția în domeniul UV-VIS este asociată cu tranzițiile electronice din stare fundamentală la o stare excitată. Tranzițiile de bandă în solide conduc la absorbția UV-VIS. Asemenea tranziții se petrec între benzile de valență și de conducție sau între o bandă și un nivel de energie localizat în zona interzisă. Aceste condiții se pot întâlni în cazul defectelor de rețea.

Regiunea ultraviolet a spectrului electromagnetic este în general considerată în domeniul 200-400 nm (150-72 kcal/mol), iar regiunea vizibilă în domeniul 400-800 nm (72-36 kcal/mol), iar tranzițiile electronice moleculare pot avea loc atunci când radiația absorbită deține energie de acest ordin de mărime. În sistemele cu legături simple au loc tranziții electronice din orbitalii sigma de legătură în orbitalii sigma de antilegătură ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ) și uneori tranziții din orbitalii de nelegătură în orbitalii de antilegătură ( $n \rightarrow \sigma^*$ ) atunci când sunt implicați electronii de nelegătură. Aceste tranziții au loc de obicei sub 200 nm, dar uneori pot fi observate și peste această

valoare. Benzile de absorbție rezultate din tranzițiile electronice ce implică legătura dublă sau sisteme pi ( $\pi$ ) și electroni de nelegătură ( $n$ ) sunt mult mai comune în regiunea UV-VIS. Acestea sunt tranzițiile din orbitalii pi de legătură în orbitalii pi de antilegătură ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) și tranziții ale electronilor din orbitalii de nelegătură în orbitalii de anilegătură ( $n \rightarrow \pi^*$ ). Benzi de absorbție pot să prezinte din anumite molecule pentru care energia necesară pentru înlăturarea unui electron dintr-un atom și plasarea lui la altul este în regiunea UV-VIS, proces numit transfer excitat de sarcină. Moleculele cu abilitatea de a suferi tranzițiile electronice de mai sus posedă grupări cromofore. Pentru a observa o tranziție  $\pi \rightarrow \pi^*$  molecula trebuie să conțină o legătură dublă (etilene, acetilene, carbonili, grupări azo), iar pentru a observa o tranziție  $n \rightarrow \pi^*$ , molecula trebuie să posedă electroni liberi pe lângă legătura dublă (grupări carbonil, nitro și azo).

Ionii metalelor tranziționale cu orbitali d neocupați prezintă de obicei benzi de absorbție în UV-VIS. Probele care absorb semnificativ în regiunea vizibil sunt întotdeauna colorate, deoarece culoarea rezultă atunci când o bandă de frecvențe este absorbită din lumina albă. Lungimea de undă reală a tranzițiilor d-d depinde de metalul implicat (numărul inițial al electronilor d prezenți), numărul grupărilor coordonate, puterea (bazicitatea) atomului donor și geometria grupărilor coordonate [288].

Culoarea complexilor metalici este controlată de trei feluri de tranziții: transfer de sarcină, tranziții  $\pi \rightarrow \pi^*$  și  $n \rightarrow \pi^*$  în complecși cu liganzi organici, tranziții d-d în interiorul ionului metalic. Ultima este mai slabă decât primele două, totuși culoarea soluțiilor apoase ale metalelor tranziționale este cauzată de tranziții d-d. Datorită scindării orbitalilor d în câmpul liganzilor sau câmpul cristalin se pot petrece absorbții la lungimi de undă mai mari. Gradul de scindare depinde de mai mulți factori: sarcina metalului, dimensiunea metalului și natura ligandului [286].

Pentru înregistrarea spectrelor UV-VIS s-a utilizat un spectrofotometru UV-VIS-NIR LAMBDA 950. Acesta este un aparat complex, care permite efectuarea de determinări spectrofotometrice calitative și cantitative în domeniul de lungimi de undă 175-3300 nm, utilizând ca inferfață softul UV-WinLab.

#### 1.6.4. Difracția de raze X (XRD)

Difracția de raze X (XRD) se utilizează pentru studiul materialelor solide cristaline. Are la bază difracția razelor X de către planurile de atomi din pulberea cristalină analizată. Această metodă se utilizează în special pentru analize de structură și pentru determinarea fazelor cristaline, dar poate fi utilizată și pentru determinări cantitative. Pentru efectuarea unor determinări utilizând raze X sunt necesare: o sursă de radiații (tubul de raze X), un sistem de separare a radiațiilor și un detector. Se consideră potrivite radiațiile pentru care este respectată relația lui Bragg:  $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ , unde  $\lambda$  este lungimea de undă a radiației incidente,  $d$  este distanța dintre planurile cristalului,  $\theta$  este unghiul de incidență, iar  $n$  este un număr întreg reprezentând ordinul de difracție [287, 289].

Radiațiile X cu lungimea de undă cuprinsă între  $\lambda = 10^{-11}$ - $10^{-8}$  m, respectiv 0,1-100 Å, au fost descoperite în 1895 de către Wilhelm Conrad Rontgen. Razele X se obțin în urma unor interacții neelastice între atomi și fascicule de particule (de obicei electroni) sau radiații (eventual tot raze X) care au o energie mai mare decât cea necesară expulzării unor electroni din straturile interne ale atomilor. Locurile rămase libere sunt apoi ocupate de electroni mai îndepărtați de nucleu. Aceste tranziții sunt însoțite de emisie de raze X, ce au o energie reprezentând diferența între cele două niveluri energetice ale electronilor. La emisia de raze X variază în primul rând numărul cuantic principal. La absorbția radiațiilor X de către atomi nu



vor apărea linii de absorbție, cum se întâmplă la absorbția radiațiilor din domeniul vizibil și UV. În spectru apar numai anumite discontinuități, la anumite lungimi de undă, caracteristice atomului respectiv [291].

În XRD, identificarea fazelor cristaline se face prin compararea difractogramelor obținute cu ajutorul bazei de date JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards, care conține mii de faze de referință.

Analiza XRD a fost utilizată pentru identificarea fazelor cristaline folosind un Difractometru Rigaku Ultima IV, iar calculul dimensiunii medii a cristalitelor și a parametrilor de rețea s-a realizat utilizând metoda WPPF (whole pattern profile fitting). Influența instrumentului a fost extrasă utilizând spectrul de difracție al unui standard din siliciu, înregistrat în aceleași condiții ca spetrele probelor. S-a utilizat radiația  $\text{Cu}_{K\alpha}$  ( $\lambda=1,5406$ , 50kV, 40mA), cu filtru de Ni, în intervalul  $2\theta$ :  $10^\circ$ - $80^\circ$  și o viteză de scanare de  $2^\circ/\text{min}$ .

### 1.6.5. Microscopia electronică de transmisie (TEM)

Microscopia electronică de transmisie (TEM) este una din cele mai importante metode de investigare oferind informații unice despre structura și compoziția solidelor. Microscopul electronic de transmisie este un instrument cu rezoluție înaltă (sub 0,1 nm), care are abilitatea de observare atât a imaginii cât și a modelului de difracție a materialelor de dimensiuni nanometrice [290].

Caracterizarea microstructurii este decisivă pentru înțelegerea și optimizarea materialelor. TEM este o metodă unică, deoarece oferă informații fundamentale despre morfologia și microstructura materialelor, cele mai importante fiind:

- Identificarea fazelor prezente;
- Distribuția spațială a fazelor;
- Forma și distribuția dimensiunii particulelor;
- Ordonarea atomilor (structura cristalină);
- Compoziția elementală locală;
- Structura electronică locală.

Limitările metodei au două surse: fenomene fizice (chimice) ce se petrec în timpul observării, cele mai importante fiind fenomenele induse de radiație și probleme specifice legate de pregătirea probelor, acesta fiind un pas important în efectuarea eficientă a analizelor. În aparatele moderne, energia electronilor din radiația incidentă este de 200 sau 300 keV, așadar poate influența puternic materialul investigat; pentru a obține rezultate interpretabile pentru particule foarte mici, intensitatea radiației incidente trebuie să fie foarte mare [291].

Microscopia de transmisie electronică este utilizată pe larg pentru examinarea materialelor poroase. Tehnica implică trecerea unui fascicul paralel de electroni printr-un strat subțire de specimen, pentru a forma o imagine din electronii transmiși. Suprafețele dense ale probei absorb sau împrăștie fasciculul producând puncte negre, în timp ce regiunile mai puțin dense precum porii nu absorb și nu împrăștie fasciculul la fel de puternic și sunt mai deschise la culoare. Electronii sunt emiși de filament și accelerați de obicei cu 100-300 kV permițând penetrarea specimenului. Sub generatorul de electroni sunt două sau mai multe lentile condensatoare, care micșorează fasciculul emis și controlează diametrul fasciculului care lovește specimenul. Apoi, fasciculul de electroni este focalizat pe suprafața specimenului cu ajutorul unor lentile. Sub camera probei există o serie de lentile care au rolul de a mări și de a focaliza imaginea transmisă înainte ca acesta să fie proiectată pe un ecran fluorescent [292].



Pentru analiza prin microscopie electronică de transmisie (TEM) pulberile au fost dispersate în etanol. Suspensiile obținute au fost depuse pe grile din cupru (200 mesh) acoperite cu film de carbon dantelat (lacey carbon). Imaginile au fost înregistrate utilizând un microscop Titan G2 80-200 TEM/STEM (FEI Company, Olanda) cu corector de imagine. Tensiunea de accelerare a fost de 200 kV, s-a lucrat în modul TEM, iar softul folosit la înregistrarea imaginilor a fost Digital Micrograph v. 2.12.1579.0.

#### 1.6.6. Microscopie electronică de baleiaj cuplată cu analiză EDX (SEM-EDX)

Microscopia electronică de baleiaj (SEM) reprezintă tehnica de microscopie cea mai utilizată în studiul materialelor și oferă informații calitative și cantitative despre suprafața unei probe, relevând topografia acesteia. Microanaliza cu raze X (EDX), folosește spectrul de raze X emise de o probă solidă, bombardată cu un fascicul de electroni ( $E=10-20$  keV) pentru a obține informații despre compoziția chimică a probei și nu este o tehnică de suprafață. Analiza calitativă presupune identificarea liniilor din spectru, iar analiza cantitativă (determinarea concentrației fiecărui element prezent) implică măsurarea intensității liniilor pentru fiecare element din probă; pentru aceleași elemente se compară cu etaloane din standarde de compoziție cunoscută. Se folosește pentru elemente cu  $Z > 11$ , dar există și aparate mai performante care permit detectarea elementelor începând cu  $Z > 5$  [293].

Analiza EDX a fost înregistrată pe un microscop electronic cu scanare FEI Quanta FEG 250, care funcționează la 30 kV, distanță de lucru de 10 mm, cu un detector SDD Apollo X, și a fost utilizată în cadrul tezei pentru caracterizarea nanocompozitelor.

## PARTEA EXPERIMENTALĂ

### CAPITOLUL 2. SINTEZA COMBINAȚIILOR COMPLEXE CU LIGANZI ORGANICI DE TIP CARBOXILAȚI UTILIZATE CA PRECURSORI PENTRU OBTINEREA CROMIȚILOR DE CUPRU ȘI COBALT

#### 2.1. Introducere

Scopul prezentei lucrări este obținerea de sisteme oxidice mixte cu reactivitate mărită, în diferite procese chimice. În acest sens, un loc important îl ocupă combinațiile complexe cu anioni ai acizilor carboxilici care se descompun cu formare de oxizi la temperaturi relativ scăzute, generând produși ușor volatili [294-295].

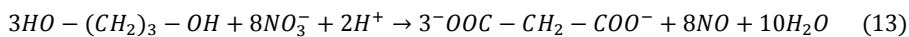
Grupul de cercetare în care s-a desfășurat activitatea doctorală a urmărit obținerea de combinații complexe carboxilice utilizând ca dioli: etilenglicolul, 1,2-propandiolul, 1,3-propandiolul, 1,4-butandiolul, iar ca ionii metalici:  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , sub formă de azotați [238-248].

În urma rezultatelor obținute, în cadrul tezei am selectat ca diol 1,3-propandiolul (1,3PD), iar ca ioni metalici  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  și  $\text{Cr}^{3+}$ , în vederea obținerii combinațiilor complexe de tip carboxilați metalici.

Diolul (1,3PD) este oxidat diferit de ionul  $\text{NO}_3^-$ , în anumite condiții (concentrația reactanților, tăria redox a oxidantului, aciditatea mediului, regimul de temperatură, etc.), la anionul 3-hidroxi-propionat ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$ ), când oxidarea are loc doar la una din grupările OH primare, la anionul oxopropionat (forma hidratată:  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ ), sau la anionul malonat ( $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$ ), când oxidarea are loc la ambele grupări -OH primare [294-297].

Din studiile noastre am stabilit condițiile de obținere a dianionului malonat (aciditatea mediului, datorată hidrolizei azotatului metalic în sistemul de reacție care potențează caracterul oxidant al anionului azotat) [297].

Metoda de obținere a combinațiilor complexe, care conțin ca ligand dianionul malonat ( $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$ ), are la bază reacția de oxidare a 1,3PD de către azotații metalici, simultan cu izolarea combinațiilor carboxilice în stare solidă (Ec. 13).



Agent reducător      Oxidant      Dianion malonat

#### 2.2. Sinteza precursorilor carboxilați de Cu(II), Co(II) și Cr(III)

Sinteza carboxilaților de Cu(II), Co(II) și Cr(III) constă în solubilizarea azotaților metalici în cantitățile de diol corespunzătoare stoichiometriei ecuațiilor reacțiilor chimice. Soluția obținută a fost încălzită controlat, până la temperatura

unde are loc reacția redox dintre ionii azotați și diol cu formarea produsului de reacție vâscos. Oxidarea diolului are loc simultan cu coordinarea produsului de oxidare la generatorul de complex ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ), deplasând echilibrul reacției în sensul formării produșilor de reacție. Un rol important în desfășurarea reacției redox cu formarea combinațiilor complexe îl are efectul catalitic al ionilor metalici din sistem. Temperatura de declanșare a reacției redox este influențată de aciditatea acvacionului metalic, aceasta fiind cu atât mai scăzută cu cât caracterul acid al acvacionului este mai pronunțat ( $\text{pKa}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}=8,2$ ,  $\text{pKa}[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}=12,2$ ,  $\text{pKa}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}=4$ ).

Reacția redox se desfășoară practic în soluție, aceasta având loc uniform în toată masa amestecului într-un interval de temperatură de 70-100 °C. Produsul de reacție a fost apoi menținut la 130 °C, când s-a obținut un produs solid, uscat care constituie precursorii cromiților (amestec de carboxilați de Cu(II) și Cr(III), respectiv carboxilați de Co(II) și Cr(III)). În vederea caracterizării precursorilor obținuți aceștia au fost mojarati și spălați cu acetonă pentru îndepărtarea excesului de diol. Desfășurarea reacției redox dintre azotații metalici și diol a fost urmărită prin analiza termică, iar precursorii obținuți au fost caracterizați prin analiză termică și spectrometrie FT-IR.

### 2.3. Obținerea cromiților de Cu(II) și Cu(I) din precursori combinații complexe carboxilice de tip malonat

Reactanții utilizați în obținerea combinațiilor complexe carboxilice, care sunt utilizate ca precursori în sinteza nanomaterialelor oxidice ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  și  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ) sunt azotatul de cupru trihidratat ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), azotatul de crom nonahidratat ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) și 1,3-propandiolul (1,3PD). Toți reactivii utilizați au fost achiziționați de la Merck și sunt de puritate analitică.

Sinteza are loc în două etape; prima etapă constă în obținerea precursorilor de tip malonat prin reacția redox între ionii azotați și 1,3PD, iar etapa a doua constă în descompunerea termică controlată a acestor precursori, urmată de tratamentul termic la diferite temperaturi. Descompunerea termică a precursorilor carboxilați/hidroxicarboxilați a fost utilizată pentru obținerea nanoparticulelor de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  și  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  [247].

#### 2.3.1. Sinteza cromiților de cupru

S-au utilizat azotați metalici în rapoarte molare diferite,  $\text{Cu(II):Cr(III)}=1:2$  pentru prepararea cromitului de cupru bivalent  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , notat  $\text{P}_1$  și  $\text{Cu(II):Cr(III)}=1:1$  pentru obținerea cromitului de cupru monovalent  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ , notat  $\text{P}_2$ . Tabelul 16 prezintă proporția în care reactanții au fost utilizați.

Amestecul de azotați a fost agitat magnetic împreună cu 1 mL de apă distilată. După dizolvare s-a adăugat 1,3PD, soluția a fost acidulată prin adăugarea a 5 picături de acid azotic concentrat și probele au fost agitate magnetic pentru omogenizare. Cele două probe obținute au fost încălzite la ~80 °C în etuvă, când s-a observat emisie de gaze ( $\text{NO}_x$ ). Această temperatură marchează începutul reacției redox, mai întâi dintre  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  și 1,3PD. La încălzirea continuă a amestecului până la ~120 °C are loc și reacția redox dintre  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  și 1,3PD, care se petrece cu emisie masivă de gaze. Pentru stabilizarea probelor temperatura a fost ridicată la 130 °C, timp de 3 ore când emisia de  $\text{NO}_x$  a încetat, iar probele conțin

52 Sinteza combinațiilor complexe ca precursori pentru obținerea cromiților - 2

amestecul de carboxilați de Cu(II) și Cr(III). După mojarare probele au fost tratate termic la 400 °C, timp de 3 ore când s-a obținut un amestec de oxizi amorfi (CuO și Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) și ulterior au fost calcinate la diferite temperaturi cuprinse în intervalul 400-1000 °C (Fig. 8).

Tabelul 16. Reactanții folosiți pentru obținerea a 3 g de produs

Denumirea probei	Sinteza	Cantitate (moli)		
		Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	1,3PD
P <sub>1</sub>	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,02160	0,04320	0,08098
P <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,03390	0,03390	0,07945

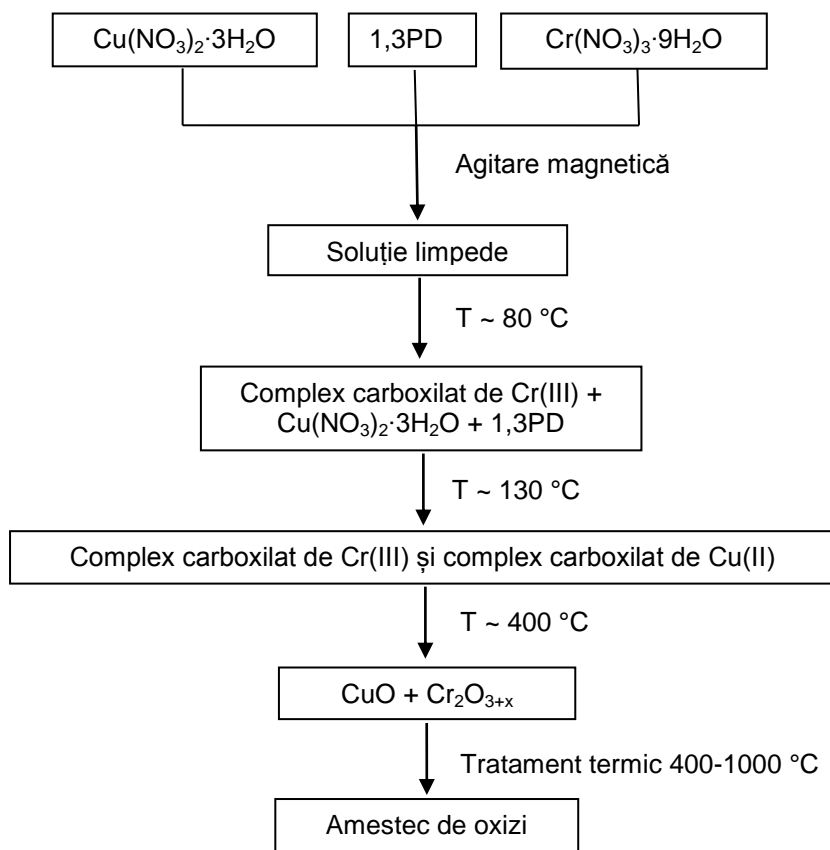


Fig. 8. Procedura de sinteză

## 2.3.2. Caracterizarea precursorilor de tip carboxilați de Cu(II) și Cr(III)

Combi-națiile complexe de tip carboxilat de Cu(II) și Cr(III) au fost studiate prin spectrometrie FT-IR și analiză termică, pentru a obține informații cu privire la funcția ligandului coordinat la legăturile din complex.

**Spectroscopia FT-IR și analiza termică**

Figurile 9 și 10 prezintă analiza FT-IR a probelor P<sub>1</sub> și P<sub>2</sub> încălzite la 110 și 170 °C. Benzile de vibrație localizate la 3200-3400 cm<sup>-1</sup> sunt atribuite benzilor largi ale apei suprapuse cu benzile caracteristice pentru legăturile C-H ale grupărilor metilen (-CH<sub>2</sub>) localizate la 2900-3000 cm<sup>-1</sup>. În toate spectrele FT-IR, la 495 cm<sup>-1</sup> apare o bandă caracteristică pentru vibrațiile M-O (M=Cu, Cr). Toate probele prezintă benzile caracteristice pentru liganzii de tip carboxilat la ~1550 cm<sup>-1</sup> și ~1360 cm<sup>-1</sup> atribuite vibrațiilor asimetrice și simetrice ale grupărilor -COO<sup>-</sup>. Banda caracteristică pentru azotat (νNO<sub>3</sub><sup>-</sup> ~1380 cm<sup>-1</sup>, reacția redox nu este finalizată la 110 °C), observată doar în proba P<sub>1</sub> încălzită la 110 °C scade în intensitate pe măsură ce temperatura crește la 170 °C, confirmând formarea carboxilaților de Cu(II) și Cr(III). Aceste rezultate sunt confirmate de analiza termică care arată formarea carboxilaților în intervalul de temperatură 80-140 °C. Banda înregistrată la ~1040 cm<sup>-1</sup> este atribuită vibrațiilor de întindere a grupării C-O, iar cele din intervalul 1000-700 cm<sup>-1</sup> vibrațiilor grupărilor C-OH [298-299].

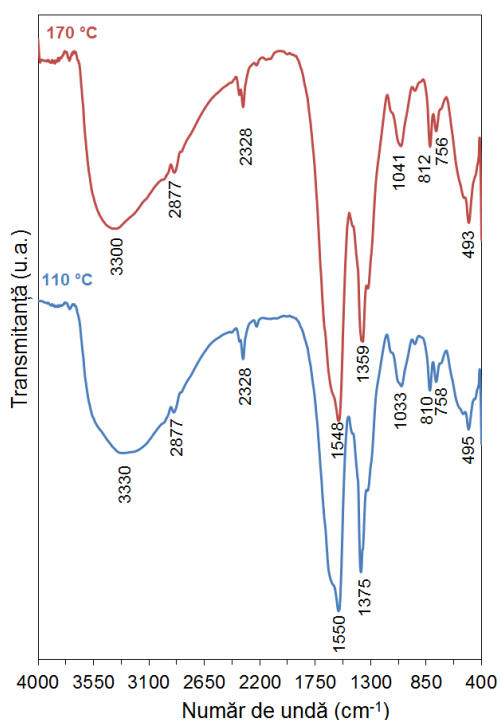


Fig. 9. Spectrele FT-IR pentru P<sub>1</sub> încălzit la 110 și 170 °C

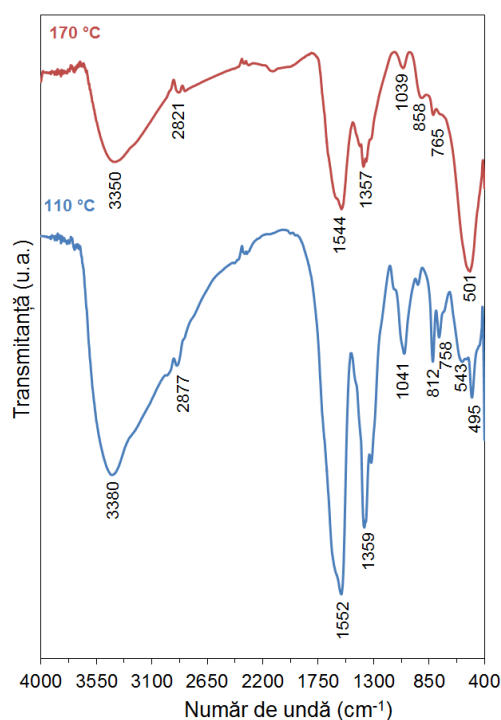


Fig. 10. Spectrele FT-IR pentru P<sub>2</sub> încălzit la 110 și 170 °C

Analiza termică s-a dovedit a fi una dintre cele mai adecvate tehnici pentru caracterizarea precursorilor sintetizați. În figurile 11 și 12 sunt prezentate curbele termice TG și DTA ale precursorilor  $P_1$  și  $P_2$ , sintetizați conform tabelului 16 și schemei 8.

Figura 11 ilustrează analiza termică a probei  $P_1$  încălzită la 110 °C (Fig. 11a) și a probei  $P_1$  încălzită la 170 °C (Fig. 11b). Evoluția termică a curbelor TG evidențiază descompunerea termică a precursorilor de tip carboxilat în două etape. Prima are loc până la 200 °C și corespunde pierderii moleculelor de apă necoordinate și coordonate și de asemenea pierderii grupărilor -OH din structura liganzilor carboxilați. Pierderea de masă începând cu ~250 °C reprezintă a doua etapă de descompunere, care poate fi corelată cu descompunerea oxidativă a combinațiilor complexe de Cu(II) și Cr(III), confirmată de efectul exoterm înregistrat pe curba DTA la ~300 °C. În urma descompunerii se obține un amestec de oxizi amorfi cu reactivitate ridicată ( $\text{CuO} + \text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$ ). Efectul exoterm redus înregistrat pe curba DTA la ~450 °C, în ambele probe arată trecerea lui  $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$  (amorf) în  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (cristalin), care interacționează până la 500 °C cu CuO din amestec conducând la formarea de nuclee de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  [247, 294].

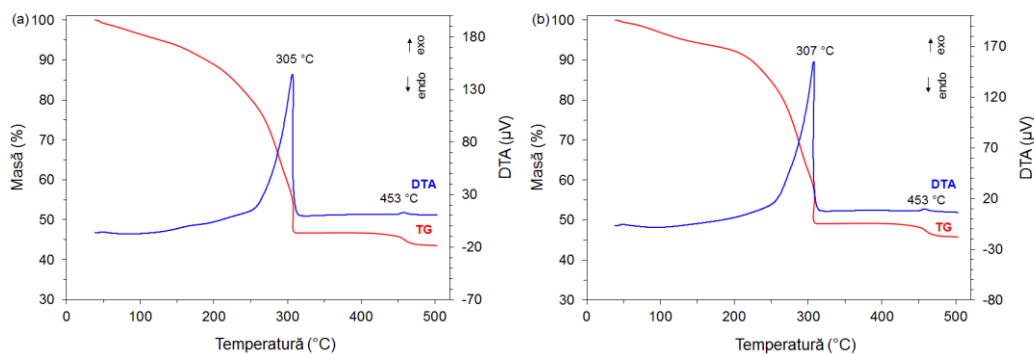


Fig. 11. Analiza termică a probei  $P_1$  încălzită la (a) 110 °C și (b) 170 °C

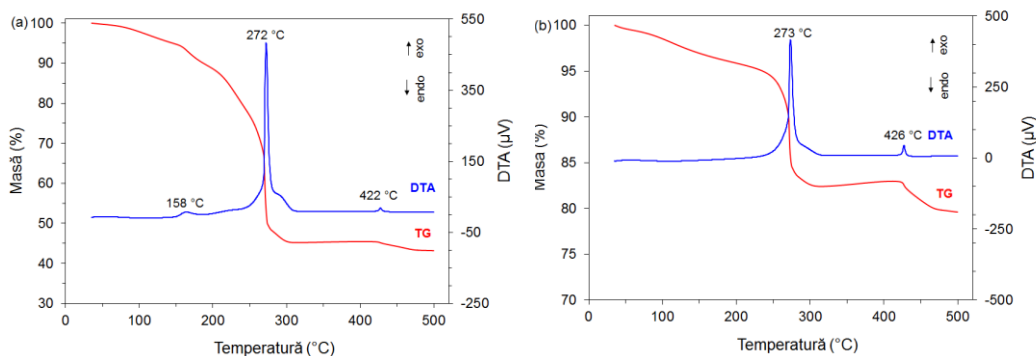


Fig. 12. Analiza termică a probei  $P_2$  încălzită la (a) 110 °C și (b) 170 °C

La creșterea conținutului de cupru ( $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ) în probe (Fig. 12a-b) curbele TG păstrează același aspect dar proba  $P_2$  încălzită la 110 °C arată o pierdere mai mare de masă în comparație cu proba  $P_2$  încălzită la 170 °C. În plus față de proba

$P_1$  încălzită la 110 °C, proba  $P_2$  încălzită la 110 °C prezintă un efect exoterm mic pe curba DTA la 158 °C atribuit finalizării formării complexului carboxilat de Cu(II) (Fig. 12a). Efectele exoterme puternice înregistrate pentru ambele probe la ~270 °C pe curbele DTA sunt atribuite descompunerii complexelor de tip carboxilat de Cu(II) și Cr(III), iar efectele mai puțin intense înregistrate la ~420 °C sunt corelate cu formarea  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  după pierderea oxigenului excedentar ( $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$ ). În această etapă a sintezei comportamentul probei nu este influențat de compoziție, atât  $P_1$  cât și  $P_2$  prezintă analiză termică similară.

### 2.3.3. Caracterizarea probelor calcinate până la 1000 °C

#### Spectroscopia FT-IR și analiza termică

Spectrele FT-IR ale probelor calcinate în intervalul 400-1000 °C (Fig. 13 și 14) arată formarea oxizilor metalici. Toate spectrele prezintă vibrațiile legăturilor M-O în intervalul 400-800  $\text{cm}^{-1}$ . Formarea  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  este confirmată de prezența benzilor FT-IR localizate la 605 și 516  $\text{cm}^{-1}$ , înregistrate în spectrele probelor  $P_1$  calcinate la 800 și 1000 °C (Fig. 13). Benzile situate la 605  $\text{cm}^{-1}$  sunt atribuite vibrațiilor legăturilor ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  situați în pozițiile tetraedrice ale structurii spinelice, în timp ce benzile localizate la 516  $\text{cm}^{-1}$  sunt atribuite vibrațiilor ionilor  $\text{Cr}^{3+}$  situați în pozițiile octaedrice ale structurii spinelice [168, 192]. În cazul probei  $P_2$  (800 °C), benzile FT-IR înregistrate la 723 și 514  $\text{cm}^{-1}$  pot fi corelate cu formarea  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  (Fig. 14) [300].

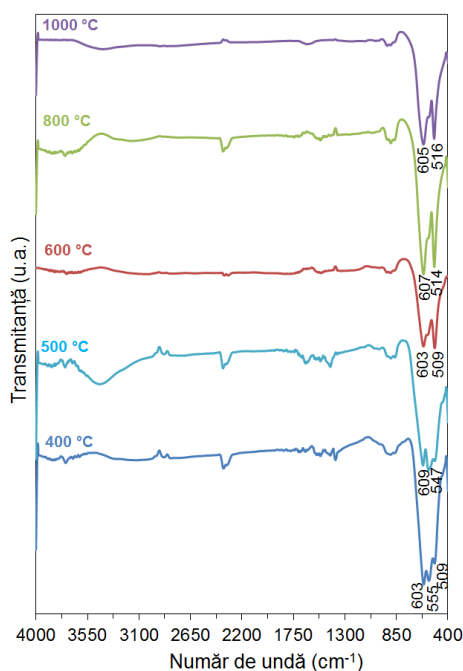


Fig. 13. Spectrele FT-IR ale probelor  $P_1$  calcinate la diferite temperaturi

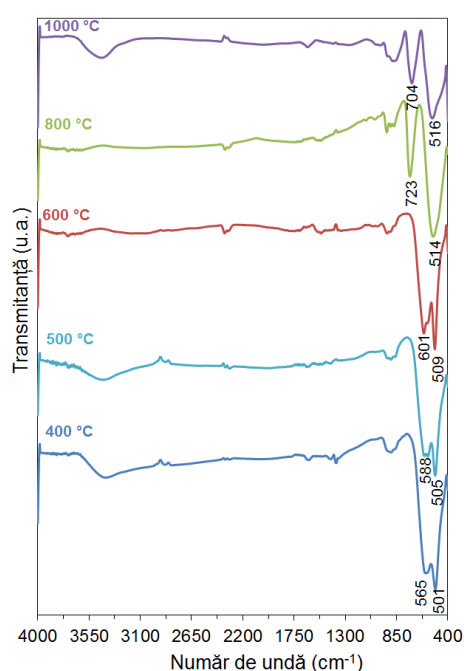


Fig. 14. Spectrele FT-IR ale probelor  $P_2$  calcinate la diferite temperaturi

Dacă probele  $P_1$  ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ) și  $P_2$  ( $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ) încălzite la 400 °C sunt tratate termic până la 1000 °C curbele TG și DTA, figura 15a-b, arată că în cazul probei  $P_1$  curbele TG și DTA nu prezintă efecte termice evidente, în timp ce proba  $P_2$  în intervalul 800-900 °C înregistrează o pierdere de masă semnificativă cu efect endoterm la 863 °C.

Studiul formării cromitului de Cu(I) s-a făcut pornind de la combinația complexă sintetizată cu raportul stoichiometric Cr(III):Cu(II)=1:1. Conform datelor de literatură [294, 301], mecanismul formării cromitului de Cu(I) are ca prim stadiu formarea cromitului de Cu(II). La temperaturi mai mari de 800 °C începe formarea cromitului de Cu(I) prin reacția  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  cu  $\text{CuO}$  excedentar, concomitent cu pierderea de oxigen așa cum rezultă din figura 15b.

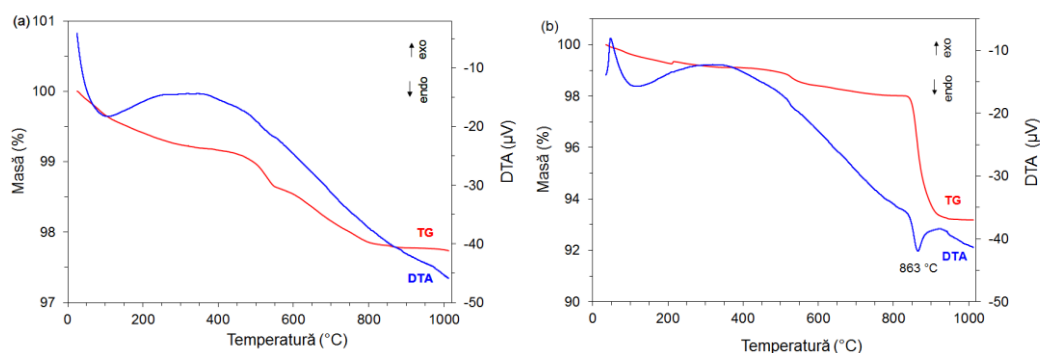


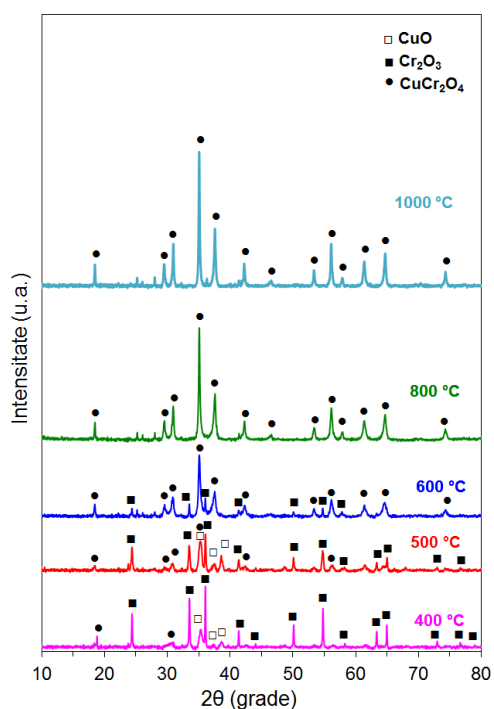
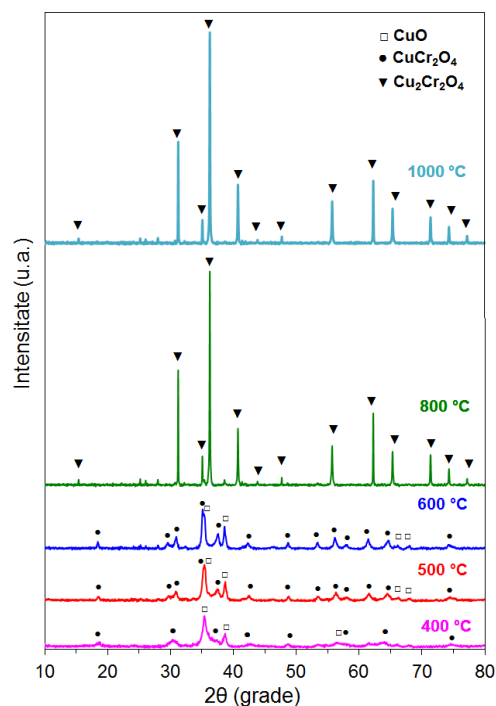
Fig. 15. Analiza termică a probelor obținute la 400 °C: (a)  $P_1$  și (b)  $P_2$

Datele difractometrice din tabelul 18 arată că cromitul de Cu(I) nu se obține în aer sub 800 °C, formarea acestuia nu este influențată de metoda de obținere a precursorilor, de gradul de omogenitate, de finețea particulelor, sau de prezența unui exces mai mare de  $\text{CuO}$ . La temperaturi mai mari de 800 °C apar numai liniile caracteristice cromitului cupros ( $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ), care se formează ca fază unică stabilă până la 1000 °C.

### Difracția de raze X

Figura 16 prezintă difractogramele RX ale probelor  $P_1$  tratate termic la diferite temperaturi (400-1000 °C). La temperatura joasă (400 °C) în difractogramă se înregistrează  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  bine cristalizat și  $\text{CuO}$  amorf. La 500 °C se mențin aceleași faze dar încep să apară și semnale ale  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ . Pe măsură ce temperatura crește se formează o cantitate mai mare de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , în difractograma pentru proba calcinată la 600 °C (dispare  $\text{CuO}$ ). Difractogramele RX înregistrate pentru 800 și 1000 °C sunt atribuite fazei tetragonale unice  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  (JCPDS 2006190). Datele obținute prin analiza RX sunt bine corelate cu rezultatele FT-IR. Intensitatea liniilor de difracție crește ușor cu creșterea temperaturii de calcinare. Calculul dimensiunii cristalitelor ( $d_{\text{XRD}}$ -diametrul mediu al particulelor) din datele RX, folosind metoda WPPF relevă faptul că dimensiunea cristalitelor cromitului de cupru (II) crește cu creșterea temperaturii (T) de calcinare. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 17.



