

# **NANOMATERIALE PE BAZĂ DE COBALT NEDISPERSATE ȘI DISPERSATE ÎN MATRICE DE SILICE**

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

**Ing. Thomas Dippong**

Conducător științific: prof.univ.dr.chim. Mircea Ștefănescu  
Referenți științifici: prof.univ.dr.ing. Nicolae Doca  
CPI.dr.ing. Cecilia Savii  
prof.univ.dr.ing. Ilie Julean

Ziua susținerii tezei: 18.12.2008

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- |                        |   |
|------------------------|---|
| 1. Automatică          | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie              | 8. Inginerie Industrială                    |
| 3. Energetică          | 9. Inginerie Mecanică                       |
| 4. Ingineria Chimică   | 10. Știința Calculatoarelor                 |
| 5. Inginerie Civilă    | 11. Știința și Ingineria Materialelor       |
| 6. Inginerie Electrică |   |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2008

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

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

## Cuvânt înainte

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

Teza de față are ca obiectiv prezentarea rezultatelor cercetării științifice într-un domeniu de mare actualitate, cum este cel al nanomaterialelor, în particular, al nanomaterialelor magnetice nedispersate și dispersate în matrici solide (nanocompozite). Cercetările efectuate au fost motivate de necesitatea practică de a obține nanomateriale cu proprietăți magnetice, cu perspectiva utilizării acestora în terapia cancerului, în tratarea tumorilor mamare și nu numai.

O parte din cercetările interpretate face obiectul unui proiect de cercetare din cadrul colectivului de cercetare condus de Prof. dr. chim. Mircea Ștefănescu, care are ca obiectiv obținerea feritei de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) în sistemul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  pentru  $0,2 \leq x \leq 1,5$ . Din cercetările de literatură rezultă că ferita de cobalt, este cea mai indicată pentru aplicații în terapia medicală.

Teza prezintă un studiu primar asupra obținerii feritei de cobalt sub formă de nanoparticule din precursori, combinații complexe de tip carboxilați în sistemul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  pentru  $x=0,5, 1,0, 1,5$ .

Ferita de cobalt obținută prezintă proprietăți magnetice performante (ciclu de histereză pronunțat, relaxare magnetică accentuată, anizotropie magnetică ridicată) proprietăți importante în aplicațiile sus menționate.

Prin metoda sol-gel modificată (originală) s-au obținut nanocompozite  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$  respectiv  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  prin descompunerea termică a precursorilor de tip carboxilat înglobați în matricea de silice.

Problematika abordată nu poate fi considerată un capitol închis, teza de față deschizând perspectiva unor cercetări ulterioare în obținerea de nanomateriale pe bază de cobalt cu diverse aplicații.

Timișoara, decembrie 2008

Ing. Thomas Dippong

Doresc să exprim deosebite mulțumiri și sincera mea recunoștință domnului Prof. dr. chim. **Mircea Ștefănescu** pentru îndrumarea științifică de înaltă competență, încredere, sprijin acordat pe parcursul elaborării tezei. De asemenea, doresc să mulțumesc domnului Prof. dr. ing. **Ilie Julean** pentru sprijinul științific și moral pe parcursul celor patru ani de colaborare.

Doresc să le mulțumesc **părinților** pentru susținerea morală, materială și încurajare fiind alături de mine necondiționat.

Mulțumesc domnului lect. dr. fiz **Paul Barvinschi** de la Facultatea de Fizică a Universității de Vest din Timișoara pentru colaborarea deschisă și competență. Mulțumesc de asemenea tuturor colegilor din cadrul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului care mi-au acordat sprijinul în diferitele etape de documentare, experimentare și valorificare a rezultatelor.

Thomas, Dippong

**Nanomateriale pe bază de cobalt nedispersate și dispersate în matrici de silice**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 2, Nr. 9, Editura Politehnica, 2008, 168 pagini, 128 figuri, 35 tabele, 4 scheme

ISSN: 1842-8444

ISBN: 978-973-625-640-0

Cuvinte cheie: nanomateriale, nanocompozite, ferita de cobalt, proprietăți magnetice, sol-gel, compuși carboxilici, analiză termică, difracție de raze x.

Rezumat,

Teza conține studii asupra sistemelor oxidice pe bază de cobalt având ca obiectiv obținerea și studiul asupra sistemului  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  de tip ferită de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) nedispersată și dispersată în matrice de  $\text{SiO}_2$ .

Cunoștințele teoretice asupra fenomenelor magnetice au atins un stadiu avansat, putând oferi aplicații valoroase ale acestor nanomateriale magnetice. Perspectiva utilizării acestora în terapia cancerului, în tratarea tumorilor mamare face ca cercetătorii să aibă preocupări deosebite în realizarea unor sisteme oxidice nanometrice care să îndeplinească proprietățile necesare unor astfel de aplicații.

## CUPRINS

<b>Introducere.....</b>	<b>8</b>
<b>CAPITOLUL 1 – STUDIU DE LITERATURĂ.....</b>	<b>10</b>
<b>1.1. Introducere.....</b>	<b>10</b>
<b>1.2. Oxizi de cobalt.....</b>	<b>11</b>
1.2.1. Generalități.....	11
1.2.2. Structura oxizilor de cobalt.....	11
1.2.3. Metode de obținere a oxizilor de cobalt.....	13
1.2.3.1. Metoda precipitării.....	14
1.2.3.2. Metoda sol-gel.....	15
1.2.3.3. Metoda combustiei.....	16
1.2.3.4. Metoda hidrotermală.....	17
1.2.3.5. Metoda pirolitică.....	17
1.2.3.6. Metoda mecanochimică.....	18
1.2.3.7. Metode de obținere a olivinei.....	19
1.2.4. Proprietăți fizico-chimice a oxizilor de cobalt.....	20
1.2.5. Aplicații ale oxizilor de cobalt.....	23
<b>1.3. Compozite: oxizi de cobalt/SiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>26</b>
<b>1.4. Ferita de cobalt.....</b>	<b>27</b>
1.4.1. Generalități.....	27
1.4.2. Structura feritei de cobalt.....	27
1.4.3. Metode de obținere a feritei de cobalt.....	28
1.4.3.1. Metoda coprecipitarii.....	29
1.4.3.2. Metoda sol-gel.....	31
1.4.3.3. Metoda hidrotermală.....	33
1.4.3.4. Metoda precursorilor polimerici.....	35
1.4.3.5. Metoda microemulsiei.....	35
1.4.3.6. Metoda sintezei mecanochimice.....	36
1.4.3.7. Metoda combustiei.....	37
1.4.3.8. Metoda descompunerii termice a precursorilor.....	38
1.4.3.9. Metoda depunerilor.....	39
1.4.3.10. Alte metode de obținere a feritelor de cobalt.....	40
1.4.4. Proprietăți fizico-chimice a feritei de cobalt.....	40
1.4.5. Aplicații ale feritei de cobalt.....	41
<b>1.5. Metode de investigare.....</b>	<b>45</b>
1.5.1. Analiza termică.....	45
1.5.2. Reducerea la temperatura programata (TPR).....	46
1.5.3. Spectrometria de absorbție FT-IR.....	47
1.5.4. Spectrometria de reflexie în ultraviolet și vizibil.....	49
1.5.5. Difractometria de raze X (XRD).....	50
1.5.6. Spectroscopia Mössbauer.....	51

1.5.7. Masurări magnetice.....	52
1.5.8. Microscopia electronică de transmisie (TEM).....	53
1.5.9. Microscopia electronică de baleaj (SEM) .....	54
<b>1.6. Proprietățile termodinamice ale compușilor studiați (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>).....</b>	<b>54</b>
<b>CAPITOLUL 2. NANOMATERIALE PE BAZĂ DE COBALT.....</b>	<b>59</b>
<b>2.1. Obținerea oxizilor de cobalt (CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) pornind de la precursori de tip carboxilat de cobalt (II).....</b>	<b>59</b>
2.1.1. Obținerea combinațiilor complexe ale Co(II) de tip carboxilat.....	59
2.1.1.1. Considerații generale.....	59
2.1.1.2. Studiul formării compușilor în sistemul Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -etilenglicol.....	61
2.1.2.2.1. Sinteza.....	62
2.1.2.2.2. Caracterizarea.....	62
2.1.1.3. Studiul formării compușilor în sistemul Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -propandiol	74
2.1.1.3.1. Sinteza.....	74
2.1.1.3.2. Caracterizarea.....	75
2.1.2. Obținerea oxizilor de cobalt (CoO, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ).....	82
2.1.2.1. Studiul descompunerii termice a precursorilor de tip carboxilat.....	82
2.1.2.2. Caracterizarea produșilor de descompunere termică.....	82
2.1.3. Schema tehnologică de laborator propusă pentru obținerea nanoparticulelor oxizilor de cobalt.....	86
2.1.4. Concluzii.....	87
<b>2.2. Obținerea feritei de cobalt (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) în sistemul Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> din precursori de tip carboxilat.....</b>	<b>88</b>
2.2.1. Considerații generale.....	88
2.2.2. Studiul formării produșilor de reacție în sistemul Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -diol.....	89
2.2.2.1. Sinteza.....	89
2.2.2.2. Caracterizarea.....	90
2.2.3. Obținerea feritei de cobalt din sistemul Co <sub>x</sub> Fe <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> .....	96
2.2.3.1. Studiul descompunerii termice a precursorilor de tip carboxilat sintetizați.....	96
2.2.3.2. Caracterizarea produșilor de descompunere și tratament termic.....	96
2.2.4. Proprietăți magnetice ale feritelor de cobalt obținute. Curbe de magnetizare.....	107
2.2.5. Schema tehnologică de laborator pentru obținerea nanoparticulelor CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	114
2.2.5. Concluzii.....	115
<b>CAPITOLUL 3. NANOCOMPOZITE PE BAZĂ DE COBALT ÎN MATRICE DE SILICE.....</b>	<b>116</b>
<b>3.1. Nanocompozite în sistemul oxizi de cobalt - matrice de silice.....</b>	<b>116</b>

3.1.1. Considerații generale.....	116
3.1.2. Studiul formării compușilor de tip carboxilat de Co(II) în porii matricii de silice.....	117
3.1.2.1. Sinteza.....	118
3.1.2.2. Caracterizarea.....	119
3.1.3. Obținerea nanocompozitelor oxizilor de cobalt în matrice de silice ...	124
3.1.3.1. Studiul descompunerii precursorilor din porii xerogelurilor și tratament term.....	124
3.1.3.2. Caracterizarea.....	124
3.1.4. Schema tehnologică de laborator propusă pentru obținerea nanocompozitelor oxizilor de cobalt înglobați în matrice de silice.....	133
3.1.5. Concluzii .....	134
<b>3.2. Nanocompozite în sistemul ferită de cobalt-matrice de silice.....</b>	<b>135</b>
3.2.1. Considerații generale.....	135
3.2.2. Studiul formării in situ a compușilor de tip carboxilați de Fe(III) și Co(II) în matrice de silice.....	135
3.2.2.1. Sinteza.....	136
3.2.2.2. Caracterizare.....	136
3.2.3. Obținerea nanocompozitelor $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ în matrice de silice.....	140
3.2.3.1. Caracterizare.....	140
3.2.4. Schema tehnologică de laborator propusă pentru obținerea nanocompozitei $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ înglobată în $\text{SiO}_2$ .....	148
3.2.5. Concluzii.....	149
<b>CAPITOLUL 4 CONCLUZII GENERALE.....</b>	<b>150</b>
<b>Bibliografie.....</b>	<b>155</b>

## Introducere

Progresele tehnicii moderne nu pot fi imaginate fără existența nanomaterialelor magnetice și îmbunătățirea continuă adusă acestora.

Cunoștințele teoretice asupra fenomenelor magnetice au atins un stadiu avansat, putând oferi aplicații valoroase ale acestor nanomateriale magnetice. Perspectiva utilizării acestora în terapia cancerului, în tratarea tumorilor mamare face ca cercetătorii să aibă preocupări deosebite în realizarea unor sisteme oxidice nanometrice care să îndeplinească proprietățile necesare unor astfel de aplicații.

În cadrul unui colectiv de cercetare al disciplinelor de Chimie Anorganică și Analitică, în anii '80, au fost inițiate cercetări cu privire la sinteza unor compuși metal-organici rezultați în urma reacției redox dintre azotați metalici și dioli. În urma studiilor a fost obținut un brevet de invenție de către Dr. M. Bîrzescu și Dr. M. Ștefănescu și au fost elaborate o serie de teze de doctorat care au conținut studii și posibile aplicații ale acestor compuși.

Continuarea și dezvoltarea acestor cercetări constituie o parte din subiectul prezentei teze.

Proprietățile magnetice ale nanomaterialelor sunt influențate de dimensiunile nanoparticulelor, forma și distribuția acestora. Pe lângă acestea, interacțiunile dintre particule, precum și cele dintre particule și matrice sunt la fel de importante. În acest sens, metoda care s-a folosit la obținere nanoparticulelor, cea a combinațiilor complexe de tip carboxilat și metoda sol-gel modificată oferă un control asupra nanomaterialelor cu proprietăți performante și dirijate.

Subiectul tezei face obiectul unui proiect de cercetare în parteneriat care are ca obiectiv obținerea de nanomateriale magnetice în sistemul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  pentru  $0,2 \leq x \leq 1,5$ . Se studiază influența raportului Co/Fe asupra proprietăților magnetice.

În acest context teza prezintă un studiu primar asupra feritei sub formă de nanoparticule din sistemul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  pentru  $x = 0,5; 1,0; 1,5$  care să prezinte proprietăți performante (ciclu de histereză pronunțat, relaxare magnetică accentuată, anizotropie magnetică ridicată).

Din cercetările de literatură rezultă că ferita de cobalt este cea mai indicată pentru aplicații în terapia medicală. Cercetările au fost extinse și asupra obținerii nanocompozitelor de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  în matrice de  $\text{SiO}_2$  ale căror aplicații sunt multiple și importante.

Teza conține studii asupra sistemelor oxidice pe bază de cobalt având ca obiectiv obținerea feritei de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) în sistemul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , nedispersată și dispersată în matrice de  $\text{SiO}_2$ .

Teza cuprinde patru capitole, urmate de referințe bibliografice și o prezentare a lucrărilor publicate și comunicate.

- 📌 **Capitolul 1** prezintă un studiu de literatură asupra oxizilor de cobalt  $\text{Co}_x\text{O}_y$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , precum și asupra nanocompozitelor obținute prin dispersarea acestora în matrice de silice. Se prezintă structura, metode de obținere, de analiză, proprietăți și aplicații.



- ✚ **Capitolul 2** cuprinde două subcapitole:
  - ✓ primul subcapitol prezintă un studiu asupra obținerii unor compuși de tip carboxilat de cobalt (II) în funcție de parametri de sinteză (raport diol-  $\text{NO}_3^-$ , natura diolului). Se urmărește evoluția fazelor oxidice  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  în funcție de tratamentul termic și de natura precursorului supus calcinării;
  - ✓ în al doilea subcapitol se prezintă studiul asupra obținerii  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  prin descompunerea și tratamentul termic al amestecului compușilor de tip carboxilat de Fe(III) și Co(II). De asemenea, acest subcapitol cuprinde un studiu sistematic al proprietăților magnetice funcție de raportul Co/Fe din sistem.
  
- ✚ **Capitolul 3** cuprinde studiul obținerii de nanocompozite pe bază de cobalt utilizând metoda sol-gel modificată.
  - ✓ În primul subcapitol se urmărește obținerea nanocompozitelor  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$  prin descompunerea termică a precursorilor de tip carboxilat de Co(II) formați în porii matricii la încălzirea gelurilor (TEOS:diol:  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ).
  - ✓ În al doilea subcapitol este prezentat studiul privind obținerea de nanocompozite în sistemul  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ .
  - ✓ S-au stabilit condițiile de tratament termic și parametri operaționali care să asigure obținerea  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ca fază unică cristalizată în porii matricii.
  
- ✚ **Capitolul 4** prezintă concluziile generale ale rezultatelor cercetării privind obținerea de nanomateriale și nanocompozite pe bază de cobalt.

# CAPITOLUL 1

## STUDIU DE LITERATURĂ

### 1.1. Introducere

Importanța din ce în ce mai mare pe care materialele magnetice o au în tehnica contemporană, într-o diversitate mare de domenii (semiconductori, catalizatori, obținerea de miezuri magnetice, de memorii magnetice pentru calculatoare electronice, radio-frecvență, filtre de înaltă calitate, dispozitive nerezonante, miezuri de transformator, capuri de citire-scriere digitale) justifică cercetările ample care se efectuează în momentul de față în acest domeniu [1-6].

Pe lângă determinarea proprietăților generale ale sistemelor oxidice, cercetările întreprinse în acest domeniu vizează găsirea unor metode de obținere care să conducă la compuși oxidici în condiții de puritate maximă și reproductibilitate perfectă. Datorită acestui fapt una dintre problemele deosebit de importante, legate de studiul sistemelor oxidice, este aceea referitoare la metodele de obținere ale acestora. Acest lucru este justificat de faptul că proprietățile acestor sisteme depind în mare măsură de metoda folosită pentru obținerea lor.

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

Cercetarea în domeniul materialelor s-a orientat asupra obținerii acestora sub formă de nanoparticule, datorită dependenței unice a proprietăților nanoparticulelor cu dimensiunea [7], determinată de existența unor efecte caracteristice: generarea unor structuri atomice, moleculare sau macromoleculare noi ale materialelor, reducerea dimensiunilor, în măsura în care distanța la care se manifestă interacțiunile fizice și/sau chimice devin comparabile cu mărimea particulei, cristalului (proprietățile magnetice sau optice neobișnuite ale nanomaterialelor) [8].

Fenomenele și procesele la scară nanometrică sunt încă în studiu, fiind insuficient de bine cunoscute pentru ca structurile rezultate să poată fi controlate și manipulate. Datorită dimensiunilor structurale mici, apar proprietăți noi mecanice, optice, electrice, magnetice, termice, chimice și biologice, dar numai o mică parte din aceste proprietăți au fost identificate și cuantificate complet [9].

Datorită avantajelor pe care le prezintă, conversia termică a combinațiilor complexe în oxizi micști cunoaște în momentul de față diverse aplicații, ocupând un loc important printre metodele preparative ale stării solide [10, 11].

În ceea ce privește materialele magnetice, în ultimul timp cercetările s-au concentrat asupra obținerii acestora sub formă de nanoparticule, datorită potențialelor lor aplicații (în medicină, biologie sau sisteme de înregistrare și stocare a informației) [11]. De exemplu, necesitatea creșterii cantității de informație înmagazinată impune utilizarea de materiale magnetice cu morfologie bine controlată și dimensiuni ale particulelor de ordinul nanometrilor (stare de monodomeniu).

Progresele tehnicii moderne nu pot fi imaginate fără existența materialelor magnetice și îmbunătățirii continue aduse acestora. Cunoștințele teoretice asupra fenomenelor magnetice au atins un stadiu avansat, putând oferi aplicații valoroase acestor materiale magnetice [12].

## 1.2. Oxizi de cobalt

### 1.2.1. Generalități

În cazul când oxigenul se combină cu un singur element se formează așa numiții oxizi simpli sau unari, deși din punct de vedere chimic ei sunt combinații binare cu formulă de tip  $A_mO_n$  [1].

Atunci când oxigenul este combinat cu două sau mai multe elemente, avem așa-zisii oxizi complecși sau micști, care se subîmpart în oxizi binari sau dubli, cu formula tip  $ABO_n$  și oxizi polinar (ternari, cuaternari) după cum în molecula lor, alături de oxigen, conțin încă două, trei, patru, n alte elemente [1].