Fig. 16. Difractogramele RX ale probelor P<sub>1</sub>Fig. 17. Difractogramele RX ale probelor P<sub>2</sub>Tabelul 17. Datele RX pentru proba P<sub>1</sub>

T (°C)	Faza oxidică	Conținut (%)	Sistem cristalin	Parametri de rețea (Å)			d <sub>XRD</sub> (nm)
				a	B	c	
400	CuO	7,3	Monoclinic	4,284	3,755	5,725	15,3
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39	Hexagonal	4,964	4,964	13,568	44,7
	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	53,7	Tetragonal	5,986	5,986	7,986	9,5
500	CuO	14,7	Monoclinic	4,681	3,428	5,136	30,6
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,3	Hexagonal	4,963	4,963	13,594	23,9
	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	50	Tetragonal	6,016	6,016	7,871	16,1
600	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,8	Hexagonal	4,964	4,964	13,580	22,9
	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	89,2	Tetragonal	6,024	6,024	7,832	28
800	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100	Tetragonal	6,029	6,029	7,806	51,1
1000	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100	Tetragonal	6,030	6,030	7,796	55,1

Figura 17 ilustrează difractogramele RX ale probelor P<sub>2</sub> încălzite la diferite temperaturi (400-1000 °C). În comparație cu proba P<sub>1</sub>, în acest caz la 400 °C se formează CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> și CuO, care a fost introdus în exces. La 500 și 600 °C se mențin aceleași faze cu mențiunea că se formează mai mult cromit de cupru bivalent. Peste

58 Sinteza combinațiilor complexe ca precursori pentru obținerea cromiților - 2

700 °C,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  începe să interacționeze cu  $\text{CuO}$  (bine cristalizat) și formează faza unică hexagonală  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  (JCPDS 8104066). Parametrii de rețea și dimensiunea medie a cristalitelor obținute pentru diferitele temperaturi de calcinare sunt prezentate în tabelul 18. La 1000 °C dimensiunea particulelor scade la  $\sim 112$  nm; acest lucru poate fi atribuit rearanjării rețelei cristaline și stabilizării structurii.

Tabelul 18. Datele RX pentru proba  $\text{P}_2$

T (°C)	Faza oxidică	Conținut (%)	Sistem cristalin	Parametrii de rețea (Å)			$d_{\text{XRD}}$ (nm)
				a	b	c	
400	$\text{CuO}$	28,5	Monoclinic	4,695	3,439	5,152	37,5
	$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	71,5	Tetragonal	5,988	5,988	8,071	14,8
500	$\text{CuO}$	21,3	Monoclinic	4,683	3,425	5,135	30,6
	$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	78,7	Tetragonal	6,013	6,013	7,874	10,2
600	$\text{CuO}$	20,5	Monoclinic	4,687	3,420	5,127	21,9
	$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	79,5	Tetragonal	6,023	6,023	7,833	15,3
800	$\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$	100	Hexagonal	2,977	2,977	17,114	118,2
1000	$\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$	100	Hexagonal	2,9778	2,9778	17,117	112,2

**Microscopie electronică de transmisie**

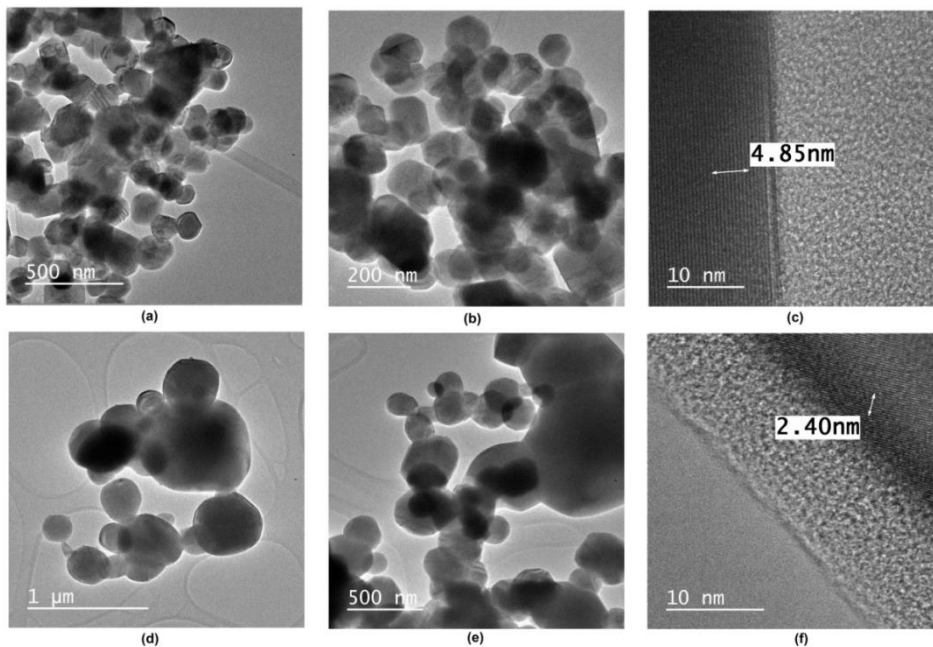


Fig. 18. Imaginile TEM pentru  $\text{P}_1$  (a, b, c) și pentru  $\text{P}_2$  (d, e, f)

Figura 18 afișează imaginile TEM ale probelor  $P_1$  și  $P_2$  calcinate la temperatura de 800 °C și arată prezența unor planuri atomice bine definite relevând natura cristalină a nanoparticulelor. După cum reiese din figura 18a-b, probele de cromit de cupru bivalent ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ) și figura 18d-e, probele de cromit de cupru monovalent ( $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ) calcinate la 800 °C sunt compuse din nanoparticule cu forme neregulate (cvasi sferice) și prezintă o ușoară tendință de aglomerare a particulelor. Este evident faptul că dimensiunile particulelor de  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  sunt mai mari în comparație cu particulele de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , obținute la aceeași temperatură de calcinare; acest lucru este în conformitate cu rezultatele obținute prin analiza RX.

Franjele cu spații de 4,85 nm pentru măsurătorile efectuate pentru 10 distanțe interplanare (Fig. 18c), corespund planelor (101) din structura tetragonală a  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  ( $d=4,770 \text{ \AA}$ ), ceea ce indică că structura este cristalină și poate fi atribuită nanoparticulelor individuale de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ . Franjele cu distanțe de 2,40 nm pentru cele 10 distanțe interplanare considerate, pot fi corelate cu planul cristalin (012) al cristalului hexagonal de  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $d=2,466 \text{ \AA}$ ) (Fig. 18f). Rezultatele sunt în acord cu datele obținute de alte grupuri de cercetare [197, 300].

## 2.4. Obținerea cromitului de Co(II) din combinații complexe carboxilice de tip malonat

### 2.4.1. Procedura de sinteză

Reactanții utilizați pentru sinteza cromitului de cobalt ( $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ) sunt de puritate analitică și au fost achiziționați de la firma Merck: azotat de cobalt ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ); azotat de crom ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ); 1,3-propandiol (1,3PD). Pentru această procedură de sinteză cantitățile de reactivi au fost calculate pentru prepararea a 3 g de produs finit ( $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ) conform tabelului 19.

Tabelul 19. Cantitățile de reactivi utilizați pentru prepararea a 3 g de  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$

Sinteza	Cantitate (moli)		
	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,3 PD	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	0,0132	0,0495	0,0264

Procedura de sinteză constă în obținerea amestecului de precursori de tip carboxilat de Co(II) și Cr(III) și calcinarea ulterioară a acestuia la diferite temperaturi pentru obținerea  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ . Precursorii se formează ca rezultat a reacției redox dintre ionii azotat ( $\text{NO}_3^-$ ) și grupările hidroxil ( $-\text{OH}$ ) ale diolului (1,3PD). Ligandul obținut este diaonionul malonat ( $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$ ) care interacționează cu ionii metalici din sistem conducând la complexii corespunzători, malonat de  $\text{Cr}^{3+}$  și malonat de  $\text{Co}^{2+}$ .

Reactanții  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 1,3PD,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , dozați stoichiometric ( $\text{Cr}^{3+}:\text{Co}^{2+}=2:1$  și  $1,3\text{PD}:\text{NO}_3^-=3:8$ , + 25% diol în exces) și 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  au fost amestecați timp de 30 de minute, utilizând un agitator magnetic și apoi au fost încălziți în etuvă în regim controlat. La 80 °C, se observă efervescentă cu emisie de gaz brun ( $\text{NO}_x$ ), asociată cu reacția redox dintre azotatul de Cr(III) și diol, care continuă până la 130 °C, când are loc și reacția redox dintre azotatul de Co(II) și diolul 1,3PD. Produsul uscat, care conține amestecul de carboxilați a fost mojarat și menținut la această temperatură timp de două ore, când reacția redox s-a finalizat

(emisia de  $\text{NO}_x$  a încetat). Randamentul de reacție poate fi considerat 100%. Pulberea neagră obținută a fost supusă analizei termice și spectroscopiei FT-IR.

#### 2.4.2. Caracterizarea produșilor obținuți

În timpul sintezei amestecului de carboxilați au fost reținute probe la temperaturile de 80, 130 și 200 °C, care au fost supuse analizei termice și spectroscopiei FT-IR. Precursorii au fost apoi tratați termic la diferite temperaturi în intervalul 300-1000 °C.

##### Analiza termică

În figurile 19a-c se prezintă curbele termice TG și DTA ale probelor încălzite la 80, 130 și 200 °C, în aer până la 500 °C.

Curbele termice ale probei încălzite la 80 °C (Fig. 19a) prezintă pe curba DTA un efect slab exoterm, în intervalul de temperatură 100-180 °C, cu pierdere de masă de aproximativ 30 % pe curba TG, corespunzând finalizării reacției redox cu eliminarea oxizilor de azot și a apei coordonate. În intervalul de temperatură 180-270 °C curba TG prezintă o stabilitate a amestecului de carboxilați, urmată de descompunerea termică a acestora în intervalul de temperatură 270-370 °C, cu pierdere de masă de aproximativ 30% și cu efect puternic exoterm pe curba DTA. Până la 500 °C masa rămâne constantă obținându-se amestecul de oxizi metalici corespunzători simpli sau micști.

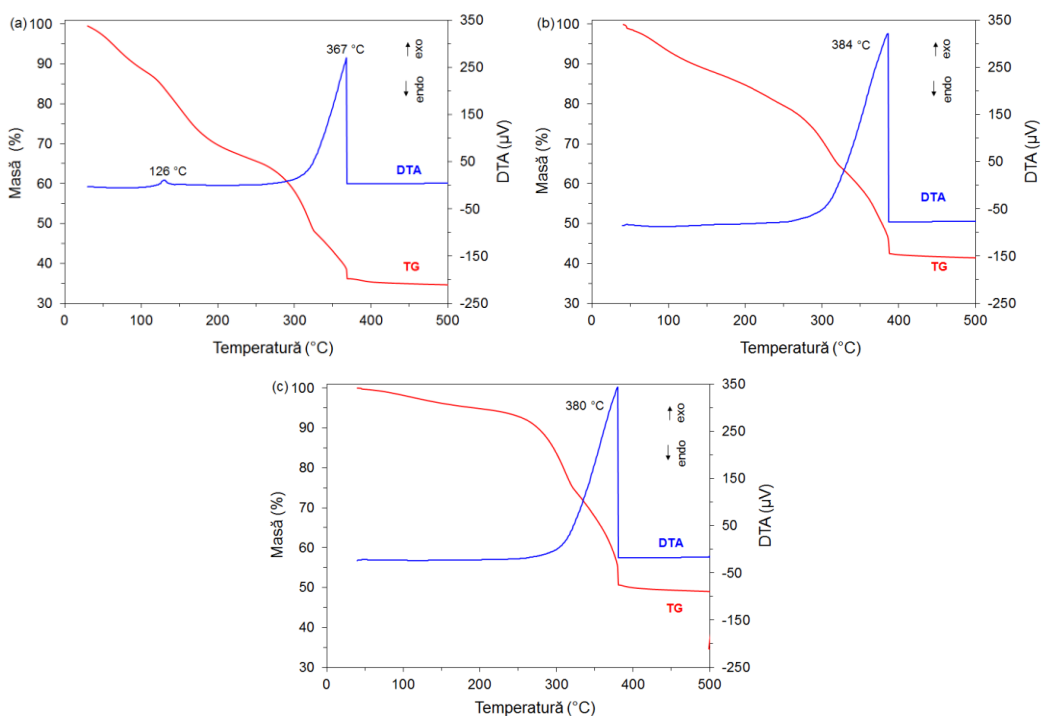


Fig. 19. Cubele termice ale probelor obținute la (a) 80 °C, (b) 130 °C, (c) 200 °C

Evoluția termică a amestecului tratat la 130 °C este iustrată în Fig. 19b. La această temperatură reacția redox este mai avansată cu formarea unei cantități mai mari de carboxilați, iar curba TG înregistrează o pierdere de masă de aproximativ 23% până la 250 °C. La descompunerea carboxilaților în intervalul de temperatură 250-390 °C, pe curba TG se înregistrează o pierdere de masă mai mare (~37%). Pe curba DTA se înregistrează un efect exoterm mai puternic în acest interval de temperatură. Până la 500 °C masa rămâne constantă corespunzând sistemului oxidic.

În cazul amestecului tratat termic la 200 °C (Fig. 19c), când reacția redox se poate considera a fi finalizată, pe curba TG până la 250 °C se înregistrează o pierdere de masă mai mică, constantă, de aproximativ 10%. Descompunerea amestecului de carboxilat de Cr(III) și carboxilat de Co(II) are loc în intervalul de temperatură de 250-390 °C, cu o pierdere de masă de aproximativ 40% și cu un efect exoterm pe DTA. Masa rămâne constantă pe curba TG începând cu temperatura de 400 °C.

### Spectroscopia FT-IR

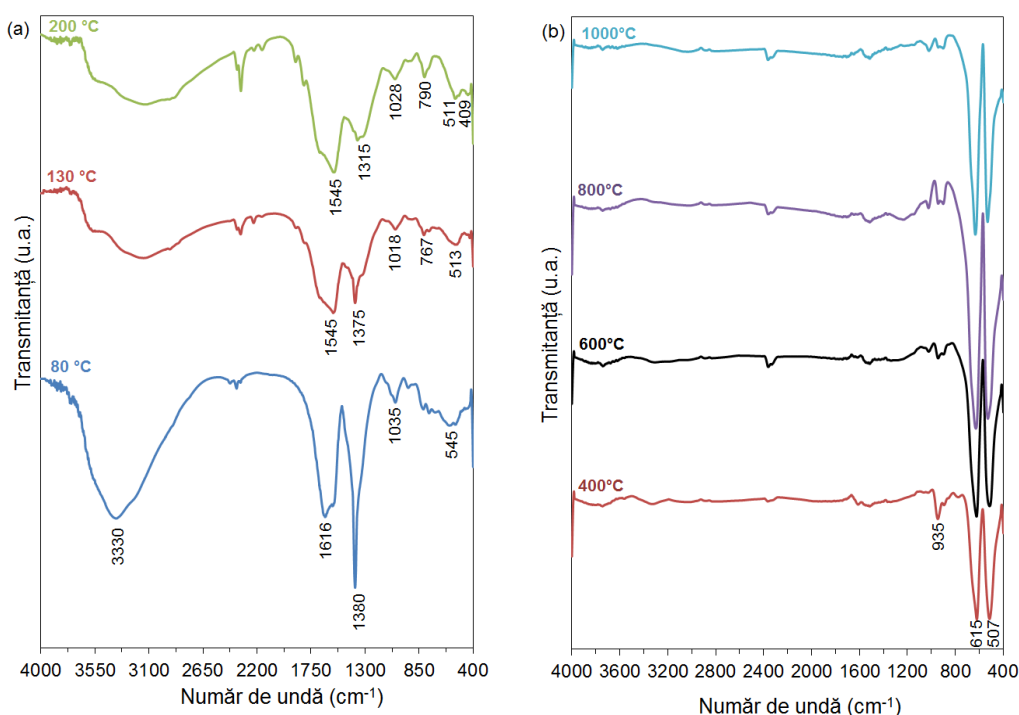


Fig. 20. Spectrele FT-IR ale sistemului  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 1,3\text{PD} - \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (a) tratate termic la 80, 130, 200 °C și (b) calcinate la 400, 600, 800 și 1000 °C

Evoluția la încălzire a amestecului de azotați metalici și diol (spre formarea produsului de reacție  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ) a fost urmărită și prin analiza FT-IR prezentată în figura 20. La 80 °C, începe reacția redox între azotații de Cr(III), Co(II) și 1,3PD; spectrul prezintă o bandă intensă la  $1380 \text{ cm}^{-1}$  corespunzând vibrațiilor ionilor  $\text{NO}_3^-$ . Formarea carboxilaților metalici este evințiată începând cu temperatura de 80 °C



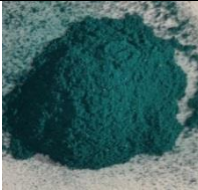

prin apariția benzilor caracteristice carboxilaților  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  și  $\nu_s(\text{COO}^-)$ , în domeniul  $1600\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ . Carboxilații de Cr(III) și Co(II) se formează în timpul reacției redox în acord cu aciditatea acvacionilor  $\text{pKa}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}=4$  și  $\text{pKa}[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}=12,2$ , rezultând un amestec de carboxilați. Spectrele FT-IR ale probei tratate termic la  $130$  și  $200\text{ }^\circ\text{C}$  sunt similare conținând benzile specifice grupării carboxilat, iar banda caracteristică azotatului ( $1380\text{ cm}^{-1}$ ) scade în intensitate, acesta consumându-se în reacția redox. În domeniul  $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  în cele trei spectre (Fig. 20a) se înregistrează benzi caracteristice legăturilor M-O.

Figura 20b prezintă spectrele FT-IR ale probei calcinate în intervalul  $400\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Spectrul FT-IR al probei tratate termic la  $400\text{ }^\circ\text{C}$  nu mai prezintă benzile caracteristice carboxilatului datorită descompunerii precursorilor, care are loc la  $\sim 390\text{ }^\circ\text{C}$  (vezi analiza termică). Banda localizată la  $935\text{ cm}^{-1}$  poate fi atribuită legăturii  $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_3$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$ ) [243] și cele două benzi localizate la  $615$  și  $507\text{ cm}^{-1}$  arată că  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  începe să se formeze (Fig. 20b), menținându-se până la  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

Pentru spectrele FT-IR ale probelor calcinate în intervalul de temperatură  $600\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$  sunt evidențiate cele două benzi intense de la  $615\text{ cm}^{-1}$  și  $507\text{ cm}^{-1}$ . În regiunea  $615\text{ cm}^{-1}$  sunt localizate vibrațiile atomilor metalici din interstițiile tetraedrice ( $\text{Co}^{2+}$ ), iar regiunea  $507\text{ cm}^{-1}$  este caracteristică pentru vibrațiile legăturilor dintre ionii  $\text{Cr}^{3+}$  și anionii de oxigen, din golurile octaedrice ale structurii spinelice [170].

### Difracția de raze X

Tabelul 20. Aspectul pulberilor calcinate

$\text{CoCr}_2\text{O}_4$ obținut din combinații complexe carboxilice de Co(II) și Cr(III)				
T ( $^\circ\text{C}$ )	400	600	800	1000
Proba				

Tabelul 20 prezintă aspectul și culoarea pulberilor calcinate.

Difracția de raze X pe pulberi a fost utilizată pentru determinarea compoziției fazale, dimensiunii particulelor și parametrilor de rețea a probelor calcinate. Difractogramele probelor calcinate la diferite temperaturi sunt prezentate în figura 21. La  $200\text{ }^\circ\text{C}$  proba este amorfă, iar la  $300\text{ }^\circ\text{C}$  este slab cristlizată. Toate liniile înregistrate în difractograma RX, începând cu  $400\text{ }^\circ\text{C}$  pot fi indexate ca aparținând structurii spinelice a  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  (JCPDS 00-022-1084). Se poate observa că nu se identifică nici o fază secundară prin această tehnică de analiză.

Metoda WPPF a fost utilizată pentru calculul paramerilor de rețea prezentați în tabelul 21. Cristalinitatea particulelor și dimensiunea acestora cresc cu creșterea temperaturii de calcinare. Pentru probele obținute la temperatură joasă ( $200$  și  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) nu s-au putut efectua măsurători ale cristalitelor deoarece probele sunt slab cristalizate la aceste temperaturi. Difractograma RX a probei calcinate la  $400\text{ }^\circ\text{C}$  susține formarea oxidului mixt indicată de spectrul FT-IR al aceleiași probe. Acest lucru înseamnă că la aproximativ  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$  trece în  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , care

reacționează cu CoO pentru a forma oxidul mixt  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ . Dimensiunea particulelor crește cu temperatura de calcinare până la 1000 °C.

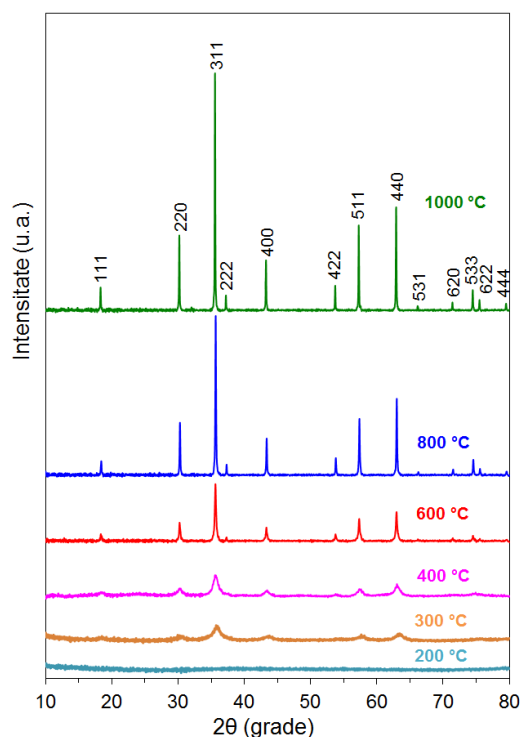


Fig. 21. Difractogramele RX ale probelor calcinate la diferite temperaturi

Tabelul 21. Parametri RX pentru probele de  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  calcinate

T (°C)	Faza oxidică	Sistem cristalin	Grup spațial	Parametrul de rețea, a (Å)	$d_{\text{XRD}}$ (nm)
400	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	Cubic	Fd3m	8,3408	6,2
600				8,3387	20,9
800				8,3372	40,6
1000				8,3422	50,7

### Microscopia electronică de transmisie și spectroscopia UV-VIS

Figura 22 ilustrează imaginile TEM ale probelor calcinate la 400 și 800 °C. Imaginile arată planuri atomice bine definite, confirmând natura cristalină a nanoparticulelor. Proba obținută la temperatură mai redusă conține particule de dimensiuni mai mici ( $\sim 5\text{-}10 \pm 2$  nm) și are o distribuție mai îngustă a dimensiunilor particulelor (Fig. 22a-b). Particule cu delimitare clară (mai bine cristalizate) se formează o dată cu mărirea temperaturii de calcinare, care conduce în același timp la creșterea dimensiunii particulelor, datorită tendinței de sinterizare a acestora (Fig.



22d-e). Figurile 22c și 22f prezintă măsurătorile a zece distanțe interplanare. Valoarea de 2,6 nm obținută pentru probele calcinate la 400 și 800 °C corespunde franjelor cu distanțe de 0,26 nm ce pot fi corelate cu planul cristalin (311) al cristalinului cubic al cromitului de cobalt,  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  ( $d=2,512 \text{ \AA}$ ). Rezultatele sunt în acord cu datele din literatura de specialitate și cu rezultatele obținute din difracția de raze X [156, 165].

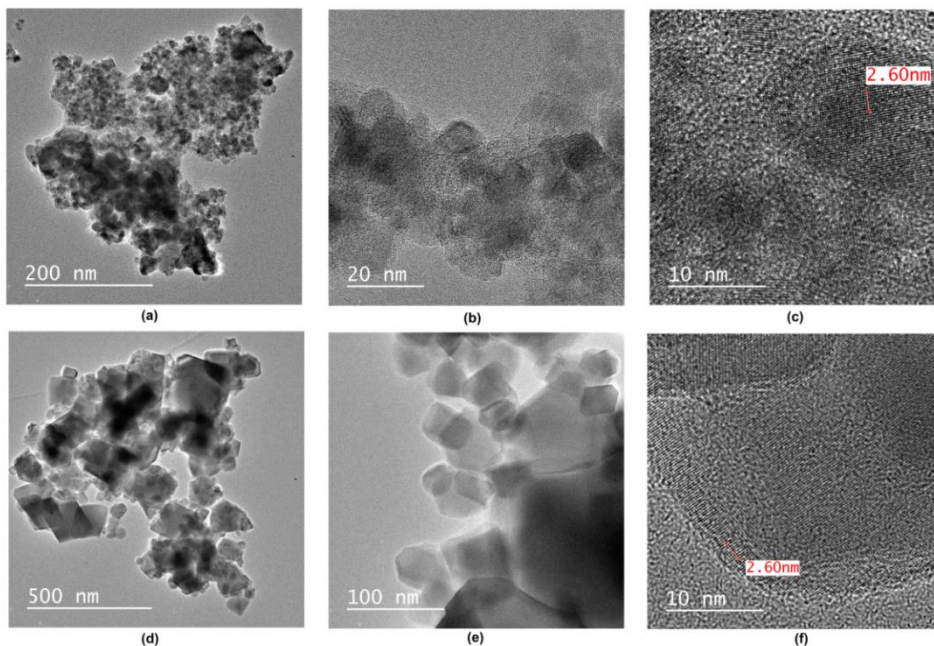


Fig. 22. Imaginile TEM ale probelor calcinate la 400 °C (a, b, c) și 800 °C (d, e, f)

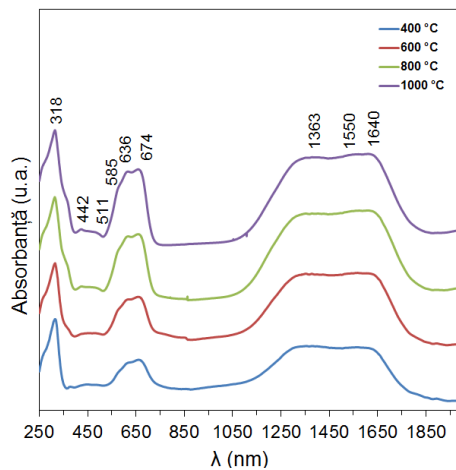


Fig. 23. Spectrul UV-VIS al  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  calcinat la diferite temperaturi



Spectrele UV-VIS ale probelor calcinate la diferite temperaturi au fost înregistrate în domeniul 250–2000 nm și prezintă următoarele maxime: 318, 442, 511, 585, 636, 674, 1363, 1550, 1640 nm (Fig. 23) [144, 170]. Benzile identificate în domeniul 250–380 nm pot fi atribuite tranziției de transfer de sarcină de mare energie, probabil suprapus tranziției  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2A_{1g}$  al Cr(III) în coordinare octaedrică. Banda din regiunea 400–500 nm poate fi atribuită tranzițiilor  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  și  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  ale atomilor de Cr(III) coordinați octaedric precum și absorbției atomilor de Co(II) coordinați octaedric [170]. Banda intensă localizată la 630 nm este descompusă în trei benzi (585, 636, 674 nm) și este caracteristică pentru prezența ionilor Co(II) (configurație  $d^7$ ) în câmpul tetraedric al liganzilor. Aceste benzi pot fi atribuite tranzițiilor ionilor Co(II) în coordinare tetraedrică  ${}^4A_2 ({}^4F) \rightarrow {}^4T_1 ({}^4P)$ , precum și tranzițiilor ionilor Cr(III)  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  și  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$ . Benzile din intervalul 1300–1650 nm pot fi atribuite tranzițiilor ionilor de Co(II),  ${}^4A_2 ({}^4F) \rightarrow {}^4T_1 ({}^4F)$  [170, 176].

## 2.5. Concluzii

Atât cromitul de cupru ( $CuCr_2O_4$ ) cât și cromitul de cobalt ( $CoCr_2O_4$ ) s-au obținut cu succes prin descompunerea termică a amestecului de combinații complexe de tip carboxilat (malonat). Această metodă permite obținerea cromiților divalenți,  $CuCr_2O_4$  și  $CoCr_2O_4$  (spinelii) începând cu temperatura de 400 °C, când oxidului amorf  $Cr_2O_{3+x}$  trece în  $\alpha$ - $Cr_2O_3$  cristalizat, care reacționează cu oxizii simpli de CuO respectiv CoO.

Studiul confirmă că mecanismul de formare pentru  $CuCr_2O_4$  și  $CoCr_2O_4$  are ca primă etapă transformarea oxidului amorf  $Cr_2O_{3+x}$  în  $\alpha$ - $Cr_2O_3$  cu formarea de germeni de cromit de cupru, sau germeni de cromit de cobalt, care au rol autocatalitic explicând astfel formarea cromiților la temperatură joasă. Intervalul larg de temperatură în care se obțin  $CuCr_2O_4$  și  $CoCr_2O_4$  oferă posibilitatea de control a proprietăților structurale și texturale ale sistemelor oxidice.

Prezența unui exces de cupru în proba  $P_2$  (cromit de cupru monovalent, Cu:Cr=1:1) favorizează formarea  $CuCr_2O_4$  la temperatură joasă.  $Cr_2O_3$  reacționează în totalitate la 400-600 °C (nu este identificat în difractograma RX). După cum se confirmă prin analiză termică formarea cromitului monovalent ( $Cu_2Cr_2O_4$ ) are ca prim stadiu formarea cromitului bivalent ( $CuCr_2O_4$ ), care la temperaturi de peste 800 °C se transformă în  $Cu_2Cr_2O_4$ .

Cromiții de cupru rezultă ca fază unică în intervalul de temperatură 800-1000 °C conform compoziției inițiale (Cu:Cr=1:2 și Cu:Cr=1:1). Particulele de cromit obținute au un diametru mediu de ~55 nm pentru  $CuCr_2O_4$  și de ~115 nm pentru  $Cu_2Cr_2O_4$  și sunt indicate pentru utilizarea în diferite aplicații precum senzori de gaz, pigmenți, în cataliză, etc.

Analiza RX și spectroscopia FT-IR au arătat formarea  $CoCr_2O_4$  ca fază unică și au evidențiat probe cu structură cubică bine cristalizate începând cu 400 °C, cu vibrații metal-oxigen în golurile tetraedrice și octaedrice ale structurii spinelice. Diametrul mediu al cristalitelor este în domeniul 6-50 nm (400-1000 °C), depinzând de temperatura de calcinare.

Avantajul metodei constă în obținerea cromiților la scară nanometrică cu compoziție controlată, la temperaturi reduse și practic cu randament de 100%.

## CAPITOLUL 3. SINTEZA CROMIȚILOR DE CUPRU ȘI COBALT DIN COMBINAȚII COMPLEXE CARBOXILICE DE Cu(II), Co(II) ȘI (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> CA SURSĂ DE CROM

### 3.1. Introducere

Metoda utilizată pentru obținerea cromiților de cupru și cobalt prezentată în acest capitol reprezintă combinarea a două proceduri de sinteză: metoda descompunerii termice a precursorilor de tip carboxilați de Cu(II), Co(II) și metoda combustiei (descompunerea la temperatură joasă a (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Deoarece proprietățile sistemelor oxidice mixte depind în mare măsură de metoda de preparare utilizată, pe lângă metodele tradiționale de sinteză (reacția oxizilor în fază solidă, descompunerea termică a coprecipitatelor de hidroxizi, oxalați, carbonați, etc.) au apărut și s-au dezvoltat o serie de metode noi neconvenționale, care permit obținerea de materiale oxidice cu structură și proprietăți controlate.

Metoda combustiei LCS (Low-temperature Combustion Synthesis) este metoda utilizată în acest studiu pentru obținerea sistemelor oxidice mixte și se diferențiază prin temperatura de inițiere joasă, în general sub 500 °C și prin valorile maxime ale temperaturii ce pot fi atinse în timpul combustiei, care sunt de obicei sub 1600 °C [302].

Tehnica combustiei reprezintă o metodă economică de producere a oxizilor sub formă de pulbere nanometrică. Metoda constă în încălzirea unei soluții apoase de săruri anorganice (de obicei sunt utilizați azotați), care se comportă ca agenți oxidanți (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) și un combustibil organic, agent reducător (1,3PD), care poate fi agentul de complexare al ionilor metalici. Omogenitatea amestecului este foarte importantă și în acest sens este necesară dizolvarea completă a componentelor amestecului, care este apoi încălzit controlat până la temperatura de aprindere și dă naștere unei reacții exoterme rapide care conduce la formarea oxizilor [303-304].

Metoda de sinteză are la bază folosirea ca **sursă de crom** a bicromatului de amoniu și constă în prepararea unui amestec omogen de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O sau Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, și 1,3PD, cu (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> urmată de încălzirea controlată a acestuia.

### 3.2. Obținerea CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> din malonat de Cu(II) și bicromat de amoniu

#### 3.2.1. Sinteza CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> din amestec de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, 1,3PD și (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Precursorii utilizați în această sinteză sunt (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ca sursă de crom în amestec cu complexul malonat de Cu(II) format în reacția redox azotat-dioli.

Reactanții dozați stoichiometric ( $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 1,3PD și  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), pentru raportul oxidic  $\text{CuO}:\text{Cr}_2\text{O}_3=1:1$  se amestecă cu 2 mL apă distilată și câteva picături de  $\text{HNO}_3$  concentrat, într-un mojar de agat. Diolul a fost utilizat în exces 25%, conform tabelului 22. După omogenizare amestecul se încălzește controlat în etuvă. La 130 °C are loc reacția redox între ionii  $\text{NO}_3^-$  și 1,3PD cu formarea combinației complexe de tip carboxilat de  $\text{Cu(II)}$  și cu degajare de  $\text{NO}_x$ . Amestecul carboxilat de  $\text{Cu(II)}-(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  se încălzește în continuare până când are loc descompunerea exotermă (energică) a bicromatului de amoniu (180 °C), favorizând și descompunerea carboxilatului de  $\text{Cu(II)}$ , rezultând amestecul omogen de oxizi amorfi ( $\text{CuO}$  și  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Amestecul de oxizi este tratat termic la temperaturi cuprinse între 400-1000 °C, timp de 3 ore.

Tabelul 22. Cantitățile de reactivi utilizați pentru sinteza a 3 g  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ 

Proba	Cantitate (moli)		
	$\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,3PD	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	0,01295	0,01212	0,01295

Bicromatul de amoniu conține atât grupări oxidante ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), cât și grupări reducătoare ( $\text{NH}_4^+$ ), iar la încălzire se descompune autocatalitic cu formare de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ionul  $\text{NH}_4^+$  este oxidat la  $\text{N}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$ , iar cromul din gruparea  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  este redus la  $\text{Cr}^{3+}$ . Deoarece reacția de descompunere, care se petrece la 180 °C are loc cu degajare masivă de gaze, particulele de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  obținute sunt foarte fine [304].

A. K. Galwey et al. au stabilit că mecanismul de descompunere al bicromatului de amoniu are loc prin topitura  $\text{CrO}_3$  [305]. La aceeași concluzie au ajuns și M. D. Lima et al. când au obținut oxidul de crom prin combustie folosind precursori cu un conținut de  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , glicină, uree și azotat de amoniu [257, 304].

### 3.2.2. Caracterizarea produșilor obținuți

#### Analiza termică și FT-IR

Figura 24 prezintă descompunerea termică a amestecului de reactanți  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -carboxilat de  $\text{Cu(II)}$ , sintetizat la 130 °C. Efectul exoterm de la 180 °C (curba DTA) este puternic deoarece în acest caz se suprapun descompunerea energică a bicromatului de amoniu ( $\Delta H = -476,4 \pm 0,4$  kJ/mol) cu cea a carboxilatului de  $\text{Cu(II)}$ . Până la 500 °C nu mai apare nici o modificare pe curbele termice, amestecul fiind format din oxizii amorfi simpli  $\text{CuO}$  și  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Spectrul FT-IR (Fig. 25) înregistrat pentru proba încălzită la 130 °C confirmă formarea complexului de tip carboxilat de  $\text{Cu(II)}$  ( $\nu_{\text{as}}$ :  $1550 \text{ cm}^{-1}$  a grupării  $-\text{COO}^-$ ;  $\nu_{\text{s}}$ :  $1382 \text{ cm}^{-1}$  a grupării  $-\text{COO}^-$ ) în amestec cu bicromatul de amoniu. La  $3500\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$  apar vibrațiile caracteristice legăturilor N-H suprapuse cu vibrațiile legăturilor O-H din apă ( $3400\text{-}2900 \text{ cm}^{-1}$ ). Banda de la  $929 \text{ cm}^{-1}$  corespunde legăturii Cr-O din  $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_3$ , iar la  $620$  și  $552 \text{ cm}^{-1}$  sunt benzile caracteristice  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  care apar în spectru la 400 °C [221, 306].

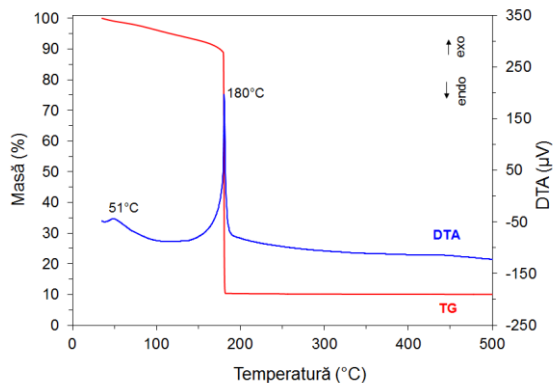


Fig. 24. Analiza termică a amestecului malonat de  $\text{Cu(II)-(NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  obținut la  $130\text{ }^\circ\text{C}$

Formarea  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  este confirmată prin apariția benzilor de la  $630$  și  $526\text{ cm}^{-1}$ , în spectrele probelor calcinate la  $600$ ,  $800$  și  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , în conformitate cu datele obținute de alți cercetatori (Fig. 26). Benzile localizate la  $\sim 630\text{ cm}^{-1}$  sunt atribuite vibrațiilor de legătură  $\text{Cu-O}$  ale ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$ , localizați în poziție tetraedrică, iar cele localizate la  $\sim 526\text{ cm}^{-1}$  sunt atribuite vibrațiilor legăturilor ionilor  $\text{Cr}^{3+}$  din poziția octaedrică a structurii spinelice [168, 189, 307].