Cobaltul prezintă doi oxizi stabili,  $Co_3O_4$  și  $CoO$ , întrucât valențele mai mari de +3 ale cobaltului sunt instabile termic. În literatură există metode speciale de obținere a oxizilor de cobalt cu valențe mai mari,  $Co_2O_3$  și  $CoO_2$ , metode care duc însă la obținerea de amestecuri de  $CoO$  și  $Co_2O_3$  respectiv  $Co_2O_3$  și  $CoO_2$  [13].

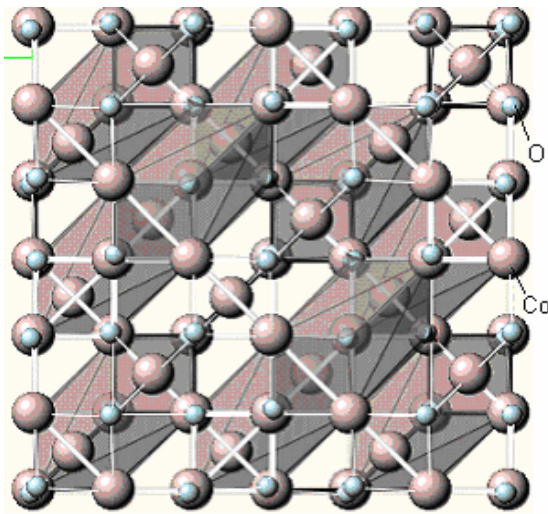
În matrici de  $SiO_2$  se poate obține  $Co_3O_4$  dispersat sub formă de nanoparticule, în timp ce  $CoO$  reacționează în timpul tratamentului termic cu matricea de silice, cu formarea silicatului de cobalt (olivina).

### 1.2.2. Structura oxizilor de cobalt

Cei doi oxizi stabili ai sistemului oxidic de cobalt prezintă o structură cubică [13].

**$Co_3O_4$**  face parte din categoria oxizilor de tip  $M_3O_4$ , care cuprinde în rețeaua lui ioni ai aceluiași element în trepte de oxidare diferită ( $Co^{II}-Co^{III}$ ) ce se aranjează într-o structură spinelică ( $M^I M^{III} O_4$ ), fiind considerat oxid dublu [1]. Oxidul de cobalt  $Co_3O_4$  ( $Co^{2+}(Co^{3+})O_4$ ) cu structură de spinel normal  $Fd\bar{3}m$  (227)[14], este format din  $CoO$  și  $Co_2O_3$  (instabil) și conține ioni trivalenți  $Co^{3+}$  înconjurați octaedric de ionii de oxigen și ioni divalenți  $Co^{2+}$  înconjurați tetraedric de ionii de oxigen [15]. Spinelul oxidic  $Co_3O_4$ , este termodinamic stabil în condiții ambientale. Spinelul trece prin tranziție, la temperatura Néel (mai scăzută de 40 K) [16], la faza antiferomagnetice. Ionii  $Co^{3+}$ , cu înconjurare octaedrică au configurație  $d^6$  de spin scăzut, și prezintă un moment magnetic zero (este diamagnetic), în timp ce ionii  $Co^{2+}$ , înconjurați tetraedric, prezintă configurația  $d^7$  de spin ridicat [17].

În figura 1 este prezentată structura cristalină a  $Co_3O_4$  [14].

Fig 1. Structura cristalină a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [14]

Al doilea oxid cobaltului, **CoO**, este un monoxid cu o coordinare octaedrică a ionilor  $\text{Co}^{2+}$  în rețeaua cristalină a oxigenului cu simetria  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}(225)$  la 300K [16, 18]. În figura 2 este prezentată structura cristalină a oxidului de cobalt, CoO.

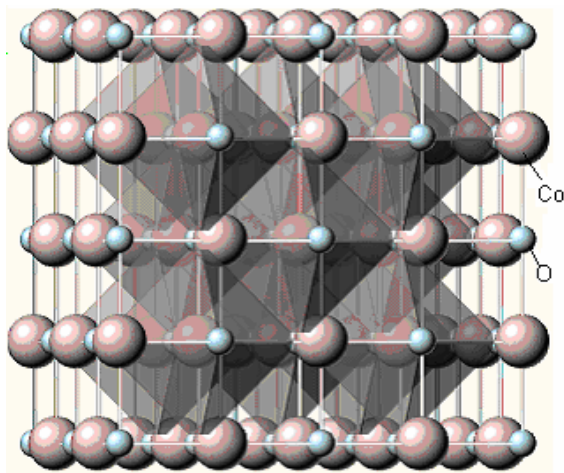


Fig 2. Structura oxidului de cobalt, CoO [102]

După cum se observă din figura 2 structura CoO se aseamănă cu cea a NaCl, cu rețea cubică dintre cele mai simple (cub cu fețe centrate). Ionii de  $\text{Co}^{2+}$  și  $\text{O}^{2-}$  ocupă alternativ nodurile rețelei. Între ionii din rețea se exercită forțe de legătură electrostatice, care plecând de la fiecare ion se răspândesc uniform în toate direcțiile, coordinația fiind 6:6, adică fiecare ion este înconjurat de 6 ioni de semn contrar [1].

La temperatura Néel de 291K, structura cristalină este redusă la simetria  $\text{C2}/\text{m}$  prin deformarea slab tetragonală.

Un oxid de cobalt mai puțin stabil este oxihidroxidul de cobalt **CoO(OH)**, un precursor al CoO cu structură hexagonală [13].

### 1.2.3. Metode de obținere a oxizilor de cobalt

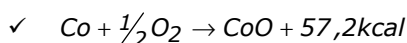
Cobaltul are o afinitate mai scăzută pentru oxigen decât fierul din care cauză se cunosc mai multe forme polimorfe cum ar fi CoO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

#### Metode de obținere a CoO

Oxidul cobaltos (CoO) este produsul final care se obține prin calcinarea la temperaturi suficient de ridicate (1173 K) a compușilor cobaltului sau a celorlalți oxizi [19].

Oxidul cobaltos încălzit la temperaturi cuprinse între 400-500°C în oxigen, conduce la Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. De la temperatura camerei și până la 900°C Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> este forma termodinamic stabilă [20]. Oxidul cobaltos se topește la 1935 °C. Hidrogenul reduce oxidul cobaltos la cobalt metalic, la temperaturi peste 250°C, iar oxidul de carbon îl reduce peste 450°C [19].

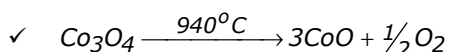
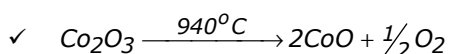
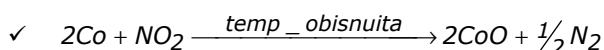
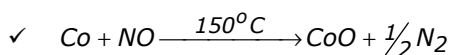
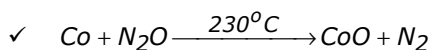
CoO (verde măsliniu) se poate obține prin reacția dintre metal și oxigen la temperaturi ridicate. Reacția de oxidare a cobaltului la oxid cobaltos (CoO) are loc cu degajarea unei cantități de căldură de 57,49 kcal/mol [21].



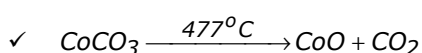
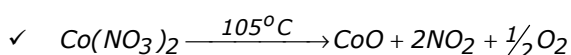
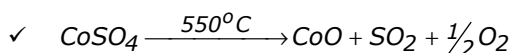
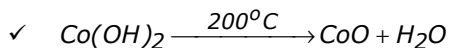
Monoxidul de cobalt (CoO) se poate obține prin acțiunea vaporilor de apă asupra cobaltului metalic, la o temperatură peste 940°C (spre a se evita formarea Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [21].

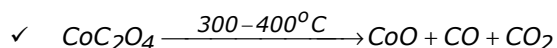
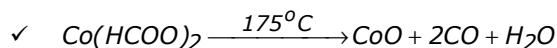


De asemenea se poate obține prin oxidarea cobaltului metalic sub acțiunea oxizilor de azot N<sub>2</sub>O, NO sau NO<sub>2</sub> sau prin descompunerea Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sau a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, la o temperatură peste 940°C, în curent de N<sub>2</sub> sau de CO<sub>2</sub> [21].



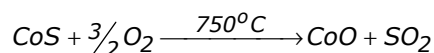
Alte metode de obținere se bazează pe calcinarea unor săruri ale cobaltului (II) Co(OH)<sub>2</sub>, CoSO<sub>4</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CoCO<sub>3</sub>, CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co(HCOO)<sub>2</sub>, în absența aerului, respectiv în vid sau în curent de azot (în aer, calcinarea trebuie executată la temperatură peste 940°C pentru a evita obținerea Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [21].





Densitatea oxidului cobaltos este mai mică în cazul în care se obține prin descompunerea oxizilor superiori, decât în cazul celei obținute prin calcinarea sulfatului de cobalt la 1250 - 1300° C.

CoO se mai poate obține prin prăjirea CoS în aer la temperatură ridicată:



și prin reducerea la cald (până la 350°C) a oxidului Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu hidrogen, metan sau amoniac [21].

### Metode de obținere a oxidului cobaltic Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Oxidul cobaltic (Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) poate fi obținut din compușii de cobalt încălziți la temperaturi joase în prezența excesului de aer [19]. Oxidul cobaltic se descompune la temperaturi mult mai scăzute cu formarea oxizilor cu valențe mixte [22]. Oxidul anhidru al cobaltului trivalent Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se mai poate obține prin deshidratarea Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O la 250°C sau prin calcinarea Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> la 180°C [21].

### Metode de obținere a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Cobaltita de cobalt (oxid salin) Co<sup>II</sup>[Co<sup>III</sup>O<sub>4</sub>] sau Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se poate prepara prin încălzirea pulberii de cobalt metalic la 300-400°C în aer, prin arderea pulberii de cobalt piroforic în aer sau prin încălzirea CoO sau Co(OH)<sub>2</sub> în aer (sau oxigen), la temperaturi mai mari de 100°C. De asemenea, se poate prepara prin calcinarea Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O la 300°C, a CoCO<sub>3</sub> la 450°C, a CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> la 600°C și a Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> la 600-650°C [21].

Pentru obținerea oxizilor de cobalt la scară nanometrică se utilizează metodele generale de obținere a oxizilor anorganici sub formă de nanoparticule. Astfel, la obținerea oxizilor de cobalt (CoO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) se pot utiliza: metoda descompunerii termice a precursorilor pe bază de cobalt în condiții de oxidare (210-815°C), metoda pirolizei chimice prin pulverizare (350-400°C) [23], metoda vaporilor chimici depuși la presiune joasă (CVD 550°C) [23, 24, 25], metoda sol-gel (260°C) [23], metoda precipitării, metoda combustiei, metoda copolimerizării organometalice, metoda hidrotermală, electrodescompunerea, descompunerea pe baia chimică [26], sinteza mecanochimică [27], metoda combustiei polimerilor, oxidarea gel-hidrotermală [28], metoda oxido-reducerii [29], procedeul Pechini, etc. Pulberile superfine de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sunt obținute prin măcinare cu moara cu bile de înaltă energie [30].

În continuare sunt prezentate succint cele mai importante metode de obținere a oxizilor de cobalt sub formă de nanoparticule.

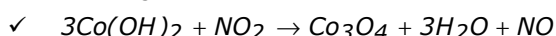
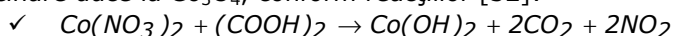
#### 1.2.3.1. Metoda precipitării

Formarea unui solid insolubil în cadrul unui lichid, ca urmare a unei reacții între două sau mai multe substanțe solubile din acel lichid. Dacă solidul se depune, formează un precipitat; dacă particulele solidului sunt foarte mici, ele vor rămâne în suspensie, formând un precipitat coloidal.

Metoda precipitării prezintă mai multe variante: precipitare urmată de oxidare, precipitare în microemulsie, utilizând ca agenți de precipitare uree, carbonați ai metalelor alcaline sau amoniac.

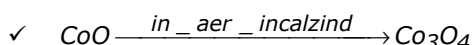
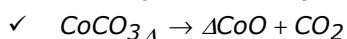
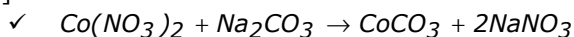
Oxidul de cobalt CoO a fost obținut prin precipitarea  $\text{Co(OH)}_2$  la tratarea soluției de azotat de cobalt cu soluție de hidroxid de sodiu, urmată de calcinarea  $\text{Co(OH)}_2$ . Creșterea temperaturii de calcinare de la 200°C la 900°C are ca efect creșterea diametrului mediu al particulelor și scăderea suprafeței specifice [31].

Oxizii de cobalt se mai pot obține pornind de la azotat de cobalt și acid oxalic în mediul de etanol, cu formarea unui precipitat de culoare roz, care prin calcinare duce la  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , conform reacțiilor [32]:

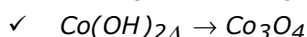
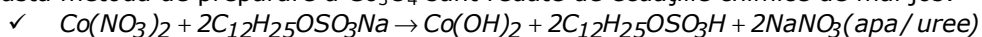


$\text{Co}_3\text{O}_4$  sub forma de nanoparticule s-a obținut pornind de la  $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și uree, ca agent de precipitare prin iradiere la 500W [33].

Nanoparticulele de CoO se pot sintetiza prin descompunerea nanoacelor de  $\text{CoCO}_3$  obținute prin precipitare la tratarea soluției de  $\text{Co(NO}_3)_2$  cu soluție de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Prin calcinarea în aer a CoO a fost obținut  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sub formă de nanoparticule. Reacțiile chimice implicate sunt redată de ecuațiile chimice de mai jos [32]:



Metoda precipitării permite obținerea nanoparticulelor oxidice surfactate, pornind de la azotat de cobalt, sulfat de dodecil (surfactant), uree și apă în raport molar 1:2:30:60. Amestecul este agitat la 40 °C timp de 1h, la temperatura camerei obținându-se o soluție transparentă. Prin încălzirea acestei soluții la 80 °C, apoi răcire la temperatura camerei se previne hidroliza ureei. Produsul solid spălat cu apă și uscat în aer, este apoi calcinat [32], când se obține  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Reacțiile implicate în această metoda de preparare a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sunt redată de ecuațiile chimice de mai jos:



### 1.2.3.2. Metoda sol-gel

*Metoda sol-gel* de obținere a oxizilor de cobalt presupune utilizarea unor precursori care prin polimerizare conduc la materiale de tip gel; prin tratamente termice ulterioare ale acestor geluri se obțin oxizii de cobalt la temperaturi scăzute (chiar 350°C), sub forma unor pulberi foarte fine, nanometrice, de oxizi de cobalt [34, 35].

În general prin aplicarea metodei sol-gel în sinteza unor compuși oxidici în stare pulverulentă, se obține o reducere a temperaturii de sinteză și o creștere a gradului de transformare în raport cu metoda ceramică tradițională [36].

De exemplu, adaosul soluției apoase de azotați metalici în soluție apoasă de polivinilalcol (PVA), conduce la obținerea prin încălzire la 60-80°C a unui gel roșietic [37], prin a cărei calcinare se obțin nanoparticule de oxizi cu dimensiuni între 6 și 90 nm, funcție de temperatura de calcinare [38]. S-a obținut  $\text{Co}_3\text{O}_4$  prin combustia gelului PVA - sare de cobalt, varianta numită și combustie sol-gel. După combustie,

se calcinează în aer la diferite temperaturi când se obține o pulbere cenușie de oxid de cobalt [39].

Ca agent de chelare poate fi utilizat și acidul poliacrilic (PAA). Acidul PAA prezintă multe grupări carboxilice care formează chelați cu ionii existenți în sistem, cu formarea unui sol, iar ulterior a unui gel (ramificat) care asigură o amestecare omogenă a ionilor și împiedică aglomerarea particulelor în timpul calcinării [40]. O altă variantă este aceea a utilizării etilenglicolului ca generator al gelului [41].

Datorită faptului că în timpul sintezei prin metoda Pechini se ajunge intermediar la o fază de gel – rășină, de multe ori această metodă este caracterizată ca o metodă sol-gel de sinteză a oxizilor. Tot în categoria metodelor sol-gel cu autocombustie, sunt încadrate și metoda precursorilor de tip citrat [42], respectiv metoda acetați-metalici – acid acetic [43].

Au fost publicate numeroase studii în legătură cu prepararea sistemelor formate din nanoparticule magnetice, separate printr-un material nemagnetic, în scopul îmbunătățirii proprietăților magnetice ale acestora. Dintre materialele nemagnetice disponibile ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) s-a stabilit ca cel mai adecvat a fi utilizat în acest scop este  $\text{SiO}_2$  [44].

Pentru valorificarea reactivității sporite a  $\text{SiO}_2$  amorf format în metoda sol-gel este necesar ca temperatura la care reacția dintre  $\text{SiO}_2$  și partenerul aflat în amestec se desfășoară cu viteză apreciabilă, să fie mai mică decât  $900^\circ\text{C}$  [36].

Dacă din cauza unor particularități ale partenerului de reacție al  $\text{SiO}_2$ , reacția de formare a compusului oxidic dorit se desfășoară numai la temperaturi mai mari de  $900^\circ\text{C}$ , atunci avantajul reactivității sporite al  $\text{SiO}_2$  amorf și în mod implicit avantajul metodei sol-gel se diminuează treptat până la anulare. Aceasta se datorează procesului de cristalizare pe care îl suferă gelul de silice peste  $900^\circ\text{C}$ , cu formarea de cristobalit și cu diminuarea reactivității. Aceasta este cazul în care cationii constituenți sunt susceptibili la schimbarea cifrei de oxidare, participând la echilibre redox de tipul:  $\text{Co}^{3+} \leftarrow e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$ . Aceasta este situația în sistemul  $\text{CoO-SiO}_2$ , unde formarea ortosilicatului de cobalt are loc la temperaturi ridicate chiar în cazul metodei sol-gel datorită echilibrului redox care la temperaturi mai mici de  $900^\circ\text{C}$  este deplasat spre stânga și defavorizează formarea  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  [36].

### 1.2.3.3. Metoda combustiei

Procesul de combustie este o tehnică relativ nouă care se bazează pe combustia amestecurilor de azotați metalici și combustibili organici (uree, acid citric, etamolamina, glicina, etc)[45]. Procesul de combustie are la baza o reacție redox exotermă dintre azotați și combustibil. Caracteristica acestei metode constă în utilizarea exotermicității reacției chimice pentru obținerea materialului dorit.

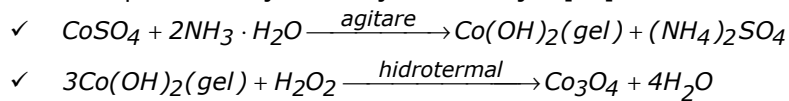
Pulberile de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pot fi sintetizate prin metoda autocombustiei sol-gel, pornind de la  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și acid citric ca agent chelant-combustibil. Prin încălzirea soluției se formează gelul care este supus preîncălzirii la  $300^\circ\text{C}$ , având loc o propagare controlată a reacției de combustie, care duce la formarea nanoparticulelor de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [15].



#### 1.2.3.4. Metoda hidrotermală

Metoda hidrotermală, constă în tratarea termică la temperaturi de până la 200°C și presiune ridicată a suspensiilor de hidroxizi metalici, obținut prin precipitare cu soluție de bază alcalină sau NH<sub>3</sub> în soluțiile sărurilor corespunzătoare sistemului oxidic urmărit.

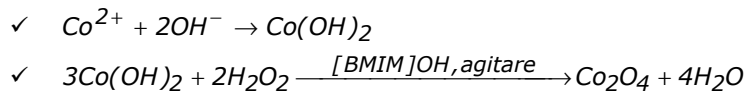
Sinteza propriu-zisă prin metoda hidrotermală presupune două etape: în prima etapă are loc prepararea precipitatului gelului de Co(OH)<sub>2</sub> iar în a doua etapă are loc oxidarea acestuia cu apa oxigenată sub tratament hidrotermal. Cele două procese sunt prezentate și în ecuațiile de mai jos [28]:



Avantajele metodei hidrotermale sunt: cinetica extrem de rapidă a cristalizării, încălzirea foarte rapidă la temperatura prescrisă; posibilitatea formării unor noi faze metastabile [33]. Utilizarea microundelor ca sursă de energie a devenit o soluție economică mai avantajoasă [33].

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sub formă de ace nanometrice au fost obținute prin procedeul hidrotermal în două etape: în prima etapă se obține nanoace de carbonat bazic de cobalt prin precipitarea oxidativă a soluției de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O cu uree, sub iradiere cu microunde; în a doua etapă carbonatul bazic de cobalt este calcinat la 400°C ducând la formarea nanoacelor de oxid pur de culoare neagră [33].

Jiang și colab, au sintetizat nanoparticulele de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> prin metoda hidrotermală utilizând reacția dintre CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, amoniac și H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> la 180°C, în acest proces un rol important jucând temperatura. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se formează la temperaturi mai scăzute de 100°C [25]:



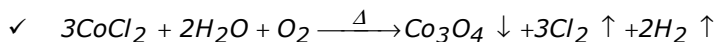
La temperatura de 100°C reacția este incompletă, produsul conținând precipitatul amorf, dacă temperatura se ridică de la 100 la 150°C, apar CoO și Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La 180°C se formează o singură fază cu structură spinelică de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, deoarece prin creșterea temperaturii rezultă o creștere a puterii de oxidare a apei oxigenate. Prin menținerea timpului de reacție la 24 ore și temperatura la 180°C s-a obținut o singură fază de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foarte bine cristalizată. Prin creșterea timpului de reacție la 48 ore dimensiunea particulelor se mărește la 12 nm. [28]

#### 1.2.3.5. Metoda pirolitică

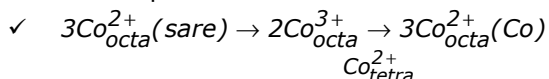
Procesul pirolitic este o metodă tradițională de sinteză a particulelor mici de oxizi metalici. Aceste materiale pot fi obținute prin descompunerea carbonaților, oxalaților, azotaților și hidroxizilor la diferite temperaturi, produșii obținuți având forme granulare.

Metoda pirolitică prin pulverizare se utilizează mai ales la obținerea filmelor de oxizi. Metoda presupune pulverizarea soluției sub forma de aerosol pe suprafața încălzită a substratului, când se formează filmul de oxid. Acesta fiind ușor de preparat, cu cost scăzut, fără vid, se folosește pe scară largă la obținerea filmelor în strat subțire [19].

Soluția apoasă de clorură de cobalt s-a pulverizat pe un substrat cald, iar picăturile mici fine de soluție au fost descompuse termic prin contactul cu suprafața caldă a substratului, formându-se un film de oxid de cobalt foarte aderent și uniform [19]:



Descompunerea sarurilor de cobalt se desfășoară conform reacției:



În primul stadiu de descompunere se formează ionii de  $\text{Co}^{3+}$  cu coordinare octaedrică. Prin încălzire se produce reducerea ionilor  $\text{Co}^{3+}_{\text{octa}} \rightarrow \text{Co}^{2+}_{\text{octa}}$ . În unele cazuri, faza  $\text{Co}_3\text{O}_4$  este stabilă și stabilitatea  $\text{Co}_3\text{O}_4$  depinde de natura sării inițiale.

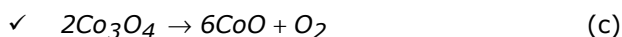
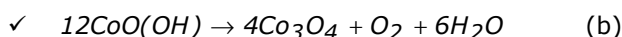
Faza stabilă a oxidului de cobalt la  $300^\circ\text{C}$  este  $\text{CoO}$ .  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obținut la temperaturi inferioare este redus la  $\text{CoO}$  prin creșterea temperaturii. Procesul de reducere depinde de stoechiometria inițială a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [46].

Prin descompunerea în stare solidă a carbonatului de cobalt la temperaturi de  $500\text{--}800^\circ\text{C}$ , în aer, are loc formarea  $\text{Co}_3\text{O}_4$  având proprietăți electrochimice foarte bune ca și material anodic [47].

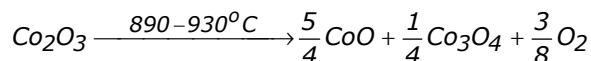
$\text{CoO}$  a fost obținut din  $\text{CoCO}_3$  prin descompunere termică în atmosferă de argon la  $850^\circ\text{C}$ , iar  $\text{Co}_3\text{O}_4$  s-a obținut prin descompunerea termică  $\text{CoCO}_3$  la  $900^\circ\text{C}$  în aer, acest tip de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se numește HT- $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  de temperatură ridicată).

Particulele microscopice de oxid de cobalt se pot obține prin descompunerea oxalatului de cobalt în aer putând fi foarte bine controlată, datorită mecanismului reacției în două etape: în prima etapă are loc formarea cobaltului metalic și  $\text{CoO}$ , prin descompunerea oxalatului și apoi arderea ușoară a cobaltului metalic cu oxigen la oxid de cobalt [48].

Descompunerea  $\text{CoO}_x$  în mediu dinamic de azot are loc în trei etape: în prima etapă are loc descompunerea  $\text{CoO}_2$  hidratat la  $\text{CoO(OH)}$  conform ecuației (a), în a doua etapă, la  $325^\circ\text{C}$ , are loc descompunerea  $\text{CoO(OH)}$  la  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , conform ecuației (b), iar la temperatura  $890^\circ\text{C}$  are loc descompunerea  $\text{Co}_3\text{O}_4$  la  $\text{CoO}$  conform ecuației (c) [13].



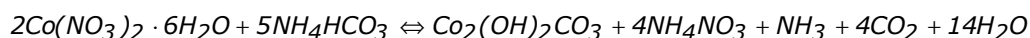
Descompunerea termică a  $\text{Co}_2\text{O}_3$  are loc la  $890^\circ\text{C}$  cu formarea  $\text{CoO}$  și  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [49]:



Nanoparticulele de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  s-au obținut pornind de la octacarbonilul de cobalt ( $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ) dizolvat în toluen, apoi încălzit cu barbotare de oxigen gazos în amestecul de reacție. Barbotarea oxigenului nu influențează oxidarea cobaltului, nici dispersia nanocristalelor de oxid de cobalt, prevenind formarea de aglomerat [50].

### 1.2.3.6. Metoda mecanochemică

Procesarea mecanochemică este o metodă nouă care se folosește la scară largă de producție datorită simplității procesului și a costului redus. Materialele folosite sunt  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  în raport 2:5 care sunt amestecate și măcinate într-un mojar de agat, la temperatura camerei. În amestecul stoechiometric supus măcinării, are loc procesul redat de ecuația de mai jos [27]:



Reacția are loc foarte rapid, culoarea amestecului modificându-se, pentru că, în final, sa rămână cenușiu. Amoniacul se degajă pe toată durata măcinării. Pulberea măcinată a fost spălată cu apă distilată și apoi uscată la 100°C în prezența aerului, când se obține precursorul sub formă de nanoparticule. După calcinarea precursorului la 300°C în aer, într-un cazan de porțelan timp de 2 ore s-au obținut nanoparticule de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [27].

### 1.2.3.7. Metode de obținere a olivinei

La ora actuală se utilizează mult metode de obținere ale pigmentilor oxizilor micști prin calcinarea diferiților precursori oxidici la temperaturi ridicate. Aceste procese de calcinare favorizează agregarea particulelor, rezultând pulberi cu suprafețe mici și dimensiuni extinse ale particulelor. Se poate obține  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  folosind metode alternative la temperatură joasă pentru minimizarea agregării acestor particule în timpul calcinării [51]: metoda precipitării, metoda sol-gel, metoda hidrotermala.

Prin metoda hidrotermala Taguchi s-a obținut  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  cu suprafețe specifice de 3-4m<sup>2</sup>/g prin calcinare la 950°C timp de 12 ore [52].

Metoda sol-gel este preferabilă datorită controlului foarte bun al proprietăților texturale a matricilor de silice și a dispersiei oxizilor de cobalt în matrici la scară nanometrică [53-55].

Interacțiunea Co-SiO<sub>2</sub> în atmosferă inerta la temperaturi ridicate duce la formarea spinelilor sferici  $\gamma\text{-Co}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  și  $\alpha\text{-Co}_2\text{SiO}_4$  ortorombic, prezența oxigenului fiind importantă în inițierea reacției dintre Co și SiO<sub>2</sub> [56, 57]

**$\alpha\text{-Co}_2\text{SiO}_4$**  se obtine din amestecul stoechiometric de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  și cuarț, care este topit la 1500°C în aer și răcit încet la temperatura camerei, formându-se ca faza unica cristalizata [58].

**$\beta\text{-Co}_2\text{SiO}_4$**  a fost sintetizat ca faza unica pornind de la  $\alpha\text{-Co}_2\text{SiO}_4$  la 1420°C și 68 kbar [58].

**$\gamma\text{-Co}_2\text{SiO}_4$**  a fost sintetizat ca faza unica pornind de la  $\alpha\text{-Co}_2\text{SiO}_4$  la 850°C și 81 kbar [58].

Metoda sol-gel oferă un mare avantaj pentru prepararea compuşilor oxidici micști comparativ cu metodele convenționale în stare solidă. Această metodă pornește din soluțiile precursorilor apropiați, uzual alcoxizi, cu formarea gelurilor cu un înalt grad de omogenitate [51]. Procesele sol-gel clasice implică hidroliza și policondensarea alcoxizilor, tetraetilortosilicatului, apa influențând foarte puternic structura produsului final în procesele sol-gel [54].

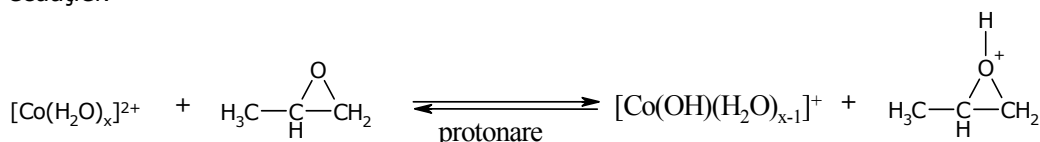
Formarea fazei  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  are loc în atmosferă reducătoare prin metoda Pechini, avantajul acestei metode fiind descreșterea temperaturii de sinteză. Utilizând metodele ceramice convenționale se poate sintetiza faza cristalină  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  la 1200°C în timp ce sinteza prin metoda Pechini are loc la 1000°C [57].

În prima fază, azotatul de cobalt se dizolvă în soluția apoasă de acid citric și etilenglicol, iar tetraetilortosilicatul (TEOS) este adăugat soluției în raport molar  $[\text{Co}]/[\text{Si}]=2$ , rezultând un gel polimeric. Prin descompunerea gelului la 400°C urmată de tratamentul termic între 500°C și 900°C se formează faza cristalină, pentru ca la 1000°C gradul de cristalizare a  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  [57] sa crească foarte mult.

O alta variantă a metodei sol-gel presupune dizolvarea clorurii de cobalt ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) și a tetraetilortosilicatului (TEOS) în etanol, urmată de adăugare de acid clorhidric concentrat, iar în final propilenoxid. Reacția exotermă are loc cu formarea unui gel albastru rigid, timpul de gelifiere scăzând cu descreșterea

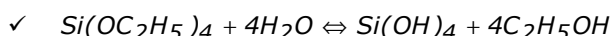
concentrației HCl. Într-un final xerogelul rezultat este calcinat în prezența aerului la temperaturi mai mari de 900°C rezultând  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  [51].

În cazul sintezei gelurilor fără adaus de HCl, mediul acid al soluției fiind asigurat de aciditatea slabă a aquacomplexului  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ , hidroliza și viteza de condensare lentă a TEOS-ului, crește cu timpul de formare a gelului. În reacția de adiție, aciditatea aquacomplexilor încetinește protonarea propilen oxidului conform ecuației:



Diferența între viteza de hidroliză și condensare a TEOS-ului și cea a ionilor metalici duce la formarea de geluri mai puțin omogene. HCl reacționează ca și catalizator, crescând rata de hidroliză și condensare a TEOS-ului. Concentrația mare a HCl în soluție previne precipitarea ionilor de cobalt permițând formarea gelului omogen și scâzând astfel timpul de gelifiere [51].

Obținerea gelurilor prin hidroliza TEOS-ului numai în medii acide apoase duce la o mai bună dispersie a oxizilor în matrici de  $\text{SiO}_2$ , dacă se utilizează un raport molar TEOS: $\text{H}_2\text{O}$  = 1:4, corespunzător stoechiometriei hidrolizei totale a TEOS-ului conform reacției [52]:



Produsul acestei reacții de hidroliză suferă o reacție de policondensare cu formarea legăturii siloxan cu eliminare de etanol și apă. Prin adăugarea  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  la soluția de TEOS parțial hidrolizată, se schimbă culoarea în roz datorită aquacationului de cobalt. Dacă mediul de reacție este puternic acid, formarea  $[\text{Co}(\text{OH})(\text{OH}_2)_{x-1}]$  este regresată puternic și probabilitatea formării punților Co-O-Si este foarte scăzută. În aceste condiții, gelifierea este rezultatul reacției de policondensare, implicând hidroliza parțială a oligomerilor  $\text{Si}(\text{OR})_x(\text{OH})_y$  [52].

Prin tratamentul termic la 400 și 600°C azotatul de cobalt trece în  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , fază mult mai stabilă în sistemul Co-O, iar prin tratament termic la 900 și 1000°C apare faza silicatului de cobalt.

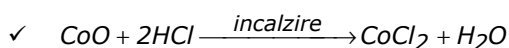
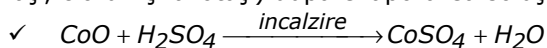
#### 1.2.4. Proprietăți fizico-chimice a oxizilor de cobalt

În general oxizii metalelor tranziționale prezintă proprietăți magnetice interesante, din această categorie facând parte și oxizii de cobalt. Oxidul de cobalt este unul din materialele ceramice foarte versatile, fiind un oxid semiconductor antiferomagnetic de tip p, cu temperatura Curie  $T_c = 1396$  K. Cobaltul are o afinitate mai mică pentru oxigen decât fierul dar mai mare decât nichelul. Se cunosc trei forme polimorfe: monoxidul sau oxidul cobaltos ( $\text{CoO}$ ), oxidul cobaltic ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) și cobaltita ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). Oxidul cobaltos ( $\text{CoO}$ ) este produsul final format, când compuşii cobaltului sau ceilalți oxizi sunt calcinați la 1173 K [59].

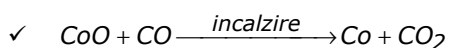
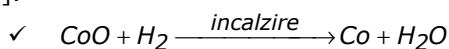
**CoO** (oxidul cobaltos) prezintă următoarele caracteristici fizice, termodinamice respectiv toxicitate:

- ✓ este o pulbere cristalină verde-cenușie, culoarea putând varia de la verde măsliniu la brun în funcție de dimensiunile particulelor [53];
- ✓ masa molară 74,932 g/mol [53];

- ✓ densitatea 6,44 g/cm<sup>3</sup>, putând varia între 5,7-6,7 g/cm<sup>3</sup>, în funcție de metoda de sinteza utilizată [53];
  - ✓ punctul de topire este în jurul valorii de 1830°C, (când se descompune în elemente componente) [53];
  - ✓ este paramagnetic peste 19°C și antiferomagnetic sub acest punct (punct Curie) [53];
  - ✓ insolubil în apă [53];
  - ✓ entalpia de formare:  $\Delta H_f^\circ = -56,86$  kcal/mol [53];
  - ✓ entalpia liberă de formare:  $\Delta G_f^\circ = -51,19$  kcal/mol [53];
  - ✓ entropia:  $S^\circ = 12,67$  cal/mol [53];
  - ✓ căldura specifică:  $C_p = 13,19$  cal/mol [53];
  - ✓ compoziția elementală: Co 78,65%, O:21,35% [53];
  - ✓ pulberea poate fi digerată cu acid azotic [53];
  - ✓ are o toxicitate moderată prin ingestie, în căile subcutanate și intratraheale doza letală fiind LD<sub>50</sub> orală: 202 mg/kg [53].
- Oxidul de cobalt (II) reacționează cu acizii formând săruri de cobalt (II), reacțiile cu acidul sulfuric, acidul clorhidric și acid azotic ducând la formarea sărurilor (sulfatați, cloruri și azotați) după evaporarea soluțiilor [53]:



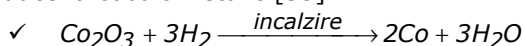
Reacțiile cu hidroxizii alcalini duc la formarea hidroxizilor de cobalt (II). Oxizii de cobalt sunt reduși cu hidrogen, carbon sau monoxid de carbon, la cobalt [53].

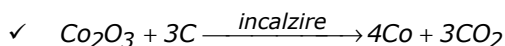
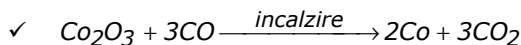


**Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** prezintă următoarele caracteristici fizice, termodinamice:

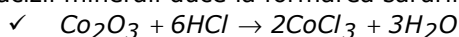
- ✓ este o componentă comercială a oxizilor de cobalt, cu aplicații în ceramică, pigmenți emailuri, semiconductori [53];
- ✓ se obține prin calcinarea în aer a altor oxizi sau a azotatului de cobalt, sub acest aspect el este o pulbere aproape neagră cu nuanțe profunde albastre sau verzi [21];
- ✓ este un cristal cubic negru [53];
- ✓ masa molară 240,80 g/mol [53];
- ✓ densitatea 6,11 g/cm<sup>3</sup> [53], 5,8 - 6,3 g/cm<sup>3</sup> [60];
- ✓ se descompune la 900°C pierzând oxigen [53];
- ✓ insolubil în apă, solubil în acizi și alcalii [53];
- ✓ entalpia de formare:  $\Delta H_f^\circ = -212,95$  kcal/mol [53];
- ✓ entalpia liberă de formare:  $\Delta G_f^\circ = -184,99$  kcal/mol [53];
- ✓ entropia:  $S^\circ = 24,5$  cal/mol [53];
- ✓  $c_p = 29,5$  cal/mol [53];
- ✓ compoziția elementală : Co : 73,42 și O : 26,58 [53];

Încălzirea oxidului cobaltic cu hidrogen, carbon sau monoxid de carbon, conduce la cobalt metalic [53]:





Printr-o încălzire puternică în aer, oxidul de cobalt (III) trece în  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Reacția cu acizii minerali duce la formarea sărurilor de  $\text{Co}^{3+}$  [53]:



$\text{Co}_2\text{O}_3$  se transformă prin încălzire la temperatura de  $265^\circ\text{C}$  în  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cu eliberare de oxigen și la  $940^\circ\text{C}$  în  $\text{CoO}$ . La cald formează cobaltiți  $\text{Me}^{\text{II}}[\text{Co}_2^{\text{III}}\text{O}_4]$  cu diferiți oxizi ai metalelor divalente [21].

**Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** prezintă următoarele caracteristici fizice, termodinamice:

- ✓ Este o componentă comercială a oxizilor de cobalt, cu aplicații în ceramică, pigmenți emailuri, semiconductori [53]
- ✓ Se obține prin calcinarea în aer a altor oxizi sau a azotatului de cobalt, sub acest aspect el este o pulbere aproape neagră cu nuanțe profunde albastre sau verzi [21]
- ✓ Este un cristal cubic negru [53]
- ✓ Masa molară 240,80 g/mol [53]
- ✓ Densitatea 6,11 g/cm<sup>3</sup> [53], 5,8 - 6,3 g/cm<sup>3</sup> [60]
- ✓ Se descompune la  $900^\circ\text{C}$  pierzând oxigen [53]
- ✓ Insolubil în apă, solubil în acizi și alcalii [53]
- ✓ Entalpia de formare:  $\Delta H_f^\circ = -212,95$  kcal/mol [53]
- ✓ Entalpia liberă de formare:  $\Delta G_f^\circ = -184,99$  kcal/mol [53]
- ✓ Entropia:  $S^\circ = 24,5$  cal/mol [53]
- ✓  $C_p = 29,5$  cal/mol [53]
- ✓ Compoziția elementală : Co : 73,42 și O : 26,58 [53]

$\text{CoO}$  se transformă în  $\text{Co}_3\text{O}_4$  prin încălzire peste  $100^\circ\text{C}$  în oxigen și se reduce la cobalt metalic sub acțiunea hidrogenului, carbonului, a monoxidului de carbon, a siliciului, borului, aluminiului, fierului, a alcoolului sau a amoniacului la cald.  $\text{CoO}$  este un oxid bazic care se transformă în săruri ale cobaltului divalent, prin dizolvare la rece în acizi minerali tari sau la cald în cei mai mulți acizi organici [21].

Oxidul cobalto-cobaltic poate fi obținut sub forma unor octaedri microscopici, cu luciu metalic prin încălzirea clorurii de cobalt sau a unui amestec de oxid cobaltos și clorură de amoniu în prezența aerului sau a oxigenului. Încălzit peste  $1200^\circ\text{C}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se descompune și formează oxidul cobaltos  $\text{CoO}$ . Încălzit puternic în flacăra unui bec de hidrogen, cât și prin încălzire la  $900^\circ\text{C}$  în amestec cu cărbune sau negru de fum,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  trece în cobalt metalic. Reacția de formare din elemente are loc cu degajarea unei cantități de căldură de 196,5 kcal/mol [60].

Hidrogenul reduce oxidul cobalto-cobaltic, începând de la  $190-200^\circ\text{C}$ , iar reacția are loc energetic încă de la  $250^\circ\text{C}$ . Între  $500 - 700^\circ\text{C}$ , hidrogenul reduce mai mult de 90% din  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , dar reducerea ultimilor 10% are loc lent. Reacția de reducere a oxidului  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cu hidrogen se finalizează rapid la  $1100^\circ\text{C}$ . Monoxidul de carbon reduce rapid oxidul cobalto-cobaltic la  $900^\circ\text{C}$ . La aproximativ  $600^\circ\text{C}$ , monooxidul de carbon reduce oxidul cobalto-cobaltic la  $\text{CoO}$ .

Combinăția  $\text{Co}_3\text{O}_4$  paramagnetică, se transformă în  $\text{CoO}$  (diamagnetic) cu eliberare de oxigen prin încălzire la  $940^\circ\text{C}$ . Se poate reduce de asemenea la cobalt metalic sub acțiunea  $\text{H}_2$ , C, Co, Na, K, Al, etc. La cald, reacționează cu  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  și se dizolvă în  $\text{HCl}$  (cu eliberare de clor), în  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sau  $\text{HNO}_3$  (cu degajare de oxigen) și în topiturile hidroxizilor metalelor alcaline:

- ✓  $Co_3O_4 \Leftrightarrow 3CoO + \frac{1}{2}O_2$
- ✓  $Co_3O_4 + 8HCl \Leftrightarrow 3CoCl_2 + 4H_2O + Cl_2$
- ✓  $Co_3O_4 + 3H_2SO_4 \Leftrightarrow 3CoSO_4 + 3H_2O + \frac{1}{2}O_2$

$Co_3O_4$  servește la fabricarea sticlei puternic absorbante în ultraviolet precum ca și catalizator la descompunerea termică a  $KClO_3$  sau a  $KMnO_4$ , la oxidarea  $NH_3$  și în sinteza HNC din  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $N_2$  și aer [21].

$Co_3O_4$  se poate reduce la metal cu hidrogen, carbon sau monoxid de carbon [53].

- ✓  $Co_3O_4 + 4H_2 \xrightarrow{\text{incalzire}} 3Co + 4H_2O$
- ✓  $Co_3O_4 + 4CO \xrightarrow{\text{incalzire}} 3Co + 4CO_2$

**Oxidul hidratat al cobaltului trivalent** ( $Co_2O_3 \cdot (3-1)H_2O$ ) sub forma solidă neagră, este greu solubil în apă sau amoniac, dar se dizolvă în HCl cu degajare de clor și în exces mare de hidroxizi alcalini cu formare de hidroxocobaltiți  $Me_3^I[Co(OH)_6]$ . Prin acțiunea acizilor asupra  $Co_2O_3 \cdot (3-1)H_2O$  rezultă combinații ale cobaltului divalent. Hidrații oxidului de cobalt trivalent au caracter oxidant (se reduce la cobalt metalic sub acțiunea  $H_2$ , C, CO, la cald) și servesc drept catalizatori la descompunerea  $H_2O_2$ , NaOCl,  $Ca(OCl)_2$  sau la decolorarea indigo-carminului. Combinația  $Co_2O_3 \cdot H_2O$  sau  $CoO(OH)$  se prezintă în cristale romboedrice negre, care au densitatea  $4,72 \text{ g/cm}^3$  [21].

Oxidul cobaltic  $Co_2O_3$  se formează la încălzirea azotatului de cobalt la  $180^\circ\text{C}$ . Hidrogenul reduce oxidul cobaltic la  $125^\circ\text{C}$  în oxid cobalto-cobaltic, la  $200^\circ\text{C}$  în oxid cobaltos, iar la  $250^\circ\text{C}$  în cobalt metalic. Oxidul cobaltic  $Co_2O_3$  se decompune la  $CoO$  la  $895^\circ\text{C}$  [21].

**Dioxidul de cobalt  $CoO_2$** , se obține prin precipitarea soluțiilor de săruri de cobalt cu hidroxid de sodiu; acest oxid este însa atât de instabil, încât la spălare se descompune parțial, iar prin încălzire la  $100^\circ\text{C}$  se descompune complet [21].

### 1.2.5. Aplicații ale oxizilor de cobalt

Oxizii de cobalt ( $CoO$ ,  $Co_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ ) se utilizează în reacțiile de oxidare, datorită prezenței oxigenului mobil, fiind catalizator activ în controlul poluării aerului, pentru CO,  $NO_x$  și poluanți organici [33,13]. Funcționează ca și catalizatori în reacțiile de reducere ale  $SO_2$  cu CO, oxidarea amoniacului, reducerea NO cu metan [61]. Au aplicații în cataliza omogenă și pot fi utilizați în hidrosulfurizări și hidrogenări [62], catalizatori în procesele de hidrocracare a combustibililor cruzi [63] și catalizatori în sintezele Fischer-Tropsch [62].

Oxizii de cobalt prezintă aplicații în colectarea energiei termal-solare [64] cu straturi absorbante selective [24, 63, 59]. Se mai folosesc ca pigmenți pentru sticlă și ceramică [26, 63, 59], catalizatori pentru evoluția oxigenului și în reacțiile de oxido-reducere [59, 19]. Cunoscând aceste proprietăți catalitice pot fi folosiți la reducerea energiei de activare pentru chemosorbția gazelor moleculare fiind foarte utilizați la susținerea senzitivității sau a temperaturilor scăzute de operare [59].

În industrie se utilizează pe scară largă proprietatea oxidului cobaltos de a da amestecuri solide cu alți oxizi metalici, formând oxizi complecși, de obicei de culori vii, care se întrebuintează la emailuri; aceste soluții solide se obțin prin calcinarea oxidului cobaltos la  $1100^\circ\text{C}$  cu alumina, acid stanic, oxid de crom etc. Unii



dintre acești pigmenți au devenit foarte cunoscuți, cum este, de exemplu, albastru de cobalt, care se mai numește albastrul lui Thenard sau ultramarin. Acest pigment se obține prin amestecarea albastrului, sulfatului de cobalt și a unei mici cantități de sulfat de zinc. Există de asemenea și 'verdele turcesc' obținut prin încălzirea unui amestec de oxid de zinc și oxid cobaltos. Se obține, de asemenea, un pigment roșu prin încălzirea oxidului de magneziu cu oxid cobaltos sau cu carbonat de cobalt [36, 53]. Una din utilizările tradiționale ale oxidului de cobalt este folosirea acestuia ca agent de aderență care se introduce în emailul de bază în topitură pentru a asigura aderența lui pe tablă. Efectul lui remarcabil nu a putut fi atins de nici unul dintre agenții de aderență propuși mai ales în privința efectului absolut sigur în exploatare, efect care cel puțin în ce privește aderența, permite efectuarea unei emailări ireproșabile atunci când se întrebuițează o cantitate suficientă [65]

Oxizii de cobalt se folosesc în exploatarea bateriilor reincărcabile, senzori de CO [33], senzori electrocromici, senzori electrice și în dispozitive opto-electronice [32,19]. Nanocompozitele de cobalt cu funcție de senzor și/sau transductor au aplicații în procesele chimice și optice, deschizând un nou interes în acest domeniu [66]. Transmitanța optică a nanoparticulelor sau a filmelor în strat subțire, se poate schimba în funcție de atmosfera gazului, dezvoltând nanocompozite semiconductor-dispersate gaz-senzitive care se schimbă în funcție de transmitanța optică [67].

Oxizii de cobalt mai sunt de asemenea utilizați în condensatoare electrochimice ca și dispozitive cu putere mare precum și ca și componentă importantă în dispozitivele electrocromice [26, 19]. Fenomenul electrocromismului anodic al oxidului de cobalt are potențiale aplicații în fabricarea materialelor electrodeice. Datorită stării de oxidare variabile ale acestor oxizi de cobalt, s-au găsit aplicații speciale ca materiale electrocromice expuse electrocromismului anodic. Schimbându-se culoarea din cenușiu în galben pal [68, 24, 34], acești electrozi au aplicații în supercondensatoare electrice electrocromice, respectiv pot fi o alternativă mai ieftină la  $\text{RuO}_2$  [19]. Nanocristalele oxizilor de cobalt pot oferi o suprafață specifică mare, cu conductivitate ridicată, stabilitate electrochimică și caracter pseudocapacitiv, putând avea o contribuție semnificativă în tehnologie. Datorită stabilității la coroziune a electrozilor de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  și a costului scăzut de fabricare,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  este un candidat promițător pentru fabricarea supercondensatoarelor electrice [19, 69,70]. Oxizii de cobalt au aplicații în fabricarea oglinzilor reflectante variabile, a displayurilor cu informații nonemisive de înalt contrast, a dispozitivelor de control [24].

Oxizii de cobalt mai sunt folosiți ca și promotori pentru catalizatori de molibden aluminiu suportați. Oxizii de cobalt sunt folosiți în obținerea spinelilor cu importanță tehnică [71, 72].

Spinelul  $\text{Co}_3\text{O}_4$  este un important semiconductor magnetic de tip p care poate fi utilizat ca senzor de stare solidă [73], supercondensatoare electrice, magnet (74), dispozitive electrocromice [48, 75], catalizator [76], electrocatalizator pentru evoluția  $\text{O}_2$  și/sau reducere, colectarea energiei termal-solare [77] și reprezintă un material alternativ pentru materiale anodice pentru bateriile Li ion [47, 39, 29].

Filmele de oxizi de cobalt se utilizează ca electrozi în electroliza apei [78]. Datorită instabilității  $\text{Co}_3\text{O}_4$  în mediu alcalin, acesta se adăunează cu  $\text{RuO}_2$  stabilizând  $\text{Co}_3\text{O}_4$  în soluțiile de acid sulfuric [78]. Sistemele de nanoparticule de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se utilizează în studiile efectelor quantum magnetic macroscopice și pentru producerea structurilor mezoporoase [75, 79].

$\text{Co}_3\text{O}_4$  este de asemenea utilizat ca pilă de combustie, datorită capacității de a cataliza oxigenul molecular reducându-l la ionul  $\text{O}^{2-}$  în soluție alcalină [29]. Este



un excelent material catalizator și este foarte stabil la temperaturi de 800°C în prezența aerului [39]. Compozitele  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cu nanofibre sau nanotuburi de carbon sunt utilizate ca materiale suportate promițătoare [80] atât în cataliza omogenă cât și în electrocataliză, datorită proprietăților speciale ale acestor compozite, a suprafeței exterioare mari, a conductivității electronice bune și stabilității mecanice ridicate [81, 82].

Oxizii de cobalt sunt folosiți în industria sticlei în procesele de colorare a sticlei [68]. Tetraoxidul de tricobalt este un component de bază în cataliza oxidării amoniacului care se poate inactiva în timp, deoarece amestecul de gaze care reacționează reduce  $\text{Co}_3\text{O}_4$  la  $\text{CoO}$ , cu activitate mult mai scăzută [83].

Acoperirile cu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se folosesc ca absorbanți solar-selectivi și în protecția straturilor [84, 85]. Filmele de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se folosesc pentru creșterea orientării oxizilor funcționali de tip perovskit feroelectric și superconductoarelor cuprate [86].  $\text{Co}_3\text{O}_4$  este foarte atractiv în aplicațiile reacțiilor de oxidare datorită prezenței oxigenului mobil [33]. Nanoclusterele de  $\text{CoO}$  inserate în matricile pe bază de oxizi optic transparentți ( $\text{SiO}_2$ ) pot fi dezvoltate ca senzori optici cu îmbunătățirea selectivității gazelor și sensibilității [20].

$\text{Co}_2\text{O}_3$  se folosește ca aditiv cu multe aplicații în domeniul științei materialelor.  $\text{Co}_2\text{O}_3$  poate afecta caracteristicile ceramice și electrice ale  $\text{ZnO}$ , îmbunătățește stabilitatea termică a dielectricilor pe bază de  $\text{BaTiO}_3$  și produce selectivitatea etilenei în cuplurile oxidative ale metanului, unul din componenții catalizatorului [87]. Pulberile de  $\text{Co}_2\text{O}_3$  sunt folosite de asemenea în compoziția fluidelor din conductele încălzite [35].

$\text{CoO}$  datorită caracteristicilor electrochimice și a caracteristicilor încărcare/descărcare, se folosește ca material anodic electroactiv în bateriile de  $\text{Li-ion}$ , caracteristică afectată de dimensiunea particulelor, morfologia și cristalinitatea  $\text{CoO}$  [61, 88, 89]. Ireversibilitatea capacității de descărcare datorită pierderii contactului dintre  $\text{CoO}$  și agentul de transmisie poate fi recuperată în următoarele cicluri de încărcare/descărcare, datorită reconfigurării structurii electrodului de  $\text{CoO}$  în prezența a 20% de carbon negru. Activarea ciclurilor prin recuperarea capacității ireversibile de descărcare, descrește cu descreșterea temperaturii de calcinare a  $\text{CoO}$  [31].

Sistemele bazate pe nanoparticule de oxizi de cobalt dispersate în matrici de silice cu suprafețe specifice ridicate, sunt utilizate ca senzori de gaz sau catalizatori pentru reacțiile de hidrogenare-dehidrogenare cum ar fi: reformarea metanului, hidroformilarea etenei, hidrogenarea arenelor și aldehydelor, sinteza Fischer-Tropsch, cu un interes particular în procesele de producere a biocombustibililor [90, 52].

Olivinele se folosesc ca pigmenți în industria ceramică, datorită stabilității la temperatură ridicată, dar pot fi folosite și ca materiale magnetice și catalizatori [51, 54]. Studiile posibilelor reacții dintre  $\text{Co}$  și  $\text{SiO}_2$  pot fi relevante pentru fabricarea de dispozitive semiconductoare și a catalizatorilor metalici suportați.  $\text{CoSi}_2$  este considerat un material atractiv pentru aplicațiile la scară largă în circuite integrate, discuri optice (CD, DVD), digitale (casete video) [91] datorită stabilității și proprietăților electrice [56].

Catalizatorii de  $\text{Co}$  suportați pe  $\text{SiO}_2$  cu suprafețe specific ridicate sunt utilizați în procesele industriale de hidrogenare care includ producerea gazolinei sintetice. Deși silicele sunt uzual considerate ca suport catalitic inert, are loc o interacțiune puternică a fazei de cobalt cu silicea. Silicații de cobalt formați prin tratament termic sunt materiale fundamentale din punct de vedere științific în cataliză [56].

### 1.3. Compozite: oxizi de cobalt/SiO<sub>2</sub>

**Olivina de tip Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>** are o structură ortorombică, conținând pachete hexagonale de oxigen ordonate, în care jumătate din golurile octaedrice sunt ocupate de atomii de Co și o optime a golurilor tetraedrice sunt ocupate de atomii de Si [51]. În figura 3 se prezintă structura cristalină a olivinei [92].

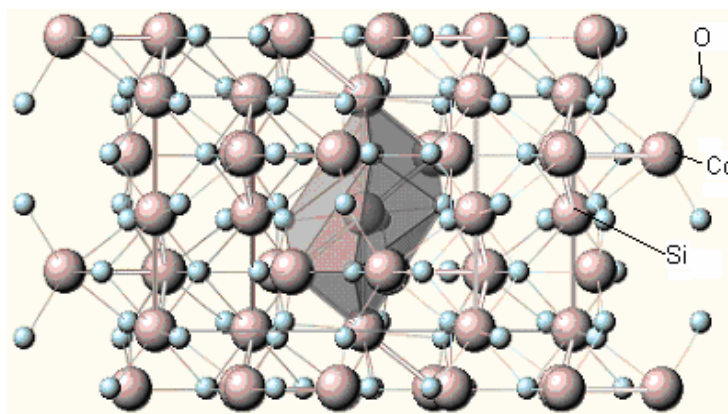


Fig 3 Structura cristalină a olivinei, Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> [92]

Silicații la presiuni mari peste 100 kbar pot fi transformați în alți spineli polimorfi (faza  $\gamma$ ) sau în structuri de tip-spinel cu simetrie ortorombică (faza  $\beta$ ). Syono a studiat efectul câmpului cristalului pe transformările olivinei-spinel și a stabilit că structura fazei  $\beta$  este mult mai stabilă decât a fazei  $\gamma$  la presiuni ridicate [58].

Structura  **$\alpha$ -Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>** conține atomii de oxigen în pachete hexagonale închise în care jumătatea golurilor octaedrice sunt ocupate de atomii de Co și o optime a golurilor tetraedrice sunt ocupate de atomii de Si. Distanța Co-O dintre două tetraedre are media 2,134 Å.

Structura  **$\beta$ -Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>** se bazează pe aranjamentul împachetării cubice închise a atomilor de oxigen cu atomii de Si în golurile tetraedrice și atomii de Co în golurile octaedrice. Distanța Si-O are media 1,642 Å [58].

Structura  **$\gamma$ -Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>** prezintă atomii de Si și Co în golurile tetraedrice și octaedrice. Media distanței Si-O în Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> este 1,646 Å și distanța Co-O este 2,104 Å, iar densitatea este 5,17 g/cm<sup>3</sup> [58].

## 1.4. Ferita de cobalt

### 1.4.1. Generalități

Feritele sunt oxizi dubli pe bază de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  combinat cu oxidul altui element metalic notat  $\text{MO}_n$  ( $n$  număr întreg sau fracționat). Feritele se pot prezenta cu formula generală:  $x\text{MO}_n \cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Toate feritele au următoarele caracteristici comune [1]:

- Sunt asociații macromoleculare în fază solidă, la care rețeaua ionilor  $\text{O}^{2-}$  este destul de compactă cu structură cubică cu fețe centrate sau de tip hexagonal.
- Ionii de  $M$  și  $\text{Fe}$  se pot substitui cu ionii de natură apropiată și pot forma rețele cu lacune.

Ionii de  $\text{Fe}^{3+}$  au un moment magnetic important ( $5 \mu_B$ ), dar ionii metalelor tranziționale sau lantanidice aduc o contribuție magnetică suplimentară

### 1.4.2. Structura feritei de cobalt

Denumirea de structură spinelică este dată după combinația naturală  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  numită "spinel".