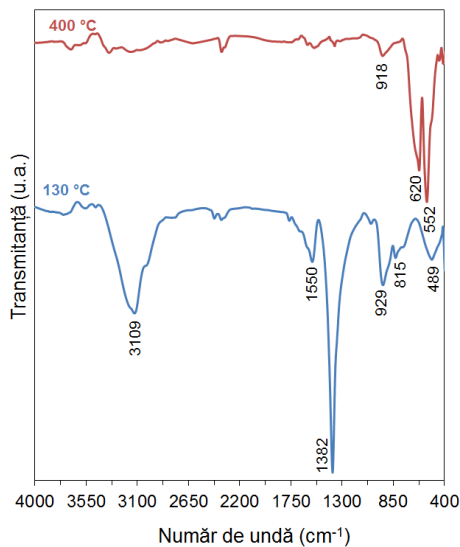


Fig. 25. Spectrul FT-IR al amestecului malonat de  $\text{Cu(II)-(NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  obținut la  $130$  și calcinat la  $400\text{ }^\circ\text{C}$

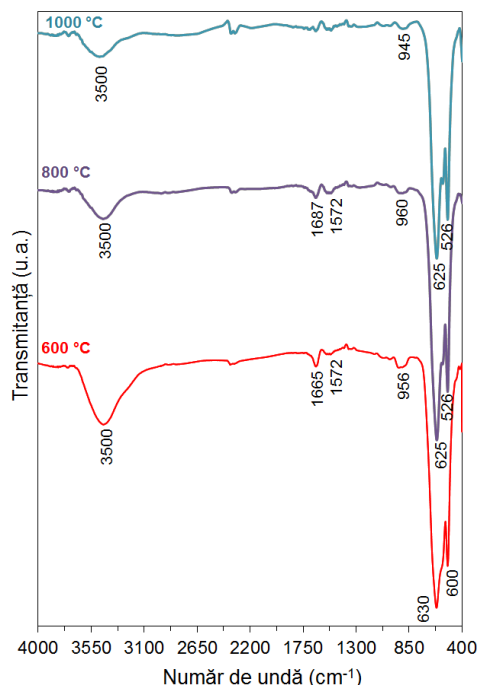


Fig. 26. Spectrele FT-IR ale amestecului malonat de  $\text{Cu(II)-(NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  calcinat la diferite temperaturi

La 400 °C în difractograma RX (Fig. 27) se înregistrează liniile caracteristice pentru  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  și cele ale oxidului de cupru ( $\text{CuO}$  este slab cristalizat). Începând cu temperatura de 600 °C se formează  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , în difractograma RX înregistrându-se liniile cromitului de cupru și linii ale oxidului de crom. La creșterea temperaturii de calcinare, la 800 și 1000 °C se înregistrează aceleași faze:  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  și  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . Prezența  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  în probe, confirmă ipoteza conform căreia o parte foarte mică de particule fine de  $\text{CuO}$  a fost pierdută la descompunerea amestecului carboxilat de  $\text{Co(II)-(NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  [308].

Valorile experimentale obținute ale parametrilor de rețea pentru  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , în toate probele sintetizate sunt apropiate de valorile datelor găsite în literatură [168, 185, 189]. Caracteristicile fazelor cristaline pentru pulberile calcinate obținute prin această procedură sunt prezentate în tabelul 23. Cristalitele cromitului de cupru au dimensiuni în domeniul nanometrilor, iar prin creșterea temperaturii tratamentului termic crește și gradul de cristalizare, dar dimensiunea particulelor nu se modifică semnificativ [308].

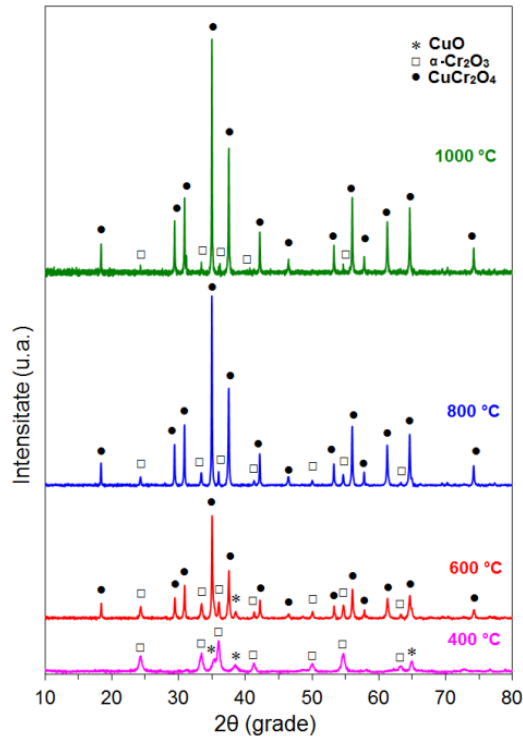


Fig. 27. Difractogramele RX ale amestecului malonat de Cu(II)- $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  calcinat la diferite temperaturi

Tabelul 23. Parametrii RX pentru probe calcinate din amestec de malonat de Cu(II)- $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

T (°C)	Faza oxidică	Sistem cristalin	Parametri de rețea (Å)			$d_{\text{XRD}}$ (nm)
			a	b	c	
400	CuO	Monoclinic	4,720	4,720	5,120	30,1
	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Hexagonal	4,968	4,968	13,616	10,4
600	CuO	Monoclinic	4,692	3,424	5,133	18,4
	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Hexagonal	4,963	4,963	13,604	16,5
	$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	Tetragonal	6,036	6,036	7,799	50,9
800	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Hexagonal	4,968	4,968	13,611	25,9
	$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	Tetragonal	6,041	6,041	7,797	46,7
1000	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Hexagonal	4,965	4,965	13,613	51,9
	$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	Tetragonal	6,041	6,041	7,796	47,1

### 3.3. Obținerea $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ din malonat de $\text{Co(II)}$ și bicromat de amoniu

#### 3.3.1. Sinteza $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ din amestec de $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 1,3PD și $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Procedura de sinteză este similară cu cea descrisă pentru obținerea cromitului de cupru (subcapitolul 3.2). Reactanții utilizați în sinteza cromitului de cobalt sunt: azotat de cobalt ( $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), bicromat de amoniu ( $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) și 1,3-propandiol (1,3PD), de puritate analitică. Tabelul 24 prezintă cantitățile de reactanți utilizate pentru obținerea a 3 g de produs ( $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ).

Tabelul 24. Cantitățile de reactivi utilizați pentru obținerea a 3 g  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$

Proba	Cantitate (moli)		
	$\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,3PD	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	0,0132	0,0124	0,0132

Reactanții  $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 1,3PD,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  și  $\text{HNO}_3$  concentrat, au fost amestecați cu 2 mL apă distilată, iar amestecul omogen a fost încălzit controlat într-o etuvă la 130 °C, când a avut loc emisia de gaze  $\text{NO}_x$  atribuită reacției redox dintre 1,3PD și azotatul de cobalt, cu formarea complexului malonat de  $\text{Co(II)}$ . Pulberea brun-roșcată rezultată conține amestecul de malonat de  $\text{Co(II)}$  și  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , care a fost încălzit ulterior la 170 °C, când bicromatul de amoniu s-a descompus violent cu emisie masivă de gaze conducând la obținerea unei pulberi cu particule foarte fine, de culoare albastră. Aceste pulberi au fost ulterior calcinate timp de trei ore la diferite temperaturi cuprinse în intervalul 300-1000 °C.

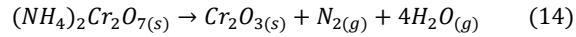
#### 3.3.2. Caracterizarea produșilor obținuți

##### Spectroscopie FT-IR

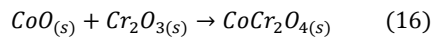
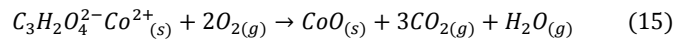
Spectrele FT-IR ale amestecului  $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 1,3\text{PD} - (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  tratat termic la 80 și 130 °C sunt similare (Fig. 28a). Benzile localizate la 3400-2900  $\text{cm}^{-1}$  aparțin vibrațiilor de întindere ale moleculelor de apă coordonate, suprapuse cu vibrațiile legăturii N-H (3500-3300  $\text{cm}^{-1}$ ) și vibrațiile de întindere a legăturii C-H din grupările  $-\text{CH}_2$  ale diolului (3000-2800  $\text{cm}^{-1}$ ). Benzile situate în intervalul 1600-1300  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(-\text{COO}^-)$  și  $\nu_{\text{s}}(-\text{COO}^-)$ ) sunt atribuite formării carboxilatului de  $\text{Co(II)}$ . Banda situată la 1381  $\text{cm}^{-1}$  este mai intensă datorită suprapunerii cu banda azotatului (vibrațiile legăturilor  $\text{NO}_3^-$ ) care se alină în aceeași regiune. Banda localizată la 1039  $\text{cm}^{-1}$  corespunde vibrațiilor grupărilor  $-\text{OH}$ , coordonate la cationul  $\text{Co}^{2+}$  din complexul de tip carboxilat. Benzile din intervalul 900-400  $\text{cm}^{-1}$  pot fi atribuite vibrațiilor legăturilor M-O.

La 170 °C spectrul FT-IR se modifică datorită decomunerii bicromatului de amoniu (Ec. 14) cu un efect puternic exoterm ( $\Delta H = -476,4 \pm 0,4$  kJ/mol), iar temperatura sistemului ajunge la temperaturi mai ridicate, peste ~400 °C (spectrul FT-IR înregistrat pentru proba încălzită la 170 °C este similară cu cel al probei tratate termic la 300 °C, 3 h). Ecuația 14 descrie reacția care are loc cu emisie

masivă de gaze, rezultând particule foarte fine de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Mecanismul descompunerii al bicromatului de amoniu are loc prin topitura  $\text{CrO}_3$  [304-305].



În această etapă are loc și descompunerea carboxilatului de Co(II), care este prezent în amestec (Ec. 15), conducând la formarea CoO și simultan la formarea  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  (Ec. 16). Spectrul FT-IR al probei încălzite la 170 °C prezintă două benzi noi la 613 și 495  $\text{cm}^{-1}$  specifice structurii spinelice [221, 306].



Pentru probele calcinate în intervalul de temperatură 400-1000 °C (Fig. 28b) spectrele FT-IR sunt similare și prezintă formarea  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  prin prezența benzilor situate la 497  $\text{cm}^{-1}$  atribuite vibrațiilor de legătură a ionilor  $\text{Cr}^{3+}$  situați în pozițiile octaedrice a structurii spinelice și 613  $\text{cm}^{-1}$  atribuite vibrațiilor ionilor  $\text{Co}^{2+}$  aflați în golurile tetraedrice ale structurii spinelice [307].

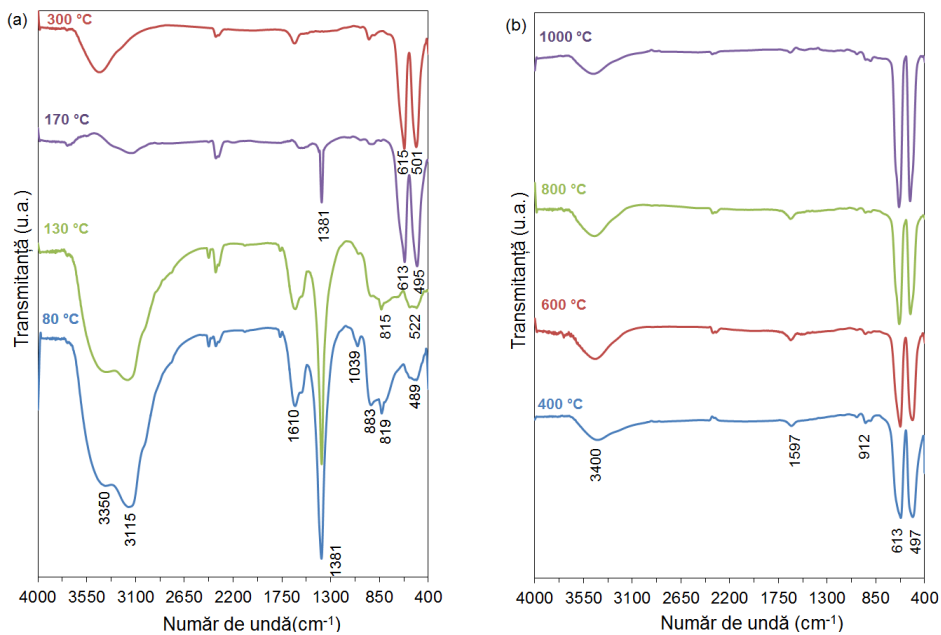



Fig. 28. Spectrele FT-IR ale sistemului  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 1,3\text{PD} - (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (a) tratate termic la 80, 130, 170, 300 °C și (b) calcinate la 400, 600, 800 și 1000 °C



**Difracția de raze X**

Tabelul 25. Aspectul pulberilor calcinate

$\text{CoCr}_2\text{O}_4$ obținut din carboxilat de $\text{Co(II)}$ și $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$				
T (°C)	300	600	800	1000
Proba				

Tabelul 25 prezintă aspectul și culoarea pulberilor calcinate.

După cum reiese din figura 29, difractogramele RX ale tuturor probelor pot fi indexate ca aparținând structurii spinelice a  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  (JCPDS 00-022-1084). Proba obținută după descompunerea energetică la 170 °C (în timp foarte scurt) este bine cristalizată ( $d_{\text{XRD}}=11,2$  nm), iar difractograma este similară celei înregistrate pentru proba calcinată la 400 °C, 3h ( $d_{\text{XRD}}=18,5$  nm). Proba calcinată la 300 °C, timp de 3 h, are particulele mai mici datorită rearanjării rețelei în timpul tratamentului termic. La creșterea temperaturii probele prezintă comportament normal, cristalinitatea și dimensiunea particulelor crescând ușor până la 800 °C. Dimensiunea particulelor este aproape dublată pentru proba calcinată la 1000 °C (~50 nm), datorită sinterizării particulelor (tabelul 26).

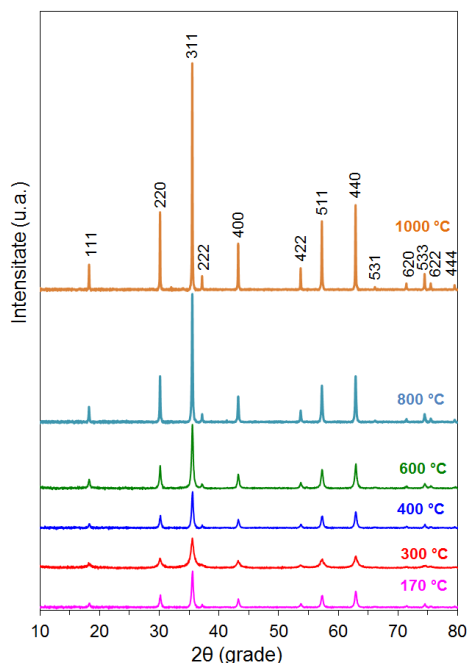


Fig. 29. Difractogramele RX ale amestecului malonat de  $\text{Co(II)}$ – $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  calcinat la diferite temperaturi

Tabelul 26. Parametrii RX pentru  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  obținut din malonat de  $\text{Co(II)-(NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 

T (°C)	Faza oxidică	Sistem cristalin	Grup spațial	Parametrul de rețea, a (Å)	$d_{\text{XRD}}$ (nm)
170				8,3543	11,2
300				8,3460	10,5
400	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	Cubic	Fd3m	8,3377	18,5
600				8,3486	22,4
800				8,3448	23,6
1000				8,3446	46,2

### Microscopie electronică de transmisie

Figura 30 prezintă imaginile TEM ale probelor obținute la 300 și 800 °C prin această procedură de sinteză. Particulele sunt de natură cristalină, au forme neregulate și prezintă tendință de agregare (Fig. 30a-b, d-e). După cum s-a menționat anterior, dimensiunea particulelor crește cu creșterea temperaturii de calcinare de la aproximativ 10 până la 24 nm. Figurile 30c și 30f arată particulele de cromit de cobalt exercitând franje la 2,6, 2,86 și 2,95 nm pentru cele 10 distanțe interplanare măsurate, care pot fi corelate cu planurile (311) ( $d=2,512\text{Å}$ ) și (220) ( $d=2,947\text{Å}$ ) din structura cubică a  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  (JCPDS 00-022-1084). Rezultatele se corelează bine cu cele obținute prin analiza RX.

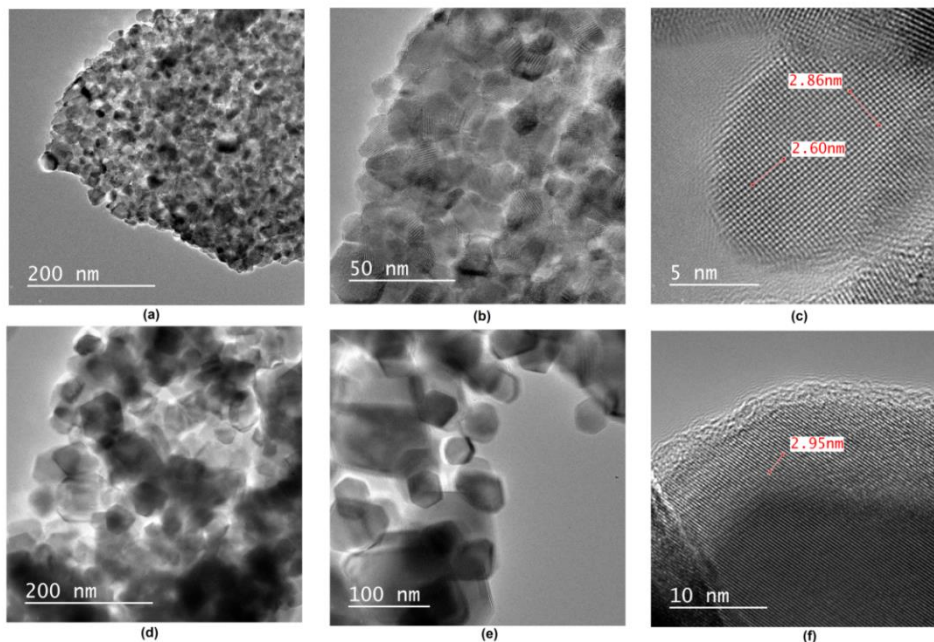


Fig. 30. Imaginile TEM pentru probele calcinate la 300 °C (a, b, c) și 800 °C (d, e, f)

### 3.4. Concluzii

Capitolul prezintă o procedură originală de sinteză care utilizează bicromatul de amoniu ca sursă de crom și combinațiile complexe de tip carboxilați de M(II), M=Cu, Co, în prepararea cromiților de cupru și cobalt.

Din rezultatele obținute se constată că și prin această metodă de sinteză, în ambele cazuri cromiții se formează numai după temperatura de 400 °C, când oxidul de crom nestoichiometric,  $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$ , pierde excesul de oxigen și trece în oxid de crom stoichiometric  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , care reacționează cu MO (M=Cu, Co).

În cazul cromitului de cupru performanța este bună,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  începe să cristalizeze la 600 °C și la 1000 °C este fază majoritară (96%). Diametrul mediu al particulelor de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  este de aproximativ 50 nm în domeniul de temperatură 600-1000 °C.

$\text{CoCr}_2\text{O}_4$  a fost obținut ca fază unică prin această procedură la temperatură joasă (170 °C), în urma descompunerii exoterme a bicromatului de amoniu, care face ca temperatura sistemului să fie mult mai ridicată ( $\Delta H = -476,4 \pm 0,4$  kJ/mol). Analizele RX și TEM au demonstrat că probele de cromit de cobalt au structură cubică și sunt bine cristalizate, iar diametrul mediu al particulelor este cuprins între 11 și 50 nm.

Chiar dacă această procedură de sinteză conduce la obținerea cromiților la temperatură scăzută reacția de descompunere se controlează dificil și poate conduce la pierderea unei cantități de produși de reacție. Din acest motiv, s-a stabilit o procedură de izolare a amestecului de reacție astfel încât la descompunere să nu se piardă cantități de substanță.

## CAPITOLUL 4. OBȚINEREA CROMIȚILOR DE CUPRU DIN AMESTEC MECANIC

### 4.1. Introducere

Una dintre primele metode de sinteză utilizate pentru obținerea oxizilor micști este metoda ceramică, care presupune calcinarea la temperatură ridicată a amestecurilor de oxizi simpli, sau a unor săruri ale metalelor de interes. Aducerea în contact a substanțelor solide este importantă în acest procedeu de sinteză; din acest motiv amestecurile mecanice se mojarază sau se macină bine, pentru ca reactanții să fie aduși în stare pulverulentă, pentru un grad cât mai ridicat de omogenitate și pentru mărirea suprafeței de contact dintre particulele amestecului, care facilitează reacțiile în stare solidă. Tratamentele termice permit mărirea vitezei acestor reacții, din acest motiv pentru amestecuri mecanice se utilizează temperaturi ridicate de calcinare și durata tratamentelor termice este mai îndelungată.

Studiul de față urmărește formarea  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  pornind de la amestec de carboxilat de  $\text{Cu(II)}$  și  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  pe de o parte și pornind de la amestec de săruri (azotat de cupru și azotat de crom) pe de altă parte.

### 4.2. Sinteza $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ din amestec mecanic de carboxilat de $\text{Cu(II)}$ și $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$

#### 4.2.1. Procedura de sinteză

Reactanții  $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 1,3PD și  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  dozati stoichiometric ( $\text{CuO}:\text{Cr}_2\text{O}_3=1:1$ ) sunt amestecați și omogenizați cu 1 mL apă distilată, conform tabelului 27. Amestecul obținut se introduce în etuvă și se încălzește controlat. La 130 °C are loc reacția redox dintre ionii  $\text{NO}_3^-$  și 1,3PD cu formarea combinației complexe de tip carboxilat de cupru, în amestec cu  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  și emisie de gaze ( $\text{NO}_x$ ).

Prin încălzirea controlată a amestecului malonat de  $\text{Cu(II)}-\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , combinația complexă de  $\text{Cu(II)}$  se descompune la 220 °C cu obținere de  $\text{CuO}$  (amorf) în amestec cu  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . Pulberea obținută se tratează termic la 400, 600, 800 și 1000 °C, timp de 3 ore.

Tabelul 27. Cantitățile de reactivi utilizați pentru sinteza a 3 g  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$

Sinteza	Cantitate (moli)		
	$\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,3PD	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$
$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	0,01295	0,01212	0,01295

## 4.2.2. Caracterizarea precursorilor și produșilor obținuți

**Analiza termică și spectroscopie FT-IR**

Pentru a evidenția mai bine componentele amestecului obținut la  $130\text{ }^\circ\text{C}$ , în figura 31a se prezintă spectrul FT-IR al combinației complexe de tip carboxilat de  $\text{Cu(II)}$ , obținut la  $130\text{ }^\circ\text{C}$ , iar în figura 31b spectrul carboxilatului de  $\text{Cu(II)}$  în amestec cu  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , obținut la aceeași temperatură. Benzile caracteristice de la  $1625\text{ cm}^{-1}$  și  $1390\text{ cm}^{-1}$  sunt atribuite vibrațiilor  $\nu_{\text{as}}(-\text{COO}^-)$  și  $\nu_{\text{s}}(-\text{COO}^-)$  coordonate la ionii metalici ( $\text{Cu}^{2+}$ ), confirmând formarea combinației de tip carboxilat (malonat) de cupru. În spectrul (b) se înregistrează aceleași vibrații ale grupării carboxilice ( $-\text{COO}^-$ ). În regiunea  $700\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  se înregistrează vibrațiile specifice legăturilor metal-oxigen prezente în spectru prin benzile de la  $637\text{ cm}^{-1}$  și  $577\text{ cm}^{-1}$ , care pot fi asociate cu vibrațiile legăturilor  $\text{Cr-O}$  din  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [168].

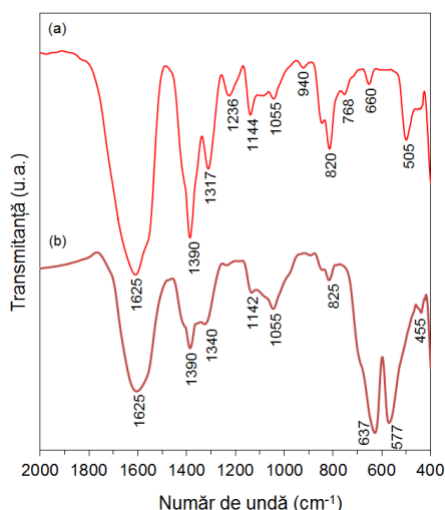


Fig. 31. Spectrul FT-IR al (a) malonat de  $\text{Cu(II)}$  la  $130\text{ }^\circ\text{C}$   
(b) amestec mecanic malonat de  $\text{Cu(II)}$ – $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  obținut la  $130\text{ }^\circ\text{C}$

Figura 32 prezintă analiza termică a amestecului  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ –carboxilat de  $\text{Cu(II)}$  obținut la  $130\text{ }^\circ\text{C}$ . Efectul exoterm de la  $220\text{ }^\circ\text{C}$ , înregistrat pe curba DTA, corespunde pierderii de masă de pe curba TG, și respectiv descompunerii oxidative a complexului de tip carboxilat de  $\text{Cu(II)}$ , care conduce la formarea oxidului de cupru amorf în amestec cu  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . Al doilea efect exoterm, mai puțin intens, observat la  $330\text{ }^\circ\text{C}$  pe curba DTA, poate fi atribuit nucleerii/cristalizării amestecului de oxizi [243, 308-309].

Probele calcinate la diferite temperaturi în intervalul  $400\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$ , timp de 3 ore sunt caracterizate prin spectroscopie FT-IR și difracție de raze X.

Din spectrele FT-IR obținute la  $400$  și  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (Fig. 33) se evidențiază benzile situate la  $640\text{ cm}^{-1}$  și  $575\text{ cm}^{-1}$  atribuite oxidului de crom,  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  și cea de la  $460\text{ cm}^{-1}$  atribuită oxidului de cupru ( $\text{CuO}$ ). Pentru probele calcinate la temperaturi mai ridicate ( $800\text{ }^\circ\text{C}$ ), benzile din domeniul  $500\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  aparțin legăturilor metal-oxigen din  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , iar umărul de la  $723\text{ cm}^{-1}$  este atribuit formării  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $\text{CuCrO}_2$ ).

Pentru probele calcinate la 1000 °C, benzile din domeniul 500-650  $\text{cm}^{-1}$  sunt mai clare, la fel și banda de la 733  $\text{cm}^{-1}$  atribuită cromitului de cupru monovalent [310].

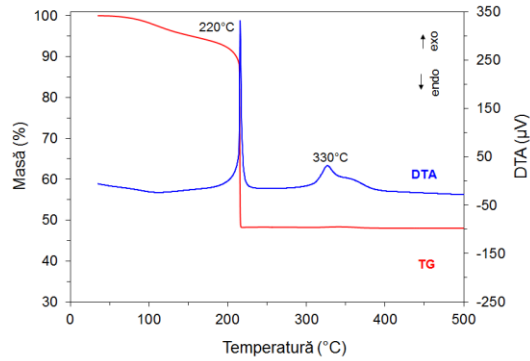


Fig. 32. Analiza termică a amestecului malonat de Cu(II)- $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obținut la 130 °C

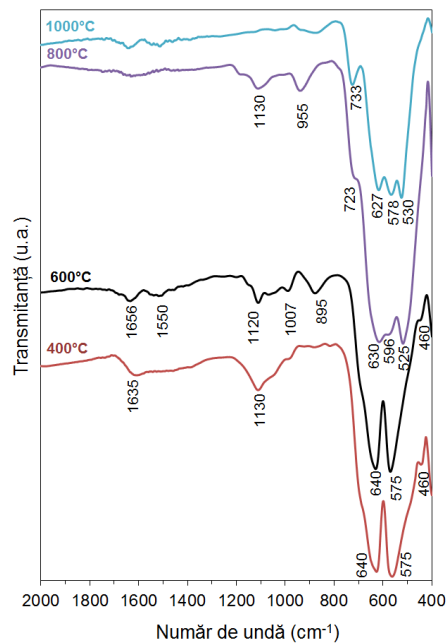


Fig. 33. Spectrele FT-IR ale amestecului malonat de Cu(II)- $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinat la diferite temperaturi

### Difracția de raze X

Difractogramele RX (Fig. 34) confirmă prezența fazelor oxidice în funcție de temperaturile de calcinare, iar datele obținute sunt în acord cu spectroscopia FT-IR. La 400 °C, în difractogramă RX se identifică  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bine cristalizat și CuO slab cristalizat. Cu creșterea temperaturii la 600 °C, CuO cristalizează mai bine, iar la 800 °C acesta intră în reacție cu Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, formând un amestec de cromit de cupru (I)

și cromit de cupru (II). Acest lucru se poate atribui stabilității mărite a oxidului de crom, care a fost introdus ca atare în amestec. Prezența lui  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  alături de amestecul de cromiți se poate explica prin faptul că o parte din  $\text{CuO}$  (se consumă) reacționează cu  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , conform ecuației reacției chimice (Ec. 3) [311].

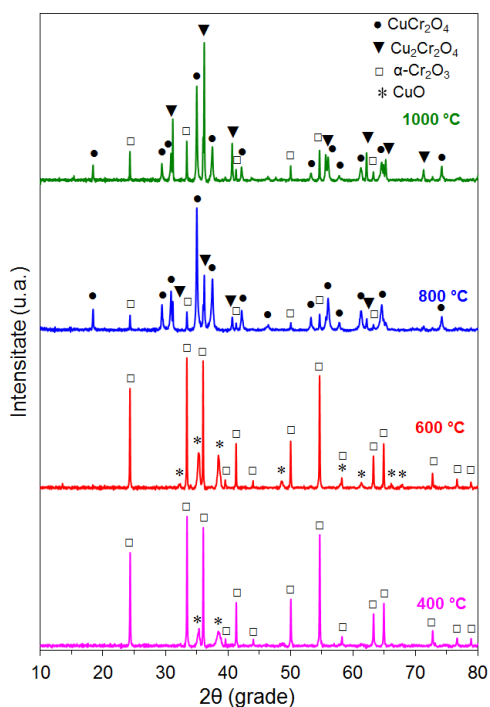


Fig. 34. Difractogramele RX ale amestecului malonat de  $\text{Cu(II)}$ – $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  calcinat la diferite temperaturi

Tabelul 28. Parametrii RX pentru probele obținute prin calcinarea amestecului de malonat de  $\text{Cu(II)}$ – $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$

T (°C)	Faza oxidică	Sistem cristalin	Parametri de rețea (Å)			$d_{\text{XRD}}$ (nm)
			a	b	c	
400	CuO	Monoclinic	4,675	3,447	5,141	31,0
	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Hexagonal	4,962	4,962	13,604	55,8
600	CuO	Monoclinic	4,689	3,435	5,143	34,3
	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Hexagonal	4,965	4,965	13,610	55,5
800	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Hexagonal	4,965	4,965	13,608	44,0
	$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	Tetragonal	6,035	6,035	7,811	44,3
1000	$\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$	Hexagonal	2,981	2,981	17,134	32,5
	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Hexagonal	4,967	4,967	13,613	47,8
	$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	Tetragonal	6,038	6,038	7,813	44,2
	$\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$	Hexagonal	2,981	2,981	17,137	116,3

Amestecul oxidic format la 800 °C se stabilizează și la 1000 °C. Caracteristicile fazelor cristaline obținute prin această metodă sunt prezentate în tabelul 28 [308].

### 4.3. Obținerea cromitului de cupru din amestec mecanic de azotați de cupru și crom

Descompunerea azotatului de crom nonahidratat este caracterizată de formarea unei faze lichide la temperaturi sub 70 °C și apoi de formarea unui solid amorf cu aspect de spumă. Încălzirea la temperaturi mai ridicate conduce la cristalizarea concomitent cu descompunerea intermediarilor existenți. În funcție de condițiile de lucru (atmosfera utilizată, temperatura, viteza de încălzire și timpul) se pot obține diferiți produși în urma descompunerii. Pentru conversia totală în  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sunt necesare temperaturi ridicate de calcinare ( $\sim 700$  °C), ceea ce poate cauza schimbări majore în suprafața specifică, porozitatea, microstructura și prin urmare în proprietățile produsului final [312].

Descompunerea termică a azotatului de cupru în vid are loc în trei etape (cu maxime la 400, 460, 530 K). Descompunerea incompletă și sublimarea parțială a  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  nu permit descrierea cantitativă a stoichiometriei primelor două etape ale procesului și a produsului intermediar al primei etape. Prima etapă poate fi atribuită pierderii moleculelor de apă, iar a doua denitrării azotatului, posibil cu formarea compusului  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Moleculele gazoase ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuO}$ ) se ciocnesc cu suprafața particulelor adiacente și se recombina cu formare de produși mai stabili (azotat slab hidratat, azotat bazic sau oxid). Stratul format de acești produși inhibă gazificarea reactanților și explică descompunerea parțială. La temperatură joasă moleculele volatile de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  disociază în  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{CuO}^+$ ,  $\text{CuNO}_3^+$ , iar la temperatură ridicată se obține  $\text{CuO}$  parțial din descompunerea directă a azotatului bazic [313]. În tabelul 29 sunt prezentate câteva proprietăți fizice ale azotaților de cupru și de crom [18, 81].

Tabelul 29. Proprietățile fizice ale azotaților

Proprietatea	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Masa molară (g/mol)	241,6	400,15
Culore	Albastru	Mov închis
Densitatea ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2,32	1,8
Punct de topire (°C)	114,5	66
Punct de fierbere (°C)	170	>100
Solubilitate în apă ( $\text{g}/100$ mL)	138 la 0° C	208 la 15 °C

#### 4.3.1. Sinteza $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ din amestec de azotați

Pentru sinteză s-au utilizat reactivii:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  și apă distilată, achiziționați de la Merck, de puritate analitică. Calculele au fost efectuate pentru obținerea a 2 g  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , iar cantitățile utilizate sunt prezentate în tabelul 30.



Tabelul 30. Cantitățile de reactivi utilizați în sinteză

Sinteza	Cantitate (moli)	
	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Amestec mecanic	0,00864	0,01728

Amestecul de azotați se mojarază bine într-o capsulă și se adaugă 1 mL  $\text{H}_2\text{O}$  pentru omogenizarea amestecului. Recipientul este introdus într-o etuvă și proba este încălzită controlat până la 90 °C, iar amestecul se menține timp de două ore la această temperatură. Se obține un produs uscat expandat, care este apoi mojarat. Ulterior, temperatura este ridicată la 170 °C și menținută timp de două ore, iar apoi proba este calcinată la diferite temperaturi în intervalul 400-1000 °C, 3 h.

#### 4.3.2. Caracterizarea precursorilor și produșilor obținuți

##### Analiza termică

În figura 35 se înregistrează curbele TG și DTA ale amestecului de azotați încălzit la 170 °C. Până la 200 °C are loc o pierdere continuă de masă atribuită pierderii apei și produșilor volatili. Între 200-450 °C masa rămâne constantă, iar după 450 °C pe curba TG se înregistrează o nouă pierdere de masă, cu efect endoterm pe curba DTA la 486 °C atribuit rearanjării rețelelor cristaline ale amestecului de oxizi formați. Deoarece este vorba despre o reacție în stare solidă, reacția începe la interfața dintre granulele de reactanți și ulterior prin difuzie are loc transportul de substanță. Suprafața de contact dintre particulele de reactanți reprezintă doar o mică parte din suprafața totală a acestor particule. Reactantul mai mobil acoperă granulele celuilalt reactant și în timpul desfășurării reacției acesta difuzează prin stratul de produs de reacție, dacă este posibil din punct de vedere termodinamic. Pentru proba analizată, care nu a fost supusă activării termice (fiind încălzită la temperatură scăzută, la 170 °C) nu se poate stabili cu exactitate gradul de avansare a reacției.

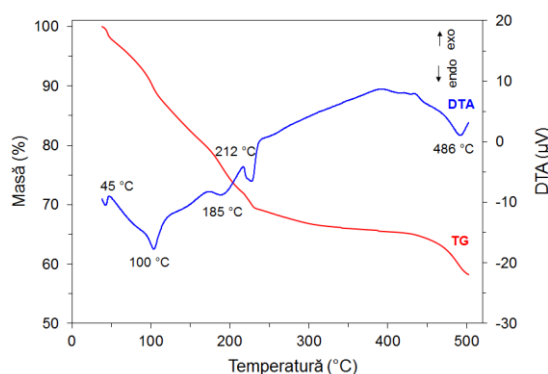


Fig. 35. Analiza termică a amestecului de azotați încălzit la 170 °C

Figura 36 prezintă analiza termică a probei calcinate la 400 °C. Pe curba TG se observă că până la 430 °C masa este constantă. În intervalul de temperatură

450-550 °C se înregistrează o pierdere de masă, însoțită de efect endoterm la 500 °C, care poate fi atribuit cristalizării și formării de faze intermediare. Apoi, până la ~830 °C masa se menține constantă, urmând o altă ușoară pierdere de masă în intervalul 830-870 °C, cu efect endoterm pe curba DTA, atribuit schimbării structurale, trecerii cromițului de cupru bivalent în cromițul de cupru monovalent ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ).

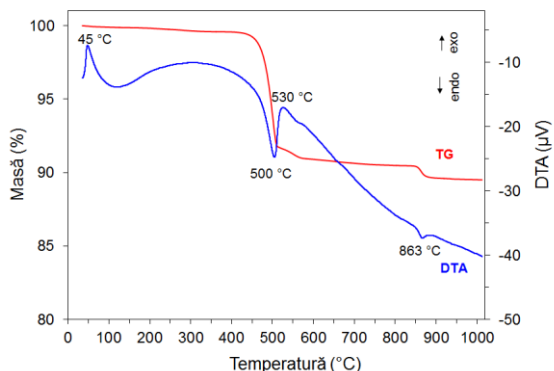


Fig. 36. Analiza termică a amestecului de azotați tratat termic la 400 °C

### Spectroscopia FT-IR

Din analiza FT-IR a amestecului mecanic de azotați încălzit la 170 °C (Fig. 37) reiese faptul că azotații metalici se găsesc în amestec; acest lucru este dovedit prin prezența benzii intense situate la 1379  $\text{cm}^{-1}$ , care aparține vibrației legăturilor  $\text{NO}_3^-$ . Benzile observate în domeniul 400-900  $\text{cm}^{-1}$  aparțin vibrațiilor legăturilor M-O, metal-oxigen. Banda înregistrată la 1605  $\text{cm}^{-1}$  și banda largă din intervalul 3100-3600 pot fi atribuite vibrațiilor  $\delta\text{H}_2\text{O}$  și  $\nu\text{H}_2\text{O}$  [314].