Feritele spinelice se caracterizează din punct de vedere cristalografic prin aceea că ionii de oxigen formează o rețea cubică cu fețe centrate. Celula elementară conține 32 ioni  $\text{O}_2^-$  lăsând 64 de goluri (interstiții) tetraedrice și 32 de goluri octaedrice. În funcție de modul în care cationii metalici ocupă aceste interstiții (goluri), feritele spinelice prezintă două forme de cristalizare.

- a. spinel normal  $\text{AB}_2\text{O}_4$
- b. spinel invers  $\text{B(AB)O}_4$

În general feritele se pot încadra prin structura lor în rețelele spinelice, perovskitică, granatică și hexagonală. Ferita de cobalt,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  face parte din categoria structurii spinelice de formula  $\text{M}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4$ . Feritele, atât cele cu structură spinelică de tip normal, cât și cele de tip spinel invers, încălzite la temperaturi ridicate ( $1000^\circ\text{C}$ ) tind spre o aranjare static dezordonată, care se păstrează prin răcire bruscă (călire), spre deosebire de probele răcite încet. La răcire lentă feritele de tip spinel invers suferă o deformare cristalină spre o structură ortorombică sau romboedrică. Feritele spinelice simple pot forma între ele soluții solide în orice proporție, putând fi reprezentate prin formula:  $M_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+}[M_{1-x}^{2+}\text{Fe}_{1+x}^{3+}]\text{O}_4$ , care rezumă toate posibilitățile. De exemplu pentru  $x = 0,8$  se cunoaște o ferită de compoziția  $\text{Co}_{0,8}^{2+}\text{Fe}_{2,2}^{3+}\text{O}_4$ . Considerând formula de mai sus, când  $x = 1$ , rezultă spinel normal, iar când  $x = 0$ , rezultă spinel invers [1]. Ferita de cobalt are structura cristalină de spinel invers partial cu formula  $(\text{Co}_\delta\text{Fe}_{1-\delta})(\text{Co}_{1-\delta}\text{Fe}_{1+\delta})\text{O}_4$  [93]. Structura cristalină a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  este prezentată în figura 4.

Ferita de cobalt este un spinel invers de tip  $\text{B(AB)O}_4$ , iar celula elementară conține 32 ioni  $\text{O}^{2-}$ , lăsând 64 de goluri (interstiții) tetraedrice și 32 de goluri octaedrice. 8 ioni de  $\text{B}^{3+}$  ocupă goluri tetraedrice, iar 8 ioni  $\text{A}^{2+}$  și restul de 8 ioni  $\text{B}^{3+}$  sunt distribuiți întâmplător în 16 goluri octaedrice. Suma valențelor cationilor este constantă și egală cu opt:  $\text{A}^{2+} + 2\text{B}^{3+} = 8$  [1], în cazul spinelului invers cum ar fi  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , cationul de cobalt ocupă jumătate din golurile octaedrice. Jumătate din

cationii  $\text{Fe}^{3+}$  ocupă cealaltă jumătate din golurile octaedrice, iar restul golurile tetraedrice.

Prin adăugarea Fe la  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , ambii ioni de  $\text{Fe}^{2+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$  există în  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  și acești ioni ocupă golurile octaedrice și tetraedrice în proporții diferite. Prin creșterea conținutului de fier în  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  structura cristalelor trece de la faza de spinel normal la spinel invers. Faza spinel normal domină în jurul valorii lui  $x = 0,55$  iar faza de spinel invers la valoarea  $x = 0,93$ . În faza spinel normal majoritatea ionilor de  $\text{Fe}^{2+}$  ocupă punțile interstițiilor octaedrice, iar în faza de spinel invers se observă ionii  $\text{Fe}^{2+}$  octaedrici și  $\text{Fe}^{3+}$  tetraedrici. Ionii de  $\text{Co}^{2+}$  migrează din golurile octaedrice în cele tetraedrice, înlocuind ionii de  $\text{Fe}^{2+}$  la o valoare a lui  $x$  mai mare 1,22 [95].

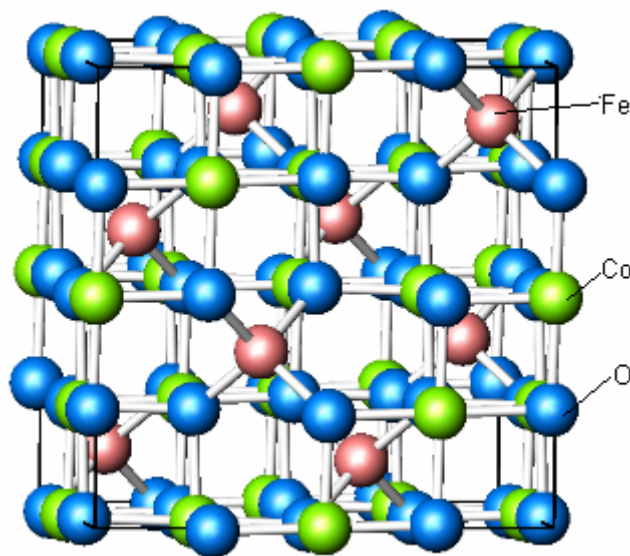


Fig 4 Structura cristalină a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [94]

### 1.4.3. Metode de obtinere a feritelor de cobalt

S-au dezvoltat metode de obținere a dimensiunii nanoparticulelor feritelor de cobalt prin ajustare fină. Această metodă face posibilă producerea particulelor primare neagregate. Tamura și Matijevic propun o metodă de obținere a particulelor de ferită de cobalt având diferite morfologii. Această metodă se bazează pe dezvoltarea structurii feritelor din gelurile hidroxizilor feroși în prezența agenților de oxidare blânzi. Particulele de ferită obținute au dimensiuni submicrometrice [96].

Nanomaterialele magnetice de ferită de cobalt se pot sintetiza prin dispersia particulelor în matrici inerte, silice amorfă sau polimeri. Calea de sinteză a complexilor polimerizați prin metoda sol-gel poate fi utilizată la obținerea diferitelor oxizi micști, în special a feritelor de cobalt și de nichel. Această metodă prezintă un control mai bun în stoechiometria produșilor, utilizând temperaturi scăzute de sinteză și timp scurt de reacție în comparație cu celelalte căi de sinteză, în special cu metoda reacției în stare solidă. În plus, metoda polimerizării complexului oferă o mai bună reproductibilitate comparativ cu reacția în stare solidă [97]. Pulberile preparate pot dezvolta porozități esențiale după uscare și după tratamentul termic pot arăta o creștere în densitate [98].

Ferita de cobalt cu compoziție variabilă se poate obține cu metoda ceramică prin calcinarea la 1050°C a amestecului de carbonat de cobalt și oxid de fier sau prin coprecipitare din soluția clorurilor urmată de descompunerea la 1000°C. Al doilea produs este mai omogen și cu o activitate catalitică mai ridicată. Activitatea catalitică depinde de factori cum sunt suprafața specifică a feritelor, compoziția chimică a spinelului, distribuția structurală a cationilor, structura electronică [99].

Alte metode de obținere a oxizilor multi-metalici, folosite în laborator, se bazează pe sinteza alcoxizilor metalici, urmată de descompunerea termică la diferite temperaturi în aer [100]. În ultimii ani, în special datorită precursorilor mai ieftini și manipulărilor relativ simple, metoda sintezei prin autocombustie a devenit atractivă pentru fabricarea pulberilor ceramice multicomponente omogene și neagregate și la temperatură scăzută [101].

Nanoparticulele de ferită cu structură spinelică și cu anizotropie magnetocristalină ridicată, coercitivitate ridicată și magnetizare de saturație moderată se obțin prin diverse metode: combustia în mori cu bile a amestecului de acetati (acetatului de fier și acetatului de cobalt), precipitarea din soluțiile clorurilor de cobalt și fier, metoda ceramică din oxizii fini de cobalt și fier [102], reducerea hematitelor cu Co sau H<sub>2</sub>, coprecipitarea M<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> cu baze NaOH/NH<sub>4</sub>OH în soluții apoase și oxidarea gelurilor hidroxizilor feroși, precipitare în emulsii uleioase utilizând ciclohexan ca fază uleioasă, procese hidro/solvotermale și descompunerea termică a diferiților precursori [103].

Natura precursorilor joacă un rol important în sinteza nanoferitelor. Metoda descompunerii compușilor coordinați heteropolinucleari permite obținerea oxizilor micști prin descompunere termică. Nanoparticulele magnetice acoperite de polimeri se obțin prin precipitarea in situ a materialelor magnetice în prezența polimerilor [155].

Pentru obținerea feritelor de cobalt se pot utiliza mai multe metode chimice: coprecipitarea, uscarea prin pulverizare [98], sinteza hidrotermală [104], procesele sol-gel [98, 105], metoda hidrolizei forțate [106], metoda Pechini modificată [107], metoda complexilor polimerici [108], metode sonochimice, metoda microemulsiilor [105], metoda ceramică tradițională [109], metoda alierii mecanice [110,111], metoda combustiei [112], metoda electrochimică [113]. Aceste metode pot duce la obținerea nanoparticulelor magnetice de înaltă cristalinitate și dimensiuni uniforme [114].

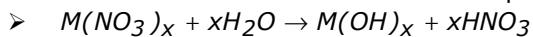
#### 1.4.3.1. Metoda coprecipitarii

Metoda coprecipitarii se bazează pe coprecipitarea ionilor metalici corespunzători sistemului oxidic urmărit sub formă de carbonați oxalați, hidroxizi, urmată de separarea precipitatului, spălarea acestuia și calcinarea la diferite temperaturi.

Precipitarea chimică și coprecipitarea sunt căi economice pentru producția în cantități mari a particulelor ultrafine de ferită de cobalt [115].

Obținerea feritelor de cobalt prin reacția de precipitare cu baze din soluția sărurilor metalice a fost realizat de Blesa și Matijevic, care au propus o schemă de reacție complexă în care cationul metalic este precipitat inițial sub forma hidroxidului polimeric. Acest hidroxid este deshidratat cu formarea structurii cristaline a feritei de cobalt. Adschiri a studiat sinteza continuă a particulelor fine de oxizi metalici utilizând apa în condiții supercritice ca mediu de reacție. Particulele fine de oxizi metalici se formează la contactul azotaților metalici cu apa supercritică din sistem. Conform autorilor, particulele fine se produc datorită apei supercritice

care cauzează deshidratarea rapidă a hidroxizilor metalici. Cele două reacții consecutive duc la formarea oxizilor metalici prin hidroliză și deshidratare [116]:



Utilizarea apei supercritice crește gradul de deshidratare, ducând la obținerea particulelor cu dimensiuni mici, reacția fiind afectată de difuzia particulelor. Vîscozitatea gazelor și difuzivitatea apei în regiunile critice conduc la limitarea transferului de masă [116].

Yeong a studiat proprietățile magnetice ale nanoparticulelor de ferită de cobalt sintetizate prin precipitare din soluții apoase omogene. Media dimensiunii particulelor poate varia între 2-14 nm, prin controlul temperaturii de coprecipitare a ionilor de  $\text{Co}^{2+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$  în soluții alcaline. Dimensiunea medie a particulelor crește cu creșterea temperaturii de precipitare. Nanoparticulele obținute la temperaturi între 40-60°C prezintă o relaxare superparamagnetică la temperatura camerei [102].

Feritele de cobalt pot fi obținute continuu prin termohidroliză, sub formă de granule foarte mici. Tratamentul termic la 650°C a pulberilor obținute prin coprecipitare conduc la particule nanometrice cu structură spinelică. Câmpul coercitiv al acestor pulberi este foarte ridicat fiind comparabil cu pulberile supercritice obținute prin tratament termic la aceeași temperatură [117]. Proprietățile magnetice ale nanoparticulelor de ferită obținute prin metoda coprecipitării depind de pH, concentrația sărurilor, temperatură, viteza de agitare [118].

Avantajele metodei coprecipitării constă în controlul relativ ușor al dimensiunilor și distribuției dimensiunilor și faptul că nu necesită tratamente mecanice suplimentare sau tratamente termice. Dimensiunile nanoparticulelor cresc liniar cu temperatura de calcinare [119].

Prin metoda coprecipitării se poate obține pe lângă spinelul  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  și  $\text{Co}_2\text{FeO}_4$ . Prin tratament termic la 570 K se formează o singură fază spinelică  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  care este chimic omogenă, iar peste 1170 K se obține doar spinelul omogen  $\text{Co}_2\text{FeO}_4$  [120].

Nanoparticulele de ferită de cobalt se obțin prin coprecipitarea soluției apoase de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  și  $\text{FeCl}_3$  în raport molar  $\text{Co/Fe}: \frac{1}{2}$  cu soluție apoasă de  $\text{NaOH}$  la fierbere [121, 122]. S-a mai folosit ca agent  $\text{KOH}$ , iar ca stabilizator acidul citric. În soluție apoasă particulele obținute sunt coloidale [74].

Când se utilizează soluția de amoniac ca precipitant, este necesar a lua în considerare pierderi de ioni metalici care afectează coprecipitarea. Când se utilizează o cantitate mică de amoniac, precipitarea completă a ionului metalic nu se realizează, iar prin utilizarea unei cantități mai mari de amoniu se observă o pierdere considerabilă a ionilor, datorită formării aminocomplexilor, modificând stoechiometria. Pulberile obținute au fost spălate cu apă deionizată pentru eliminarea impurităților și cu etanol pentru evitarea formării aglomeratelor, după care pulberea a fost uscată și apoi calcinată pentru obținerea nanocompozitelor de ferită de cobalt [98].

Fluidele magnetice sunt suspensii coloidale, particulele fiind dispersate în lichid și stabilizate prin intermediul surfactantului. Au fost astfel sintetizate nanopulberi de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  prin tehnica coprecipitării chimice utilizând soluții de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , tratate cu soluție de  $\text{NH}_3$ , obținându-se un precipitat de culoare neagră. După spălarea precipitatului pentru eliminarea posibilelor rezidii de cloruri, se lasă la uscat pulberile cristaline de ferită. Apoi se

adaugă acidul oleic, ca surfactant la temperatura de 80°C. Se adaugă lichidul de încărcare care în acest caz este kerosenul, separându-se în final fluidul magnetic [123].

Ferofluidurile ionice bazate de ferite de cobalt stabile se mai obțin printr-un procedeu în trei etape. Prima etapă constă în sinteza nanoparticulelor de ferită de cobalt prin coprecipitarea Co(II) și Fe(III) în mediu alcalin. A doua etapă presupune decaparea suprafeței nanoparticulelor, prin tratare cu acid azotic, iar a treia etapă presupune peptizarea nanoparticulelor prin reducerea tăriei ionice în mediu apos [124, 125]. Nanoparticulele feritelor de cobalt se pot obține și prin metoda coprecipitării prin pulverizare, obținându-se dimensiuni ale particulelor mai mici și mult mai uniforme decât a feritelor obținute prin metoda coprecipitării [113].

### 1.4.3.2. Metoda sol-gel

**Metoda sol-gel** a fost utilizată în special la obținerea compozitelor rezultate prin încorporarea de particule oxidice în matrici nemetalice [126, 127]. Obținerea nanocristalitelor prin metodele obișnuite este greu de realizat, deoarece se aglomerează cu formare de agregate, ceea ce face dificilă exploatarea proprietăților acestora.

Pentru limitarea creșterii cristalelor și a agregării particulelor, se practică sinteza directă a nanocompozitelor, prin includerea nanoparticulelor într-o matrice corespunzătoare. De exemplu sisteme ca  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [128],  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  [129],  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [130, 131],  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [132],  $(\text{NiZn})\text{Fe}_2\text{O}_4$  [133-135] înglobate în matrici cum ar fi  $\text{SiO}_2$ , au fost preparate prin metode sol-gel.

Matricea amorfă are un rol deosebit de important în reducerea mișcării particulelor, precum și a creșterii dimensiunilor acestora în timpul formării nanocristalelor, prin limitarea aglomerării (în funcție și de condițiile de obținere) și realizarea unei distribuții înguste a dimensiunilor. Proprietățile nanoparticulelor dispersate în matrici solide diferă semnificativ de cele ale materialului masiv [136].

Unul dintre avantajele majore ale metodei sol-gel este prepararea unor solide necristaline în sisteme care nu pot fi obținute în această formă prin metode bazate pe utilizarea unor temperaturi ridicate. De asemenea se pot obține materiale solide cu structuri predeterminate prin modificarea condițiilor experimentale. De exemplu: condensarea prin hidroliză în cazul unui conținut scăzut de apă duce la formarea unor polimeri liniari care permit obținerea de fibre, în timp ce, în cazul unui conținut ridicat de apă se obțin rețele polimerice, care pot fi ușor convertite în materiale sticloase [136, 137].

În cadrul metodei sol-gel există numeroase variante de sinteză, publicate în literatura de specialitate, care urmăresc obținerea de nanoparticule cât mai fine, în condiții avantajoase [41, 138-140]

Nanoparticulele de ferită de cobalt obținute uzual au o tendință puternică de agregare, exploatarea acestor proprietăți fizice putând fi foarte dificilă. Dispersia nanoparticulelor în matrici este o metodă importantă pentru reducerea aglomerării particulelor iar această tehnică permite stabilizarea acestor particule. Procesul sol-gel are multe avantaje privind obținerea materialelor compozite anorganice care conțin particule magnetice fin dispersate. Procesul este favorizat de o bună și omogenă dispersie a particulelor în matricile anorganice. Matricile de silice amorfe obținute prin metoda sol-gel sunt gazde excelente pentru diferite tipuri de nanoparticule suportate, natura poroasă a matricilor de silice amorfe furnizând poziția de nucleație pentru nanoparticulele magnetice și minimizarea fenomenului de agregare [141].



În ultimii ani, procesul sol-gel, a fost utilizat pentru obținerea compozitelor magnetice prin incorporarea materialelor feromagnetice în matricile ceramice. Acest tip de compozite format din particulele nanocristaline dispersate în matrici inerte cu raport suprafață/volum ridicat prezintă proprietăți diferite față de materialele monolit. Interacțiunile dintre nanoparticulele magnetice și matrice pot fi utilizate la controlul proprietăților magnetice și al stabilității acestor materiale. Particulele din compozite prezintă stabilitate structurală și rezistență mecanică ridicată. Aceste proprietăți depind de dispersia feritelor în matrici și microstructura compozitelor. O mai bună cunoaștere a compozitelor poate fi obținută prin determinarea dimensiunii și distribuției particulelor [142].

Calea sol-gel poate furniza sisteme de oxizi multi-componente cu compoziții omogene și se poate folosi la prepararea multor pulberi oxidice de puritate ridicată, respectiv filme cu structură spinelică [109]. Dispersia nanoparticulelor poate fi îmbunătățită obținând geluri de o porozitate ridicată. Au fost realizate suprafețe specifice ridicate și volume de pori mari prin uscarea gelurilor în condiții supercritice [17, 143, 144].

Nanocompozitele magnetice de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  au fost obținute prin metoda sol-gel prin adăugarea acidului clorhidric la azotații metalici, controlând prin tratament termic temperatura. Astfel s-au obținut compozite cu dimensiunea particulelor diferite [145]. Relațiile dintre porozitatea micro/macro, structură, morfologie, proprietăți magnetice și precursori metalici sunt aspecte importante pentru aplicabilitatea metodei sol-gel [146].

Formarea feritei de cobalt are loc prin mecanisme diferite în funcție de precursorii selectați pentru prepararea xerogelurilor.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nestoechiometric sau nanoparticulele de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dispersate pe matricea de silice amorfă se obțin la  $350^\circ\text{C}$  pornind de la acetatul sau azotații metalici, în funcție de capacitatea de coordonare diferită a acestor anioni.