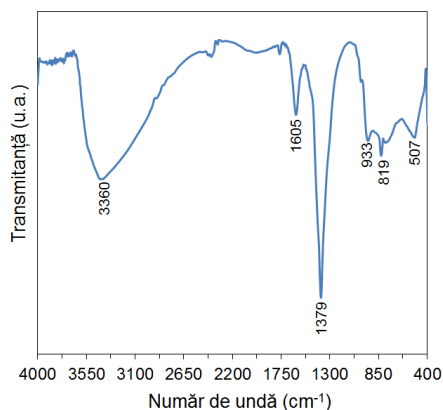


Fig. 37. Analiza FT-IR a amestecului de azotați încălzit la 170 °C

Figura 38 prezintă spectrele FT-IR ale probelor calcinate la diferite temperaturi. La 400 °C spectrul se diferențiază față de spectrele probelor calcinate la temperaturi mai ridicate (500-1000 °C) prin banda situată la 956  $\text{cm}^{-1}$ , care poate

fi corelată cu prezența legăturilor  $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{-O}$  din structura cromatului ( $\text{CuCrO}_4$ ). Spectrul prezintă de asemenea o bandă mai largă la  $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  care poate fi atribuită legăturilor  $\text{M-O}$ . La temperaturi mai ridicate, în spectrele FT-IR ale probelor calcinate la  $500, 600, 800$  și  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  se regăsesc benzile specifice legăturilor metal-oxigen din oxizi.

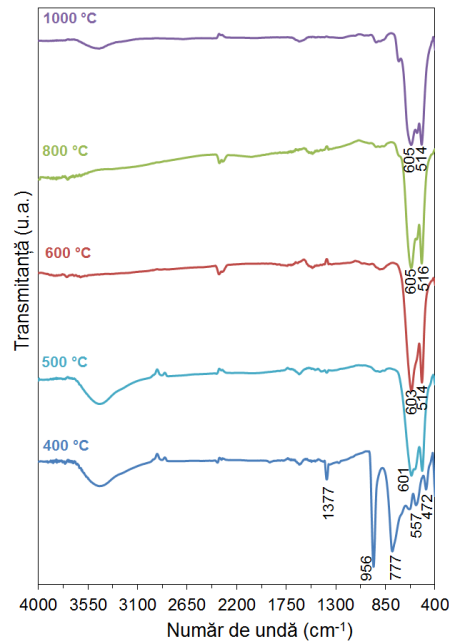


Fig. 38. Analiza FT-IR a amestecului de azotați calcinat la diferite temperaturi

### Difracția de raze X

Difracția de raze X (Fig. 39) a pulberilor sintetizate arată transformările de fază suferite de probe în urma tratamentelor termice. La toate temperaturile, pe difractogramele RX sunt identificate mai multe faze oxidice, ceea ce confirmă faptul că reacțiile în care reacțanții sunt utilizați sub formă de amestec mecanic de săruri decurg mai dificil. La  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , în difractograma RX se înregistrează liniile specifice  $\text{CuCrO}_4$  alături de cele ale oxidului de cupru ( $\text{CuO}$ ) și cele ale oxidului de crom ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Pe măsură ce temperatura crește la  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CuCrO}_4$  dispăre din difractograma RX și apar liniile specifice cromitului de cupru divalent, alături de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  și  $\text{CuO}$ , care se mențin și în difractograma probei calcinate la  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . La temperaturi peste  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , în difractogramele pentru probele calcinate la  $800$  și  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , o parte din  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  trece în  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ . Acest lucru se poate explica prin omogenitatea mai redusă a amestecului mecanic, care conduce la zone cu exces de  $\text{CuO}$ , care interacționează cu  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  și formează  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ .

Tabelul 31 prezintă rezultatele măsurătorilor efectuate asupra pulberilor calcinate de amestec mecanic de azotați metalici, utilizând metoda WPPF.

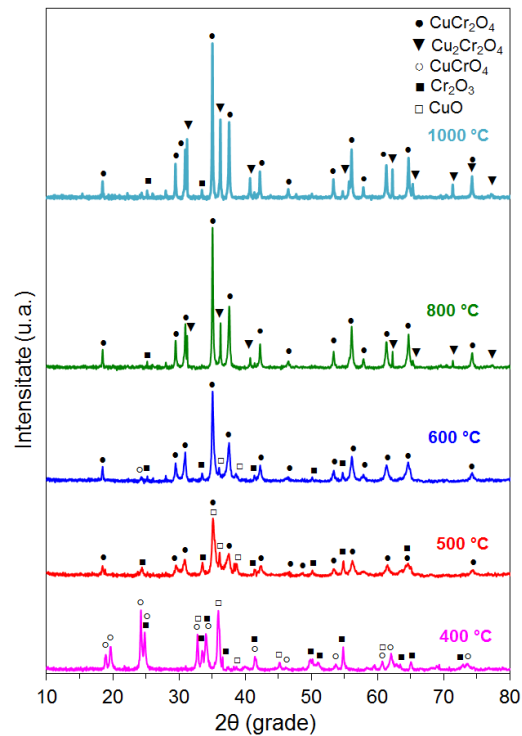


Fig. 39. Analiza RX a amestecului de azotați calcinat la diferite temperaturi

Tabelul 31. Datele RX pentru probe calcinate obținute din amestec mecanic de azotați

T (°C)	Faza oxidică	Conținut (%)	Sistem cristalin	Parametri de rețea (Å)			$d_{XRD}$ (nm)
				a	b	c	
400	CuO	54,6	Monoclinic	4,168	3,452	5,256	2,6
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,5	Hexagonal	4,966	4,966	13,538	19,2
	CuCrO <sub>4</sub>	6,8	Ortorombic	5,440	8,961	5,904	16,1
500	CuO	7,2	Monoclinic	4,682	3,419	5,134	20,2
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,3	Hexagonal	4,955	4,955	13,573	13,2
	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	73,6	Tetragonal	6,016	6,016	7,857	21,5
600	CuO	5,6	Monoclinic	4,781	3,412	5,026	72,6
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,8	Hexagonal	4,962	4,962	13,590	14,3
	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	89,2	Tetragonal	6,028	6,028	7,816	20,2
800	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	Hexagonal	5,055	5,055	13,952	1,7
	Cu <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	11,6	Hexagonal	2,976	2,976	17,107	15,3
	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	85	Tetragonal	6,032	6,032	7,795	62
1000	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,3	Hexagonal	4,964	4,964	13,952	60,8
	Cu <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	21,7	Hexagonal	2,977	2,977	17,116	100,9
	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	74	Tetragonal	6,035	6,035	7,791	64,2

#### 4.4. Concluzii

Metoda ceramică discutată în acest capitol prezintă două proceduri ale metodei, care diferă prin precursorii utilizați, oxid de crom ( $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ) și carboxilat de Cu(II) sau amestec de azotat de cupru și azotat de crom. În ambele proceduri se obține un amestec de faze oxidice, care diferă în funcție de temperatura de calcinare (gradul de avansare al reacției).

În cazul amestecului de carboxilat de Cu(II) cu  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , cromiții de cupru încep să se formeze și să cristalizeze începând cu temperatura de 800 °C, când se formează un amestec de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  și  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ , care se menține și la 1000 °C. Acest lucru poate fi atribuit stabilității mărite a oxidului  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  care necesită temperaturi mai ridicate pentru a intra în reacție cu oxidul de cupru obținut în urma descompunerii precursorului carboxilat de Cu(II).

Mecanismul de reacție pentru formarea cromitului de cupru din amestecul mecanic de azotați de Cu(II) și Cr(III) are loc prin cromat de cupru (intermediar de reacție) înregistrat în difractograma probei calcinate la 400 °C, iar cromitul de cupru se formează începând cu temperatura de 500 °C. La 800 °C se formează și  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  din  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , iar amestecul de faze oxidice ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  și  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ) se menține până la 1000 °C.

Aceste metode de obținere, din amestecuri mecanice de precursori nu conduc la faze unice, dar se poate influența procesul de formare a cromiților de cupru prin utilizarea unor temperaturi mai ridicate de calcinare și/sau a timpilor mai îndelungați de tratament termic.

# CAPITOLUL 5. OBȚINEREA DE NANOCOMPOZITE DIN COMBINAȚII COMPLEXE CARBOXILICE DE TIP MALONAT PRIN METODA SOL-GEL MODIFICATĂ

## 5.1. Introducere

Metoda sol-gel reprezintă una dintre cele mai adecvate metode pentru obținerea de nanocompozite la temperaturi joase, prin înglobarea sau formarea de particule oxidice în interiorul matricei amorfe de silice. În cazul în care acestea sunt obținute în interiorul matricei creșterea particulelor oxidice este limitată de matrice, care împiedică sinterizarea, limitând în același timp creșterea și aglomerarea particulelor.

Metoda utilizată în obținerea nanocompozitelor reprezintă o metodă originală de sinteză care combină metoda descompunerii precursorilor de tip carboxilat cu metoda sol-gel clasică. Formarea și descompunerea precursorilor de tip carboxilat are loc în interiorul matricei de silice la temperaturi scăzute și conduce la obținerea de nanocompozite de tipul  $M^{II}Cr_2O_4/SiO_2$ .

Metoda sol-gel modificată a fost elaborată în cadrul grupului de cercetare condus de către profesor M. Ștefănescu și colaboratorii săi, care au făcut numeroase studii cu privire la interacțiunea dintre diferiți dioli cu produșii de hidroliză ai TEOS-ului, precum și asupra efectului acestor interacțiuni asupra morfologiei matricei de silice și au stabilit parametrii optimi de sinteză a acestor geluri [315-317]. Metoda sol-gel modificată constă în prepararea unor geluri prin hidroliza și condensarea precursorilor TEOS–diol–azotați metalici, care sunt supuse ulterior tratamentelor termice, iar în urma descompunerilor acestor precursori se formează oxizi metalici înglobați în  $SiO_2$ .

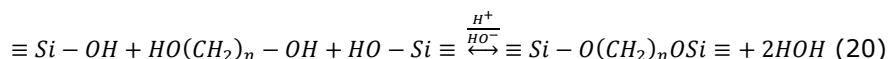
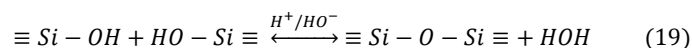
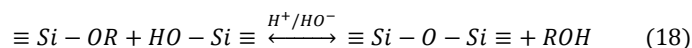
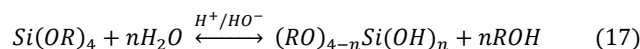
Diolul are rol dublu în această metodă de sinteză deoarece în etapa de gelifiere interacționează cu TEOS-ul, conducând la formarea unui gel hibrid anorganic-organic, iar în etapa de tratament termic interacționează cu azotatul metalic și formează combinații de tip carboxilat metalic înglobat în matrice de silice.

Studiul descris în acest capitol prezintă:

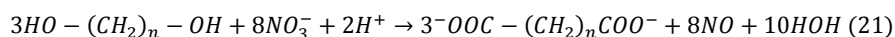
- obținerea gelurilor de silice în sistemul TEOS–1,3PD–azotat metalic;
- formarea în porii matricei a combinațiilor complexe de tip carboxilat metalic (precursori ai cromiților) prin reacția redox dintre azotații metalici și 1,3PD;
- obținerea sistemului oxidic dispersat în matrice de  $SiO_2$  prin descompunerea termică a precursorilor;
- obținerea nanocompozitelor cromiți metalici/ $SiO_2$  prin tratamente termice ulterioare.

Această metodă de preparare a nanocompozitelor pornește de la soluri ce conțin amestecul de azotați, diolul, ca agent reducător, precursorul pentru rețeaua siloxanică (alcoxidul de silicon) și diolul ca solvent. Procesele care se petrec în timpul gelifierii sunt complexe și pot fi formulate prin ecuațiile reacțiilor (17-19).

În plus, diolul interacționează cu grupările –OH ale rețelei siloxanice (Ec. 20) conducând la formarea unei matrice hibride anorganică-organică [259, 318].



În timpul tratamentului termic al gelurilor, diolul interacționează de asemenea cu azotații metalici; această interacțiune este descrisă prin ecuația reacției 21 și conduce la formarea unor complecși de tip carboxilat înglobați în porii matricei de silice. Tratamentul termic controlat al acestor precursori conduce la oxizi nanocristalini formați *in situ*, în matricea de silice [282].



## 5.2. Obținerea nanocompozitelor $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ și $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ din carboxilați de Cu(II) și Cr(III) prin metoda sol-gel modificată

### 5.2.1. Sinteza gelurilor

Pentru sinteza nanocompozitelor de cromit de cupru dispersat în matrice de silice au fost utilizați reacțanți de puritate analitică, utilizând procesul sol-gel (metoda sol-gel modificată). S-a utilizat ca precursor pentru matricea de silice tetraetilortosilicatul (TEOS) și ca precursori pentru cromiți s-au utilizat carboxilați metalici (carboxilat de Cu(II) și carboxilat de Cr(III)). Raportul molar Cu:Cr a fost controlat/stabilit 1:2 pentru  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , respectiv 1:1 pentru  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ .

Nanocompozitele au fost sintetizate în rapoarte de masă de 50% pentru ambele sinteze descrise în tabelul 32. Cantitățile de reactivi necesare au fost calculate pentru obținerea a 6 g  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  și 6 g  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ , considerând raportul de masă (50%) și stoichiometria reacției redox dintre ionii azotat și grupările  $-\text{OH}$  din structura 1,3PD ( $\text{NO}_3^-:1,3\text{PD}=8:3$ ). Pentru a asigura deplasarea echilibrului de reacție către formarea produșilor s-a utilizat un exces de 25% 1,3PD. Tabelul 32 prezintă cantitățile utilizate pentru ambele serii de probe sintetizate.

Complecșii de tip carboxilat de Cu(II) și Cr(III) au fost sintetizați conform schemei prezentate în figura 40. Soluțiile de TEOS și etanol au fost adăugate în picătură peste amestecul de azotat de Cu(II) și azotat de Cr(III) solubilizat în prealabil în 2 mL  $\text{H}_2\text{O}$  distilată și cantitatea calculată de 1,3PD, sub agitare intensă. După omogenizare, soluția limpede obținută a fost lasată să gelificeze la temperatura camerei. Procesul de gelifiere a avut loc timp de 48 de ore, iar probele obținute au fost uscate la 90 °C, timp de 2 ore. Gelurile uscate au fost apoi mojarate și tratate termic la 200 °C, până când reacția redox dintre azotații metalici și diolul 1,3PD a fost finalizată, iar emisia de oxizi de azot a încetat.

Tabelul 32. Cantitățile de reactanți utilizați în sinteza nanocompozitelor

Denumirea probei	Proba (% masă)	Cantitate (moli)			
		$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1,3PD	TEOS
S <sub>1</sub>	50% $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$	0,01296	0,02592	0,04859	0,04999
S <sub>2</sub>	50% $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$	0,02034	0,02034	0,04767	0,04999

Pulberile obținute au fost studiate prin analiză termică și spectrometrie FT-IR și au evidențiat formarea combinațiilor de tip carboxilat în porii gelurilor. Ulterior probele au fost calcinate la temperaturi cuprinse în intervalul 400-1000 °C, timp de 3 ore, pentru obținerea nanocompozitelor  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  și  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  și probele calcinate au fost caracterizate prin spectroscopie FT-IR și analiză RX.

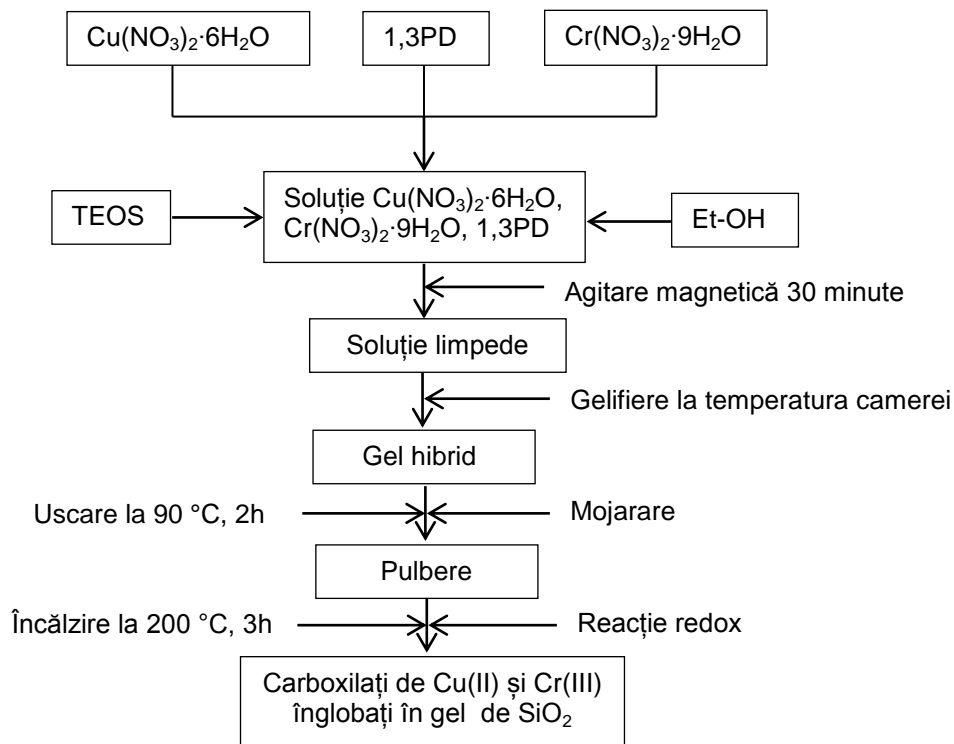


Fig. 40. Sinteza precursorilor

Sinteza se bazează pe reacția redox dintre amestecul corespunzător de azotați metalici și diol (1,3PD), care se desfășoară în porii gelului de silice după cum reiese din ecuația reacției redox (Ec. 13).

În această reacție se formează dianionul malonat care conduce ulterior la obținerea compușilor de coordonare cu ionii metalici [248]. În metoda sol-gel modificată diolul 1,3PD interacționează de asemenea cu soluția TEOS conducând la



formarea unei matrice hibride anorganice-organice și din acest motiv diolul este utilizat în exces. Gelul de silice a fost obținut prin hidroliza soluției de TEOS, urmată de condensarea produșilor de hidroliză cu formare de apă sau alcool, conform reacțiilor descrise anterior (Ec. 17-20) [259].

Metoda este utilizată pe larg datorită avantajelor majore pe care le prezintă în comparație cu metodele tradiționale. Descompunerea precursorilor are loc la temperatură redusă și conduce la formarea unui amestec omogen de oxizi metalici în stare amorfă, cu reactivitate ridicată și oferă posibilitatea de obținere a unor particule foarte fine (nanoparticule). Natura precursorilor (combinațiilor complexe de tip carboxilat) joacă un rol important în sinteza sistemelor de nanoparticule oxidice. Pe lângă natura precursorilor, condițiile în care este realizată decompunerea (viteza de încălzire, temperatura și timpul de calcinare, atmosfera din cuptor) dețin un rol determinant și permit controlul caracteristicilor structurale și morfologice ale produșilor de decompunere [259, 319].

### 5.2.2. Caracterizarea precursorilor și produșilor obținuți

#### Analiza termică

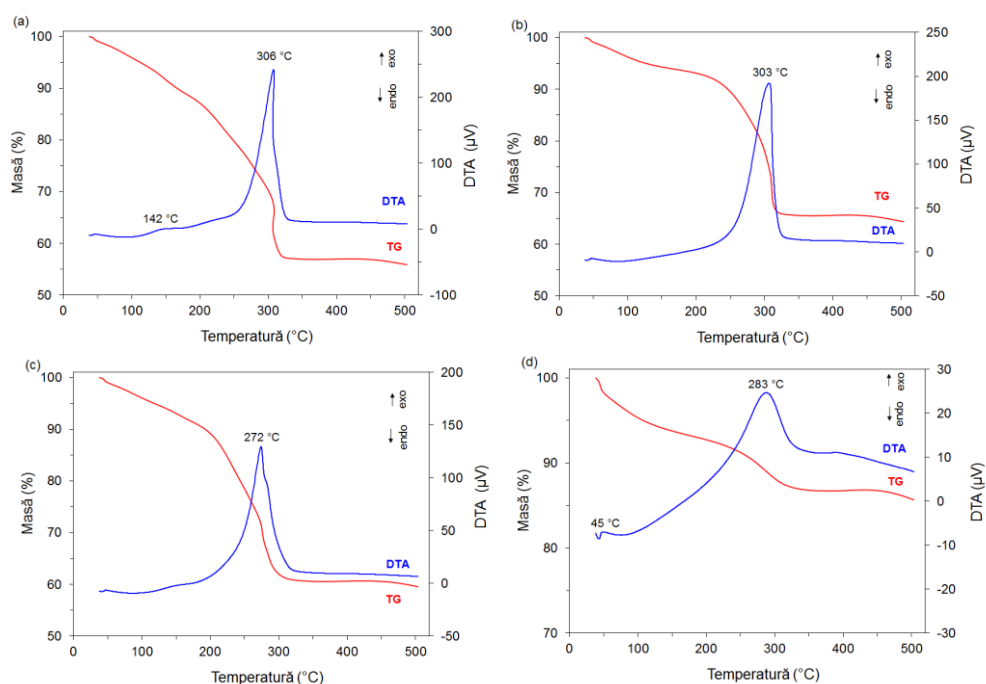


Fig. 41. Analiza termică pentru gelul  $S_1$  obținut la (a) 90 °C, (b) 200 °C și gelul  $S_2$  obținut la (c) 90 °C și (d) 200 °C

Analiza termică a fost utilizată în elucidarea mecanismului de formare a oxizilor în interiorul matricei amorphe de silice. Figura 41 prezintă analiza termică pentru gelurile  $S_1$  (Cu:Cr=1:2) și  $S_2$  (Cu:Cr=1:1), obținute la 90 °C (Fig. 41a, c) și încălzite la 200 °C (Fig. 41b, d), când amestecul de carboxilați de Cu(II) și Cr(III) se formează în porii gelurilor. Pe curbele TG, în intervalul de temperatură 200-270 °C

se înregistrează pierderea de apă din compoziția complexilor, atunci când structura acestora este reorganizată. Toate probele prezintă un efect exoterm puternic la 270-310 °C atribuit reacției de descompunere oxidativă a amestecului de carboxilați. În timpul reacției de descompunere se formează un amestec amorf de oxizi ( $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$  și  $\text{CuO}$ ) în porii gelurilor. La 400 °C,  $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$  (amorf) trece în  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (cristalin), care în intervalul de temperatură 400-500 °C interacționează cu  $\text{CuO}$  și conduce la obținerea  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  [241, 294].

Figura 42 prezintă analiza termică până la 1000 °C, pentru ambele probe  $S_1$  și  $S_2$  obținute la 200 °C.

La temperaturi mai ridicate ( $\sim 800$  °C),  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  își schimbă structura și se formează  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ . Ambele probe prezintă un efect exoterm slab pe curba DTA asociată cu schimbările structurale și rearanjarea rețelei cristaline de la structura spinelică ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ) la structura delafossite ( $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ). În cazul unui exces de  $\text{CuO}$  (Fig. 42b), raportul  $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{CuO}=1:2$ , începând cu temperatura de 800 °C, în aer are loc formarea cromitului de  $\text{Cu(I)}$  din cromitul de  $\text{Cu(II)}$  conform ecuației reacției 3.

Matricea limitează contactul particulelor cu oxigenul din aer prin urmare, în ambele cazuri, compusul oxidic obținut este  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ , chiar și în proba fără exces de  $\text{CuO}$  [320].

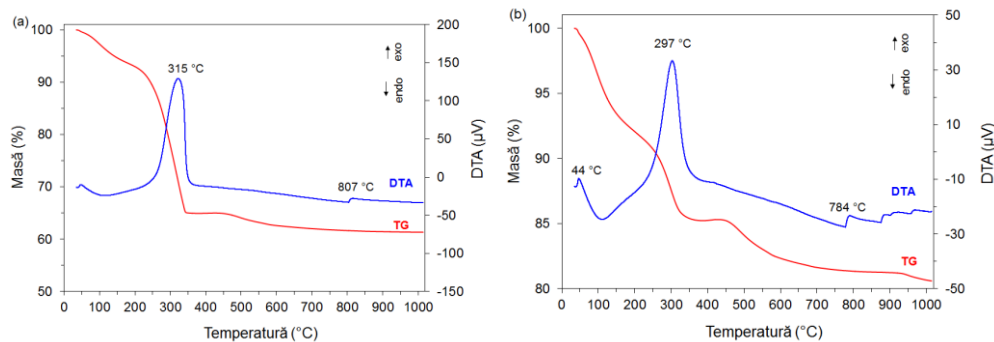


Fig. 42. Analiza termică pentru gelurile (a)  $S_1$  și (b)  $S_2$  obținute la 200 °C până la 1000 °C

Pentru a confirma evoluția termică a sistemului oxidic, gelurile ( $S_1$  și  $S_2$ ) obținute la diferite temperaturi au fost analizate prin spectroscopie FT-IR (Fig. 43). Tabelul 33 prezintă benzile FT-IR și atribuirea principalelor benzi înregistrate în spectrele IR ale gelurilor uscate (Fig. 43a, c) și pentru probele calcinate (Fig. 43b, d).

Spectrele FT-IR, în intervalul de temperatură 40-200 °C, pun în evidență prezența azotatului ( $\text{NO}_3^-$ ) prin banda specifică de la  $\sim 1380$   $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 43a, c), care la temperaturi mai ridicate dispare datorită consumării azotatului în reacția redox azotat-diol. Gelurile prezintă două benzi caracteristice vibrațiilor de întindere asimetrice și simetrice ale grupărilor carboxilat coordonate  $\nu_{\text{as}}(-\text{COO}^-)$  la aproximativ  $1,560$   $\text{cm}^{-1}$  și  $\nu_{\text{s}}(-\text{COO}^-)$  în jurul valorii  $1,350$   $\text{cm}^{-1}$ . Aceste benzi dispar în probele  $S_1$  și  $S_2$  (Fig. 43b, d) calcinate (400-1000 °C) datorită descompunerii precursorilor carboxilat.

Formarea  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  este greu de pus în evidență prin analiză FT-IR datorită suprapunerii vibrațiilor legăturilor Si-O peste legăturile Cu-O și Cr-O. În cazul  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  benzile care apar la 706 și 520  $\text{cm}^{-1}$ , în spectrul probei calcinate la 1000 °C (Fig. 43d), pot fi atribuite formării structurii delafossite, corespunzând vibrațiilor de întindere a legăturii  $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-O}$ , similar cu datele din literatură [202, 216].

Rezultatele FT-IR confirmă formarea unei rețele de  $\text{SiO}_2$  și de asemenea a structurilor de oxid mixt în interiorul matricei, prin urmare a nanocompozitelor.

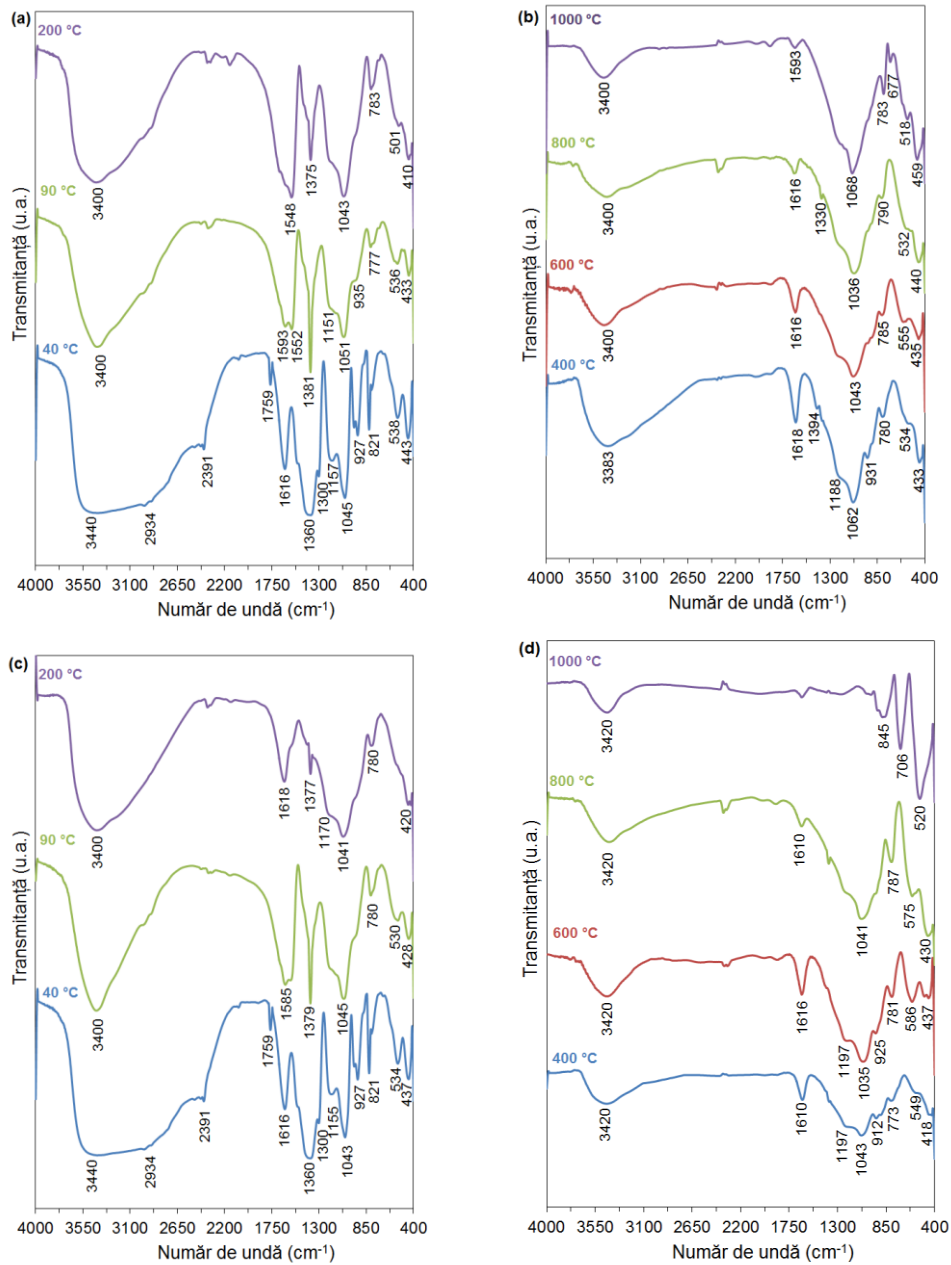


Fig. 43. Spectrele FT-IR pentru gelurile  $S_1$  (a, b) și  $S_2$  (c, d)

Tabelul 33. Atribuirea principalelor benzi FT-IR din spectrele probelor S<sub>1</sub> și S<sub>2</sub>

Numerele de undă al principalelor benzi FT-IR (cm <sup>-1</sup> )								Atribuire [282, 299, 320]
S <sub>1</sub>				S <sub>2</sub>				
40 °C	90- 200 °C	400- 600 °C	800- 1000 °C	40 °C	90- 200 °C	400- 600 °C	800- 1000 °C	
3440	3400	3400	3400	3440	3400	3420	3420	v <sub>H2O</sub>
1759	-	-	-	1759	-	-	-	δ <sub>H2O</sub>
1616	1552, 1548, 1593	1616, 1618	1616, 1593	1616	1618	1610, 1616	1610	v <sub>as</sub> (-COO <sup>-</sup> )
1360	1381, 1375	-	-	1360	1379, 1377	-	-	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , v <sub>s</sub> (-COO <sup>-</sup> )
1157, 1045	1151, 1051, 1043	1062, 1043	1036, 1068	1155, 1043	1170, 1045, 1041	1197, 1043, 1035	1041	v <sub>as</sub> (Si-O-Si)
927	935	931	-	927	-	912, 925	845	v(Si-OH)
821	-	-	-	821	-	-	-	v <sub>s</sub> (Si-O-Si)
-	777, 783	780, 798	790, 783	-	780	773, 781	787	SiO <sub>4</sub> - tetraedre
-	-	-	677	-	-	-	706	vCr <sup>III</sup> -O
538	536, 501	534, 555	532, 518	534	530	549, 586	520	Si-O-Si inele
443	433, 410	433, 435	440, 459	437	428, 420	418, 437	430	vMO

## Difracția de raze X

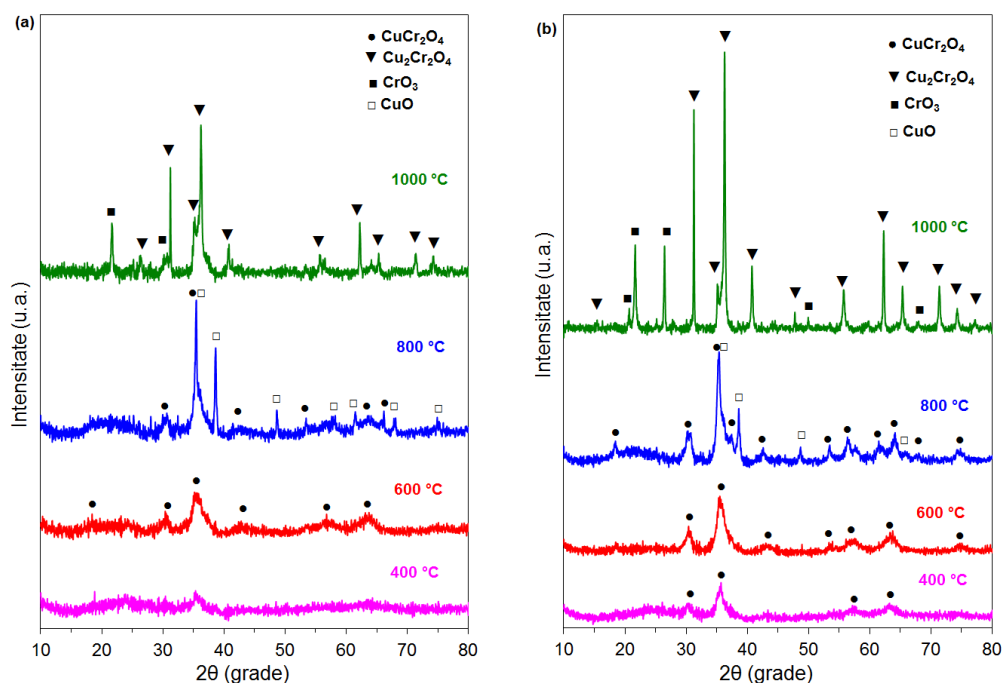
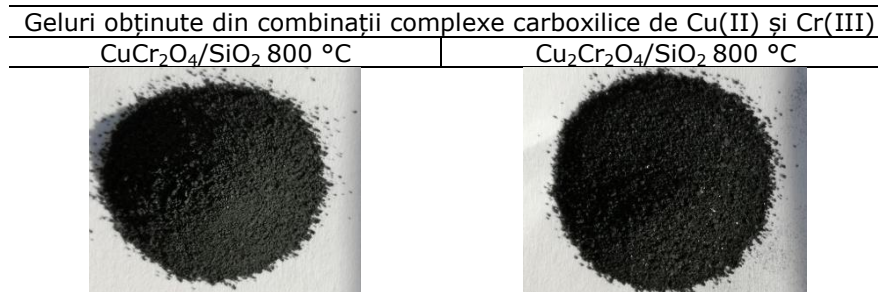


Fig. 44. Difractogramele RX pentru gelurile (a)  $S_1$  și (b)  $S_2$  calcinate la diferite temperaturi

Difractogramele RX ale probelor  $S_1$  și  $S_2$  calcinate la diferite temperaturi sunt prezentate în figura 44. După cum reiese din figură, probele înglobate în porii gelurilor obținute la temperatură redusă (400 °C) sunt foarte slab cristalizate făcând identificarea dificilă prin această tehnică. Pentru probele calcinate la 600 °C, liniile de difracție sunt identificate cu fișa RX, JCPDS 2006190, care este indexată ca fază tetragonală spinelică  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , cu dimensiunile particulelor de ~5 nm pentru  $S_1$  și ~1 nm pentru  $S_2$ .

Dimensiunea medie a cristalitelor a fost calculată prin metoda WPPT și este de aproximativ 11 nm pentru  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  în ambele probe  $S_1$  și  $S_2$  calcinate la această temperatură. Pe măsură ce temperatura crește (800 °C), intensitatea liniilor crește și acestea devin mai ascuțite, ceea ce indică faptul că dimensiunea cristalitelor de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  prezente în ambele probe crește. Tot la această temperatură se observă cristalizarea  $\text{CuO}$ , ceea ce înseamnă că reacția nu a fost completă la 600 °C. Când temperatura este ridicată la 1000 °C,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  interacționează cu  $\text{CuO}$  și formează  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ . În proba  $S_2$  s-a utilizat un exces de cupru pentru a obține faza oxidică  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ , dar proba  $S_1$  s-a comportat similar chiar și fără un exces de  $\text{CuO}$ , probabil datorită matricei de  $\text{SiO}_2$  care crează un mediu reductor. Dimensiunea medie a particulelor la 1000 °C, pentru  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  hexagonal este de 43 nm, pentru proba  $S_1$  și de 50,5 nm pentru proba  $S_2$ ;  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  a fost identificat cu fișa RX JCPDS 8104066. Tabelul 34 prezintă aspectul gelurilor încălzite la 800 °C, iar tabelul 35 valorile parametrilor de rețea.

Tabelul 34. Aspectul probelor calcinate la 800 °C

Tablul 35. Parametrii RX pentru probele S<sub>1</sub> și S<sub>2</sub>

Proba	T (°C)	Faza oxidică	Conținut (%)	Sistem cristalin	Parametri de rețea (Å)			d <sub>XRD</sub> (nm)
					a	b	c	
50% wt CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	600	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100	Tetragonal	5,974	5,974	8,127	5
	800	CuO	28,1	Monoclinic	4,687	3,423	5,127	24,9
		CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	71,9	Tetragonal	5,966	5,966	8,112	11
1000	CrO <sub>3</sub>	35	Ortorombic	5,036	7,780	6,212	28,2	
	Cu <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	65	Hexagonal	2,981	2,981	17,134	43	
50% wt Cu <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	600	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100	Tetragonal	5,949	5,949	8,190	9,9
	800	CuO	22	Monoclinic	4,676	3,424	5,134	20,4
		CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	78	Tetragonal	5,981	5,981	8,020	11,1
1000	CrO <sub>3</sub>	19,5	Ortorombic	8,149	4,731	5,929	37,3	
	Cu <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	80,5	Hexagonal	2,980	2,980	17,126	50,5	

Pentru a elucida mecanismul de formare a CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> am urmarit și sinteza CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bulk, obținut în același mod din combinații complexe de tip carboxilat de Cu(II) și Cr(III). La 400 °C după descompunerea amestecului de carboxilați în spectrul RX al probei bulk se înregistrează α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foarte bine cristalizat și CuO slab cristalizat. La 600 °C, are loc parțial reacția în stare solidă, iar în spectru se înregistrează CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bine cristalizat și α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La 800 °C spectrul prezintă liniile unice ale CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foarte bine cristalizat care se mențin și la 1000 °C.

Comparativ cu proba masivă (Fig. 16), în gel CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, în difractograma probei calcinate la 600 °C se înregistrează doar liniile cromitului de cupru (semnale largi) (Fig. 44a). La 800 °C se constată că în amestec este și CuO cristalizat (dar și α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Prin încălzire la 1000 °C, în difractogramă se înregistrează Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foarte bine cristalizat, comparativ cu spectrul probei bulk unde se formează CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. În acest caz (aparitia) formarea lui Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> în matrice se poate explica prin reacția cromitului de cupru divalent CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cu oxidul de cupru CuO (Ec. 3), datorată prezenței CuO cristalizat, nereacționat la temperatură ridicată (800 °C). Deși sinteza pornește de la un amestec echimolecular de oxizi, CuO:Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1:1, înglobați în matrice de silice, compusul final este cromitul de cupru monovalent (Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) datorită influenței matricei. Aceasta împiedică contactul între particulele de oxizi și limitează difuzia oxigenului necesar pentru formarea CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [203].

În cazul sintezei  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  bulk, figura 17 ( $\text{CuO}:\text{Cr}_2\text{O}_3=2:1$ ), în spectrul RX la 600 °C se înregistrează liniile  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  și  $\text{CuO}$ , iar la 800 °C se identifică  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  hexagonal ca fază unică bine cristalizată.

Figura 44b ilustrează comportamentul probei  $\text{S}_2$ . În gel, la 600 °C se înregistrează semnale largi ale  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  (probabil în amestec cu  $\text{CuO}$  și  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nereacționat). La 800 °C pe lângă liniile  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  se înregistrează și linii ale  $\text{CuO}$ . La 1000 °C se formează  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  bine cristalizat și  $\text{CrO}_3$  ca faza secundară, datorită influenței matricei de silice.

### 5.3. Obținerea nanocompozitei $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ din carboxilați de Co(II) și Cr(III) prin metoda sol-gel modificată

#### 5.3.1. Sinteza gelurilor

Reactanții folosiți pentru obținerea nanocompozitelor 20%  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/80\%$   $\text{SiO}_2$ , respectiv 50%  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/50\%$   $\text{SiO}_2$  (procente molare), sunt:  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; 1,3-propandiol (1,3PD) și TEOS, de puritate analitică, achiziționați de la Merck.

Necesarul de reactanți a fost calculat pentru obținerea a 6 grame de  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ , luând în considerare rapoartele molare diferite 20%, respectiv 50% ( $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ), ținând cont și de stoichiometria reacției redox dintre ionii azotat și diol ( $\text{NO}_3^-:1,3\text{PD}=8:3$ ). Pentru asigurarea deplasării echilibrului de reacție în sensul formării produsilor de reacție s-a utilizat un exces de 25% diol. Tabelul 36 prezintă cantitățile de reactivi utilizate pentru cele două compoziții sintetizate.

Tabelul 36. Cantitățile de reactanți utilizate în sinteza nanocompozitelor

Denumirea probei	Proba (% molare)	Cantitate (moli)			
		$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1,3PG	TEOS
$\text{G}_{20}$	20% $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$	0,0128	0,0256	0,0457	0,0550
$\text{G}_{50}$	50% $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$	0,0209	0,0418	0,0744	0,0224

Combi-națiile complexe de Co(II) și Cr(III) au fost sintetizate conform schemei prezentate în figura 45. Soluția etanolică de TEOS se adaugă în picături sub agitare intensă la amestecul de azotați metalici și 1,3PD. Etanolul a fost utilizat pentru solvatarea TEOS-ului și pentru a asigura miscibilitatea fazelor implicate în sistemul de reacție. După agitare timp de 30 minute pentru omogenizare, soluția limpede obținută (solul) a fost lasată să gelifieze la temperatura camerei. După gelifiere, probele obținute au fost uscate la 70 °C, timp de 4 ore. Gelurile obținute au fost apoi mojarate și tratate termic la temperatura de 150 °C, când are loc reacția redox între azotații metalici și grupările –OH ale diolului, cu degajare de oxizi de azot. Gelurile au fost menținute la această temperatură timp de 2 ore, până la încetarea emisiei de oxizi de azot (finalizarea reacției redox). Pulberile obținute au fost studiate prin analiză termică și spectrometrie FT-IR, care au pus în evidență formarea combinațiilor complexe de tip carboxilat în porii gelului. Gelurile încălzite la

150 °C au fost calcinate în intervalul de temperatură 300-1000 °C, timp de 3 ore, pentru a obține nanocompozita  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ . Nanocompozitele au fost caracterizate prin FT-IR, XRD, TEM și EDX.

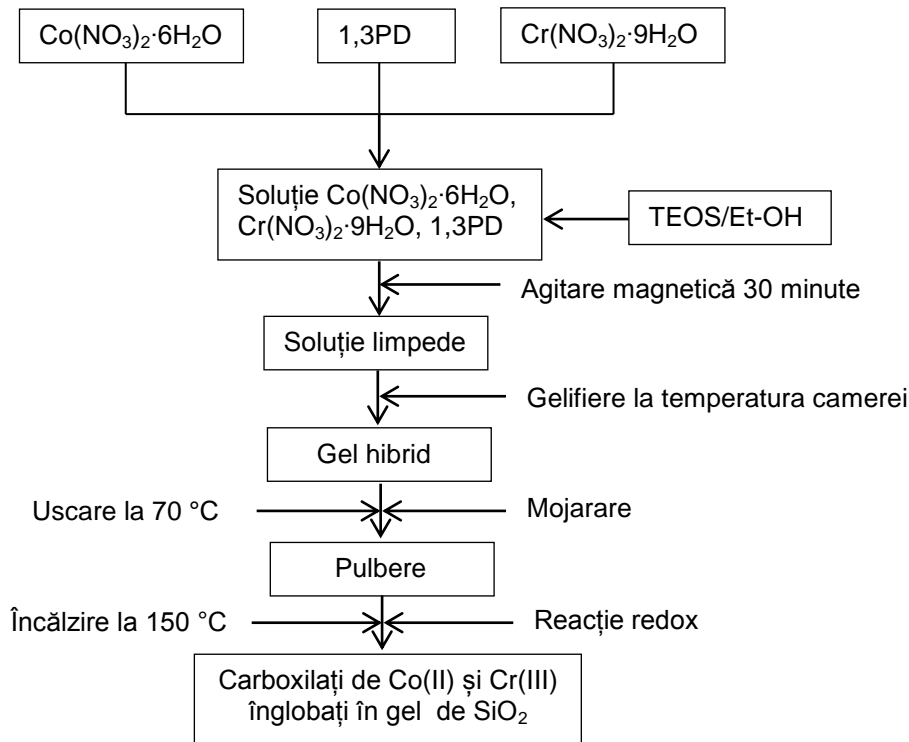


Fig. 45. Sinteza precursorilor

Metoda de preparare pentru nanocompozitele  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ , metoda sol-gel modificată, pornește de la soli ce conțin amestecul de 1,3PD (agent reductor),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (reactanții utilizați pentru sinteza carboxilaților, folosiți ca precursori pentru obținerea  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ), TEOS (precursor pentru matricea de silice) și etanol ca solvent.

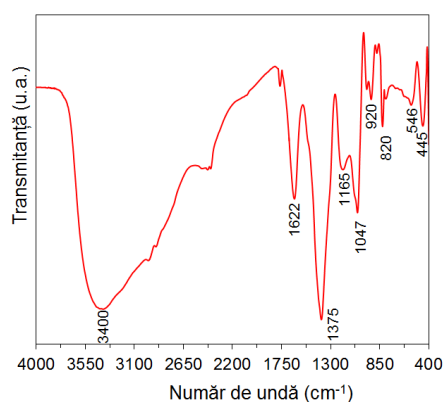
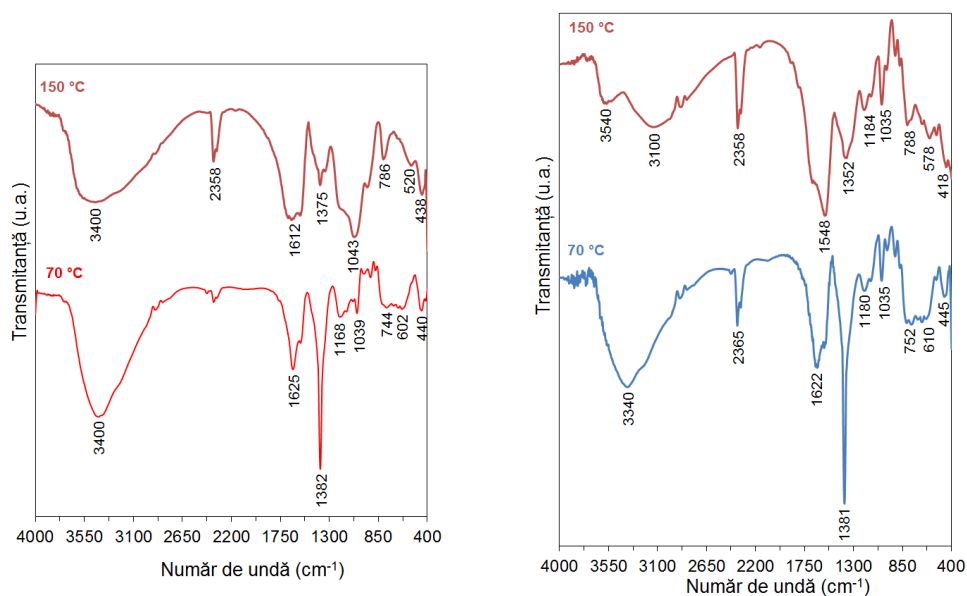
Procesul de gelificare este complex și are la bază reacțiile de hidroliză-condensare ale TEOS-ului. În plus, diolul interacționează cu grupările Si-OH, conducând la formarea unui gel hibrid anorganic-organic [259]. În timpul tratamentului termic al gelurilor, diolul interacționează de asemenea cu azotații metalici (reacția redox–Ec. 13), conducând la formarea complexilor de tip carboxilat (precursori pentru spinelul  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ) înglobați în porii gelului de silice. Descompunerea termică controlată a acestor precursori conduce la formarea fazei oxidice nanocristaline înglobată în matricea de silice [282]. În urma reacției redox (azotați metalici–diol) se formează dianionul corespunzător (malonatul), cu emisie de oxizi de azot ( $\text{N}_x\text{O}_y$ ). Considerăm că ionul  $\text{NO}_3^-$  se reduce până la NO, care interacționează ulterior cu  $\text{O}_2$  pentru a forma  $\text{NO}_2$  și în final la amestec de oxizi de azot ( $\text{N}_x\text{O}_y$ ).



## 5.3.2. Caracterizarea precursorilor și produșilor obținuți

**Spectroscopia FT-IR și analiza termică**

Evoluția reacției redox între azotații de Co(II), Cr(III) și 1,3PD și descompunerea amestecului de carboxilați în porii gelului de silice au fost evidențiate prin analiză termică și spectroscopie FT-IR. Spectrul FT-IR prezentat în figura 46 prezintă evoluția sistemului azotat de Co(II), azotat de Cr(III), 1,3PD, în interiorul porilor gelului de silice, după gelifierea la temperatura camerei (25 °C). Spectrele probelor obținute la temperatura camerei ( $G_{20}$ ,  $G_{50}$ ) sunt similare (conțin același amestec de reactivi), iar în figura 46 este prezentat spectrul probei  $G_{20}$  pentru exemplificare [321].

Fig. 46. Spectrul FT-IR al probei  $G_{20}$  obținute după gelifiere la 25 °CFig. 47. Spectrele FT-IR ale probei  $G_{20}$  încălzite la 70 și 150 °CFig. 48. Spectrele FT-IR ale probei  $G_{50}$  încălzite la 70 și 150 °C

În figurile 47 și 48 se prezintă spectrele FT-IR ale gelurilor încălzite la 70 °C, înainte ca reacția redox să se inițieze și la 150 °C, când reacția redox a avut loc. Atribuirea benzilor FT-IR este prezentată în tabelul 37 [321].

Tabelul 37. Atribuirea benzilor FT-IR

Numerele de undă pentru benzile FT-IR principale ( $\text{cm}^{-1}$ )					Atribuire
$G_{20}, G_{50}$ – 25 °C	$G_{20}$ – 70 °C	$G_{50}$ – 70 °C	$G_{20}$ – 150 °C	$G_{50}$ – 150 °C	
3400	3400	3340	3400	3540, 3100	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ [314]
1622	1625	1622	-	-	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ [314]
-	-	-	1612	1548	$\nu_{\text{as}}(-\text{COO}^-)$ [320]
-	-	-	1375	1352	$\nu_{\text{s}}(-\text{COO}^-)$ [320]
1375	1382	1381	-	-	$\text{NO}_3^-$ [299]
1165, 1047	1168, 1039	1180, 1035	1043	1184, 1035	$\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ [314]
920					$\nu(\text{Si-OH})$ [314]
820					$\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$ [314]
	744	752	786	788	( $\text{SiO}_4$ -tetraedre) [320]
546	602	610	520	578	(Si-O-Si inele) [320]
445	440	445	438	418	$\nu(\text{MO})$ [322]

Spectrul FT-IR al gelurilor ( $G_{20}$  și  $G_{50}$ ) uscate la 70 °C (Fig. 47 și 48) prezintă aceeași bandă intensă la  $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$  ca și spectrul probelor rezultate după gelifiere (25 °C), atribuită vibrației de alungire asimetrică a legăturilor N-O, a anionilor liberi  $\text{NO}_3^-$ , ceea ce dovedește că azotații de Co(II) și Cr(III) sunt prezenți în porii gelurilor. Spectrele FT-IR ale gelurilor ( $G_{20}$  și  $G_{50}$ ) încălzite la 150 °C (Fig. 47 și 48) sunt modificate considerabil, indicând faptul că reacția redox este finalizată, prin dispariția benzii situate la  $1380 \text{ cm}^{-1}$  și apariția benzilor caracteristice combinațiilor complexe de tip carboxilat:  $\nu_{\text{as}}(-\text{COO}^-)$  în intervalul  $1500\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$  și  $\nu_{\text{s}}(-\text{COO}^-)$  în intervalul  $1300\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ .

Prin evaluarea datelor obținute prin spectroscopie FT-IR se poate trage concluzia că reacția redox azotați metalici-diol are loc în interiorul porilor gelurilor pentru ambele compoziții considerate, obținându-se un amestec de complecși de tip carboxilat de Co(II) și Cr(III).

Figurile 49 și 50 prezintă curbele TG și DTA corespunzătoare gelurilor  $G_{20}$  și  $G_{50}$ , încălzite la 70 și 150 °C. Curbele DTA ale gelurilor încălzite la 70 °C prezintă un efect exoterm la 93 și 117 °C, atribuit reacției redox dintre 1,3PD și ionii  $\text{NO}_3^-$  din azotații metalici de Co(II) și Cr(III), conducând la formarea complecșilor carboxilați în porii gelurilor.

Amestecul de carboxilat de Co(II) și carboxilat de Cr(III) se descompune în intervalul de temperatură 250-350 °C cu pierdere de masă înregistrată pe curba TG și efect exoterm intens pe curba DTA. Până la 500 °C masa rămâne constantă și reziduul reprezintă un amestec de oxizi metalici înglobați în porii gelului de silice. Curbele DTA ale gelurilor încălzite la 150 °C prezintă doar un efect exoterm puternic în intervalul 250-350 °C, corespunzând descompunerii carboxilaților în porii gelurilor. Particularitatea acestei proceduri de sinteză constă în obținerea unui amestec oxidic amorf, foarte reactiv în urma reacției de descompunere a

carboxilaților, generând formarea fazei spinelice la temperatură redusă. Efectul exoterm slab înregistrat pe curba DTA la 382 °C pentru proba  $G_{50}$  încălzită la 70 °C (Fig. 50) corespunde tranziției  $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x} \rightarrow \alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ .

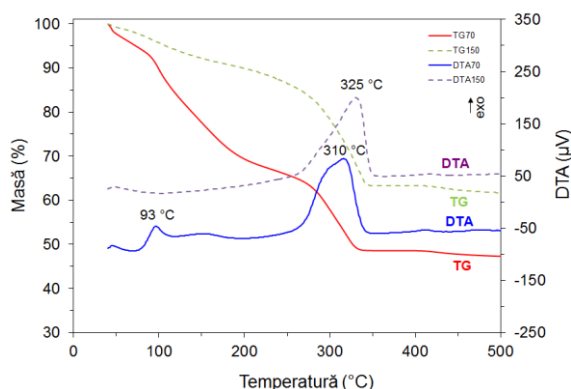


Fig. 49. Curbele termoanalitice pentru  $G_{20}$  uscat la 70 °C și încălzit la 150 °C

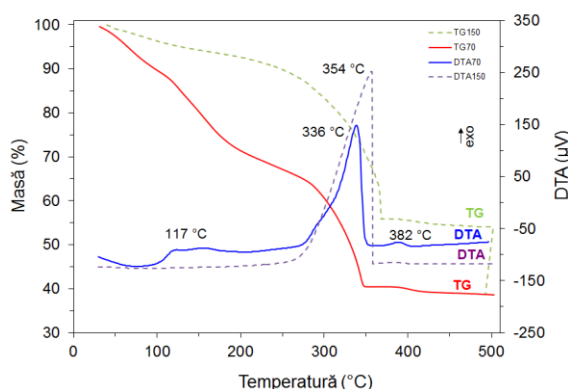


Fig. 50. Curbele termoanalitice pentru  $G_{50}$  uscat la 70 °C și încălzit la 150 °C

Pe baza rezultatelor analizei termice, temperatura de 150 °C a fost aleasă ca temperatură optimă de sinteză pentru complecșii de tip carboxilat în matrice de silice, deoarece la această temperatură reacția redox este finalizată. Prin urmare gelurile uscate au fost tratate termic la această temperatură timp de 2 ore.

Gelurile tratate termic la 150 °C ( $G_{20}$ ,  $G_{50}$ ) au fost ulterior caldinate în intervalul de temperatură 300-1000 °C și supuse analizelor FT-IR și XRD. Benzile înregistrate în spectrul FT-IR, în intervalul 400-620  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 51, 52) indică formarea compusului  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  de tip spinel [168, 324]. Benzile localizate la  $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$  sunt atribuite vibrațiilor Cr–O ale ionilor  $\text{Cr}^{3+}$  localizați în pozițiile octaedrice ale structurii spinel, iar cele localizate la  $\sim 610 \text{ cm}^{-1}$  sunt atribuite vibrațiilor Co–O, a ionilor  $\text{Co}^{2+}$  situați în pozițiile tetraedrice ale rețelei spinelice [309, 325]. În comparație cu spectrul FT-IR al probei  $G_{50}$  (Fig. 52), spectrul probei  $G_{20}$  (Fig. 51) prezintă o bandă largă asociată matricei de silice la  $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$  (Si–O–Si) [320, 324]. Acest lucru se datorează cantităților mai mari de  $\text{SiO}_2$  prezente în proba  $G_{20}$ .

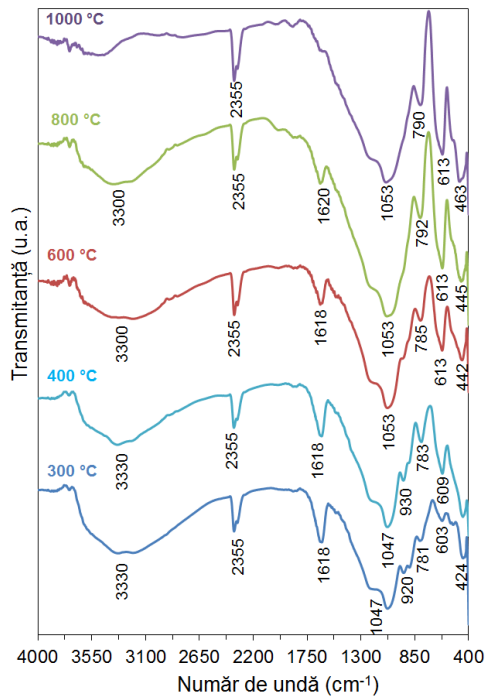


Fig. 51. Spectrele FT-IR pentru G<sub>20</sub> calcinat la diferite temperaturi

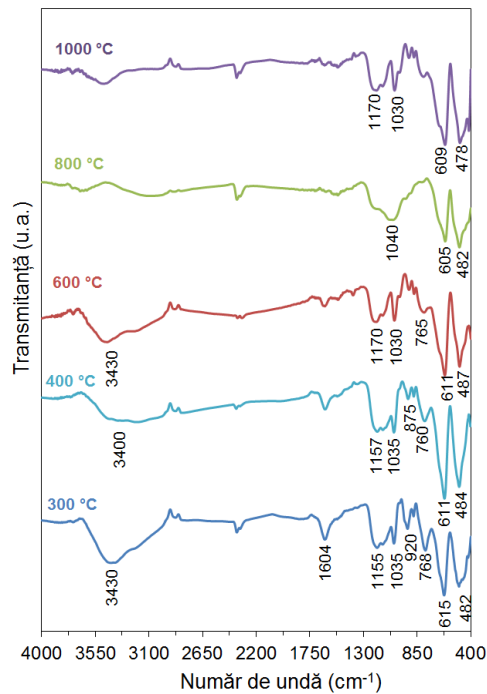


Fig. 52. Spectrele FT-IR pentru G<sub>50</sub> calcinat la diferite temperaturi

**Difracția de raze X și TEM**

Tabel 38. Aspectul pulberilor calcinate

CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> obținut din combinații complexe carboxilice de Co(II) și Cr(III)					
T (°C)	300	400	600	800	1000
G <sub>20</sub>					
G <sub>50</sub>					

Tabelul 38 prezintă aspectul și culoarea probelor de CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> calcinate la diferite temperaturi.

Măsurătorile de raze X (Fig. 53 și 54) confirmă cristalizarea CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> în matricea de silice (formarea nanocompozitei CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>), ca fază spinelică cubică, unică (JCPDS 01-078-0711), începând cu 300 °C. La creșterea temperaturii de

calcinare pentru ambele serii de probe ( $G_{20}$ ,  $G_{50}$ ) se poate observa creșterea cristalității și a dimensiunii nanoparticulelor (tabelul 39).

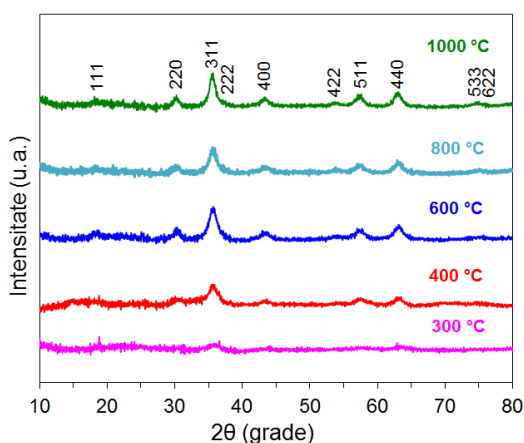


Fig. 53. Difractogramele XRD pentru  $G_{20}$  calcinat la diferite temperaturi

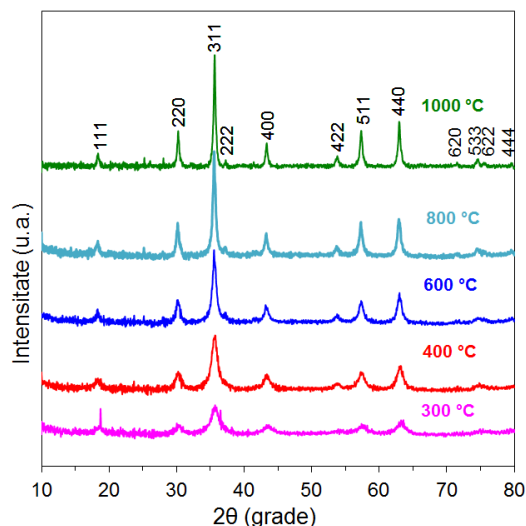


Fig. 54. Difractogramele XRD pentru  $G_{50}$  calcinat la diferite temperaturi

Tabelul 39. Parametrii XRD pentru probele calcinate la diferite temperaturi

Proba	Compoziția	T (°C)	Faza cristalină	$d_{\text{XRD}}$ (nm)	$a=b=c$ (Å)
$G_{20}$	20% $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$	300	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	doar identificat	
		400	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	4,9	8,302
		600	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	5,2	8,334
		800	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	5,4	8,340
		1000	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	5,6	8,362
$G_{50}$	50% $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$	300	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	4,4	8,318
		400	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	5,9	8,324
		600	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	8,1	8,344
		800	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	12,1	8,353
		1000	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	14,4	8,339

Parametrii de rețea și dimensiunea medie a cristalitelor ( $d_{\text{XRD}}$ ) obținute pentru diferitele temperaturi de calcinare sunt ilustrate în tabelul 39. Prelucrarea datelor XRD pentru  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  indică prezența unei probe pure cu simetrie  $\text{Fd}3\text{m}$  și a unui parametru de rețea ( $a=b=c$ ), ce variază în jurul valorii din fișa JCPDS utilizată pentru identificare (8,335 Å). Datele obținute pentru  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  sunt similare cu cele obținute de alți cercetători [165, 229, 325]. Prin această metodă nu a fost detectată nici o fază secundară. Se poate observa variația parametrilor de rețea cu temperatura, lucru mai evident pentru proba  $G_{20}$  decât pentru  $G_{50}$  (tabelul 39), datorită conținutului mai redus de  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  și a dimensiunii mai reduse a cristalitelor. Este posibil ca din aceste motive rețeaua să nu fie foarte bine aranjată. În cazul probei  $G_{20}$  cristalitele sunt de dimensiuni mai reduse decât pentru  $G_{50}$  și dimensiunile se modifică puțin cu creșterea temperaturii. Acest lucru poate fi

explicat prin conținutul mai redus de  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , cristalitele fiind mai izolate în matricea de  $\text{SiO}_2$  și interacțiunea dintre acestea fiind mai redusă, așadar creșterea particulelor este împiedicată.

Figura 55 prezintă analiza TEM a nanocompozitelor  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  obținute prin calcinarea la  $1000^\circ\text{C}$  pentru ambele compoziții considerate. Nanoparticulele de cromit de cobalt sunt de forme neregulate și sunt mai bine distribuite în matricea amorfă de silice în proba  $G_{20}$  (Fig. 55a-b), dar și în  $G_{50}$  (Fig. 55d-e). Diametrul mediu al particulelor este de 4-8 nm pentru proba  $G_{20}$  și de 8-19 nm pentru proba  $G_{50}$ , în acord cu datele obținute din analiza de raze X. Figura 55c arată că particulele prezintă franje la distanțe de 3,2 nm pentru 10 distanțe interplanare considerate, ce pot fi corelate cu planul cristalin (220) ( $d=2,947 \text{ \AA}$ ) al structurii spinelice (JCPDS 00-022-1084). Diferența este dată de unghiul în care au fost înregistrate imaginile. Franje la distanțe de 2,52 nm, măsurate pentru 10 distanțe interplanare (Fig. 55f) corespund planului de rețea (311) din structura spinelului  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  ( $d=2,512 \text{ \AA}$ ). Rezultatele obținute sunt în concordanță cu datele obținute din analiza RX și sunt comparabile cu cele obținute de alte grupuri de cercetare [167, 228].

După cum reiese din distribuțiile dimensiunilor particulelor ilustrate în figura 56, pentru proba  $G_{20}$  există o distribuție mai îngustă a mărimii particulelor decât pentru proba  $G_{50}$ , datorată conținutului mai ridicat de  $\text{SiO}_2$  din proba  $G_{20}$ .

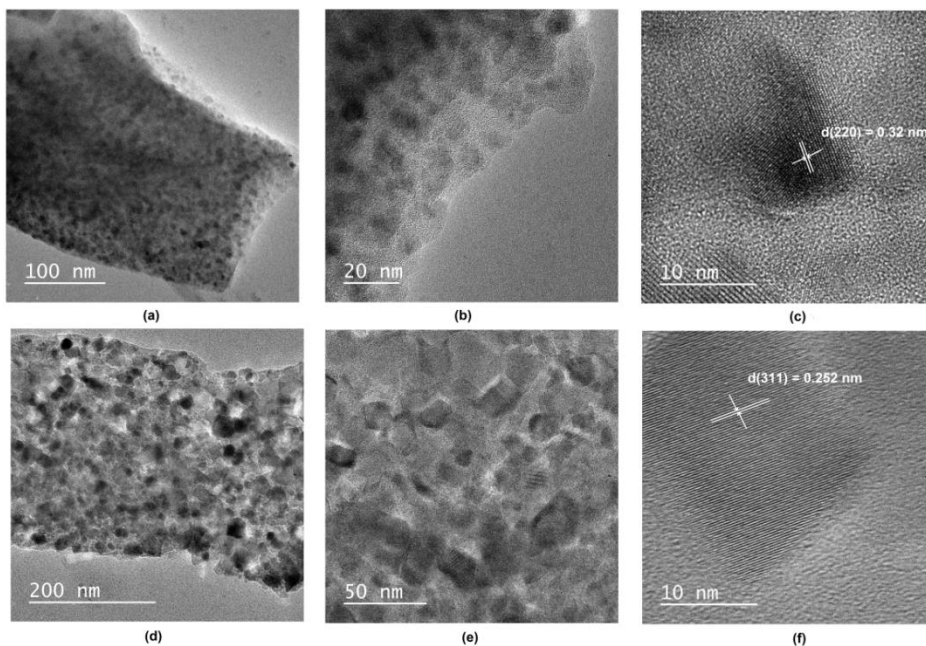


Fig. 55. Imaginile TEM pentru  $G_{20}$  (a, b, c) și  $G_{50}$  (d, e, f)

După cum reiese din distribuțiile dimensiunilor particulelor ilustrate în figura 56, pentru proba  $G_{20}$  există o distribuție mai îngustă a mărimii particulelor decât pentru proba  $G_{50}$ , datorată conținutului mai ridicat de  $\text{SiO}_2$  din proba  $G_{20}$ .



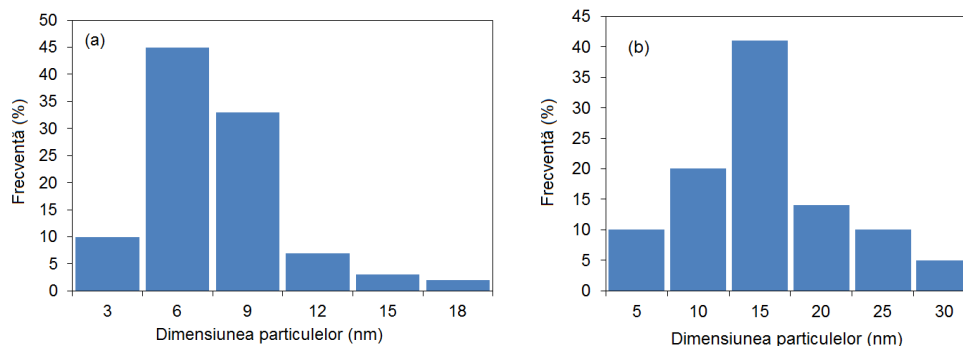


Fig. 56. Distribuția dimensiunilor particulelor pentru probele  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  calcinate la  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ : (a)  $G_{20}$ ; (b)  $G_{50}$

Analiza EDX confirmă că particulele de cromit de cobalt sunt bine dispersate în matricea de silice. Hărțile de distribuție ale elementelor pentru nanocompozitele  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (Fig. 57) arată distribuția uniformă a atomilor de Co și Cr în toată aria scanată.

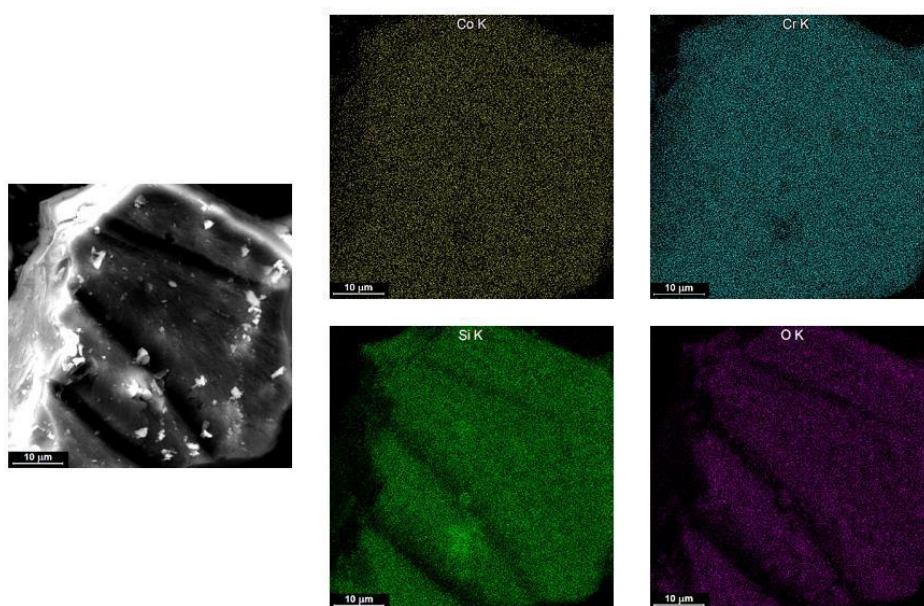


Fig. 57. Imaginile SEM și distribuția elementelor pentru proba  $G_{20}$

### Spectroscopia UV-VIS

Spectrele de reflexie difuză pentru probele de  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ , calcinate la  $600\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$  sunt prezentate în figura 58. Spectrele sunt similare celor raportate

până acum în literatură [144, 170] și prezintă următoarele maxime: 314, 377, 442, 502, 582, 634, 674, 1360, 1394, 1537 și 1630 nm.

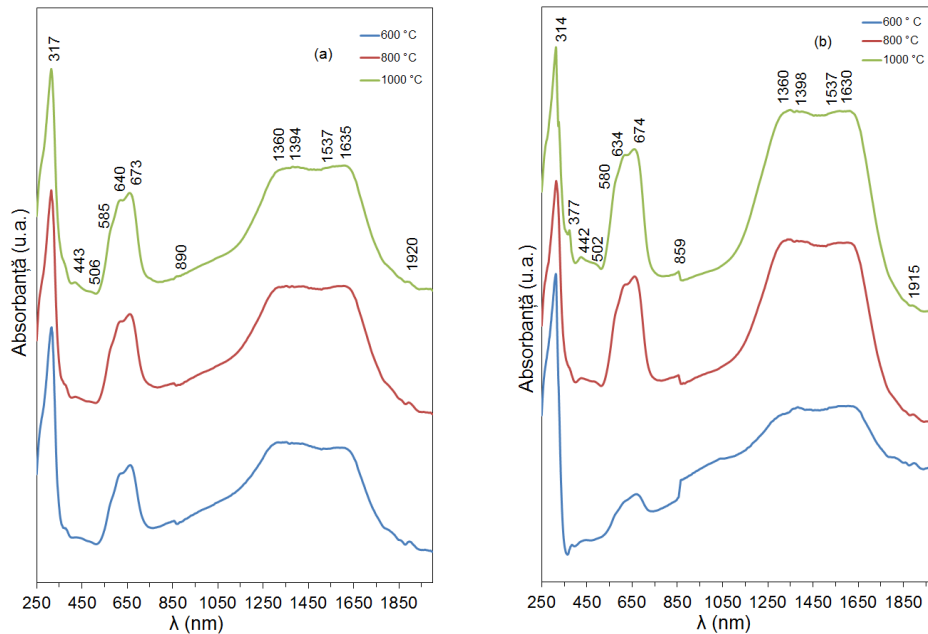


Fig. 58. Spectrele UV-VIS pentru probele  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  calcinate la diferite temperaturi: (a)  $G_{20}$ ; (b)  $G_{50}$

Benzile identificate în intervalul 200-380 nm pot fi atribuite tranziției de transfer de sarcină de energie înaltă, suprapusă posibil cu tranziția  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}$  a atomilor de Cr(III) în poziție octaedrică [170]. Benzile situate în intervalul 400-500 nm pot fi atribuite tranzițiilor  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$  și  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$  ale atomilor de Cr(III) coordonați octaedric, precum și ale ionilor de Co(II) coordonați tetraedric [170, 326]. Banda intensă situată în jur de 630 nm se descompune în 3 benzi (582, 634 și 674 nm), ceea ce este caracteristic prezenței ionilor Co(II), de configurație  $d^7$ , situați în câmpul tetraedric al liganzilor. Aceste benzi pot fi atribuite tranzițiilor  ${}^4\text{A}_2 ({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1 ({}^4\text{P})$  ale ionilor Co(II) în coordinare tetraedrică, precum și tranzițiilor  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$  și  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{T}_{1g}$  ale ionilor de Cr(III) [327-328]. Benzile din intervalul 1300-1650 nm pot fi atribuite tranzițiilor  ${}^4\text{A}_2 ({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1 ({}^4\text{F})$  ale ionilor de Co(II) [170, 326].

Spectrele gelurilor calcinate la temperaturi mai joase prezintă aceleași benzi de absorbție. Putem observa că la temperatură mai ridicată de calcinare banda de la 1360 nm devine mai vizibilă. Diferențele între spectrele probelor de compoziție diferită (intensitatea benzilor și devierea sensibilă) se pot datora concentrației și distribuției particulelor de  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  în matricea de silice. Aceste compozite au diferite culori ceea ce sugerează potențialul de utilizare ca pigmenți.