Xerogelurile  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  se pot obține pornind de la amestecul de azotați de cobalt (II) și fier (III) în amestec cu tetraetilortosilicat, urmată de hidroliza și policondensarea alcoxidului, cu formarea gelului, care este apoi uscat și calcinat la diferite temperaturi [142].

Feritele de cobalt dispersate în matrici de silice prin metoda sol-gel au formă monolitică, iar prin uscarea acestor particule se formează în matricile de  $\text{SiO}_2$  nanoparticule de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , dimensiunile acestora crescând cu creșterea temperaturii, ducând la creșterea magnetizării de saturație și a coercitivității [142].

Feritele de cobalt prin metoda sol-gel se mai pot obține în porii oxidului de aluminiu anodic (AAO). Precursorii metalici,  $\text{FeCl}_3$  și  $\text{Co}(\text{OAc})_2$ , se dizolvă în soluție de acid citric și etilenglicol, după care soluția formată este agitată intens și încălzită pentru a induce esterificarea. Soluția transparentă se evaporă pentru eliminarea excesului de etilenglicol, vâscozitatea depinzând de gradul de evaporare a etilenglicolului. Template-ul AAO este imersat în soluție și agitat intens, pentru a permite încorporarea feritelor de cobalt în golurile template-ului, iar în final se usucă [147].

Nanocristale superparamagnetice de  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_4$  dispersate în matricea de silice au fost obținute prin reducerea oxizilor metalici dispersați în xerogelul de silice, utilizând tetraetilortosilicat și azotații metalici sau acetati metalici ca precursori. În acest caz oxidul mixt Fe-Co este faza predominantă dispersată în matrice, care coexistă cu ionii cobaltului metalic și fazele minore [148].

Nanocristalele de ferită de cobalt coloidale se pot obține printr-o metodă sol-gel modificată, bazată pe procedeul lui O`Brian (utilizat pentru sinteza  $\text{BaTiO}_3$ ). Această sinteză implică hidroliza într-o singură etapă la temperatură ridicată a



precursorilor alcoxi-metalici ducând la obținerea de nanoparticule uniforme, acoperite cu solvenți organici foarte bine dispersate. Proprietățile structurale și magnetice a acestor nanocristale de ferită de cobalt sunt similare cu  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  monolit cu coercitivitate foarte ridicată la temperaturi joase [149].

Prin utilizarea metodei sol-gel se pot obține cu succes particule de tip "core-shell" în care feritele de cobalt sunt nucleele magnetice și silica ( $\text{SiO}_2$ ) este învelișul. Faza simplă de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  acoperit cu silice poate fi parțial format prin uscarea gelurilor la  $400^\circ\text{C}$ . La aceste clustere se poate observa interacțiunea cu matricea prin legături Si-O-Fe, interacțiunea având maximum la  $600^\circ\text{C}$ . La temperaturi mai joase clusterelor feritelor de cobalt cresc în nanocristale, întrucât interacțiunile Si-O-Fe sunt distruse [150]. Legătura Si-O-Fe (Co) se formează la concentrații ridicate a nanoparticulelor de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  în matricea de silice. În cazul nanocompozitelor care conțin concentrații scăzute de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  legăturile Si-O-Fe (Co) se formează la temperaturi foarte ridicate ( $1200\text{ K}$ ). Numărul legăturilor Si-O-Fe (Co) crește cu creșterea concentrațiilor nanoparticulelor în matrice [151].

Proprietățile magnetice tipice ale nanoparticulelor depind puternic de forma și dimensiunea particulelor, de interacțiunile particulă-matrice și de gradul de dispersie în matrice. Astfel nanoparticulele de ferită de cobalt dispersate în aerogeluri cu porozitate ridicată, au fost obținute prin metoda sol-gel, folosind ureea ca și catalizator bazic de gelifiere, pentru o gelifiere mai rapidă. Metoda sol-gel prezintă un mare interes deoarece gelifierea este rapidă evitându-se precipitarea hidroxizilor metalici. Aerogelurile foarte poroase pot fi obținute prin uscare supercritică în autoclave care permit eliminarea a unui volum mare de solvent din interiorul porilor fără distrugerea acestora. La temperaturi mai ridicate de calcinare crește porozitatea aerogelurilor finale care conțin nanoparticulele de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dispersate în  $\text{SiO}_2$  amorf. Astfel la  $950^\circ\text{C}$  se obțin ferite de cobalt cu o porozitate mai ridicată decât la  $750^\circ\text{C}$ , deoarece prin calcinarea la  $900^\circ\text{C}$  are loc conversia completă a fazei intermediare a ferihidritelor și a straturilor hidroxizilor de cobalt din nanocristalele de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foarte bine dispersate în interiorul matricii de silice [152].

### 1.4.3.3. Metoda hidrotermală

Metoda hidrotermală este una din metodele economice, care permite un control bun al compoziției. În plus, sintezele hidrotermale nu necesita procesarea la temperaturi ridicate, iar procesele care au loc sunt simple [104].

Metoda hidrotermală pentru sinteza nanoparticulelor  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  are ca și caracteristici reacția la temperatură joasă, reactanți ieftini, produși puri și productivitate ridicată. Această metodă este versatilă pentru sinteza altor spineli feritici. Prin adăugarea polietilenglicolului în sistem se obțin compuși mai cristalini, producând modificări ale morfologiei nanoparticulelor de ferită și creșterea valorilor magnetizării de saturație [153]. Pulberile oxizilor sintetizați în condiții supercritice sunt relevante din punct de vedere a calității, întrucât se prezintă sub formă de granule nanometrice cu morfologie controlată, bine cristalizate [117].

Solubilitatea cationilor precipitați joacă un rol critic în obținerea produsului dorit. Este necesar controlul riguros al pH-ului și al temperaturii pentru a prevenii precipitarea prematură a fierului în reactor. Există două tehnici hidrotermale continue: la rece și la cald. Tehnica amestecării la rece conduce la produși cu conținut scăzut de impurități comparativ cu tehnica amestecării la cald. Tehnica amestecării la rece a fost aplicată cu succes la obținerea nanoparticulelor uniforme de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Mecanismul de formare a particulelor constă în precipitarea hidroxizilor metalici în condiții normale, urmată de creșterea temperaturii suspensiei de hidroxizi

metalici, când se obțin oxizii metalici. Tehnica amestecării la cald, implică precipitarea oxizilor metalici prin adăugarea soluțiilor calde de hidroxizi [116].

Nanoparticulele de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  pot fi preparate la temperaturi 164-192°C prin metoda hidrotermală cu încălzire cu microunde, în timp ce metoda stării solide necesită temperaturi în jurul valorilor de 800°C. Recent s-a dezvoltat metoda sintezei hidrotermale supercritice ( $T > 374^\circ\text{C}$ ,  $P > 22,1 \text{ Mpa}$ ), utilizată pentru sinteza  $\text{CoO}$ . Constanta dielectrică a apei în condiții supercritice este mult mai mică decât a apei în condiții subcritice. Raportul de hidratare (reacția hidrotermală) a sărurilor metalice crește cu descreșterea constantei dielectrice a apei și cu descreșterea solubilității oxizilor metalici. Nucleația poate conduce la nivele ridicate a suprasaturării, formându-se particule fine în apa supercritică bazate pe teoriile nucleației convenționale. Astfel spinelul  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  poate fi sintetizat prin sinteza hidrotermală continuă, metodă bazată pe condițiile subcritice și supercritice ale lui Teja și Hao, care are la bază solubilitatea relativă a cationilor, care joacă un rol critic în formarea produșilor. pH-ul, temperatura, timpul de reacție, raportului molar  $\text{Co}^{2+}$  la  $\text{Fe}^{3+}$  și coexistența cationilor influențează semnificativ formarea și caracteristicile feritelor de cobalt formate [154].

În sinteza  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  în condiții supercritice, au loc conform următoarele procese [154]:

- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 2\text{NO}_3^-$
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + 3\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_x^{2-x} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{Co}(\text{OH})_2 \downarrow \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{Co}(\text{OH})_3^-$
- $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_y^{3-y} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{Fe}(\text{OH})_4^-$
- $\text{Co}(\text{OH})_3^- + \text{Fe}(\text{OH})_4^- \rightarrow \text{CoFe}_2\text{O}_4 \downarrow + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{OH}^-$
- $6\text{Co}(\text{OH})_3^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Co}_3\text{O}_4 \downarrow + 6\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{Co}_3\text{O}_4 + 12\text{Fe}(\text{OH})_4^- \rightarrow 6\text{CoFe}_2\text{O}_4 \downarrow + 18\text{H}_2\text{O} + 12\text{OH}^- + \text{O}_2 \uparrow$
- $2\text{Fe}(\text{OH})_4^- \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \downarrow + 2\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Co}(\text{OH})_3^- \rightarrow \text{CoFe}_2\text{O}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$
- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 8\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CoFe}_2\text{O}_4 + 8\text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$

$\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a fost sintetizată și prin metoda cu EDTA în condiții hidrotermale. Nu se poate controla formarea nanoparticulelor de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  utilizând ca agenți de complexare ionii citrat. Citrații sunt liganzi biologici importanți pentru ionii metalici. Citrații pot modifica forma și au un control eficient asupra formelor din nanostructurile mai multor ferite. Prin metoda hidrotermală se sintetizează cristale octaedrice cu dimensiuni submicronice de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de puritate ridicată, iar prin introducerea citraților se poate controla procesul de precipitare. Feritele de cobalt cu morfologie uniformă sintetizate prin metoda hidrotermală care utilizează citrați asigură controlul morfologiei cristalitelor implicând o creștere mai rapidă în direcția [1 1 1] în timpul formării fazei feritice [155].

#### 1.4.3.4. Metoda precursorilor polimerici

*Metoda Pechini* de sinteză a sistemelor oxidice [4] denumită și metoda precursorilor polimerici, are la bază obținerea unui precursor polimeric (rășină polimerică), între un acid hidroxicarboxilic (acidul citric) care cu ionii metalici introduși în sistem (azotați metalici) formează chelați metalici (citrați) și un alcool polihidroxilic (etilen glicol). Metoda poate fi utilizată pentru obținerea sistemelor spinelice, prezentând avantajul că nu necesită temperaturi ridicate de calcinare, permite un control bun al stoechiometriei și este reproductibilă. Metoda complexului polimeric presupune două tipuri de reacții: formarea complexului metal-acid citric și reacțiile de esterificare succesive dintre acid citric și etilenglicol [108].

Metoda precursorilor polimerici (metoda polimerizării) este una dintre procedeele care sunt rentabile din punct de vedere economic și permit un grad ridicat de control al compoziției. Metoda precursorilor este calea economică de fabricare a pulberilor ultrafine. Pentru evitarea compromiterii purității și proprietăților feritelor spinelice sau a agregatelor este nevoie de urmărit în timpul preparării precursorilor solizi dacă se poate realiza o distribuție uniformă la nivel atomic, a ionilor de  $\text{Co}^{2+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$  [114].

Prepararea nanocompozitelor de ferită de cobalt prin metoda polimerizării soluțiilor apoase mixte a acidului acrilic în prezența sărurilor metalice urmată de procesul de piroliză, are avantajul formării nanocristalitelor de ferită de cobalt omogene cu excelente performanțe magnetice [114].

Feritele de cobalt spinelice nanocristaline se pot prepara prin calea polimer-pirolitică utilizând ca precursori poli-acrilatul de Co și Fe. Acidul poli-acrilic prezintă multe grupări carboxilice care formează chelați cu ionii existenți în sistem, cu formarea unui sol, iar ulterior a unui gel (ramificat) care asigură o amestecare omogenă a ionilor și împiedică agregarea particulelor în timpul calcinării. Precursorii polimerici se formează simultan în situ prin polimerizarea soluției apoase a acidului acrilic în prezența azotatului de Co și azotatului de Fe utilizând ca inițiator  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  care este și promotorul polimerizării [114]. Această metodă a polimerizării complexului se utilizează pentru obținerea: feritelor de stronțiu, feritelor de nichel-zinc, de nichel respectiv a feritelor de cobalt.

#### 1.4.3.5. Metoda microemulsiei

**Metoda microemulsiilor** poate fi împărțită în: metoda micelilor normale (emulsii de ulei în apă) respectiv metoda micelilor inverse (emulsii de apă în ulei). În ambele cazuri, se adaugă surfactanți pentru a forma micelii sferice, cu dimensiuni cuprinse în domeniul 10-100 nm [7, 156].

Pentru obținerea sistemelor oxidice sub formă de nanoparticule se folosește în general metoda micelilor inverse, când picăturile ultrafine de soluție apoasă (ce conțin sărurile metalelor respective) aflate în suspensie în componentul organic, acționează ca un microreactor. Emulsia este tratată cu soluție de NaOH, când are loc coprecipitarea hidroxizilor ionilor metalici în interiorul picăturilor. În cazul metodei microemulsiilor, prin modificarea concentrației fazei disperse, a concentrației ionilor metalici în soluție, a concentrației surfactantului, devine posibilă "proiectarea" dimensiunilor, proprietăților și implicit a aplicațiilor sistemelor oxidice obținute [157].

În vederea obținerii de nanoparticule oxidice, s-a utilizat și metoda microemulsiilor combinată cu ultrasonarea [26]. Efectul chimic al ultrasonării se datorează fenomenului de cavitație acustică, determinând formarea unor picături

foarte fine de soluție apoasă, de ordinul nanometrilor și implicit a unor nanoparticule oxidice foarte fine [158].

Sinteza fluidelor magnetice prin metoda microemulsiei este afectată de mai multe probleme: în primul rând, cantitatea de material solid care poate fi obținut prin metoda microemulsiei este mică, în special comparativ cu concentrația surfactantului. Fluidele magnetice finale obținute sunt adesea prea diluate din punct de vedere a răspunsului magnetic. Un mare dezavantaj a acestei metode este costul de producție foarte ridicat [158, 159].

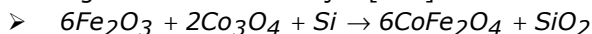
Sinteza ferofluidelor magnetice prin tehnologia microemulsiilor presupune dizolvarea soluțiilor de sulfat de cobalt și azotat de fier în soluția apoasă de  $\text{NH}_3$ . Se prepara microemulsii compuse din bromură de cetilamoniu, n-butanol și n-octan. Ambele microemulsii sunt amestecate cu formarea nanoparticulele de ferită de cobalt de culoare brun-închis [158].

Nanoparticulele de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  mai pot fi uzual sintetizate prin coprecipitarea utilizând micelii normale. Metoda microemulsiei poate produce nanoparticule calitative de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , cu distribuția dimensiunii peste 15%.

Tehnica microemulsiei este mult mai bună pentru prepararea feritelor de cobalt din punct de vedere al controlului dimensiunii particulelor, comparativ cu metoda coprecipitării în soluții omogene [118, 160].

#### 1.4.3.6. Metoda sintezei mecanochemice

Sinteza mecanochemică este o metodă importantă datorită obținerea nanocompozitelor de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$  cu proprietăți magnetice. Sinteza se realizează în moara cu bile de înaltă energie în care se încarcă amestecul stoichiometric de reactanți, urmată de tratament termic la  $900^\circ\text{C}$  în aer. Pulberile amorfe de siliciu sunt adăugate amestecului inițial [161]:



Energia de coliziune solicitat de moara mecanică în procesele mecanochemice este relativ mică, semnificativ mai mică decât energia de coliziune solicitată pentru fabricarea materialelor nanocristaline și nanocompozite. Producția la scară largă este posibilă prin utilizarea morilor mecanice la scară industrială. Reacțiile mecanochemice din morile mecanice permit controlul dimensiunii particulelor și nu necesită gaz inert. Această metodă prezintă aplicații (comerciale) de fabricare a particulelor magnetice ultrafine, utilizabile ca materii prime pentru alte materiale ultrafine [115].

Nanoparticulele feritelor de cobalt se pot prepara prin metoda mecanochemică utilizând precipitarea hidroxi/oxihidroxi urmată de amestecarea mecanică și tratamentul termic ulterior. Măcinarea are loc la viteză mică și nanoparticulele se obțin într-un timp relativ scurt [162].

După cum am amintit metoda mecanică presupune două etape: (1) coprecipitarea și (2) măcinarea mecanică a precursorului de coprecipitare [104]. Măcinarea prelungită cauzează contaminarea și creșterea dimensiunii particulelor, astfel ca este necesar ca măcinarea să aibă loc la viteză mică, în timp relativ scurt și fără tratament termic. Feritele de cobalt se obțin după spălare cu apă deionizată și calcinare la  $300^\circ\text{C}$  [163].

Tehnica alierii/activării mecanice este foarte avantajoasă pentru sinteza diverselor amestecuri de compuși oxidici, inclusiv a materialelor electroceramice. S-au urmărit evoluțiile fazelor și proprietățile magnetice ale nanoparticulelor de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  preparate prin tehnica alierii mecanice utilizând pulberile cobaltului metalic și hematitei în raport 1:1, în atmosferă de aer, utilizând o moară vibratoare de înaltă

energie. În aceste ferite coexistă particulele superparamagnetice și ferimagnetice [111].

#### 1.4.3.7. Metoda combustiei

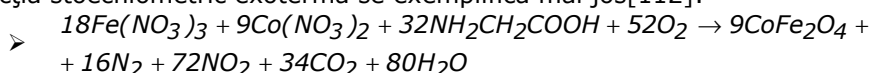
**Metoda combustiei** reprezintă o tehnică importantă pentru obținerea de sisteme oxidice cu proprietăți performante. Caracteristica acestei metode constă în utilizarea exotermicității unei reacții chimice (redox) pentru obținerea materialului dorit. Avantajele metodei prin combustie sunt: simplitatea procesului, rapiditatea (toate reacțiile decurg în doar câteva minute, spre deosebire de alte metode care necesită timp îndelungat de procesare) echipamentul simplu (nu sunt necesare echipamente sofisticate la această metodă), toate materialele utilizate în această metodă sunt relativ ieftine comparativ cu alte metode [93].

Au fost dezvoltate numeroase variante ale acestei metode, bazate pe utilizarea diferiților agenți combustibili cu proprietăți avantajoase [164], precum și utilizarea precursorilor metalici ce conțin în molecula lor, cel mai frecvent ca ligand, un component organic [165].

Metoda combustiei este o metodă foarte simplă, rapidă și ieftină, ce nu implică etape intermediare de descompunere și/sau calcinare. Controlul stoechiometriei și dimensiunii cristalitelor este simplu având importante influențe asupra proprietăților magnetice a feritelor. Cheia acestei metode, este căldura necesară susținerii reacției chimice să fie furnizată de reacția proprie și nu de o sursă externă. Produsul rezultat este cristalină fără aglomerări, având o consistență chimică omogenă ridicată și pură [166].

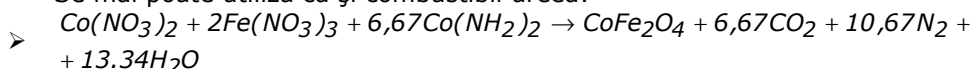
Prin introducerea metodei combustiei se accelerează sinteza materialelor complexe, consumul de energie este mai mic față de metodele tradiționale și rezultă dimensiuni mici ale cristalitelor. În concluzie, această metodă este rapidă și reproductibilă [112].

Procesul de formare a feritelor de cobalt prin combustie poate dura 15 min [167]. Glicina este considerată un combustibil energetic pentru reacția de combustie, reacția stoechiometrică exotermă se exemplifică mai jos [112]:



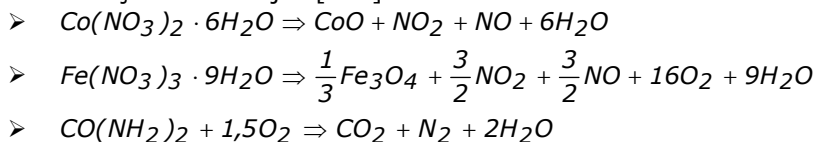
Temperatura este unul din efectele importante asupra dimensiunii particulelor pulberilor rezultate din reacția de combustie. Prin ajustarea raportului glicină la azotat poate fi controlată temperatura de reacție și prin controlul dimensiunii cristaline rezultate [112].