## 5.4. Concluzii

Nanocompozitele de cromit de cupru ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  și  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ) au fost obținute prin metoda sol-gel modificată. Formarea cromitului monovalent are ca prim pas formarea cromitului bivalent și nu depinde de metoda de obținere a precursorilor, gradul de omogenitate, finețea particulelor (dimensiunea) sau de prezența unui exces de  $\text{CuO}$ .

Matricea de silice are un rol determinant în formarea cromiților de cupru deoarece împiedică contactul dintre oxizi ( $\text{CuO}$  și  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), iar reacția este întârziată și de asemenea limitează difuzia oxigenului în sistem.

Chiar dacă sintezele au pornit de la rapoarte molare diferite ( $S_1\text{-CuO:Cr}_2\text{O}_3=1:1$  și  $S_2\text{-CuO:Cr}_2\text{O}_3=2:1$ ), la temperatura joasă ( $600\text{ }^\circ\text{C}$ ) se formează  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ . La creșterea temperaturii la  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  s-a format cromitul de cupru monovalent, atât în cazul probei  $S_1$  cât și în cazul probei  $S_2$ , datorită influenței matricei de silice.

Această sinteză este potrivită pentru obținerea de catalizatori, nanomateriale cu diferit conținut de oxizi în funcție de temperatura de calcinare.

Metoda sol-gel modificată, bazată pe descompunerea precursorilor de tip carboxilat de  $\text{Co(II)}$  și  $\text{Cr(III)}$  în interiorul matricei amorfe de silice, poate fi utilizată cu succes în sinteza nanocompozitelor  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ . Descompunerea precursorilor conduce la formarea oxizilor metalici amorfi, cu reactivitate ridicată, care prin interacțiune conduc la formarea nanocompozitei  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ .

$\text{CoCr}_2\text{O}_4$  a fost identificat prin difracție de raze X începând cu temperatura de  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , pentru ambele compoziții ale nanocompozitelor ( $20\%$  și  $50\%$  procente molare  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ), dar este bine cristalizat doar pentru compoziția de  $50\%$   $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  la această temperatură, și doar pentru această probă a fost posibilă calcularea parametrilor structurii cristaline. Diametrul mediu al cristalitelor de  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  este situat în intervalul  $4\text{-}15\text{ nm}$ , pentru ambele serii de probe.

Imaginile TEM arată distribuția cromitului de cobalt în matricea de silice și hărțile de distribuție ale elementelor pentru nanocompozitele  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  arată distribuția uniformă a atomilor de  $\text{Co}$  și  $\text{Cr}$  în toată aria scanată.

Metoda sol-gel modificată reprezintă o nouă cale de sinteză a nanocompozitelor  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ , care oferă control asupra dimensiunilor și proprietăților materialului obținut. Aceste nanocompozite au potențial pentru utilizarea ca pigmenți și catalizatori.

# CAPITOLUL 6. OBȚINEREA DE NANOCOMPOZITE DE $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ DIN COMBINAȚII COMPLEXE DE TIP MALONAT DE $\text{Co(II)}$ ȘI $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ PRIN METODA SOL-GEL MODIFICATĂ

## 6.1. Introducere

Studiul prezentat în acest capitol prezintă sinteza nanocompozitei  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ . Metoda reprezintă o procedură schimbată a metodei sol-gel modificate. Metoda de sinteză urmărește îmbinarea avantajelor descompunerii precursorilor carboxilici și cele ale descompunerii bicromatului de amoniu, cu cele ale metodei sol-gel. Metoda constă în obținerea unor geluri în sistemul  $\text{TEOS}-1,3\text{PD}-\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , supuse ulterior unor tratamente termice controlate.

La fel ca și în capitolul anterior, unde este prezentată metoda sol-gel modificată, diolul are rol dublu, interacționând atât cu alcoxidul (TEOS), cât și cu azotatul de cobalt. Interacțiunea diolului cu TEOS-ul, în timpul procesului de gelifiere, influențează caracteristicile matricei obținute, iar la încălzire, în urma interacțiunii cu azotatul de cobalt se formează *in situ* combinațiile complexe de tip malonat de  $\text{Co(II)}$ , ca rezultat al reacției redox azotat–diol. Prin tratamente termice corespunzătoare se formează faza oxidică  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , înglobată în matricea de silice amorfă.

## 6.2. Sinteza nanocompozitelor

Reactanții utilizați pentru prepararea nanocompozitei  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  sunt:  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; 1,3-propandiol (1,3PD) și tetraetilortosilicatul (TEOS). Toate materialele sunt de calitate analitică și au fost achiziționate de la Merck.

S-au preparat trei seturi de probe cu conținut diferit de oxid (20%, 50% și 80%  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ / procente de masă). Pentru sinteza gelului precursor, cantitățile de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , au fost adăugate într-un pahar Berzelius gradat conform cantităților prezentate în tabelul 40. Amestecul a fost agitat magnetic împreună cu o mică cantitate de apă distilată (2 mL), până când reactivii s-au dizolvat și s-a obținut un amestec omogen. În această soluție s-a adăugat 1,3PD, folosind exces de 25% diol (pentru a asigura deplasarea echilibrului de reacție spre producția de reacție) și după omogenizare s-a adăugat în picături o soluție etanol–TEOS. Etanolul este utilizat pentru îmbunătățirea miscibilității fazelor. După 30 de minute de agitare amestecul s-a omogenizat și s-a obținut o soluție limpede (sol), care a fost lasată să gelificeze la temperatura camerei. Gelurile obținute au fost uscate la 80 °C, timp de două ore și apoi mojarate. Ulterior, gelurile au fost tratate termic la 170 °C, 2 ore, pentru finalizarea reacției redox dintre  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și 1,3PD, care a avut loc cu emisie de gaz ( $\text{NO}_x$ ) și cu formarea complexului carboxilat de  $\text{Co(II)}$ . La această temperatură (170 °C) probele conțin complex de tip carboxilat

de Co(II) și  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , înglobați în porii gelului. Probele astfel obținute au fost calcinate la diferite temperaturi cuprinse în intervalul 400-1000 °C, timp de trei ore. Produsul final este  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (Fig. 59).

Tabelul 40. Reactivii utilizați în sinteza a 6 g de  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$

Denumirea probei	Proba (% masă)	Cantitate (moli)			
		$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1,3PD	TEOS
G <sub>20</sub>	20% $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$	0,00528	0,00528	0,00485	0,08
G <sub>50</sub>	50% $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$	0,01322	0,01322	0,01239	0,05
G <sub>80</sub>	80% $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$	0,02115	0,02115	0,01982	0,02

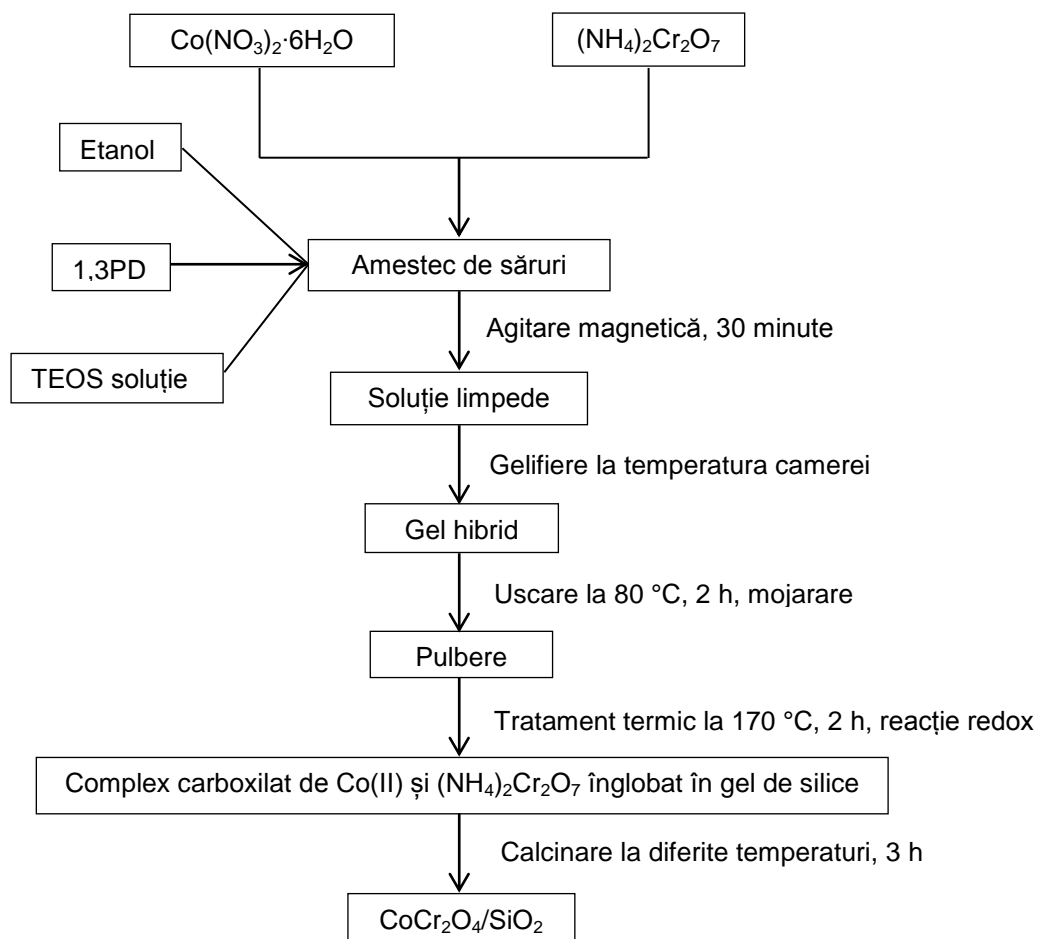


Fig. 59. Procedura de sinteză a nanocompozitelor

### 6.3. Caracterizarea gelurilor

În această procedură modificată a metodei sol-gel diolul, 1,3PD are un rol dublu, participând atât în obținerea gelului hibrid, cât și în formarea complexului de tip carboxilat de  $\text{Co(II)}$ , care se obține prin reacția redox dintre azotatul de cobalt și grupările hidroxil ale diolului. Această reacție are loc în porii gelului. Încălzirea la temperaturi mai ridicate conduce la formarea unui amestec de complex carboxilat de  $\text{Co(II)}$  și bicromat de amoniu. Dacă încălzirea continuă amestecul se descompune energetic, conducând la un amestec oxidic ( $\text{CoO}+\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$ ) în interiorul matricei, care ulterior interacționează și formează cromitul de cobalt.

#### Analiza termică și FT-IR

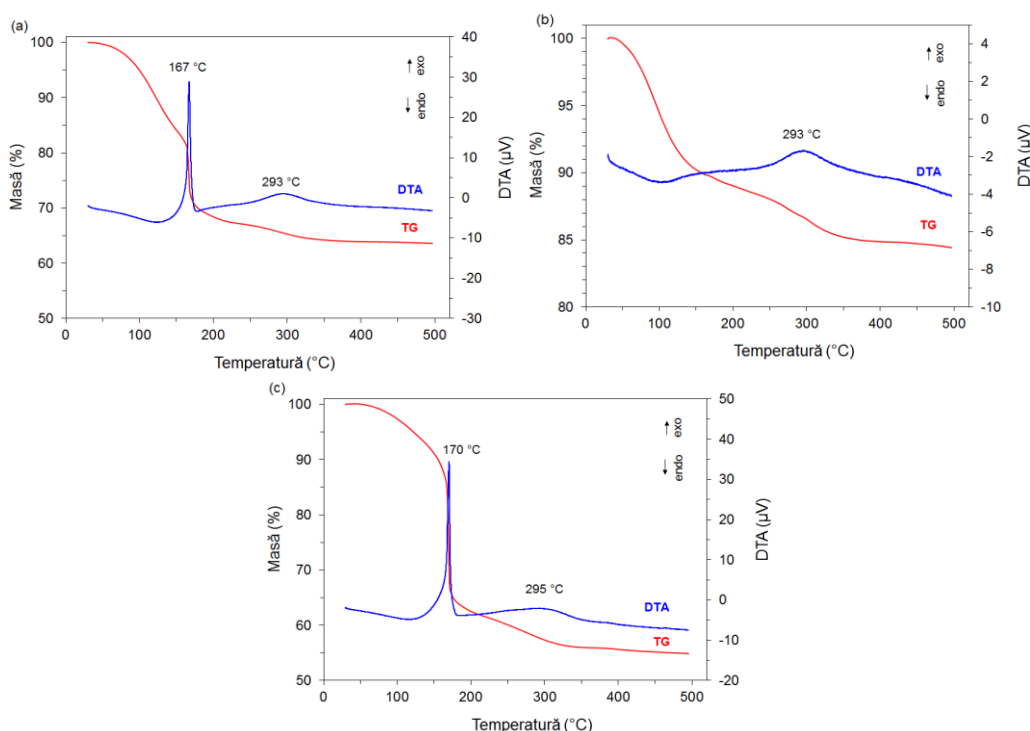


Fig. 60. Curbele termoanalitice ale probelor  $G_{20}$  obținute la (a)  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , (b)  $170\text{ }^\circ\text{C}$  și (c) probei  $G_{50}$  obținute la  $80\text{ }^\circ\text{C}$

Figura 60a prezintă analiza termică a probei  $G_{20}$  obținută la  $80\text{ }^\circ\text{C}$  și figura 60b pentru aceeași probă ( $G_{20}$ ) încălzită la  $170\text{ }^\circ\text{C}$ . Efectul puternic exoterm înregistrat pe curba DTA la  $167\text{ }^\circ\text{C}$  corespunde descompunerii  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , care are loc la  $\sim 170\text{ }^\circ\text{C}$  [304], împreună cu descompunerea complexului de tip carboxilat de  $\text{Co(II)}$  și formarea oxidului mixt. Cel de-al doilea efect, înregistrat la  $293\text{ }^\circ\text{C}$  este mai larg și mai puțin intens și poate fi asociat cu descompunerea complexului de  $\text{Co(II)}$ . Figura 60c reprezintă analiza termică pentru proba  $G_{50}$  obținută la  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Comportarea termică a probei este similară cu cea a probei  $G_{20}$ .

Datorită prezenței matricei de  $\text{SiO}_2$  nu toată cantitatea de carboxilat de  $\text{Co(II)}$  se descompune în prima etapă de descompunere asociată cu descompunerea



este violentă și reacția de descompunere energetică are loc la 170 °C cu împrăștierea particulelor. Din acest motiv caracterizarea probei este dificilă prin metode termice.

Analiza FT-IR (Fig. 61) arată prezența precursorului de tip carboxilat de  $\text{Co(II)}$  în amestec cu bicromatul de amoniu, în toate probele obținute la temperatură joasă (80 °C). Precursorul de tip carboxilat de  $\text{Co(II)}$  este de tip malonat [248] și s-a format în reacția redox dintre ionii  $\text{NO}_3^-$  și grupările  $-\text{OH}$  ale 1,3PD, conform Ec. 13.

Vibrațiile specifice grupărilor carboxilat sunt vizibile pentru toate cele trei probe:  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  în intervalul 1500-1700  $\text{cm}^{-1}$  și  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  în intervalul 1300-1400  $\text{cm}^{-1}$ . Atribuirea benzilor pentru gelurile încălzite la 80 °C și 170 °C pentru toate compozițiile considerate este prezentată în tabelul 41.

Tabelul 41. Atribuirea benzilor FT-IR pentru toate probele (80-170 °C)

Număr de undă ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuire [299, 329]
3388-3150	$\nu\text{H}_2\text{O}$
1625	$\delta\text{H}_2\text{O}$
1616, 1580	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1381	$\text{NO}_3^-$ , $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1150, 1056, 1160, 1043, 1074	$\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$
940, 908	$\nu(\text{Si-OH})$
817, 819	$\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$
779	( $\text{SiO}_4$ -tetraedre)
532, 534, 538	(Si-O-Si -inele)
437, 424, 478	$\nu(\text{MO})$




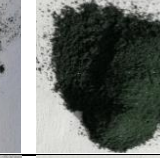
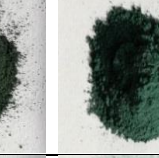

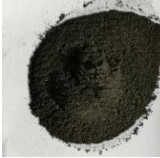
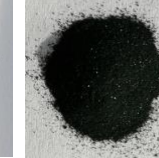
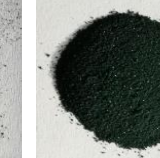
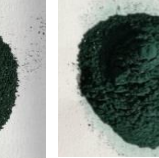


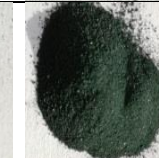
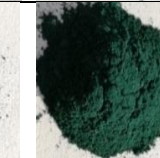

Cu creșterea temperaturii de calcinare spectrul fiecărei probe se schimbă, iar banda de la 1380  $\text{cm}^{-1}$  (atribuită azotatului  $\text{NO}_3^-$ ) dispăre complet la temperaturi peste 400 °C. Pentru probele calcinate, benzile specifice pentru structura spinelică sunt prezente în intervalul 400-800  $\text{cm}^{-1}$  și sunt foarte clar evidențiate în spectrul FT-IR al probei  $\text{G}_{80}$ . Benzile localizate la  $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$  sunt atribuite vibrațiilor legăturilor ionilor  $\text{Cr}^{3+}$  situați în interstițiile octaedrice ale structurii spinelice, iar cele situate la  $\sim 610 \text{ cm}^{-1}$  sunt atribuite vibrațiilor de legătură ale ionilor  $\text{Co}^{2+}$  localizați în golurile tetraedrice ale structurii spinelice [165, 329].

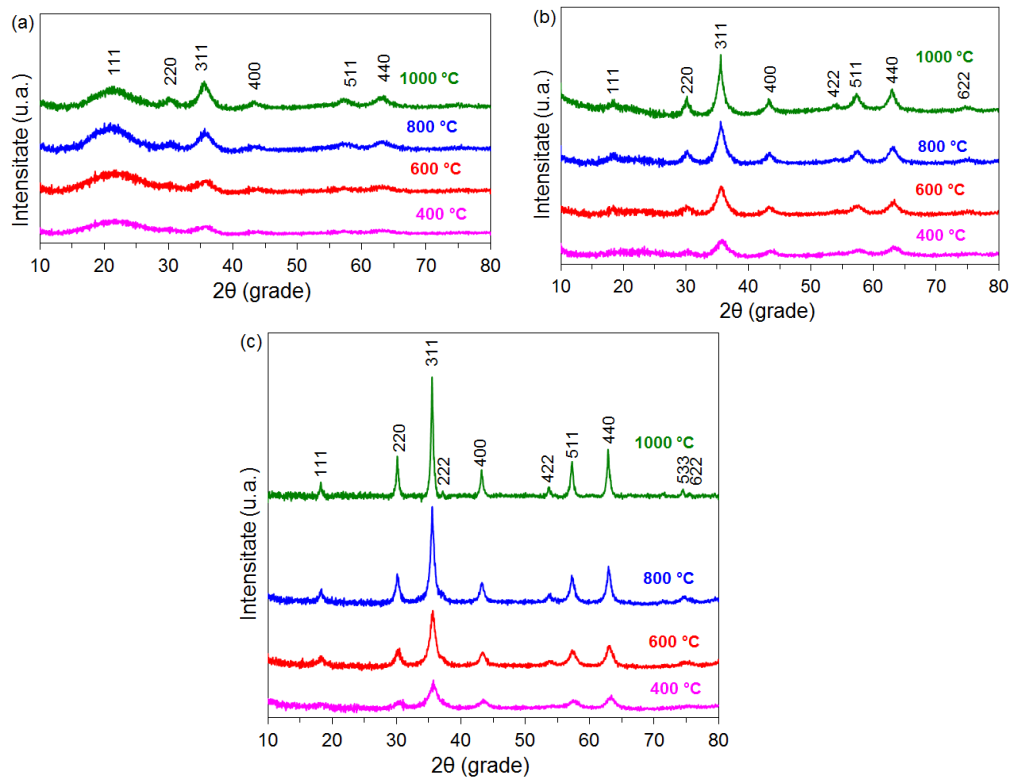
### Difracția de raze X și TEM

Analiza de raze X (Fig. 62) confirmă cristalizarea  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  în interiorul matricei de silice ca fază cubică unică (JCPDS 00-022-1084) după descompunere (400 °C) și calcinare (600-1000 °C). Nu a fost detectată nici o fază secundară prin această tehnică de caracterizare. Datele obținute pentru  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  sunt similare celor din literatură [195, 330].

Parametrii de rețea și diametrul mediu al cristalitelor obținute pentru diferitele temperaturi de calcinare, la care probele au fost supuse sunt ilustrate în tabelul 43. Creșterea temperaturii tratamentului termic nu afectează atât de puternic dimensiunea particulelor datorită prezenței matricei de  $\text{SiO}_2$ . Din acest motiv pentru  $\text{G}_{20}$  nu s-au putut efectua măsurători ale particulelor, datorită cantității mari de  $\text{SiO}_2$  amorf, care acoperă suprafața nanoparticulelor, dar proba a fost identificată cu aceeași fișă RX [335].

Tabelul 42. Aspectul pulberilor calcinate

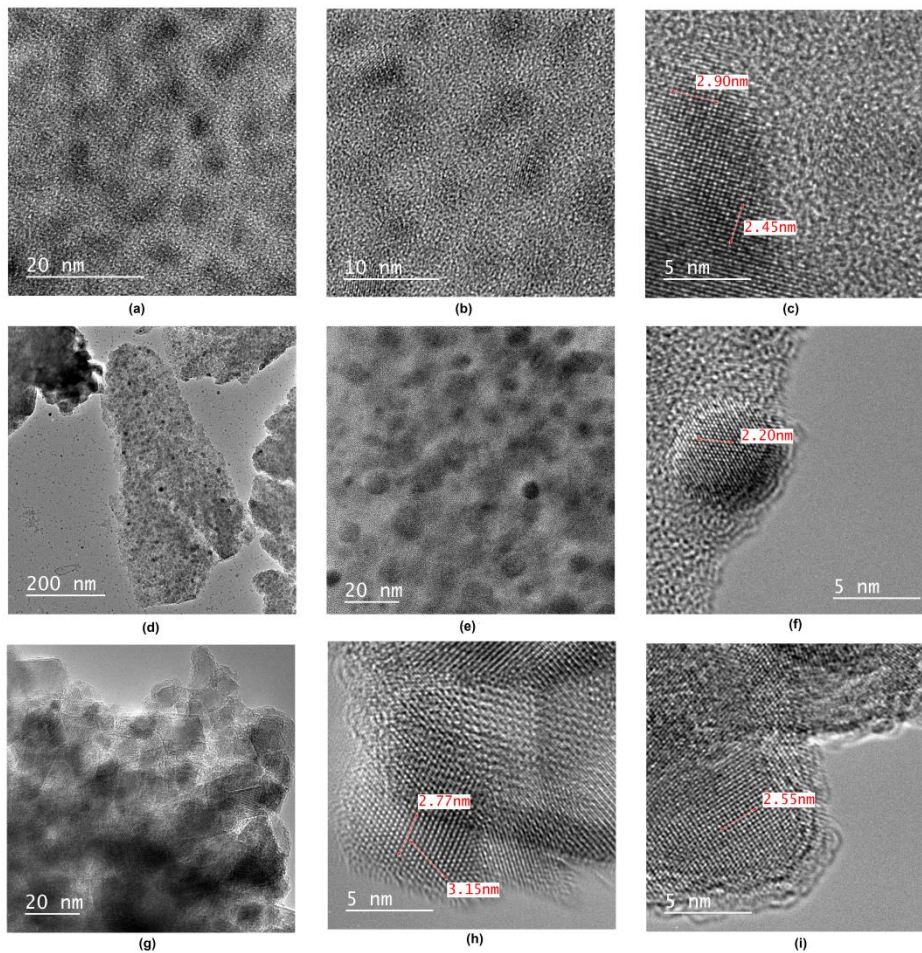
CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> obținut din din carboxilat de Co(II) și (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>					
T (°C)	170	300	600	800	1000
G <sub>20</sub>					
G <sub>50</sub>					
G <sub>80</sub>					

Fig. 62. Difractogramele RX pentru (a) G<sub>20</sub>, (b) G<sub>50</sub>, (c) G<sub>80</sub>



Tabelul 43. Parametrii RX pentru probele calcinate la diferite temperaturi

Denumirea probei	Proba (% masă)	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Faza identificată	$d_{\text{XRD}}$ (nm)	Constantele de rețea ( $\text{Å}$ ) $a=b=c$
$G_{20}$	20% $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$	600	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	-	-
		800	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	-	-
		1000	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	-	-
$G_{50}$	50% $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$	600	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	3,9	8,332
		800	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	3,9	8,330
		1000	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	5,2	8,337
$G_{80}$	80% $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$	600	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	5,4	8,333
		800	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	8,4	8,345
		1000	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	12,4	8,346

Fig. 63. Imaginile TEM pentru probele calcinate la 1000  $^{\circ}\text{C}$   $G_{20}$  (a, b, c),  $G_{50}$  (d, e, f) și  $G_{80}$  (g, h, i)



Imaginile TEM ilustrate în figura 63 au fost înregistrate pentru probele  $G_{20}$ ,  $G_{50}$  și  $G_{80}$  calcinate la 1000 °C, iar tendința de agregare a particulelor este prezentă în toate probele, datorită suprafeței specifice mari și este mai accentuată pentru proba cu conținut mai mare de cromit ( $G_{80}$ ). Unul dintre rolurile matricei de  $SiO_2$  este să prevină aglomerarea particulelor [330-331]. Figurile 63a-b pentru  $G_{20}$  arată că particulele cu forme aproximativ sferice sunt bine distribuite în interiorul matricei de silice, oferind o imagine de ansamblu, iar figura 63c prezintă distanțele interplanare și măsurătorile acestora pentru o particulă de cromit de cobalt. Valoarea 2,9 nm reprezintă măsurarea franjelor pentru 10 distanțe interplanare, care poate fi corelată cu planul cristalin (220) ( $d=2,947 \text{ \AA}$ ) și valoarea 2,45 nm poate fi asociată planului cristalin (311/222) ( $d=2,512 \text{ \AA}/2,405 \text{ \AA}$ ) din structura  $CoCr_2O_4$  (JCPDS 00-022-1084).

Când conținutul de cromit crește (Fig. 63d-e) distribuția particulelor în matricea de  $SiO_2$  este în continuare uniformă ( $G_{50}$ ), iar în figura 63f este evidențiată o particulă care exercită franje la distanțe de 2,20 nm corespunzând planului cristalin (400) ( $d=2,084 \text{ \AA}$ ) din aceeași fisă RX a cromitului de cobalt. În figura 63g se observă că la creșterea conținutului de cromit la 80% particulele nu mai au forme regulate și creșterea particulelor nu mai este împiedicată de matrice. Planurile cristaline expuse (311) ( $d=2,512 \text{ \AA}$ ) și (220) ( $d=2,947 \text{ \AA}$ ) sunt confirmate de măsurătorile franjelor la distanțe de 2,55 nm și 2,77-3,15 nm (Fig. 63h-i) [335].

## 6.4. Concluzii

Nanocompozite cu conținut diferit de oxid  $CoCr_2O_4$  (20%, 50%, și 80%  $CoCr_2O_4/SiO_2$ ) au fost preparate cu succes prin metoda sol-gel modificată. Ca sursă de crom a fost utilizat bicromatul de amoniu, iar sursa de cobalt a fost utilizat complexul de tip carboxilat de Co(II).

Prin utilizarea acestei metode s-a obținut faza spinelică  $CoCr_2O_4$  înglobată în matricea de silice, pentru toate compozițiile. Difractogramele RX și imaginile TEM au evidențiat nanoparticule de  $CoCr_2O_4$  de formă relativ sferică, cu dimensiuni cuprinse între 3,9-12,4 nm.

Matricea de silice joacă un rol esențial în controlul reacției de descompunere a amestecului de carboxilat de Co(II) și bicromat de amoniu, oferind de asemenea control asupra dimensiunii și distribuției particulelor. În gelurile de silice, reacția de descompunere este mai puțin energetică. Prezența  $SiO_2$  în amestec preia o fracțiune importantă din entalpia reacției, reducând temperatura sistemului.

Prin ajustarea temperaturii și a concentrației de  $SiO_2$  se obțin particule cu dimensiuni și proprietăți controlate. Când cantitatea de  $SiO_2$  scade descompunerea este mai energetică și se finalizează la temperatură mai ridicată (TG și DTA nu au putut fi înregistrate pentru  $G_{80}$ ).

## CONCLUZII GENERALE

Studiul prezentat în această teză a urmărit obținerea și caracterizarea nanomaterialelor de tip cromit ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  și  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ), nedispersate și dispersate în matrice de  $\text{SiO}_2$ , prin mai multe metode de obținere. Studiile s-au concentrat pe selectarea și introducerea unor noi metode și precursori de sinteză, care să conducă la cromiți cu proprietăți dirijabile în vederea utilizării lor în potențiale aplicații, precum pigmenți ceramici, catalizatori, senzori, etc. Au fost urmărite mecanismele de formare a cromiților în funcție de metoda de sinteză și precursorii utilizați. S-au stabilit parametrii și condițiile de sinteză a nanocompozitelor de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  și  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  de compoziție 50%, iar pentru  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  pentru mai multe compoziții 20%, 50% și 80%.

### ***Obținerea cromiților de cupru și cobalt din combinații complexe carboxilice***

- Combinațiile complexe de tip hidroxycarboxilați de Cr(III), Cu(II) și Cr(III), Co(II) obținute în amestec la  $\sim 130\text{-}150$  °C se descompun în intervalul de temperatură 270-380 °C, cu formarea unui amestec de oxizi de  $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$  și CuO, respectiv CoO;
- La aproximativ 400 °C are loc transformarea  $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$  amorf în  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  cristalin, când acesta intră în reacție cu oxizii simpli (CuO, CoO) formând oxizi micști;
- Formarea combinațiilor complexe carboxilice a fost pusă în evidență prin analiză termică și spectroscopie FT-IR;
- $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  și  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  s-au obținut cu succes prin această metodă la temperatură redusă, începând cu 400 °C;
- Prezența unui exces de cupru (Cu:Cr=1:1) favorizează formarea  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  la temperatură joasă;
- Cromiții de cupru ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  și  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ) se formează ca fază unică la temperaturi peste 800 °C, atunci când  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  interacționează cu CuO în exces formând cromitul de cupru monovalent, iar particulele obținute au diametrul mediu de  $\sim 55$  nm pentru  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  și  $\sim 115$  nm pentru  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ;
- Cromitul de cobalt se obține ca fază cubică unică și bine cristalizată la temperaturi peste 300 °C și particulele de cromit de cobalt obținute au diametrul mediu între 6-50 nm;
- Imaginile TEM au evidențiat faptul că nanoparticulele de cromiți de cupru și de cobalt ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  și  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ) obținute au o bună cristalinitate, cu structură spinelică fină, având diametre de ordinul zecilor de nanometri, iar  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  are structură hexagonală și dimensiunile particulelor obținute sunt de ordinul sutelor de nanometri.

### **Obținerea cromiților de cupru și cobalt din combinații complexe carboxilice și bicromat de amoniu**

- Metoda este o procedură originală de sinteză a cromiților ce folosește bicromatul de amoniu ca sursă de crom și combinațiile carboxilice de M(II) ca sursa de metal divalent (M=Cu, Co);
- $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  se formează direct din reacția  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  cu  $\text{CuO}$ , începând cu temperatura de 600 °C, unde este bine cristalizat, iar la 1000 °C este faza majoritară (96%);
- $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  se obține prin descompunerea termică a  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , începând cu temperatura de 170 °C, care conduce la creșterea temperaturii sistemului ( $\Delta H = -476,4 \pm 0,4$  kJ/mol), declanșând descompunerea complexului de tip carboxilat de Co(II) cu formare de  $\text{CoO}$ , care interacționează cu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  și conduce în același timp la formarea compusului de tip spinel;
- Conform valorilor diametrelor medii ale cristalitelor se constată că cei doi cromiți se prezintă sub formă nanocristalină ( $d_{\text{XRD}} = 48\text{-}51$  nm pentru  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  și  $d_{\text{XRD}} = 11\text{-}46$  nm pentru  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ );
- Procedura de sinteză este mai greu de controlat și se pot pierde mici cantități de substanță la descompunerea energetică a bicromatului de amoniu.

### **Obținerea cromiților de cupru din amestec mecanic**

- Pentru această metodă de sinteză s-au utilizat două proceduri:
  - Obținerea  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  din amestec mecanic de carboxilat de Cu(II) și  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ;
  - Obținerea  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  din amestec mecanic de azotat de Cu(II) și azotat de Cr(III).
- Prin această metodă de sinteză (**amestec mecanic de carboxilat de Cu(II) și  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$** ), cromiții se formează numai după temperatura de 800 °C, când  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  reacționează cu  $\text{CuO}$ ;
- Faptul că  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  a fost introdus în amestecul de reacție foarte bine cristalizat (și nu este format *in situ* ca și în cazurile anterioare) îi oferă o foarte bună stabilitate, iar reacția se desfășoară dificil, la temperatură ridicată;
- Cromiții de cupru încep să se formeze și să cristalizeze începând cu temperatura de 800 °C, când se formează un amestec de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  și  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ , care se menține și la 1000 °C.
- Prin a doua metodă de sinteză (**amestec mecanic de azotat de Cu(II) și azotat de Cr(III)**), s-a evidențiat mecanismul de formare pentru  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , care decurge prin intermediarul de reacție cromat de cupru ( $\text{CuCrO}_4$ ), identificat în difractograma probei calcinate la 400 °C;
- $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  începe să se formeze de la 500 °C, iar la 800 °C cristalizează și  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ , rezultând un amestec de faze ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  și  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ), care se menține și la 1000 °C;
- **Amebele proceduri** conduc la obținerea de faze oxidice multiple, chiar și la temperaturi ridicate, dar procedurile de obținere pot fi influențate prin modificarea parametrilor de sinteză (atmosferă, temperatură și/sau timp de calcinare, grad de omogenizare, etc.).

***Nanocompozite  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  și  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  din precursori carboxilați de  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  și  $\text{Cr(III)}$  înglobați în gel de silice***

- S-a utilizat **metoda sol-gel modificată** pentru obținerea nanocompozitelor  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  și  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ;
- Formarea gelurilor hibride are loc în interiorul matricei de  $\text{SiO}_2$  și a fost evidențiată prin FT-IR și analiză termică;
- În porii gelurilor, reacția redox dintre azotații metalici și diol (1,3PD) are loc controlat datorită prezenței matricei de silice;
- Studiul descompunerii termice a combinațiilor complexe de tip carboxilat de  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  și  $\text{Cr(III)}$ , în porii matricei de silice a evidențiat ca aceasta decurge în etape în intervalul de temperatură 250-360 °C și nu este influențată de concentrația precursorilor oxidici;
- $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  începe să se formeze la temperaturi mai mari de 400 °C (pentru ambele compoziții considerate ( $\text{Cu:Cr}=1:2$  și  $\text{Cu:Cr}=1:1$ ), odată cu formarea lui  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ;
- La temperaturi mai mari de 800 °C  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  trece în  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ , în ambele cazuri datorită influenței matricei de  $\text{SiO}_2$ , care împiedică contactul între particule și limitează difuzia oxigenului în sistem;
- $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  începe să se formeze la temperaturi peste 300 °C, pentru ambele compoziții (20% și 50%  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ );
- $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  este obținut ca fază unică, iar diametrul mediu al particulelor obținute este cuprins între 5-15 nm.

***Nanocompozite  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  din precursori carboxilat de  $\text{Co(II)}$  și bicromat de amoniu ca sursă de  $\text{Cr(III)}$  înglobați în gel de silice***

- Metoda utilizată pentru obținerea nanocompozitelor  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  reprezintă o metodă originală de sinteză, **o procedură diferită a metodei sol-gel modificate**;
- Descompunerea amestecului de precursori este controlată de prezența matricei de  $\text{SiO}_2$ , care preia o cantitate semnificativă din entalpia de reacție, ceea ce conduce la scăderea temperaturii amestecului și la un control mai bun asupra procesului de descompunere energetică a amestecului de precursori (carboxilat de  $\text{Co(II)}$  și  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ );
- S-au obținut nanocompozite cu rapoarte diferite de cromit de cobalt (20%, 50% și 80%  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ) cu diametrul mediu al particulelor de cromit de cobalt cuprins între 4-13 nm.
- Materialele obținute pot fi utilizate ca pigmenți anorganici și catalizatori.

## LISTA LUCRĂRILOR

### Lucrări publicate în reviste cotate ISI

1. **E. Berei**, C. Muntean, O. Ștefănescu, M. Niculescu, M. Ștefănescu, Preparation of  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  nanopowders using two different chromium sources, *J Therm Anal Calorim*, 131(1), 137-144, 2018, factor de impact: **2,471**.
2. **E. Berei**, O. Ștefănescu, C. Muntean, T. Vlase, B.O. Țăranu, A. Dabici, M. Ștefănescu, A novel route for the preparation of  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanocomposite starting from Co(II)-Cr(III) carboxylate complex combinations, *J Mater Sci*, 53(6), 4159-4172, 2018, factor de impact: **3,442**.
3. M. Ștefănescu, C. Muntean, **E. Berei**, T. Vlase, O. Ștefănescu, Preparation and characterization of  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  and  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanocomposites obtained from carboxylate complex combinations, *J Therm Anal Calorim*, 138(3), 1887-1894, 2019, factor de impact: **2,471**.
4. **E. Berei**, O. Ștefănescu, C. Muntean, B.O. Țăranu, M. Ștefănescu, Study on the formation of  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanocomposite obtained from Co(II) carboxylate and ammonium dichromate, *J Therm Anal Calorim*, 138(3), 1863-1870, 2019, factor de impact: **2,471**.

### Participări la sesiuni științifice naționale și internaționale:

1. **E. Berei**, P. Barvinschi, M. Cristea, M. Ștefănescu, Preparation of  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanocomposite starting from Cu(II)-Cr(III) carboxylate embedded in silica gel, *New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection*, 04-05 Iunie 2015, Timișoara, România, p. 15.
2. **E. Berei**, C. Muntean, O. Ștefănescu, M. Ștefănescu, Preparation of  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  nanopowders using two different chromium sources, *The 25<sup>th</sup> Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry-Eugen SEGAL*, 15 Aprilie 2016, București, România, p. 61.
3. **E. Berei**, C. Muntean, O. Ștefănescu, T. Vlase, M. Ștefănescu, A novel route for the preparation of  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanocomposite starting from Co(II) - Cr(III) carboxylate complex combinations, *10<sup>th</sup> International Conference on Materials Science & Engineering*, 8-11 Martie 2017, Brașov, România, p. 202.
4. M. Ștefănescu, C. Muntean, **E. Berei**, T. Vlase, O. Ștefănescu, Preparation and characterization of  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  and  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanocomposites obtained from carboxylate complex combinations, *12<sup>th</sup> European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry*, 27-30 August, Brașov, România, p. 347.
5. **E. Berei**, O. Ștefănescu, C. Muntean, B.O. Țăranu, M. Ștefănescu, Study on the formation of  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanocomposite obtained from Co(II) carboxylate and ammonium dichromate, *12<sup>th</sup> European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry*, 27-30 August, Brașov, România, p. 312.