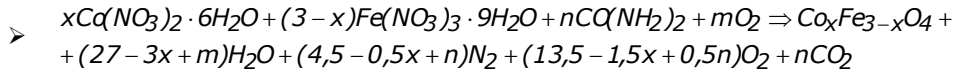
Se mai poate utiliza ca și combustibil ureea:



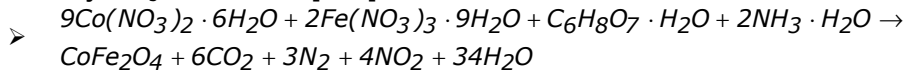
După finalizarea completă a reacției de combustie se obține un produs poros negru.

Reacția de combustie în prima fază pornește de la descompunerea azotaților conform reacțiilor de mai jos [166]:





Nanopulberile de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizate prin metoda combustiei la temperatură scăzută, prin reacția redox dintre compuși cu grupe carboxilice care funcționează ca reducător și  $\text{NO}_3^-$  ca oxidant [101]:



Metoda autocombustiei sol-gel este utilizată pentru obținerea nanomaterialelor oxidice și este extinsă la prepararea nanocompozitelor de ferită de cobalt în silice. Gelul obținut prin amestecarea azotaților metalici, acidului citric, amoniac (faza pură) și tetraetil-ortosilicatul este convertită direct la compozitele de ferită de cobalt în silice prin reacția rapidă de autocombustie. Această reacție de combustie implică inducerea termică autocatalitică a reacției de oxido-reducere dintre ionii azotat și ionii citrat. Pulberile nanocompozite obținute prin această metodă sunt nanoparticule sferice mici și omogen dispersate în matricea de silice mezoporoasă [168].

Recent această metodă a fost modificată în direcția obținerii nanoparticulelor oxidice direct prin procesul autocombustiei sol-gel. Calea autocombustiei prezintă multe avantaje: precursori ieftini, timpul scurt de obținere, încălzire modestă, simplitate. Astfel adoptarea acestei metode pentru obținerea feritelor de cobalt este benefică datorită proprietăților magnetice și catalitice foarte bune ale acestora. Este nevoie de o verificare prealabilă a parametrilor: compoziția amestecului inițial, pH-ul soluțiilor, modalitățile de formare a gelurilor și temperatura de combustie inițială. Prin variația pH-ului între 1-7 se obține soluția precursorilor  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  cu diferite proprietăți [169].

#### 1.4.3.8. Metoda descompunerii termice a precursorilor

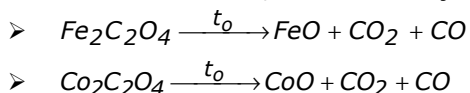
Această metodă implică două etape:

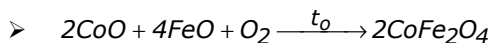
- obținerea precursorului care conține ionii metalici corespunzători, în raportul dorit,
- descompunerea termică.

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

Prin descompunerea termică a oxalaților metalici micști rezultă oxizii metalici micști la temperatură joasă. Metoda descompunerii termice are loc în trei etape, prima etapă este atribuită deshidratării și formării amestecului anhidru care este descompusă în a doua etapă la amestecul  $\text{CoC}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . În a treia etapă  $\text{CoC}_2\text{O}_4$  este descompus la amestecul  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Amestecul este termic stabil la  $920^\circ\text{C}$ , apoi  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se reduce la  $\text{CoO}$ , care reacționează direct cu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cu formarea  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [170,138].

Prin decompunerea termică a oxalatului de cobalt și oxalatului de fier se obțin oxizii de cobalt și fier la temperaturi  $400\text{-}600^\circ\text{C}$ , care prin tratament termic formează ferita de cobalt, conform reacțiilor de mai jos [171]:



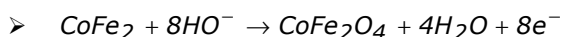
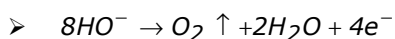


Cobaltitele de fier  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $1,21 \leq x \leq 2,35$ ) pot fi obținute sub formă de particule submicronice din amestecul precursorilor oxalat prin descompunere termică la  $900^\circ\text{C}$  și  $600^\circ\text{C}$ . Probele obținute la  $900^\circ\text{C}$  sunt formate dintr-o singură fază spinelică în care ionii de  $\text{Co}^{2+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$  sunt distribuiți între așezarea octaedrică și așezarea tetraedrică și ionii  $\text{Co}^{3+}$  sunt localizați doar în subdiviziunea octaedrică. Prin descompunere termică la  $600^\circ\text{C}$  se formează două faze spinelice: una bogată în ioni de cobalt și respectiv una bogată în ioni de fier. Cinetica transformărilor de fază este foarte lentă. După 120 ore de tratament, descompunerea este completă la oxid [172].

#### 1.4.3.9. Metoda depunerilor

Filmele de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  se pot prepara prin diverse tehnici de depunere, cum ar fi: depunerea laser, bombardarea catodului cu ioni pozitivi, depunerea sol-gel, electrodepunerea. Toate aceste metode necesită încălzirea substraturilor în timpul și/sau după depunerea filmului, întrucât nu se pot depune filme care pot fi degenerate prin expunere la temperaturi ridicate [173].

Calea electrochimică este o alternativă atractivă față de alte tehnici de depunere datorită învingerii deficienței datorat temperaturii ridicate. Avantajul căii electrochimice nu este temperatura joasă de depunere, dar se obțin în urma depunerii dimensiuni mici a granulelor, cu aplicații în mediile de înregistrare magneto-optice de înaltă densitate. Tehnica depunerii electrochimice la temperatura camerei împiedică inhalarea gazelor toxice produse la temperaturi ridicate. Calea electrochimică nu este interesantă doar pentru studiul reacțiilor chimice dar și pentru procesele ecologice. Oxidarea electrochimică la temperatura camerei în soluții alcaline poate duce la prepararea feritelor de cobalt cu grad înalt de oxidare. Această metodă are loc în două etape: în prima electrodepunerea filmelor de ferită și anodizarea în soluții apoase de KOH. Reacția electrochimică care prezintă anodizarea este data mai jos [173]:



**Depunere laser în impulsuri (PLD, pulsed laser deposition):** Filmele feritelor de cobalt epitaxiale fabricate prin depunere laser cu regim de impulsuri (PLD) se realizează pe substraturi de Si (1 0 0) și MgO (1 0 0). Filmele depuse direct pe substraturi de Si au texturile (1 1 1) în ciuda oxizilor nativi prezenți permanent pe suprafața siliconului. S-a găsit o dependență a câmpului coercitiv cu temperatura [174]. Coercitivitatea ridicată a filmelor atribuită tensiunii reziduale din filme și magnetizării de saturație sunt dependente de presiunea oxigenului. Ionii de oxigen din filme măresc interacțiunile dintre ionii magnetici rezultați, crescând saturarea magnetizării [175, 176].



### 1.4.3.10. Alte metode de obținere a feritelor de cobalt

Metoda polioliol se utilizează pentru obținerea diferitelor materiale oxidice nanocompozite eficiente cu forme variate (pulberi, lichide dispersate, paste). Metoda polioliol tipică, utilizează solvenți polioliol cu puncte de fierbere ridicate la dizolvarea precursorilor și reducerea ionilor metalici prin refluxare la temperaturi cuprinse între 150-200°C. Această metodă poate fi utilizată la generarea nanocompozitelor magnetic moi sau magnetic dure. Marele dezavantaj al acestei metode este neomogenitatea în încălzirile electric convective, prezența gradientilor de temperatură pot duce la distribuții largi a dimensiunii particulelor, în special a volumului mare a reactanților utilizați [177].

Metoda electrospinning este unica metodă de preparare a nanofibrelor oxidilor metalici, nanofibrelor de carbon, nanofibrelor de carbon metalic încrustate. Fibrele preparate prin electrospinning au o bună orientare, suprafețe specifice mari și stabilitate dimensională [178]. Fibrele compozite de ferite de cobalt /polivinilacetat se pot prepara prin metoda electrospinning utilizând precursori sol-gel și fibre  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  prin calcinarea la diferite temperaturi.

### 1.4.4. Proprietăți fizico-chimice ale oxidilor de cobalt

Feritele de cobalt sunt ferite cu anizotropie cristalină puternică care le situează deasupra  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  din punct de vedere a proprietăților magnetice. Proprietățile magnetice, sunt puternic dependente pe lângă compoziție, de gradul de oxidare, de distribuția cationilor și de dimensiunea cristalitelor [117].

Materialul magnetic convențional are temperatura Curie  $T_c$  în jur de 793 K,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  este foarte bine cunoscută datorită anizotropiei magnetice puternice, coercitivității ridicate la temperatura camerei, magnetizării de saturație moderată, stabilității chimice remarcabile și rezistenței mecanice, fiind un bun candidat pentru mediile de înregistrare [91,96].

În filmele cristaline de înaltă calitate depuse pe substraturi, proprietățile magnetice pot fi amplificate prin efectul de magnetostricție a feritelor de cobalt, având o magnitudine mai extinsă decât alte ferite spinelice [107].

Reducerea dimensiunilor nanomaterialelor duce la variația neobișnuită a proprietăților care nu se observă în cazul materialului monolit, lucru care se datorează pe de o parte fenomenului de relaxare și pe de altă parte a efectelor de suprafață. În monolit acest material este un spinel invers cu structură ferimagnetică coliniară. În acest caz nanoparticulele au un aranjament coliniar al spinilor care poate fi distorsionat considerabil [179].

Cuantum-tunelarea momentului magnetic extins dintre configurațiile stabile magnetice a fost dezvoltat de Chudnovsky și Tejada odată cu rezonanța electronică de spin (ESR). Aceștia au observat că în nanoparticulele de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  apare un câmp anizotropic mai puternic decât în  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . S-a observat mult mai proeminent quantum tunelarea prin transferul de la starea superparamagnetică blocată la starea quantum superparamagnetică. Conversia de la starea feromagnetică la quantum superparamagnetică în cazul nanoparticulelor spinelului feritic extrem anizotropic ( $\text{MOFe}_2\text{O}_3$ ) devine proeminent prin quantum tunelare datorită activării microundelor transversale ale câmpului magnetic sau a suprapunerii câmpului perpendicular anizotropic puternic intern cu axa simplă la temperatură scăzută [180].

$\text{CoFe}_2\text{O}_4$  este format dintr-un spinel invers cu momentul ionilor ( $\text{Fe}^{3+}$ ) coordinați tetraedric aliniați antiparalel cu cel al ionilor octaedrici ( $\text{Co}^{2+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$ );



momentul de saturare este acela al ionului cobalt  $2-3\mu_B$  [144]. Mărimea critică a particulei este aproximativ 10 nm, în materialele monolit iar în particule mai mari de 10 nm, se realizează magnetizarea spontană. Fiecare domeniu individual conține propriile direcții de magnetizare și sunt separate de alte domenii printr-un domeniu delimitativ. În cazul sistemelor de nanoparticule, fiecare particulă se comportă ca un singur domeniu, constrângerile fiind mutate, și fiecare domeniu în parte poate în mod spontan să își schimbe direcția. Când un câmp magnetic este aplicat particulelor superparamagnetice, particulele suferă fluctuații termice iar spinii își blochează propriile bariere energetice și se deplasează cu alternanța câmpului magnetic [94].

Proprietățile fizice a nanoparticulelor feromagnetice prezintă un interes curent având un comportament unic, dimensional-dependent. Dezordinea atomilor și reducerea coordonării atomilor de la suprafață afectează interacțiunile magnetice conducând la răsucirea spinilor de suprafață. Particulele feritelor de cobalt prezintă o anizotropie multiaxială sub temperatura de tranziție superparamagnetică de 40 K [181].

În ultimii ani, proprietățile catalitice a feritelor au fost studiate în funcție de activitatea și stabilitatea acestora în condițiile reducerii sau oxidării. Proprietățile catalitice a feritelor de cobalt depind de distribuția cationilor din golurile octaedrice sau tetraedrice. Activitatea catalitică este corespunzătoare ionilor din golurile octaedrice care sunt plasati spre exterior comparativ cu golurile tetraedrice din structura cristalină. Așezarea tetraedrică este inactivă și nu contribuie la aceste activități. Feritele sunt catalizatori importanți, câteodată particulele se pot aglomera, micșorându-și suprafața specifică și în consecință activitatea catalitică.

Dispersia feritelor în matrici inerte pot duce la materiale poroase cu activitate catalitică crescută. Eficiența catalitică a metalelor și oxizilor crește cu descreșterea dimensiunii particulelor și în consecință cu creșterea suprafeței specifice. Proprietățile catalitice a oxizilor metalici suportați sunt afectați de suport, respectiv de dispersia și concentrația ionilor metalici din matrici, caracteristicile microstructurale și suprafața schimbându-se datorită reacțiilor catalitice și ciclurilor redox [99, 182].

#### 1.4.5. Aplicații ale feritelor de cobalt

Nanoparticulele magnetice reprezintă un grup extrem de interesant de nanomateriale anorganice având strânse legături cu sistemele biologice și cu componentele acestora. Interesul crescut pentru aceste nanostructuri rezultă din numeroasele lor potențiale aplicații în domenii variate precum (bio) materiale, științe medicale, electronică, optică, magnetism, stocarea energiei și electrochimie [183-185].

Nanoparticule magnetice sintetice sub forma de fluid magnetic (ferofluid) și-au găsit aplicații interesante: transfer de căldură, producția de computere, difuzoare, dispozitive de măsurare. Potențiale aplicații ale fluidelor magnetice biocompatibile în domenii cum ar fi bioștiințele și biotehnologiile sunt de asemenea foarte promițătoare [186, 187].

Dezvoltarea nanotehnologiilor este condiționată atât de acumularea bazelor teoretice dobândite de nanoștiințe cât și de realizarea de nanomateriale, care să asigure suportul dezvoltării aplicațiilor. Dacă ne referim la nanomateriale, se impun dimensiuni submicronice (10 - 100 nm), dar, în accepțiunea mai largă, toate materialele ale căror proprietăți sunt datorate dimensiunilor, structurilor, tehnicilor

și procedurilor nano, constituie obiectul acestui domeniu. Nanoparticulele compozite, în particular, cele care alături de proprietatea magnetică prezintă și caracteristici specifice, utile în procese fizico-chimice cum ar fi: schimbul ionic, complexare specifică, biocompatibilitatea și bioactivitatea, capacitatea de transport și selectare (sortare) a celulelor, dar și a speciilor chimice din domeniul nano, prezintă un interes major pentru dezvoltarea nanotehnologiilor. Atașarea de molecule, macromolecule, particule coloidale sau substanțe chimice fine în interiorul unui transportor secundar, care în cazul nostru este o nanoparticula magnetică a cărei poziție poate să fie controlată prin aplicarea din exterior a unui câmp magnetic, cu scopul de a separa o componentă dorită din masa de dispersie sau să obținem o manevrare mai bună a unei componente date, este posibilă prin imobilizare fizică, chimică sau fizico-chimică [183].

Până nu demult, utilizarea tehnicilor de imobilizare, incapsulare sau hibridizare de suprafață era limitată la producerea de vopseluri, cerneluri, pigmenți și materiale speciale bazate pe particule, ca materiale de sine stătătoare. Exploatarea particulelor nanocompozite ca transportori, pentru metode de bio-separare, rămâne destul de puțin folosită [183].

Nanotehnologia de transport magnetic oferă un număr de posibilități interesante în scopul utilizării proceselor de separare și mediere, deși aplicarea în bio-procesare a fost limitată în mare măsură la procese analitice și medicale [188, 189]. Pentru aplicațiile pe scară largă, principalele puncte critice care pot fi menționate sunt costul, longevitatea particulelor magnetice transportoare și economiile comparative în echipament de bază și costuri ale energiei ce se pot realiza folosind metoda alternativă de prelucrare/procesare bazată pe substanțe coloidale și pe principiile prelucrării la suprafață. Obstacolul principal de depășit implică adesea proiectarea unui sistem în care particulele magnetice să poată fi regenerare sau reciclate. O alternativă – prin utilizarea de particule foarte ieftine, adaptabilitatea suplimentară și eficientă crescută a procesului pot depăși costurile legate de consumul de materiale magnetice. Cele două exemple citate ilustrează fiecare dintre aceste cazuri. Succesul unei bio-separări sau chiar a unei separări clasice depinde deci de alegerea corectă a nanoparticulei magnetice, a ligandului (acesta trebuind să manifeste selectivitate numai pentru un anumit tip sau grup de componenți a caror reținere se urmărește) și a metodei de imobilizare a acestuia pe suportul magnetic. Selectarea judicioasă a materialelor magnetice poate facilita folosirea temperaturii, pentru separarea speciilor chimice, prin realizarea unei separări magnetice la o temperatură ce se încadrează în temperatura Curie a fiecărui material. Prin urmare particulele magnetice cu o temperatură Curie mai joasă vor fi colectate de către separatorul magnetic [183].

Cercetările suspensiilor nanoparticulelor magnetice ale feritelor de cobalt prezintă o intensificare în ultimii ani, folosindu-se într-o varietate de aplicații: extractanți coloidali magneto-responsabile, medicamente țintă furnizând vectori pentru terapia genelor, scanare genetică, biochimică, curățarea toxică, imagini in vivo, agenți de contrast, agenți magnetocitolizici pentru tratamentul localizării tumorilor canceroase, scheme de sortare a celulelor magnetice și construirea nanoparticulelor magnetice folosite la anticorpi, la etichetarea moleculelor sau pentru captura celulelor și a altor ținte biologice pentru sânge sau alte fluide și formațiuni tisulare [160, 190].

Nanoparticulele magnetice de ferită de cobalt pot fi obținute în diferite matrici (silice, oxid de aluminiu, sticle poroase). În mare parte investigațiile sunt concentrate pe dezvoltarea proceselor de încorporare a nanoparticulelor magnetice

în matricile polimere, motivate în special prin proprietățile magnetice interesante și ușoarei mânuiri a acestora [191].

Feritele sunt produse ceramice magnetice cu importanță mare în producerea componentelor electronice, reducând energia pierdută cauzată de exploatarea curentului indus izolatoarelor electrice [192]. Aceste aplicații variază de la funcțiile simple ale dispozitivelor, asemenea magneților permanenți mici la dispozitive sofisticate pentru industria electro-electronică. Câteva aplicații interesante ale acestor materiale sunt mediile magnetice folosite în computere, dispozitive de înregistrare, carduri magnetice [98].

Abilitatea de a produce căldură din fluctuațiile termice face ca suspensiile coloidale ale  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  să fie utile pentru tratamentele hipertermice ale cancerului. Hipertermia, este o modalitate de tratament a cancerului malign prin ridicarea temperaturii în intervalul 41-45°C timp de 30 minute. Hipertermia magnetică se bazează pe utilizarea nanoparticulele magnetice cu aplicații în hipertermia in vivo datorită proprietăților biofizice și psihologice [193].

Utilizarea fluidelor magnetice în terapia cancerului prin cuplarea medicamentelor anticancer la particulele de ferită de cobalt, prin inocularea acestor compuși în rețeaua vasculară din jurul tumorii și menținând fluidul magnetic la suprafață cu ajutorul unor magneți, permite eliberarea progresivă a substanței antitumorale [194].

Fluidele magnetice cu o biocompatibilitate ridicată pot fi utilizate pentru aplicațiile biomedicale. Injectarea intravasculară a fluidelor magnetice, se dispersează rapid în corp și interacționează cu particulele magnetice, cu celulele și proteinele din sânge. Injectarea intravenoasă a fluidelor magnetice este folosită în domeniul biomedical de aplicație a fluidelor magnetice, a tratamentelor vasculare anevrisme, tratamentul tumorilor interne, fiind de asemenea recomandat ca un ghid pentru marcarea celulelor infectate. Dispersia acestor particule în organism, duce la blocarea sistemului fagocit monomolecular [195].