## BIBLIOGRAFIE

1. C.N.R. Rao, A. Müller, A.K. Cheetham, *The chemistry of nanomaterials synthesis, properties and applications*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2004.
2. G.A. Mansoori, T. Rohani Bastami, A. Ahmadpour, Z. Eshaghi, *Annual Review of Nano Research*, World Scientific Pub Co, 2008.
3. T. Masciangioli, W.X. Zhang, *Environmental technologies at the nanoscale*, *Environ Sci Technol*, 102-108, 2003.
4. W.X. Zhang, *Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview*, *J Nanopart Res*, 5, 323-332, 2003.
5. S. Bhatia, *Natural polymer drug delivery systems*, Springer International Publishing Switzerland, 2016.
6. K. Kerman, M. Saito, S. Yamamura, Y. Takamura, E. Tamiya, *Nanomaterial-based electrochemical biosensors for medical applications*, *Trends Anal Chem*, 27(7), 585-592, 2008.
7. Y.G. Guo, J.S. Hu, L.J. Wan, *Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices*, *Adv Mater*, 20, 2878-2887, 2008.
8. M. Niederberger, N. Pinna, *Metal oxide nanoparticles in organic solvents, synthesis, formation, assembly and application*, Springer-Verlag London Limited, 2009.
9. S.P. Gubin, *Magnetic nanoparticles*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2009.
10. Y. Ju-Nam, J.R. Lead, *Manufactured nanoparticles: An overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications*, *Sci Total Environ*, 400, 396-414, 2008.
11. B. Bhushan, *Springer Handbook of Nanotechnology*, 3<sup>rd</sup> Edition, 2010.
12. C.P. Poole Jr., F.J. Owens, *Introduction to nanotechnology*, John Wiley & Sons Inc, 2003.
13. C. Gh. Macarovici, D. Macarovici, *Chimia oxizilor dubli și utilizările lor*, Ed. Academiei Republicii Socialiste România, București, 1975.
14. V. Suci, M.V. Suci, *Studiul materialelor*, Ed. Fair Partners, București, 2008.
15. D. Becherescu, V. Cristea, F. Marx, I. Menessy, F. Winter, *Chimia stării solide*, vol. I, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1983.
16. I. Lazău, C. Păcurariu, Z. Ecsedi, R. Ianoș, *Metode neconvenționale utilizate în sinteza compușilor oxidici*, Ed. Politehnica Timișoara, 2006.
17. P. Patnaik, *Handbook of inorganic chemicals*, Ed. McGraw-Hill Inc, New York, 2003.
18. J.A. Dean, *Lange's handbook of chemistry*, 15<sup>th</sup> Ed. McGraw-Hill Inc, New York, 2005.
19. G. Papadimitropoulos, N. Vourdas, V.Em. Vamvakas, D. Davazoglou, *Optical and structural properties of copper oxide thin films grown by oxidation of metal layers*, *Thin Solid Films*, 515, 2428-2432, 2006.
20. M. Kawwam, F.H. Alharbi, T. Kayed, A. Aldwayyan, A. Alyamani, N. Tabet, K. Lebbou, *Characterization of CuO(111)/MgO(100) films grown under two different PLD backgrounds*, *Appl Surf Sci*, 276, 7-12, 2013.

21. W. Seiler, E. Millon, J. Perriere, R. Benzerga, C. Boulmer-Leborgne, Epitaxial growth of copper oxide films by reactive cross-beam pulsed-laser deposition, *J Cryst Growth*, 311, 3352-3358, 2009.
22. T. Itoh, K. Maki, Growth process of CuO (111) and Cu<sub>2</sub>O (001) thin films on MgO (001) substrate under metal-mode condition by reactive dc-magnetron sputtering, *Vacuum*, 81, 1068-1076, 2007.
23. A. Chen, H. Long, X. Li, Y. Li, G. Yang, P. Lu, Controlled growth and characteristics of single-phase Cu<sub>2</sub>O and CuO films by pulsed laser deposition, *Vacuum*, 83, 927-930, 2009.
24. S.C. Ray, Preparation of copper oxide thin film by the sol-gel-like dip technique and study of their structural and optical properties, *Sol Energ Mat Sol C*, 68(3-4), 307-312, 2001.
25. K. Amudhavalli, Development in the preparation of cuprous and cupric oxide thin films in the last decade: A review, *OUTREACH A Multi-Disciplinary Refereed Journal*, 9, 215-223, 2016.
26. B.P. Rai, Cu<sub>2</sub>O solar cells: A review, *Sol Cells*, 25(3), 265-272, 1988.
27. V. Georgieva, A. Tanusevski, M. Georgieva, Low cost solar cells based on cuprous oxide, in: L.A. Kosyachenko (Ed.), *Solar cells - Thin-film technologies*, Intech, Croatia, 2011.
28. L.C. Olsen, F.W. Addis, W. Miller, Experimental and theoretical studies of Cu<sub>2</sub>O solar cells, *Sol Cells*, 7, 247-279, 1982.
29. Y. Tolstova, S.S. Wilson, H.A. Atwater, Single phase, single orientation Cu<sub>2</sub>O (100) and (110) thin films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy, *J Cryst Growth*, 410, 77-81, 2015.
30. Y. Wang, J. Ghanbaja, F. Soldera, P. Boulet, D. Horwat, F. Mucklich, J.F. Pierson, Controlling the preferred orientation in sputter-deposited Cu<sub>2</sub>O thin films: Influence of the initial growth stage and homoepitaxial growth mechanism, *Acta Mater*, 76, 207-212, 2014.
31. B.S. Li, K. Akimoto, A. Shen, Growth of Cu<sub>2</sub>O thin films with high hole mobility by introducing a low-temperature buffer layer, *J Cryst Growth*, 311, 1102-1105, 2009.
32. M.J. Siegfried, K-S. Choi, Elucidating the effect of additives on the growth and stability of Cu<sub>2</sub>O surfaces via shape transformation of pre-grown crystals, *J Am Chem Soc*, 128, 10356-10357, 2006.
33. Z.J. Luo, T.T. Han, L.L. Qu, X.Y. Wu, A ultrasensitive nonenzymatic glucose sensor based on Cu<sub>2</sub>O polyhedrons modified Cu electrode, *Chinese Chem Lett*, 23, 953-956, 2012.
34. M. Hara, T. Kondo, M. Komoda, S. Ikeda, K. Shinohara, A. Tanaka, J.N. Kond, K. Domen, Cu<sub>2</sub>O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation, *Chem Commun*, 357-358, 1998.
35. J-D. Kwona, S-H. Kwon, T-H Jung, K-S. Nam, K-B. Chung, D-H. Kim, J-S. Park, Controlled growth and properties of p-type cuprous oxide films by plasma-enhanced atomic layer deposition at low temperature, *Appl Surf Sci*, 285, 373-379, 2013.
36. K. Akimoto, S. Ishizuka, M. Yanagita, Y. Nawa, Goutam K. Paul, T. Sakurai, Thin film deposition of Cu<sub>2</sub>O and application for solar cells, *Sol Energy*, 80, 715-722, 2006.
37. O. Polat, T. Aytug, A.R. Lupini, P.M. Paranthaman, M. Ertugrul, D.F. Bogorin, H.M. Meyer, W. Wang, S.J. Pennycook, D.K. Christen, Nanostructured columnar heterostructures of TiO<sub>2</sub> and Cu<sub>2</sub>O enabled by a thin-film self-

- assembly approach: Potential for photovoltaics, *Mater Res Bull*, 48, 352-356, 2013.
38. M.A. Dar, Q. Ahsanulhaq, Y.S. Kim, J.M. Sohn, W.B. Kim, H.S. Shin, Versatile synthesis of rectangular shaped nanobat-like CuO nanostructures by hydrothermal method; structural properties and growth mechanism, *Appl Surf Sci*, 255, 6279-6284, 2009.
  39. M.A. Dar, Y.S. Kim, W.B. Kim, J.M. Sohn, H.S. Shin, Structural and magnetic properties of CuO nanoneedles synthesized by hydrothermal method, *Appl Surf Sci*, 254, 7477-7481, 2008.
  40. H-M. Xiao, L-P. Zhu, X-M. Liu, S-Y. Fu, Anomalous ferromagnetic behavior of CuO nanorods synthesized via hydrothermal method, *Solid State Commun*, 141, 431-435, 2007.
  41. F. Teng, W. Yao, Y. Zheng, Y. Ma, Y. Teng, T. Xu, S. Liang, Y. Zhu, Synthesis of flower-like CuO nanostructures as a sensitive sensor for catalysis, *Sensor Actuat B-Chem*, 134, 761-768, 2008.
  42. J-N. Nian, S-A. Chen, C-C. Tsai, H. Teng, Structural feature and catalytic performance of Cu species distributed over TiO<sub>2</sub> nanotubes, *J Phys Chem B*, 110(51), 25817-25824, 2006.
  43. H. Zhang, M. Zhang, Synthesis of CuO nanocrystalline and their application as electrode materials for capacitors, *Mater Chem Phys*, 108, 184-187, 2008.
  44. T. Koh, E. O'Hara, M.J. Gordon, Growth of nanostructured CuO thin films via microplasma-assisted, reactive chemical vapor deposition at high pressures, *J Cryst Growth*, 363, 69-75, 2013.
  45. F. Bayansal, H.A. Cetinkara, S. Kahraman, H.M. Cakmak, H.S. Guder, Nanostructured CuO films prepared by simple solution methods: Plate-like, needle-like and network-like architectures, *Ceram Int*, 38, 1859-1866, 2012.
  46. H. Wang, J-Z. Xu, J-J. Zhu, H-Y. Chen, Preparation of CuO nanoparticles by microwave irradiation, *J Cryst Growth*, 244, 88-94, 2002.
  47. S. Poulston, P.M. Parlett, P. Stone, M. Bowker, Surface oxidation and reduction of CuO and Cu<sub>2</sub>O studied using XPS and XAES, *Surf Interface Anal*, 24, 811-820, 1996.
  48. M. Farbod, N.M. Ghaffari, I. Kazeminezhad, Fabrication of single phase CuO nanowires and effect of electric field on their growth and investigation of their photocatalytic properties, *Ceram Int*, 40, 517-521, 2014.
  49. J. Morales, L. Sanchez, F. Martin, J.R. Ramos-Barrado, M. Sanchez, Nanostructured CuO thin film electrodes prepared by spray pyrolysis: a simple method for enhancing the electrochemical performance of CuO in lithium cells, *Electrochim Acta*, 49, 4589-4597, 2004.
  50. X. Zhang, D. Zhang, X. Ni, H. Zheng, Optical and electrochemical properties of nanosized CuO via thermal decomposition of copper oxalate, *Solid-State Electron*, 52, 245-248, 2008.
  51. A. Azam, A.S. Ahmed, M. Oves, M.S. Khan, A. Memic, Size-dependent antimicrobial properties of CuO nanoparticles against Gram-positive and -negative bacterial strains, *Int J Nanomed*, 7, 3527-3535, 2012.
  52. C.D. Nenişescu, *Chimie Generală*, Ed. Didactică și Pedagogică, Bucureşti, 1972.
  53. C-W.Tang, C-B. Wang, S-H. Chien, Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS, *Thermochim Acta*, 473, 68-73, 2008.



54. E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma, M. Ichihara, H. Zhou, Synthesis of the CoOOH fine nanoflake film with the high rate capacitance property, *J Power Sources*, 158, 779-783, 2006.
55. T.M. Masikhwa, M.J. Madito, D. Momodu, A. Bello, J.K. Dangbegnon, N. Manyala, High electrochemical performance of hybrid cobalt oxyhydroxide/nickel foam graphene, *J Colloid Interf Sci*, 484, 77-85, 2016.
56. A.D. Jagadale, D.P. Dubal, C.D. Lokhande, Electrochemical behavior of potentiodynamically deposited cobalt oxyhydroxide (CoOOH) thin films for supercapacitor application, *Mater Res Bull*, 47, 672-676, 2012.
57. H. Zheng, F. Tang, M. Lim, T. Rufford, A. Mukherji, L. Wang, G. Lu, Electrochemical behavior of carbon-nanotube/cobalt oxyhydroxide nanoflake multilayer films, *J Power Sources*, 193, 930-934, 2009.
58. K.K. Lee, P.Y. Loh, C.H. Sow, W.S. Chin, CoOOH nanosheet electrodes: Simple fabrication for sensitive electrochemical sensing of hydrogen peroxide and hydrazine, *Biosens Bioelectron*, 39, 255-260, 2013.
59. K.K. Lee, P.Y. Loh, C.H. Sow, W.S. Chin, CoOOH nanosheets on cobalt substrate as a non-enzymatic glucose sensor, *Electrochem Commun*, 20, 128-132, 2012.
60. L. Zhang, C. Yang, G. Zhao, J. Mu, Y. Wang, Self-supported porous CoOOH nanosheet arrays as a non-enzymatic glucose sensor with good reproducibility, *Sensor Actuat B-Chem*, 210, 190-196, 2015.
61. J. Wang, Low energy electron diffraction studies of transition metal oxide surfaces and films, Dissertation, Martin-Luther Universitat Halle-Wittenberg, Germany, 2005.
62. R.X. Liu, X.C. Wang, G.F. Chen, B.H. Yang, Magnetism and electronic structure in La-doped CoO: A first-principles study, *Physica E*, 74, 226-232, 2015.
63. M.Y. Yin, X.C. Wang, W.B. Mi, G.F. Chen, B.H. Yang, A first-principles prediction on the magnetism in CoO with Co and O Vacancies, *J Alloy Compd*, 610, 422-427, 2014.
64. K. Gandha, R. P. Chaudhary, J. Mohapatra, A. R. Koymen, J. P. Liu, Giant exchange bias and its angular dependence in Co/CoO core-shell nanowire assemblies, *Phys Lett A*, 381, 2092-2096, 2017.
65. C. Alegre, C. Busacca, O. Di Blasi, V. Antonucci, A.S. Arico, A. Di Blasi, V. Baglio, A combination of CoO and Co nanoparticles supported on electrospun carbon nanofibers as highly stable air electrodes, *J Power Sources*, 364, 101-109, 2017.
66. Y. Qin, Q. Li, J. Xu, X. Wang, G. Zhao, C. Liu, X. Yan, Y. Long, S. Yan, S. Li, CoO-Co nanocomposite anode with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries, *Electrochim Acta*, 224, 90-95, 2017.
67. L. Chang, K. Wang, L. Huang, Z. He, H. Shao, J. Wang, Hierarchically porous CoO microsphere films with enhanced lithium/sodium storage properties, *J Alloy Compd*, 725, 824-834, 2017.
68. Z. Song, X. Qin, N. Cao, X. Gao, Q. Liang, Y. Huo, Mesoporous CoO/reduced graphene oxide as bi-functional catalyst for Li-O<sub>2</sub> battery with improved performances, *Mater Chem Phys*, 203, 302-309, 2018.
69. W. Deng, W. Lan, Y. Sun, Q. Su, E. Xie, Porous CoO nanostructures grown on three-dimension graphene foams for supercapacitors electrodes, *Appl Surf Sci*, 305, 433-438, 2014.

70. L. Wang, H. Wang, C. Qing, G. Qu, W. Ma, Y. Tang, Controllable shell thickness of Co/CoO core-shell structure on 3D nickel foam with high performance supercapacitors, *J Alloy Compd*, 726, 139-147, 2017.
71. J. Lin, Y. Liu, Y. Wang, H. Jia, S. Chen, J. Qi, C. Qu, J. Cao, W. Fei, J. Feng, Rational construction of nickel cobalt sulfide nanoflakes on CoO nanosheets with the help of carbon layer as the battery-like electrode for supercapacitors, *J Power Sources*, 362, 64-72, 2017.
72. J. Deng, S. Li, Y. Zhou, L. Liang, B. Zhao, X. Zhang, R. Zhang, Enhancing the microwave absorption properties of amorphous CoO nanosheet-coated Co (hexagonal and cubic phases) through interfacial polarizations, *J Colloid Interf Sci*, 509, 406-413, 2018.
73. X. Liu, Y. Qiu, Y. Ma, H. Zheng, L-S. Wang, Q. Zhang, Y. Chen, D-L. Peng, Facile preparation and microwave absorption properties of porous Co/CoO microrods, *J Alloy Compd*, 721, 411-418, 2017.
74. Z. Wan, Q. Xu, H. Li, Y. Zhang, Y. Ding, J. Wang, Efficient Co@CoO core-shell nanocrystals as catalysts for visible-light-driven water oxidation, *Appl Catal B-Environ*, 210, 67-76, 2017.
75. X. Zhao, W. Zhang, R. Cao, PVP-assisted synthesis of porous CoO prisms with enhanced electrocatalytic oxygen evolution properties, *J Energy Chem*, 1-7, 2017.
76. G. Velegraki, J. Miao, C. Drivas, B. Liu, S. Kennou, G.S. Armatas, Fabrication of 3D mesoporous networks of assembled CoO nanoparticles for efficient photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI), *Appl Catal B-Environ*, 221, 635-644, 2018.
77. G. Zhang, D. Wang, P. Feng, S. Shi, C. Wang, A. Zheng, G. Lü, Z. Tian, Synthesis of zeolite Beta containing ultra-small CoO particles for ethylbenzene oxidation, *Chinese J Catal*, 38, 1207-1215, 2017.
78. R. Ripan, I. Ceteanu, *Chimia metalelor*, vol. II, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1969.
79. H.Y. Al-Gubury, N.Y. Fairouz, A.M. Aljeboree, M.B. Alqaraguly, A.F. Alkaim, Photocatalytic degradation n-undecane using coupled ZnO-Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Int J Chem Sci*, 13(2), 863-874, 2015.
80. V. Mahdavi, M.H. Peyrovi, M. Islami, J.Y. Mehr, Synthesis of higher alcohols from syngas over Cu-Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Appl Catal A-Gen*, 281, 259-265, 2005.
81. R.H. Perry, D.W. Green, J.O. Maloney, *Perry's chemical engineers' handbook*, 7<sup>th</sup> edition, Ed. McGraw-Hill Inc, New-York, 1997.
82. W. Gou, X. Zhou, J. Li, Y. Ma, Nanoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> plates as highly electroactive materials for electrochemical energy storage, *Mater Lett*, 180, 207-211, 2016.
83. Y. Zhang, Y. Yang, L. Mao, D. Cheng, Z. Zhan, J. Xiong, Growth of three-dimensional hierarchical Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@NiMoO<sub>4</sub> core-shell nanoflowers on Ni foam as electrode materials for hybrid supercapacitors, *Mater Lett*, 182, 298-301, 2016.
84. R. Wang, J.Q. Qi, Y.W. Sui, Y. Chang, Y.Z. He, F.X. Wei, Q.K. Meng, Z. Sun, Y.L. Zhao, Fabrication of nanosheets Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by oxidation-assisted dealloying method for high capacity supercapacitors, *Mater Lett*, 184, 181-184, 2016.
85. S. Wang, Q. Li, M. Chen, W. Pu, Y. Wu, M. Yang, Electrochemical capacitance performance of Fe-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene nanocomposite: investigation on the effect of iron, *Electrochim Acta*, 215, 473-482, 2016.

86. X. Sun, Z. Jiang, C. Li, Y. Jiang, X. Sun, X. Tian, L. Luo, X. Hao, Z.-J. Jiang, Facile synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  with different morphologies loaded on amine modified graphene and their application in supercapacitors, *J Alloy Compd*, 685, 507-517, 2016.
87. X. Wang, H. Xia, X. Wang, J. Gao, B. Shi, Y. Fang, Facile synthesis ultrathin mesoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanosheets for high-energy asymmetric supercapacitor, *J Alloy Compd*, 686, 969-975, 2016.
88. L. Zhan, H. Chen, J. Fang, S. Wang, L.-X. Ding, Z. Li, P.J. Ashman, H. Wang, Coaxial  $\text{Co}_3\text{O}_4$ @polypyrrole core-shell nanowire arrays for high performance lithium ion batteries, *Electrochim Acta*, 209, 192-200, 2016.
89. D. Xu, C. Mu, J. Xiang, F. Wen, C. Su, C. Hao, W. Hu, Y. Tang, Z. Liu, Carbon-encapsulated  $\text{Co}_3\text{O}_4$ @CoO@Co nanocomposites for multifunctional applications in enhanced long-life lithium storage, supercapacitor and oxygen evolution reaction, *Electrochim Acta*, 220, 322-330, 2016.
90. X. Wang, B. Zhou, J. Guo, W. Zhang, X. Guo, Selective crystal facets exposing of dumbbell-like  $\text{Co}_3\text{O}_4$  towards high performances anode materials in lithium-ion batteries, *Mater Res Bull*, 83, 414-422, 2016.
91. X. Hou, J. He, K. An, J. Mu, X. Chou, C. Xue, Facile synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hierarchical microspheres with improved lithium storage performances, *Appl Surf Sci*, 383, 159-164, 2016.
92. G. Rajeshkhanna, E. Umeshbabu, G.R. Rao, Charge storage, electrocatalytic and sensing activities of nest-like nanostructured  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , *J Colloid Interf Sci*, 487, 20-30, 2017.
93. J. Zhang, Y. Liang, J. Mao, X. Yang, Z. Cui, S. Zhu, Z. Li, 3D microporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -carbon hybrids biotemplated from butterflywings as high performance VOCs gas sensor, *Sensor Actuat B-Chem*, 235, 420-431, 2016.
94. H. Liu, K. Guo, J. Lv, Y. Gao, C. Duan, L. Deng, Z. Zhu, A novel nitrite biosensor based on the direct electrochemistry of horseradish peroxidase immobilized on porous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanosheets and reduced graphene oxide composite modified electrode, *Sensor Actuat B-Chem*, 238, 249-256, 2017.
95. Z. Li, Z. Lin, N. Wang, J. Wang, W. Liu, K. Sun, Y.Q. Fu, Z. Wang, High precision  $\text{NH}_3$  sensing using network nano-sheet  $\text{Co}_3\text{O}_4$  arrays based sensor at room temperature, *Sensor Actuat B-Chem*, 235, 222-231, 2016.
96. Y.J. Kwon, H.G. Na, S.Y. Kang, M.S. Choi, J.H. Bang, T.W. Kim, A. Mirzaei, H. W. Kim, Attachment of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  layer to  $\text{SnO}_2$  nanowires for enhanced gas sensing properties, *Sensor Actuat B-Chem*, 239, 180-192, 2017.
97. Z. Gao, L. Zhang, C. Ma, Q. Zhou, Y. Tang, Z. Tu, W. Yang, L. Cui, Y. Li,  $\text{TiO}_2$  decorated  $\text{Co}_3\text{O}_4$  acicular nanotube arrays and its application as a non-enzymatic glucose sensor, *Biosens Bioelectron*, 80, 511-518, 2016.
98. F. Zheng, Z. Yin, S. Xu, Y. Zhang, Formation of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hollow polyhedrons from metal-organic frameworks and their catalytic activity for CO oxidation, *Mater Lett*, 182, 214-217, 2016.
99. Z. Chen, S. Wang, W. Liu, X. Gao, D. Gao, M. Wang, S. Wang, Morphology-dependent performance of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  via facile and controllable synthesis for methane combustion, *Appl Catal A-Gen*, 525, 94-102, 2016.
100. T. Hong, Z. Liu, X. Zheng, J. Zhang, L. Yan, Efficient photoelectrochemical water splitting over  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ag}$  composite structure, *Appl Catal B-Environ*, 202, 454-459, 2017.
101. P. Zhang, X. Han, H. Hu, J. Gui, M. Li, J. Qiu, In-situ growth of highly uniform and single crystalline  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocubes on graphene for efficient oxygen evolution, *Catal Commun*, 88, 81-84, 2017.

102. Y. Dou, T. Liao, Z. Ma, D. Tian, Q. Liu, F. Xiao, Z. Sun, J.H. Kim, S.X. Dou, Graphene-like holey  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanosheets as a highly efficient catalyst for oxygen evolution reaction, *Nano Energy*, 30, 267-275, 2016.
103. Z. Hubicki, D. Koodynsk, Selective removal of heavy metal ions from waters and waste waters using ion exchange methods, in: A. Kilislioglu (Ed.), *Ion Exchange Technologies*, InTech, 2016.
104. J. Hu, I.M.C. Lo, G. Chen, Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr(VI) removal, *Sep Purif Technol*, 56, 249-256, 2007.
105. M. Gheju, A. Miulescu, Sorption equilibrium of hexavalent chromium on granular activated carbon, *Chem Bull Politehnica Timișoara*, 52(66), 1-2, 41-46, 2007.
106. M. Gheju, L. Coheci, Simultaneous removal of heavy metals from wastewaters, *Chem Bull Politehnica Timișoara*, 55(69), 1, 50-54, 2010.
107. C. Selomulya, V. Meeyoo, R. Amal, Mechanisms of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons, *J Chem Technol Biotechnol*, 74, 111-122, 1999.
108. H-L. Ma, Y. Zhang, Q-H. Hu, D. Yan, Z-Z. Yu, M. Zhai, Chemical reduction and removal of Cr(VI) from acidic aqueous solution by ethylenediamine-reduced graphene oxide, *J Mater Chem*, 22, 5914-5916, 2012.
109. S. Babel, T.A. Kurniawan, Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan, *Chemosphere*, 54, 951-967, 2004.
110. W.J. De Sisto, P.R. Broussard, T.F. Ambrose, B.E. Nadgorny, M.S. Osofsky, Highly spin-polarized chromium dioxide thin films prepared by chemical vapor deposition from chromyl chloride, *Appl Phys Lett*, 76(25), 3789-3791, 2000.
111. S.P. Lewis, P.B. Allen, T. Sasaki, Band structure and transport properties of  $\text{CrO}_2$ , *Phys Rev B*, 55(16), 10253-10260, 1997.
112. J. Dai, J. Tang, H. Xu, L. Spinu, W. Wang, K. Wang, A. Kumbhar, M. Li, U. Diebold, Characterization of the natural barriers of intergranular tunnel junctions:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  surface layers on  $\text{CrO}_2$  nanoparticles, *Appl Phys Lett*, 77(18), 2840-2842, 2000.
113. D. Stanoi, G. Socol, C. Grigorescu, F. Guinneton, O. Monnereau, L. Tortet, T. Zhang, I.N. Mihailescu, Chromium oxides thin films prepared and coated in situ with gold by pulsed laser deposition, *Mater Sci Eng B-Adv*, 118, 74-78, 2005.
114. X.W. Li, A. Gupta, T.R. McGuire, P.R. Duncombe, G. Xiao, Magnetoresistance and Hall effect of chromium dioxide epitaxial thin films, *J Appl Phys*, 85(8), 5585-5587, 1999.
115. P.G. Ivanov, S.M. Watts, D.M. Lind, Epitaxial growth of  $\text{CrO}_2$  thin films by chemical-vapor deposition from a  $\text{Cr}_8\text{O}_{21}$  precursor, *J Appl Phys*, 89(2), 1035-1040, 2001.
116. V.M. Gurevich, O.L. Kuskov, N.N. Smirnova, K.S. Gavrichev, A.V. Markin, Thermodynamic Functions of Eskolaite  $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{c})$  at 0-1800 K, *Geokhimiya*, 12, 1249-1258, 2009.
117. P.S. Charalampidis, P. Veltsistas, S. Karkabounas, A. Evangelou, Blue  $\text{CrO}_5$  assay: A novel spectrophotometric method for the evaluation of the antioxidant and oxidant capacity of various biological substances, *Eur J Med Chem*, 44, 4162-4168, 2009.
118. Z. Pei, Y. Zhang, A novel method to prepare  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nanoparticles, *Mater Lett*, 62, 504-506, 2008.

119. C. Roșu, Știința și ingineria materialelor. Suport de curs, Universitatea Babeș-Bolyai Cluj-Napoca, Cluj-Napoca, 2014.
120. L.E. Smart, E.A. Moore, Solid state chemistry. An Introduction, 3<sup>rd</sup> Edition, Ed. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2005.
121. J.M.D. Coey, A.E. Berkowits, L. Balcells, F.F. Putris, A. Barry, Magnetoresistance of chromium dioxide powder compacts, *Phys Rev Lett*, 80(17), 3815-3818, 1998.
122. O. Bizerea, G. Vlase, Elemente de chimia metalelor, Lucrări practice, Universitatea de Vest Timișoara, 2005.
123. Z. Wu, J. Deng, S. Xie, H. Yang, X. Zhao, K. Zhang, H. Lin, H. Dai, G. Guo, Mesoporous Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Au-Pd nanoparticles: High-performance catalysts for the oxidation of toluene, *Micropor Mesopor Mat*, 224, 311-322, 2016.
124. P. Xia, S. Zuo, F. Liu, C. Qi, Ceria modified crystalline mesoporous Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based nanocomposites supported metal oxide for benzene complete oxidation, *Catal Commun*, 41, 91-95, 2013.
125. P. Mohanty, K.K. Pant, J. Parikh, D.K. Sharma, Liquid fuel production from syngas using bifunctional CuO-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst mixed with MFI zeolite, *Fuel Process Technol*, 92, 600-608, 2011.
126. M.D. Bijker, J.J.J. Bastiaens, E.A. Draaisma, L.A.M. de Jong, E. Sourty, S.O. Saied, J.L. Sullivan, The development of a thin Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wear protective coating for the advanced digital recording system, *Tribol Int*, 36(4-6), 227-233, 2003.
127. S. Choi, M. Bonyani, G-J. Sun, J.K. Lee, S.K. Hyun, C. Lee, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle-functionalized WO<sub>3</sub> nanorods for ethanol gas sensors, *Appl Surf Sci*, 432, 241-249, 2018.
128. S. Liang, H. Zhang, M. Luo, H. Liu, Y. Bai, H. Xu, Y. Zhang, Preparation of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based pigments with high NIR reflectance via thermal decomposition of CrOOH, *Trans Nonferrous Met Soc China*, 25, 2646-2652, 2015.
129. P. Zamani, Z. Valefi, Microstructure, phase composition and mechanical properties of plasma sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings, *Surf Coat Tech*, 316, 138-145, 2017.
130. F. Shojaeepour, P. Abachi, K. Purazrang, A.H. Moghanian, Production and properties of Cu/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-composites, *Powder Technol*, 222, 80-84, 2012.
131. J. Lee, Y. Kim, H. Jang, W. Chung, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sealing of anodized aluminum alloy by heat treatment, *Surf Coat Tech*, 243, 34-38, 2014.
132. A. Malecki, B. Malecka, R. Gajerski, S. Labu, Thermal decomposition of chromium(III) nitrate(V) nanohydrate. Different chromium oxides CrO<sub>1.5+y</sub> formation, *J Therm Anal Calorim*, 72, 135-144, 2003.
133. M. Fujita, K. Inukai, S. Sakida, T. Nanba, J. Ommyoji, A. Yamaguchi, Y. Miura, Sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder prepared by sol-gel process, *J Soc Mater Sci Japan*, 56(6), 526-530, 2007.
134. Z. Pei, X. Zhang, Controlled synthesis of large-sized Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via hydrothermal reduction, *Mater Lett*, 93, 377-379, 2013.
135. F. Bondioli, A.M. Ferrari, C. Leonelli, T. Manfredini, L. Linati, P. Mustarelli, Reaction mechanism in alumina/chromia (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) solid solutions obtained by coprecipitation, *J Am Ceram Soc*, 83(8), 2036-2040, 2000.
136. K.S. Prashanth, S.S. Mahesh, M.B.N. Prakash, L.M. Munirathnamma, S. Ningaraju, H.B. Ravikumar, R.S. Somashekar, B.M. Nagabhushana, Solution combustion synthesis of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and derived PVA/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- nanocomposites-positron annihilation spectroscopic study, *Mater Today-Proc*, 3, 3646-3651, 2016.
137. D. He, S. Li, X. Liu, C. Zhang, Q. Yu, S. Wang, L. Jiang, Preparation of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  film by MOCVD as hydrogen permeation barrier, *Fusion Eng Des*, 89, 35-39, 2014.
  138. D. Becherescu, V. Cristea, I. Menessy, F. Winter, *Chimia Stării Solide*, vol. II, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1987.
  139. W.H. Bragg, The structure of the spinel group of crystals, *Philos Mag*, 30(176), 305-315, 1915.
  140. S. Nishikawa, Structure of some crystals of the spinel group, *Proc Math Phys Soc Tokyo*, 8, 199-209, 1915.
  141. M. Houshiar, F. Zebhi, Z.J. Razi, A. Alidoust, Z. Askari, Synthesis of cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties, *J Magn Magn Mat*, 371, 43-48, 2014.
  142. K.E. Sickafus, J.M. Wills, Spinel compounds: Structure and property relations, structure of spinel, *J Am Ceram Soc*, 82(12), 3279-3292, 1999.
  143. R.J. Hill, J.R. Craig, G.V. Gibbs, Systematics of the spinel structure type, *Phys Chem Miner*, 4, 317-339, 1979.
  144. M. Maczka, M. Ptak, M. Kurnatowska, J. Hanuza, Synthesis, phonon and optical properties of nanosized  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , *Mater Chem Phys*, 138, 682-688, 2013.
  145. K. George, Studies on surface properties and catalytic activity of some chromites and related spinels, Doctoral Thesis, Cochin University of Science and Technology, India, 2006.
  146. D.S. McClure, The distribution of transition metal cations in spinels, *J Phys Chem Solids*, 3(3-4), 311-317, 1957.
  147. J.Z. Jiang, G.F. Goya, H.R. Rechenberg, Magnetic properties of nanostructured  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , *J Phys Condens Matter*, 11, 4063-4078, 1999.
  148. E. Prince, Crystal and magnetic structure of copper chromite, *Acta Crystallorg*, 10, 554-556, 1954.
  149. T.S. Tripathi, C.S. Yadav, M. Karppinen, Transparent ferrimagnetic semiconducting  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  thin films by atomic layer deposition, *Apl Mater*, 4, 046016(1-7), 2016.
  150. H. Schmid, Multi-ferroic magnetoelectrics, *Ferroelectrics*, 162(1-4), 317-338, 1994.
  151. Y. Tokura, Multiferroics-toward strong coupling between magnetization and polarization in a solid, *J Magn Magn Mater*, 310, 1145-1150, 2007.
  152. M. Ptak, M. Maczka, K. Hermanowicz, A. Pikul, J. Hanuza, Particle size effects on the magnetic and phonon properties of multiferroic  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , *J Solid State Chem*, 199, 295-304, 2013.
  153. C. Rath, P. Mohanty, Magnetic phase transitions in cobalt chromite nanoparticles, *J Supercond Nov Magn*, 24, 629-633, 2011.
  154. N. Menyuk, K. Dwight, A. Wold, Ferrimagnetic spiral configurations in cobalt chromite, *J Phys-Paris*, 25(5), 528-536, 1964.
  155. H. Bao, S. Yang, X. Ren, Magnetodielectric effect in  $\text{CoCr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ , *J Phys Conf Ser*, 266, 012001, 1-6, 2011.
  156. Z. Tian, C. Zhu, J. Wang, Z. Xia, Y. Liu, S. Yuan, Size dependence of structure and magnetic properties of  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  nanoparticles synthesized by hydrothermal technique, *J Magn Magn Mater*, 377, 176-182, 2015.



157. D. Kumar, P. Mohantya, V.P. Singh, J. K. Galivarapu, A. Banerjee, V. Ganesan, C. Rath, Tuning of magnetic transition temperatures in nanoparticles of  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  multiferroic by B-site mixing, *Mater Res Bull*, 54, 78-83, 2014.
158. M. Ptak, M. Maczka, A. Pikul, P. E. Tomaszewski, J. Hanuza, Magnetic and low temperature phonon studies of  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  powders doped with Fe(III) and Ni(II) ions, *J Solid State Chem*, 212, 218-226, 2014.
159. M. Ruszel, B. Grzybowska, K. Samson, I. Gressel, A. Klisinska,  $\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}_2\text{O}_4$ -spinel as supports for Au nanoparticles in oxidation of CO, *Catal Today*, 112, 126-129, 2006.
160. D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia, Catalytic removal of  $\text{NO}_x$  and diesel soot over nanostructured spinel-type oxides, *J Catal*, 242, 38-47, 2006.
161. D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia, CNG engines exhaust gas treatment via Pd-Spinel-type-oxide catalysts, *Catal Today*, 117, 559-563, 2006.
162. J. Chen, W. Shi, J. Li, Catalytic combustion of methane over cerium-doped cobalt chromite catalysts, *Catal Today*, 175, 216-222, 2011.
163. Z. Wang, J. Deng, Y. Liu, H. Yang, S. Xie, Z. Wu, H. Dai, Three-dimensionally ordered macroporous  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ -supported Au-Pd alloy nanoparticles: Highly active catalysts for methane combustion, *Catal Today*, 281(3), 467-476, 2017.
164. J. Hu, W. Zhao, R. Hu, G. Chang, C. Li, L. Wang, Catalytic activity of spinel oxides  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  for methane combustion, *Mater Res Bull*, 57, 268-273, 2014.
165. D. Gingasu, I. Mindru, D.C. Culita, L. Patron, J.M. Calderon-Moreno, P. Osiceanu, S. Preda, O. Oprea, V. Parvulescu, V. Teodorescu, J.P.S. Walsh, Structural, magnetic and catalytic properties of cobalt chromite obtained through precursor method, *Mater Res Bull*, 62, 52-64, 2015.
166. Y. Wang, A.P. Jia, M.F. Luo, J.Q. Lu, Highly active spinel type  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  catalysts for dichloromethane oxidation, *Appl Catal B-Environ*, 165, 477-486, 2015.
167. J.D. Liu, T.T. Zhang, A.P. Jia, M.F. Luo, J.Q. Lu, The effect of microstructural properties of  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  spinel oxides on catalytic combustion of dichloromethane, *Appl Surf Sci*, 369, 58-66, 2016.
168. S.A. Hosseini, M.C. Alvarez-Galvan, J.L.G. Fierro, A. Niaei, D. Salari,  $\text{MCr}_2\text{O}_4$  (M=Co, Cu, and Zn) nanospinel for 2-propanol combustion: Correlation of structural properties with catalytic performance and stability, *Ceram Int*, 39, 9253-9261, 2013.
169. J. Chen, X. Zhang, H. Arandiyani, Y. Peng, H. Chang, J. Li, Low temperature complete combustion of methane over cobalt chromium oxides catalysts, *Catal Today*, 201, 12-18, 2013.
170. S.A. Eliziário, J.M. de Andrade, S.J.G. Lima, C.A. Paskocimas, L.E.B. Soledade, P. Hammer, E. Longo, A.G. Souza, I.M.G. Santos, Black and green pigments based on chromium-cobalt spinels, *Mater Chem Phys*, 129, 619-624, 2011.
171. Z. Li, Y. Dun, Z. Chen, D. Sun, C. Zhu, Synthesis and characterization of cobalt doped green ceramic pigment from tannery sludge, *Ceram Int*, 41, 12693-12699, 2015.
172. L.K.C. de Souza, J.R. Zamian, G.N. da Rocha Filho, L.E.B. Soledade, I.M.G. dos Santos, A.G. Souza, T. Scheller, R.S. Angelica, C.E.F. da Costa, Blue

- pigments based on  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  spinels synthesized by the polymeric precursor method, *Dyes Pigments*, 81, 187-192, 2009.
173. A. Fernandez-Osorio, E. Pineda-Villanueva, J. Chavez-Fernandez, Synthesis of nanosized  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$  spinels: New pink ceramic pigments, *Mater Res Bull*, 47, 445-452, 2012.
  174. A.N. Hansson, S. Linderöth, M. Mogensen, M.A.J. Somers, X-ray diffraction investigation of phase stability in the Co–Cr–O and the Fe–Co–Cr–O systems in air at 1323K, *J Alloy Compd*, 402, 194-200, 2005.
  175. C. Rath, P. Mohanty, A. Banerjee, Magnetic properties of nanoparticles of cobalt chromite, *J Magn Magn Mater*, 323, 1698-1702, 2011.
  176. H.R. Hedayati, A.A.S. Alvani, H. Sameie, R. Salimi, S. Moosakhani, F. Tabatabaee, A.A. Zarandi, Synthesis and characterization of  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$  as a near-infrared reflective color tunable nano-pigment, *Dyes Pigments*, 113, 588-595, 2015.
  177. D. Zakutna, A. Repko, I. Matulkova, D. Niznansky, A. Ardu, C. Cannas, A. Mantlikova, J. Vejpravova, Hydrothermal synthesis, characterization, and magnetic properties of cobalt chromite nanoparticles, *J Nanopart Res*, 16, 2251-2265, 2014.
  178. I. Mindru, D. Gingasu, G. Marinescu, L. Patron, J.M. Calderon-Moreno, C. Barth, C. Andronescu, A. Crisan, Cobalt chromite obtained by thermal decomposition of oxalate coordination compounds, *Ceram Int*, 40, 15249-15258, 2014.
  179. R. Padam, S. Ravi, D. Pal, Evolution of ferrimagnetism in  $\text{Co}(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4$  ( $x=0.0-1.0$ ), *J Magn Magn Mater*, 418, 231-235, 2016.
  180. D. Das, S. Ganguly, B. Sanyal, S. Ghosh, Effect of Fe doping in the structural, electronic and magnetic properties of  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ : insights from ab initio calculations, *Mater Res Express*, 3(10), DOI: 10.1088/2053-1591/3/10/106106, 2016.
  181. S.K. Durrani, S.Z. Hussain, K. Saeed, Y. Khan, M. Arif, N. Ahmed, Hydrothermal synthesis and characterization of nanosized transition metal chromite spinels, *Turk J Chem*, 36, 111-120, 2012.
  182. B.J. Kennedy, Q. Zhou, The role of orbital ordering in the tetragonal-to-cubic phase transition in  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , *J Solid State Chem*, 181, 2227-2230, 2008.
  183. G.D. Price, S.L. Price, J.K. Burdett, The factors influencing cation site-preferences in spinel. A new mendeleevian approach, *Phys Chem Miner*, 8, 69-76, 1982.
  184. A. Kaddouri, C. Mazzocchia, E. Tempesti, R. Nomen, J. Sempere, Sol-gel processing of Copper-chromium catalysts for ester hydrogenation, *J Therm Anal*, 53, 533-545, 1998.
  185. Y.K. Lee, S. Park, Y.S. Kwo, Formation of methylpyrazine on a copper-chromite catalyst, *Tecnol Ciencia Ed (IMIQ)*, 4(1), 34-41, 1989.
  186. F. Hainic, G. Plesch, P. Dolezel, J. Oveckova, Study of copper chromite catalyst, III. Structure and catalytic activity of copper chromite catalyst in reductive alkylation reaction, *React Kinet Catal Lett*, 32(2), 393-398, 1986.
  187. R. Prasad, P. Singh, A review on CO oxidation over Copper Chromite Catalyst, *Catal Rev*, 54(2), 224-279, 2012.
  188. A. Kaddouri, N. Dupont, P. Gelin, Delichere P. Methane combustion over copper chromite catalysts prepared by the sol-gel process, *Catal Lett*, 141, 1581-1589, 2011.



189. Q. Geng, X. Zhao, X. Gao, S. Yang, G. Liu, Low-temperature combustion synthesis of  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  spinel powder for spectrally selective paints, *J Sol-Gel Sci Technol*, 61, 281-288, 2012.
190. I.V. Pishch, E.V. Radion, D.M. Sokolovskaya, N.F. Popovskaya, A pigment based on coprecipitated chromium(III) and copper(II) hydroxides, *Glass Ceram*, 53, 7-8, 1996.
191. W. Hajjaji, M.P. Seabra, J.A. Labrincha, Evaluation of metal-ions containing sludges in the preparation of black inorganic pigments, *J Hazard Mater*, 185, 619-625, 2011.
192. F. Beshkar, S. Zinatloo-Ajabshir, M. Salavati-Niasari, Preparation and characterization of the  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  nanostructures via a new simple route, *J Mater Sci: Mater Electron*, 26, 5043-5051, 2015.
193. Z. Hu, Y. Qin, H. Zhou, J. Kang, S. Zhai, H. Gao, Preparation and photoelectric properties of  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  nanopowders, *Adv Mat Res*, 248-286, 974-979, 2011.
194. F. Beshkar, O. Amiri, M. Salavati-Niasari, F. Beshkar, Novel dendrite-like  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  photocatalyst prepared by a simple route in order to remove of Azo Dye in textile and dyeing wastewater, *J Mater Sci: Mater Electron*, 26, 8182-8192, 2015.
195. H. Cui, M. Zayat, D. Levy, Sol-gel synthesis of nanoscaled spinels using propylene oxide as a gelation agent, *J Sol-Gel Sci Technol*, 35, 175-181, 2005.
196. W. Yuan, X. Liu, L. Li, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of cubic-like  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  for dye degradation under visible light irradiation, *Appl Surf Sci*, 319, 350-357, 2014.
197. S.S. Acharyya, S. Ghosh, S. Adak, D. Tripathi, R. Bal, Fabrication of  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  spinel nanoparticles: A potential catalyst for the selective oxidation of cycloalkanes via activation of Csp<sup>3</sup>-H bond, *Catal Commun*, 59, 145-150, 2015.
198. M.A. Marquardt, N.A. Ashmore, D.P. Cann, Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure, *Thin Solid Films*, 496, 146-156, 2006.
199. S.H. Lim, S. Desu, A.C. Rastogi, Chemical spray pyrolysis deposition and characterization of p-type  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  transparent oxide semiconductor thin films, *J Phys Chem Solids*, 69, 2047-2056, 2008.
200. T-W. Chiu, Y-T. Chen, Preparation of  $\text{CuCrO}_2$  nanowires by electrospinning, *Ceram Int*, 41, S407-S413, 2015.
201. A. Maignan, C. Martin, R. Frésard, V. Eyert, E. Guilmeau, S. Hébert, M. Poienar, D. Pelloquin, On the strong impact of doping in the triangular antiferromagnet  $\text{CuCrO}_2$ , *Solid State Commun*, 149(23-24), 962-967, 2009.
202. D. Ursu, M. Miclau, Thermal stability of nanocrystalline  $3\text{R-CuCrO}_2$ , *J Nanopart Res*, 16, 2160-2167, 2014.
203. K.T. Jacob, G.M. Kale, G.N.K. Iyengar, Oxygen potentials, Gibbs' energies and phase relations in the Cu-Cr-O system, *J Mater Sci*, 21, 2753-2758, 1986.
204. T-W. Chiu, S-W. Tsai, Y-P. Wang, K-H. Hsu, Preparation of p-type conductive transparent  $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$  thin films by chemical solution deposition with two-step annealing, *Ceram Int*, 38S, S673-S676, 2012.
205. H-Y. Chen, W-J. Yang, K-P. Chang, Characterization of delafossite- $\text{CuCrO}_2$  thin films prepared by post-annealing using an atmospheric pressure plasma torch, *Appl Surf Sci*, 258, 8775-8779, 2012.

206. S. Zhou, X. Fang, Z. Deng, D. Li, W. Dong, R. Tao, G. Meng, T. Wang, X. Zhu, Hydrothermal synthesis and characterization of  $\text{CuCrO}_2$  laminar nanocrystals, *J Cryst Growth*, 310, 5375-5379, 2008.
207. M. Poienar, V. Hardy, B. Kundys, K. Singh, A. Maignan, F. Damay, C. Martin, Revisiting the properties of delafossite  $\text{CuCrO}_2$ : A single crystal study, *J Solid State Chem*, 185, 56-61, 2012.
208. M. Frontzek, G. Ehlers, A. Podlesnyak, H. Cao, M. Matsuda, O. Zaharko, N. Aliouane, S. Barilo, S. V. Shiryaev, Magnetic structure of  $\text{CuCrO}_2$ : a single crystal neutron diffraction study, *J Phys Condens Matter*, 24, 016004, 2012.
209. R. Nagarajan, N. Duan, M.K. Jayaraj, J. Li, K.A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate, A.W. Sleight, p-Type conductivity in the delafossite structure, *Int J Inorg Mater*, 3, 265-270, 2001.
210. E. Guilmeau, M. Poienar, S. Kremer, S. Marinel, S. Hébert, R. Frésard, A. Maignan, Mg substitution in  $\text{CuCrO}_2$  delafossite compounds, *Solid State Commun*, 151, 1798-1801, 2011.
211. F. Jlaiel, M. Amami, N. Boudjada, P. Strobel, A. Ben Salah, Metal transition doping effect on the structural and physical properties of delafossite-type oxide  $\text{CuCrO}_2$ , *J Alloy Compd*, 509, 7784-7788, 2011.
212. M. Asemi, M. Ghanaatshoar, Conductivity improvement of  $\text{CuCrO}_2$  nanoparticles by Zn doping and their application in solid-state dye-sensitized solar cells, *Ceram Int*, 42, 6664-6672, 2016.
213. H-Y. Chen, C-C. Yang, Transparent p-type Zn-doped  $\text{CuCrO}_2$  films by sol-gel processing, *Surf Coat Tech*, 231, 277-280, 2013.
214. S. Saadi, A. Bouguelia, M. Trari, Photocatalytic hydrogen evolution over  $\text{CuCrO}_2$ , *Sol Energy*, 80, 272-280, 2006.
215. S. Zhou, X. Fang, Z. Deng, D. Li, W. Dong, R. Tao, G. Meng, T. Wang, Room temperature ozone sensing properties of p-type  $\text{CuCrO}_2$  nanocrystals, *Sensor Actuat B-Chem*, 143, 119-123, 2009.
216. T. Ahmad, R. Phul, P. Alam, I. H. Lone, M. Shahazad, J. Ahmed, T. Ahmad, S.M. Alshehri, Dielectric, optical and enhanced photocatalytic properties of  $\text{CuCrO}_2$  nanoparticles, *RSC Adv*, 7, 27549-27557, 2017.
217. W. Ketir, A. Bouguelia, M. Trari,  $\text{NO}_3^-$  removal with a new delafossite  $\text{CuCrO}_2$  photocatalyst, *Desalination*, 244, 144-152, 2009.
218. K. Rida, A. Benabbas, F. Bouremmad, M.A. Pena, A. Martinez-Arias, Influence of synthesis method on structural properties and catalytic activity for oxidation of CO and  $\text{C}_3\text{H}_6$  of pirochromite  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ , *Appl Catal A-Gen*, 375, 101-106, 2010.
219. T.T. Gurgel, M.A. Buzinaro, N.O. Moreno, Magnetization study in  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  spinel oxide, *J Supercond Nov Magn*, 26, 2557-2559, 2013.
220. N. Dupont, A. Kaddouri, P. Gelin, Physicochemical and catalytic activity properties of sol gel-prepared copper-chromium oxides, *J Sol-Gel Sci Technol*, 58, 302-306, 2011.
221. S.M. El-Sheikh, M. Rabbah, Novel low temperature synthesis of spinel nano-magnesium chromites from secondary resources, *Thermochim Acta*, 68, 13-19, 2013.
222. S. Naz, S.K. Durrani, M. Mehmood, M. Nadeem, A.A. Khan, Study of thermal, structural and impedance characteristics of nanocrystalline copper chromite synthesized via hydrothermal process, *J Therm Anal Calorim*, 126, 381-389, 2016.

223. M.H. Habibi, H. Fakhri, Sol-gel combustion synthesis and characterization of nanostructure copper chromite spinel, *J Therm Anal Calorim*, 115, 1329-1333, 2014.
224. P.M. Pimentel, A.E. Martinelli, D.M.A. Melo, A.M.G. Pedrosa, J.D. Cunha, J.C.N. Silva, Pechini synthesis and microstructure of nickel-doped copper chromites, *Mater Res*, 8(2), 221-224, 2005.
225. D. Gingasu, I. Mindru, L. Patron, D.C. Culita, J.M. Calderon-Moreno, L. Diamandescu, M. Feder, O. Oprea, Precursor method - a nonconventional route for the synthesis of  $ZnCr_2O_4$  spinel, *J Phys Chem Solids*, 74, 1295-1302, 2013.
226. A.N. Hansson, S. Linderöth, M. Mogensen, M.A.J. Somers, X-ray diffraction investigation of phase stability in the Co-Cr-O and the Fe-Co-Cr-O systems in air at 1323 K, *J Alloys Compd*, 402, 194-200, 2005.
227. L.J.J. Nieves, O.J.R. Baena, J.I. Tobón, Synthesis of ceramic pigments  $ACr_2O_4$  using the non-conventional method of co-precipitation assisted by ultrasound and high energy milling, *Open J Inorg Non Met Mater*, 4, 54-63, 2014.
228. J. Plocek, P. Holec, S. Kubickova, B. Pacakova, I. Matulkova, A. Mantlikova, I. Nemeč, D. Niznansky, J. Vejpravova, Stabilization of transition metal chromite nanoparticles in silica matrix, *Int J Chem Molec Nucl Mater Metall Eng*, 8(11), 1219-1228, 2014.
229. E. Grazenaite, J. Pinkas, A. Beganskiene, A. Kareiva, Sol-gel and sonochemically derived transition metal (Co,Ni,Cu, and Zn) chromites as pigments: A comparative study, *Ceram Int*, 42, 9402-9412, 2016.
230. D.P. Dutta, J. Manjanna, A.K. Tyagi, Magnetic properties of sonochemically synthesized  $CoCr_2O_4$  nanoparticles, *J Appl Phys*, 106, 106-109, 2009.
231. R. Ianoș, E. Muntean, R. Băbuță, R. Lazău, C. Păcurariu, C. Bândas, Combustion synthesis of pink chromium-doped alumina with excellent near-infrared reflective properties, *Ceram Int*, 43, 2568-2572, 2017.
232. M. Enache, *Curs de Reacții în stare solidă*, Institutul Politehnic Traian Vuia, Timișoara, 1975.
233. Y. He, J. Zhang, Q. Li, Y. Hao, D.J. Yang, L. Zhang, C. Wang, An improved solid-state method for synthesizing  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  cathode material for lithium ion batteries, *J Alloy Compd*, 715, 304-310, 2017.
234. H-C. Kang, D-K. Jun, B. Jin, E.M. Jin, K-H. Park, H-B. Gu, K-W. Kim, Optimized solid-state synthesis of  $LiFePO_4$  cathode materials using ball-milling, *J Power Sources*, 179, 340-346, 2008.
235. Y. Zhu, G. Xu, T. Guo, H. Hou, S. Tan, Preparation, infrared emissivity and thermochromic properties of Co doped ZnO by solid state reaction, *J Alloy Compd*, 720, 105-115, 2017.
236. V.I. Torgashev, A.S. Prokhorov, G.A. Komandin, E.S. Zhukova, V.B. Anzin, V.M. Talanov, L.M. Rabkin, A.A. Bush, M. Dressel, B.P. Gorshunov, Magnetic and dielectric response of cobalt-chromium spinel  $CoCr_2O_4$  in the terahertz frequency range, *Phys Solid State+*, 54(2), 350-359, 2012.
237. R. Prasad, P. Singh, Applications and preparation methods of copper chromite catalysts: A review, *BCREC*, 6(2), 63-113, 2011.
238. O. Ștefănescu, T. Vlase, G. Vlase, N. Doca, M. Ștefănescu, Synthesis and characterization of new hydroxycarboxylate compounds obtained in the redox reaction between  $Fe(NO_3)_3$  and diol, *Thermochim Acta*, 519, 22-27, 2011.

239. M. Ștefănescu, M. Stoia, C. Caizer, T. Dippong, P. Barvinschi, Preparation of  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  nanoparticles by thermal decomposition of some organo-metallic precursors, *J Therm Anal Calorim*, 97, 245-250, 2009.
240. P. Barvinschi, M. Barbu, M. Stoia, M. Ștefănescu, Evaluation of cation influence on the formation of  $\text{M(II)Cr}_2\text{O}_4$  during the thermal decomposition of mixed carboxylate type precursors, *J Therm Anal Calorim*, 112, 359-366, 2013.
241. M. Ștefănescu, M. Barbu, T. Vlase, P. Barvinschi, L. Babu-Tudoran, M. Stoia, Novel low temperature synthesis method for nanocrystalline zinc and magnesium chromites, *Thermochim Acta*, 526, 130-136, 2011.
242. M. Stoia, P. Barvinschi, L. Barbu-Tudoran, M. Barbu, M. Ștefănescu, Synthesis of nanocrystalline nickel ferrite by thermal decomposition of organic precursors, *J Therm Anal Calorim*, 108, 1033-1039, 2012.
243. M. Ștefănescu, V. Sasca, M. Bîrzescu, Thermal behaviour of the homopolynuclear glyoxylate complex combinations with Cu(II) and Cr(III), *J Therm Anal Calorim*, 72(2), 515-524, 2003.
244. A.C. Grigorie, C. Muntean, G. Vlase, M. Ștefănescu, Synthesis and characterization of  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  spinel from Zn(II) and Al(III) carboxylates, *J Therm Anal Calorim*, 131(1), 183-189, 2018.
245. C. Muntean, M. Bozdog, S. Duma, M. Ștefănescu, Study on the formation of  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  system using two low-temperature synthesis methods, *J Therm Anal Calorim*, 123, 117-26, 2016.
246. M. Ștefănescu, T. Dippong, M. Stoia, O. Ștefănescu, Study on the obtaining of cobalt oxides by thermal decomposition of some complex combinations, undispersed and dispersed in  $\text{SiO}_2$  matrix, *J Therm Anal Calorim*, 94(2), 389-393, 2008.
247. M. Ștefănescu, V. Sasca, M. Bîrzescu, Studies on the thermal decomposition of heteropolynuclear glyoxyates of Cr(III) and Cu(II), *J Therm Anal Calorim*, 56, 579-586, 1999.
248. O. Ștefănescu, M. Ștefănescu, New Fe(III) malonate type complex combination for development of magnetic nanosized  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , *J Organomet Chem*, 740, 50-55, 2013.
249. K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani, Combustion synthesis: an update, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6, 507-512, 2002.
250. J. McKittrick, L.E. Shea, C.F. Bacalski, E.J. Bosze, The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis, *Displays*, 19, 169-172, 1999.
251. K.C. Patil, *Advanced ceramics: Combustion synthesis and properties*, *Bull Mater Sci*, 16(6), 53-541, 1993.
252. A.S. Mukasyan, P. Dinka, *Novel Approaches to Solution-Combustion Synthesis of Nanomaterials*, *Int J Self-Propag High-Temp Synth*, 16(1), 23-35, 2007.
253. A. Civera, M. Pavese, G. Saracco, V. Specchia, Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion, *Catal Today*, 83, 199-211, 2003.
254. Y. Gao, X. Pu, D. Zhang, G. Ding, X. Shao, J. Ma, Combustion synthesis of graphene oxide- $\text{TiO}_2$  hybrid materials for photodegradation of methyl orange, *Carbon*, 50, 4093-4101, 2012.
255. M-G. Kim, M.G. Kanatzidis, A. Facchetti, T.J. Marks, Low-temperature fabrication of high-performance metal oxide thin-film electronics via combustion processing, *Nature Materials*, 10, 382-388, 2011.

256. S. Ianoșev, Utilizarea metodelor neconvenționale în sinteza unor compusi oxidici din sisteme  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y$ , Teză de doctorat, Universitatea Politehnica Timișoara, România, 2006.
257. M.J. de Andrade, M.D. Lima, R. Bonadiman, C.P. Bergmann, Nanocrystalline pirochromite spinel through solution combustion synthesis, *Mater Res Bull*, 41, 2070-2079, 2006.
258. T.K. Tseng, Y.S. Lin, Y.J. Chen, H. Chu, A Review of photocatalysts prepared by sol-gel method for VOCs removal, *Int J Mol Sci*, 11, 2336-2361, 2010.
259. C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science. Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York, 1990.
260. X. Changrong, C. Huaqiang, W. Hong, Y. Pinghua, M. Guangyao, P. Dingkun, Sol-gel synthesis of yttria stabilized zirconia membranes through controlled hydrolysis of zirconium alkoxide, *J Membrane Sci*, 162, 181-188, 1999.
261. R.S.A. de Lange, J.H.A. Hekkink, K. Keizer, A.J. Burggraaf, Polymeric-silica-based sols for membrane modification applications: sol-gel synthesis and characterization with SAXS, *J Non-Cryst Solids*, 191, 1-16, 1995.
262. O.A. Shilova, Heterogeneous sol-gel systems - derived ceramics, *Adv Sci Tech*, 63, 131-140, 2010.
263. M.F. Desimone, G.S. Alvarez, M.L. Foglia, L.E. Diaz, Development of sol-gel hybrid materials for whole cell immobilization, *Recent Pat Biotechnol*, 3, 55-60, 2009.
264. M.C. Carotta, M. Ferroni, S. Gherardi, V. Guidi, C. Malagu, G. Martinelli, M. Sacerdoti, M.L. Di Vona, S. Licocchia, E. Traversa, Thick-film gas sensors based on vanadium-titanium oxide powders prepared by sol-gel synthesis, *J Eur Ceram Soc*, 24, 1409-1413, 2004.
265. S. Shukla, S. Patil, S.C. Kuiry, Z. Rahman, T. Du, L. Ludwig, C. Parish, S. Seal, Synthesis and characterization of sol-gel derived nanocrystalline tin oxide thin film as hydrogen sensor, *Sensor Actuat B-Chem*, 96(1-2), 343-353, 2003.
266. S.M. Marxer, M.E. Robbins, M.H. Schoenfisch, Sol-gel derived nitric oxide-releasing oxygen sensors, *Analyst*, 130, 206-212, 2005.
267. K. Haas-Santo, M. Fichtner, K. Schubert, Preparation of microstructure compatible porous supports by sol-gel synthesis for catalyst coatings, *Appl Catal A-Gen*, 220, 79-92, 2001.
268. C. Anderson, A.J. Bard, An improved photocatalyst of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  prepared by a sol-gel synthesis, *J Phys Chem*, 99, 9882-9885, 1995.
269. G. Larsen, R. Velarde-Ortiz, K. Minchow, A. Barrero, I.G. Loscertales, A method for making inorganic and hybrid (organic/inorganic) fibers and vesicles with diameters in the submicrometer and micrometer range via sol-gel chemistry and electrically forced liquid jets, *J Am Chem Soc*, 125, 1154-1155, 2003.
270. A.R. Hirst, B. Escuder, J.F. Miravet, D.K. Smith, High-Tech Applications of self-assembling supramolecular nanostructured gel-phase materials: From regenerative medicine to electronic devices, *Angew Chem Int Ed*, 47, 8002-8018, 2008.
271. H. Oh, J. Krantz, I. Litzov, T. Stubhan, L. Pinna, C.J. Brabec, Comparison of various sol-gel derived metal oxide layers for inverted organic solar cells, *Sol Energ Mat Sol C*, 95, 2194-2199, 2011.
272. J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Prog Solid State Ch*, 18(4), 259-341, 1988.

273. E. Marena, Sol-gel synthesis of functional nanocomposites based on inorganic oxides, Doctoral Thesis, University of Naples Federico II, 2008.
274. J. Wen, G.L. Wilkes, Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach, *Chem Mater*, 8, 1667-1681, 1996.
275. G. Schiavon, Sol-gel derived nanocomposites. Synthesis, Spectroscopy and Atomic Force Microscopy, Doctoral Thesis, Technische Universität München, 2000.
276. Z. Sun, Novel Sol-Gel Nanoporous Materials, Nanocomposites and Their Applications in Bioscience, Doctoral Thesis, Drexel University SUA, 2005.
277. N. de la Rosa-Fox, L. Esquivias, M. Pinero, Organic-inorganic hybrid materials from sonogels, in: H.S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Organic-inorganic hybrid materials and nanocomposites*, Vol 1: Hybrid materials, American Scientific Publishers, 1-29, Japan, 2003.
278. O. Ștefănescu, G. Vlase, M. Barbu, P. Barvinschi, M. Ștefănescu, Preparation of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanocomposite starting from Cu(II)-Fe(III) carboxylates embedded in hybrid silica gels, *J Therm Anal Calorim*, 113, 1245-1253, 2013.
279. A.C. Grigorie, C. Muntean, T. Vlase, C. Locovei, M. Ștefănescu, ZnO-SiO<sub>2</sub> based nanocomposites prepared by a modified sol-gel method, *Mat Chem Phys*, 186, 399-406, 2017.
280. M. Ștefănescu, S. Sorescu, D. Susan-Resiga, O. Ștefănescu, 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*, 121, 135-144, 2015.
281. M. Barbu, M. Ștefănescu, M. Stoia, G. Vlase, P. Barvinschi, New synthesis method for M(II) chromites/silica nanocomposites by thermal decomposition of some precursors formed inside the silica gels, *J Therm Anal Calorim*, 108, 1059-1066, 2012.
282. M. Ștefănescu, M. Stoia, O. Ștefănescu, Nanocomposites with controlled properties obtained by the thermal treatment of some tetraethyl orthosilicate-diols-metal nitrates gels. In: Morris RE (ed.) *The Sol-Gel Process: Uniformity, Polymers and Applications*. Nova Science Publishers, New York, 289-338, 2011.
283. H. Gunzler, A. Williams, Thermal Analysis and Calorimetry, In: *Handbook of Analytical Techniques*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2001.
284. H.I. Nașcu, L. Jăntșchi, *Chimie Analitică și Instrumentală*, Ed. Academic Pres & Academic Direct, Cluj-Napoca, 2006.
285. R. Nuțiu, G. Preda, R. Iagher, *Chimie organică*, vol. I, Ed. Mirton Timișoara, 2003.
286. G. Gauglitz, T. Vo-Dinh, *Handbook of Spectroscopy*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003.
287. A.F. Dăneț, *Analiză Instrumentală, Partea I*, Ed. Universității din București, 2010.
288. F.A. Settle, *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1997.
289. M. Ștefănescu, *Metode fizico-chimice aplicate în chimia analitică*, Ed. Politehnica Timișoara, 1998.
290. 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*, 350, 277-284, 2004.



291. L. Kepinski, Transmission Electron Microscopy as indispensable tool for imaging and chemical characterization of heterogeneous catalysts, *Annales Universitatis Mariae Curie-Sklodowska, Lublin-Polonia*, 65(2), 9-19, 2010.
292. D.B. Williams, B. Carter, *Transmission Electron Microscopy-A Textbook for Materials Science*, Published by Springer, 1996.
293. M. Stoia, Contribuții la obținerea de nanomateriale cu proprietăți magnetice, nedispersate și dispersate în matrici anorganice, Teză de doctorat, Universitatea Politehnica Timișoara, România, 2007.
294. M. Ștefănescu, Considerațiuni asupra modului de formare a oxizilor micști din substanțe inițiale cu reactivitate crescută, Teză de doctorat, Universitatea Politehnica Timișoara, România, 1993.
295. M. Bîrzescu, M. Cristea, M. Ștefănescu, G. Constantin, Rom Pat 102501, September 27, 1990.
296. M. Barbu, Noi metode de sinteză a nanomaterialelor pe bază de  $M^{II}Cr_2O_4$ , Teză de doctorat, Universitatea Politehnica Timișoara, România, 2012.
297. M. Niculescu, R. Dumitru, A. Magda, G. Bandur, E. Șișu, Noi metode de obținere a unor acizi carboxilici prin reacții de oxidare a polioliilor cu azotați de metal (II) I. Reacții de oxidare a 1,2-propandiolului cu azotați de metal (II), *Rev Chim București*, 58(10), 2007.
298. H.Y.N. Holman, D.L. Perry, M.C. Martin, G.M. Lamble, W.R. McKinney, J.C. Hunter-Cevera, Real-time characterization on biogeochemical reduction of Cr(VI) on basalt surfaces by SR-FTIR imaging, *Geomicrobiol J*, 16, 307-324, 1999.
299. K. Nakamoto, *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, New York: John Wiley and Sons, 1970.
300. D. Xiong, Z. Xu, X. Zeng, W. Zhang, W. Chen, X. Xu, M. Wang, Y.B. Cheng, Hydrothermal synthesis of ultras-small  $CuCrO_2$  nanocrystal alternatives to  $NiO$  nanoparticles in efficient p-type dye-sensitized solar cells, *J Mater Chem*, 22, 24760-24768, 2012.
301. M. Ștefănescu, V. Sasca, D. Tita, Study concerning the mechanism and kinetics of the copper(I) chromite formation, *Revue Roumaine de Chimie*, 39(6), 631-640, 1994.
302. R.G. Ianoș, Sinteza unor oxizi, compuși oxidici și soluții solide oxidice prin metoda combustiei, Teză de doctorat, Universitatea Politehnica Timișoara, România, 2008.
303. Z-L. Luo, B. Geng, J. Bao, C. Gao, Parallel solution combustion synthesis for combinatorial materials studies, *J Comb Chem*, 7, 942-946, 2005.
304. M.D. Lima, R. Bonadimann, M.J. Andrade, J.C. Toniolo, C.P. Bergmann, Nanocrystalline  $Cr_2O_3$  and amorphous  $CrO_3$  produced by solution combustion synthesis. *J Eur Ceram Soc*, 26, 1213-1220, 2006.
305. A.K. Galwey, L. Poppl, S. Rajam, A melt mechanism for the thermal decomposition of ammonium dichromate, *J Chem Soc Faraday Trans*, 1(79), 2143-2215, 1983.
306. M. Ștefănescu, M. Barbu, P. Barvinschi, O. Ștefănescu, The obtaining of  $NiCr_2O_4$  nanoparticles by unconventional synthesis methods, *J Therm Anal Calorim*, 111, 1121-1127, 2013.
307. A.V. Salker, S.M. Gurav, Electronic and catalytic studies on  $Co_{1-x}Cu_xMn_2O_4$  for CO oxidation, *J Mater Sci*, 35, 4713-4719, 2000.
308. E. Berei, C. Muntean, O. Ștefănescu, M. Niculescu, M. Ștefănescu, Preparation of  $CuCr_2O_4$  nanopowders using two different chromium sources, *J Therm Anal Calorim*, 131(1), 137-144, 2018.

309. L.D.L.S. Valladares, D.H. Salinas, A.B. Dominguez, D.A. Najarro, S.I. Khondaker, T. Mitrelias, C.H.W. Barnes, J.A. Aguiar, Y. Majima, Crystallization and electrical resistivity of Cu<sub>2</sub>O and CuO obtained by thermal oxidation of Cu thin films on Si/SiO<sub>2</sub> substrates, *Thin Solid Films*, 520, 6368-6374, 2012.
310. H. Tavakoli, R. Sarraf-Mamoory, A.R. Zarei, In-situ inverse coprecipitation synthesis of CuCrO<sub>2</sub>/MWCNTs nanoparticles for thermal decomposition of ammonium perchlorate, *J Ceram Process Res*, 16(6), 678-682, 2015.
311. E.A. Campos, R.C.L. Dutra, L.C. Rezende, M.F. Diniz, W.M.D. Nawa, K. Iha, Performance evaluation of commercial copper chromites as burning rate catalyst for solid propellants, *J Aerosp Technol Manag*, 2(3), 323-330, 2010.
312. M. Maciejewsky, K. Kohler, H. Schneider, A. Baiker, Interconversion of CrO<sub>2</sub> formed by decomposition of chromium(III) nitrate nonahydrate, *J Solid State Chem*, 119,13-23, 1995.
313. B.V. L'vov, A.V. Novichikhin, Mechanism of thermal decomposition of hydrated copper nitrate in vacuo, *Spectrochim Acta B*, 50, 1459-1468, 1995.
314. M. Niculescu, N. Vaszilcsin, C. Muntean, C.M. Davidescu, M. Birzescu, Oxidation reaction of some diols with M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (M: Ni(II), Co(II)). Thermal behavior of the obtained complex intermediates (I). *Chem Bull Politehnica Univ Timisoara*, 43(57), 259-274, 1998.
315. O. Ștefănescu, M. Stoia, M. Ștefănescu, T. Vlase, Study on the influence of teos-diol molar ratio on their chemical interaction during the gelation process, *J Therm Anal Calorim*, 97(1), 251-256, 2009.
316. M. Ștefănescu, M. Stoia, O. Ștefănescu, A. Popa, M. Simon, C. Ionescu, The interaction between TEOS and some polyols-Thermal analysis and FTIR, *J Therm Anal Calorim*, 88(1), 19-26, 2007.
317. M. Ștefănescu, M. Stoia, O. Ștefănescu, Thermal and FT-IR study of the hybrid ethylene-glycol-silica matrix, *J Sol-gel Sci Technol*, 41(1), 71-78, 2007.
318. N. N. Khimich, Synthesis of silica gels and organic-inorganic hybrids on their base, *Glass Phys Chem+*, 30(5), 430-442, 2004.
319. A. Pathak, P. Pramanik, Nano-particles of oxides through chemical methods, *PINSA*, 67(1), 47-70, 2001.
320. R.F.S. Lenza, W.L. Vasconcelos, Preparation of silica by sol-gel method using formamide, *Mater Res*, 4, 189-194, 2001.
321. M. Ștefănescu, C. Muntean, **E. Berei**, T. Vlase, O. Ștefănescu, Preparation and characterization of CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> and Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites obtained from carboxylate complex combinations, *J Therm Anal Calorim*, 138(3), 1887-1894, 2019.
322. **E. Berei**, O. Ștefănescu, C. Muntean, T. Vlase, B.O. Țăranu, A. Dabici, M. Ștefănescu, A novel route for the preparation of CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposite starting from Co(II)-Cr(III) carboxylate complex combinations, *J Mater Sci*, 53(6), 4159-4172, 2018.
323. M. Okuno, N. Zotov, M. Schmucker, H. Schneider, Structure of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses: combined X-ray diffraction, IR and Raman studies, *J Non Cryst Solids*, 351, 1032-1038, 2005.
324. P. Innocenzi, Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview, *J Non Cryst Solids*, 316, 309-319, 2003.
325. U. Zavyalova, B. Nigrovski, K. Pollok, F. Langenhorst, B. Muller, P. Scholz, B. Ondruschka, Gel-combustion synthesis of nanocrystalline spinel catalysts for VOCs elimination, *Appl Catal B*, 83, 221-228, 2008.



326. D. Jasaitis, A. Beganskiene, J. Senvaitiene, A. Kareiva, R. Ramanauskas, R. Juskenas, A. Selskis, Sol-gel synthesis and characterization of cobalt chromium spinel  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , *Chemija*, 22(2),125-130, 2011.
327. O. Ștefănescu, M. Stoia, M. Barbu, M. Ștefănescu, Organic-inorganic hybrid gels of diol-TEOS type. Synthesis and study on the chemical interaction, *Acta Chim Slov*, 59, 281-288, 2012.
328. A. Sethi, T. Byrum, R.D. McAuliffe, S.L. Gleason, J.E. Slimak, D.P. Shoemaker, S.L. Cooper, Magnons and magnetodielectric effects in  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ : Raman scattering studies. *Phy Rew B*, 95, 174413, 2017.
329. A.V. Knyazev, M. Maczka, E.N. Bulanov, M. Ptak, S.S. Belopolskaya, High-temperature thermal and X-ray diffraction studies, and room-temperature spectroscopic investigation of some inorganic pigments, *Dyes Pigments*, 91, 286-293, 2011.
330. M. Dondi, F. Matteucci, G. Cruciani, Zirconium titanate ceramic pigments: crystal structure, optical spectroscopy and technological properties, *J Solid State Chem*, 179, 233-246, 2006.
331. M. Llusar, A. Fores, J.A. Badenes, J. Calbo, M.A. Tena, G. Monros, Colour analysis of some cobalt-based blue pigments, *J Eur Ceram Soc*, 21, 1121-1130, 2001.
332. B. Tanisan, M. Dondi, Cobalt chromite nano pigments synthesis through microwave-assisted polyol route, *J Sol-Gel Sci Technol*, 83(3), 590-595, 2017.
333. M. Kamran, A. Ullah, Y. Mehmood, K. Nadeem, H. Krenn, Role of  $\text{SiO}_2$  coating in multiferroic  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  nanoparticles, *Aip Adv*, 7, 025011, 2017.
334. S.H. Xiao, H.J. Xu, J. Hu, L.Y. Li, X.J. Li, Dependence of structural and magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanocomposites on annealing temperature and component ratio, *Physica E*, 40, 3064-3067, 2008.
335. **E. Berei**, O. Ștefănescu, C. Muntean, B.O. Țăranu, M. Ștefănescu, Study on the formation of  $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanocomposite obtained from  $\text{Co(II)}$  carboxylate and ammonium dichromate, *J Therm Anal Calorim*, 138(3), 1963-1870, 2019.

Surse online:

<http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/spinel.html>, consultat ianuarie 2019