La temperaturi joase de calcinare particulele de ferita de cobalt sunt nano-dimensionale și pachete închise sub formă de plăcuțe micro-dimensionale, cu coercitivitate ridicată. Prin creșterea temperaturii de calcinare particulele cresc în dimensiuni și se formează separat. Prin reducerea remanenței se poate observa creșterea particulelor datorită existenței anizotropiei multi-axiale [196]. Proprietățile magnetice ale nanoparticulelor nestoechiometrice de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  evidențiază comportament superparamagnetic [146].

Modificând variabilele de preparare, conținutul de ferită de cobalt și temperatura de calcinare, nanocompozitele feritelor de cobalt/silice cu proprietăți magnetice obținute prin procesul sol-gel, prezintă valori diferite ale magnetizării de saturație și ale dimensiunilor particulelor. Magnetizarea de saturație pentru ferita de cobalt dispersată în silice are valori mai mici decât a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  monolit. Proprietățile magnetice ale acestui tip de nanocompozite indică un potențial corespunzător pentru aplicațiile tehnologice importante cum ar fi depozitarea informațiilor, bioprocesare și a dispozitivelor magneto-optice [197]

Legăturile din compozitele ferite de cobalt/silice oferă mai bune proprietăți mecanice decât a altor ferite și prezintă o pantă ascendentă cu câmpul aplicat. De aceea sunt considerate candidați buni pentru senzori și în aplicațiile dispozitivelor de comandă sau citire [198]

Datorită anizotropiei magnetocristaline înalt cubice, a înaltei coercitivității și magnetizării de saturație moderată,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  este cunoscută ca material fotomagnetic fiind interesant datorită inducerii încărcării luminii coercitive [199].

Pulberile ultrafine și filmele de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  au aplicații la nivel tehnologic în transformările miezului, capetelor de înregistrare, suporturilor de antene, memorii, [104,173], refrigerări magnetice, dispozitive pe bază de microunde, încărcarea bobinelor, conversia energiei solare în  $\text{H}_2$ , înregistrările magneto-optice [173, 200].

Feritele de cobalt sunt materiale importante nu numai pentru proprietățile magnetice dar și pentru proprietățile catalitice care depind de caracteristicile morfologice și texturale [98].

Efectul tratamentului termic asupra proprietăților structurale, morfologice și catalitice ale compozitelor de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  pentru oxidarea totală clorbenzenului din aer. Contaminanții organoclorurați se aleg pentru toxicitatea acestora și datorită stabilității în mediu natural. Acești compuși sunt distruși prin incinerare, dar procesul este foarte scump, având nevoie de temperaturi peste  $1000^\circ\text{C}$  și incineratori rezistenți la coroziune și datorită consumului de combustibil. Oxidarea catalitică decurge în condiții de reacții mult mai blânde și fără consum de combustibil [182].

Nanoparticulele spinelice de ferită au aplicații ca și catalizatori în procesele de dehidrogenare oxidativă a hidrocarburilor, descompunerea alcoolilor, reacțiile de alchilare, hidrodesulfurizării petrolului brut, reacții Fisher-Tropsch [72], descompunerea apei oxigenate, epurarea gazelor de eșapament, în oxidările  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , clorbenzenului etc. [110].

Datorită performanțelor electrochimice ale feritelor de cobalt, acestea se folosesc ca materiale active în bateriile litiu-ion, precum și ca surse de putere pentru dispozitivele electronice portabile [201], a celulelor și laptopurilor, datorită densității de energie mai ridicate ale acestor ferite de cobalt comparativ cu alte sisteme de baterii reîncărcabile [202]. Aplicațiile feritelor de cobalt cu morfologie specifică a fost demonstrată în compozitele magnetice, magnetoelectrice, fotonice, biosenzori și în reactoarele microcip[203].

Feritele de cobalt magnetostrictive îmbunătățesc rezistența la coroziune, îmbunătățesc proprietățile mecanice, magnetostrictia în formele policristaline [204] și au costul scăzut comparativ cu alte alieri pe bază de senzori [205]. Feritele de cobalt în strat subțire se folosesc la fabricarea memoriilor, senzorilor, microdispozitivelor, materialelor anodice datorită coercitivității ridicate și a magnetoelasticității ridicate [175, 206, 207].

Necesitatea senzorilor chimici a avut o creștere consistentă în ultimii ani datorită problemelor de mediu stringente care au ca efect reducerea emisiilor și a poluanților riscanți. Senzorii pe bază de oxizi metalici semiconductori sunt dispozitive foarte promițătoare datorită multor avantaje cum ar fi dimensiuni mici, cost scăzut, consumul scăzut de curent, operare on-line, compatibilității ridicate cu procesele microelectronice. Mecanismul senzorilor de gaz a materialelor din categoria oxizilor metalici se bazează pe reacția dintre oxigenul reținut pe suprafața materialelor și moleculele de gaz care pot fi detectate. Obținerea senzorilor de gaz cu performanțe bune se datorează nanomaterialelor care au o suprafață specifică ridicată și conțin multe granule fine. Senzorii de gaz [208] pe bază de ferită de cobalt obținute prin metoda hidrotermală la pH 8-10 este de tip p cu răspuns-gaz la temperatură ridicată și tip p cu răspuns-gaz la temperatură scăzută, prin urmare răspunsul poate fi afectat de condițiile de preparare. Senzorii bazați pe nano- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  prezintă un răspuns ridicat, selectivitate bună la concentrații scăzute în etanol la  $150^\circ\text{C}$ . Senzorii mai pot avea aplicații practice în dispozitivele de detectare la concentrații scăzute a trietilaminei și etanolului [209,210].

## 1.5. Metode de investigare

### 1.5.1 Analiza termică

Analiza termică este una din metodele fizico-chimice de cel mai mare interes pentru urmărirea reacțiilor de formare a oxizilor dubli și este normal să fie așa, dacă ținem seama că toate aceste reacții sunt reacții termice. În termenul general de analiză termică sunt cuprinse de fapt mai multe tehnici, din care trei și anume: analiza termodiferențială (DTA), analiza termogravimetrică (TG) și analiza termogravimetrică derivată (DTG) s-au dovedit a fi cele mai general aplicabile, mai reproductibile și aducând un maxim de informații. Metodele termice de analiză se ocupă cu studierea stării termice a substanțelor și a schimbărilor care se produc în funcție de temperatură [1].

#### **Analiza termică diferențială (DTA)**

Analiza termică diferențială este de fapt versiunea modernizată, mai ales din punct de vedere instrumental, a metodei clasice de studiere a transformărilor de fază cu ajutorul înregistrărilor timp-temperatură obținute în cursul încălzirii continue a unei substanțe solide. Este cunoscut faptul că în condiții obișnuite aproape toate substanțele solide supuse încălzirii suferă o serie de transformări atât chimice cât și fizice. Cele mai importante transformări, care ne interesează în cazul de față, sunt cele discontinue care au loc în limite restânse de temperatură, cum ar fi descompunerile termice, transformările polimorfe, cristalizarea, topirea, fierberea, sublimarea etc. Nu se iau în considerare, sau mult mai puțin, în acest caz, transformările continue și lente cum ar fi dilatarea sau conductibilitatea termică. Toate aceste fenomene au loc cu absorbția sau degajarea unei cantități (oarecare) de energie, respectiv căldură ( $\Delta T = F(T)$ ). Prin convenție procesele endoterme se înregistrează ca o abatere negativă ( $\Delta T < 0$ ) și cele exoterme ca o abatere pozitivă ( $\Delta T > 0$ ) de la linia de nul [1].

#### **Analiza termogravimetrică (TG)**

Această tehnică reprezintă o dezvoltare a metodei clasice gravimerice de încălzire la diferite temperaturi și intervale de timp, a unei substanțe solide și cântărirea ei după fiecare etapă. Pentru analiza termogravimetrică azi se folosește o tehnică instrumentală în care o probă este cântărită continuu în timp ce este încălzită într-un cuptor în care ridicarea temperaturii decurge cu viteză constantă. În aparatura modernă variația masei probei în funcție de temperatură,  $m = f(T)$ , este înregistrată automat și ne dă indicații asupra transformărilor însoțite de pierderi de masă, pe care le-a suferit substanța cercetată, procentele de pierdere de masă și intervalul de temperatură în care are loc transformarea, în timpul încălzirii. La cele mai perfecționate modele de aparate pierderea de masă se redă direct procentual față de masa de probă luată în lucru. În general curbele TG prezintă paliere orizontale în intervalele de temperatură în care nu au loc pierderi de masă și pante de diferite unghiuri, în funcție de vitezele de încălzire și de descompunerile respective, în intervalele în care au loc astfel de procese termice [1].

#### **Analiza termogravimetrică diferențială (DTG)**

Curba DTG înregistrată reprezintă prelucrarea matematică a relației  $m = f(T)$  care caracterizează analiza termogravimetrică. În fapt ea constă în trasarea curbei

diferențialei variației de masă și anume este expresia grafică a derivatei în raport cu temperatura a funcției de modificare a masei [1]:

$$m' = \frac{dm}{dT} = f(T)$$

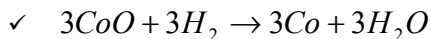
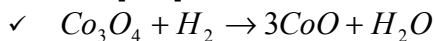
Ca alură o astfel de curbă este diferită de curba TG obișnuită, asemănându-se foarte mult cu o curbă DTA. De fapt dacă se suprapun curbele DTA și DTG ale aceleași substanțe executate în aceleași condiții termice se poate constata că efectele înregistrate se suprapun. Evident este vorba de efecte termice cauzate de fenomene în care apar și pierderi de masă. În fapt comparația aceasta ajută la diferențierea fenomenelor care au loc cu pierderi de greutate față de cele în care nu avem astfel de pierderi. În prima etapă a aplicării DTG s-a utilizat metoda de calcul și trasarea grafică a rezultatelor. Acualmente curba DTG se obține automat prin înregistrarea datelor de un mecanism de derivare experimentală a curbei TG.

Cele trei tehnici de analiza termica se execută pe aparate separate sau pe o aparatură mai modernă care le reunește într-un ansamblu experimental unitar. În acest ansamblu numit derivatograf, pe aceeași probă se urmăresc toți cei trei parametri, rezultatele înregistrându-se unitar pe același grafic. În prezent există mai multe tipuri comerciale de derivatografe relativ apropiate între ele ca performanțe, dar la care se poate distinge o serie de variante de rezolvare tehnică [1].

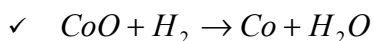
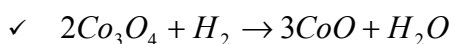
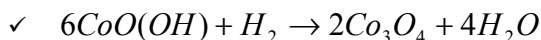
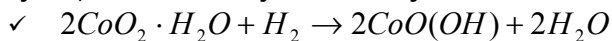
### 1.5.2. Reducerea la temperatura programata (TPR)

Reducerea la temperatură programată (TPR) este o metodă foarte utilizată în caracterizarea materialelor solide. Prin măsurătorile TPR, ale probelor oxidate, oxidul metalic este redus prin ridicarea programată a temperaturii cu reducerea fluxului de gaz, a monoxidului de carbon sau hidrogen. Oxidul de cobalt reducându-se la cobalt metalic, măsurându-se consumul de hidrogen, prin analiza continua a modificării concentrațiilor în gazele eliminate după reducere. Înregistrarea concentrațiilor hidrogenului rezultat în spectrul TPR corespunde reducerii cinetice și maximul temperaturii de reducere este reprezentat prin maximul picului în spectrele TPR, putându-se realiza calcule după diferite modele cinetice [211].

Profilul reducerii  $\text{Co}_3\text{O}_4$  prezintă picuri de temperatură scăzută până la  $300^\circ\text{C}$  și picuri de temperatură ridicată între  $300-700^\circ\text{C}$ : exista două etape ale reduceri prezentând două picuri în primul avînd loc reducerea  $\text{Co}_3\text{O}_4$  la  $\text{CoO}$  iar în a doua  $\text{CoO}$  la  $\text{Co}$  metalic[211]:



Semnalele reductive al  $\text{CoO}_x$  în spectrul TPR prezintă 4 trepte consecutive:  $225$ ,  $260$  și  $425^\circ\text{C}$ . Inițial  $\text{CoO}_2$  se reduce la  $\text{CoO(OH)}$  și apoi se reduce la  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$  și  $\text{Co}$ , conform ecuațiilor de mai jos:



Raportul speciilor oxidului de cobalt în  $\text{CoO}_x$  sunt determinate cantitativ din consumul de hidrogen din curbele TPR.

### 1.5.3. Spectrometria de absorbție FT-IR

Spectrele de absorbție în infraroșu (spectre IR) sunt spectre de vibrație ale moleculelor. Spectroscopia în infraroșu este o tehnică spectroscopică larg utilizată în scopul obținerii de informații asupra tipului de legături în structura materialelor investigate. Spectrele în domeniul infraroșu sunt rezultatul interacțiunii probei cu radiația electromagnetică având lungimea de undă cuprinsă între 1-300  $\mu\text{m}$ . Interacțiunile sunt rezultatul excitării energiei vibraționale sau rotaționale ale moleculelor aflate în stare fundamentală și sunt asociate cu deformații ale unghiurilor inter-legături. Vibrațiile active în domeniul infraroșu sunt acelea care produc o schimbare a momentului de dipol al sistemului [212].

Acești oferă indicații despre tipurile de legătură ce se stabilesc în probă, constantele de forță ale legăturilor metal-ligand, despre energiile de legătură. Spectrele în infraroșu ne oferă informații despre structura și simetria compușilor utilizați, respectiv asupra fenomenelor de izomerie.

Un spectru infraroșu este o reprezentare grafică a cantității de radiație absorbită sau transmisă [%] în funcție de frecvența radiației incidente exprimată prin numere de undă în mod uzual [ $\text{cm}^{-1}$ ].

În cazul feritei de cobalt și a oxidilor de cobalt respectiv de fier au fost raportate în literatură următoarele benzi de absorbție:

În tabelul 1 se prezintă atribuirile la numere de undă a diferitelor benzi gasite în literatură.

Tabel 1. Atribuirile benzilor de absorbție la diferite numere de undă

Număr de undă [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Atribuire
3630	banda de vibrație a legăturii de hidrogen aparținând grupării OH [24,213]
3490	banda de vibrație a legăturii de hidrogen din gruparea HO-H...O [24]
3463	banda corespunzătoare apei absorbite, care după calcinări avansate dispare [32]
3400	banda care indică prezența grupării hidroxil implicat în legătura de hidrogen [52], respectiv a întinderii legăturii O-H a grupărilor hidroxil [108]
3340,80	banda vibrației de întindere și încovoierii legăturii O-H [25]
2911	banda vibrației simetrice a legăturii C-H, care dispare în urma calcinărilor [32]
2848	banda vibrației asimetrice a grupării $-\text{CH}_2-$ [32]
2800	banda vibrației de întindere în moleculele de TEOS, intensitatea acestei benzi descrește cu creșterea temperaturii, datorită evoluției reacției chimice implicate în procesul sol-gel [54]
1800	banda vibrației de întindere a hidrogenului între spațiile interstițiale, datorată aditiei vibrației de întindere a legăturii cobalt-oxigen [13]
1650	banda deformării legăturii O-H și a absorbției moleculare de apă [52]
1638,85	banda vibrației de deformare a H-O-H al apei absorbite [199, 141].



1630	banda vibrației legăturii O-H [214]
1624,29	banda vibrației de întindere și încovoiere a legăturii O-H [25]
1620-1650	datorate deformării moleculelor de apă, existența lor la 400°C indică existența apei în structura conformațională [54]
1600	banda de deformare a apei din compoziția feritelor de cobalt, prin calcinări la temperaturi mai mari de 550°C [98]
1450	banda asociată combinării vibrațiilor speciilor azotat și CH, azotatul în această bandă are o contribuție majoră la vibrația speciei C-H [54]
1449,92	banda vibrației de întindere antisimetrice al $\text{NO}_3^{-1}$ [141] direct crescând de la grupele nitro reziduale din xerogel [107], această bandă dispărând din spectru ca urmare a descompunerii complete a speciei azotat.
1385	vibrației simetrice a $\nu_s(\text{NCO})$ [24, 52]
1383	vibrația ionului azotat ( $\text{NO}_3$ ), banda dispărând la tratamente termice mai mari de 400°C deoarece azotatul de cobalt este descompus termic la oxizi de azot care se dispersează în atmosferă [54]
1360	banda azotat din compoziția feritelor de cobalt [98]
1250	banda rețelei siloxanice [52]
1100	vibrației asimetrice de întindere a legăturii Si-O-Si [51]
1083,16	banda legăturii Si-O-Si a grupării $\text{SiO}_4$ tetraedrice datorate rearanjări rețelei silicatului [141,199], $1080 \text{ cm}^{-1}$ [51,52]
1079,71	banda legăturii Si-O-Si a grupării $\text{SiO}_4$ tetraedrice [199]
1050-1100	banda de vibrație Si-O [213]
1029	banda corespunzătoare formării legăturii Si-O-Co prin condensarea omogenă și simultană a TEOS-ului și a ionilor de cobalt [51]
950	banda vibrației de întindere al Si-OH sau grupării $\text{SiO}^-$ [52,213], datorate creșterii intensității prin normalizarea temperaturii [54]
860,09	banda vibrației legăturii Si-O-Fe din ferita de cobalt [199, 141], vibrații reflectate de interacțiunile dintre ionii de $\text{Fe}^{3+}$ și matricea de silice, respectiv reflectat de natura chimică al tranziției ionilor metalici.
847,53	banda de deformare Fe-O din legătura Fe-O-Si din ferita de cobalt [199, 214].
802,03	banda corespunzătoare rețelei silicatului [199, 141].
800	banda atomului de oxigen dealungul axei intersectată de cei doi atomi de siliciu [54]
790	banda vibrației de deformare a legăturii Si-O-Si [52]
703	banda caracteristică benzii $\text{Co}_3\text{O}_4$ [215].
685,14	caracteristică vibrației $\nu(\text{Co-O})$ care confirmă formarea nanocristalelor de $\text{Co}_3\text{O}_4$ [25]
683	Banda caracteristică legăturii Co-O [51]
675, 670	banda caracteristică benzii $\text{Co}_3\text{O}_4$ [24,32].
670	banda vibrației legăturii Co-O în $\text{Co}_3\text{O}_4$ [54]
668,91	banda caracteristică benzii $\nu(\text{Co-O})$ care confirmă formarea nanocristalelor de $\text{Co}_3\text{O}_4$ [25, 51].
667,05	banda vibrației de întindere a benzii Co-O [199, 141].
665	banda vibrației de întindere legăturii Co-O, bandă caracteristică vibrației $\text{AOB}_3$ (A fiind $\text{Co}^{2+}$ din sfera tetraedrică iar B fiind $\text{Co}^{3+}$ din sfera octaedrică) a spinelului rețelei cristaline [13, 215].



660	banda caracteristică spinelului $\text{Co}_3\text{O}_4$ [52, 216]
624	banda caracteristică legăturii cobalt-oxid [32]
586,57	banda corespunzătoare vibrației de deformare a legături Fe-O din Fe-O-Si [141]
586,57	banda corespunzătoare întinderii Fe-O în legătura Si-O-Fe din olivină [199].
584	banda corespunzătoare vibrației de întindere a legăturii cobalt-oxigen [13], prezența acestei benzi indică situarea oxigenului octaedric înconjurând structura hexagonală, respectiv caracteristic spinelului $\text{Co}_3\text{O}_4$ [24].
580	banda corespunzătoare vibrației metal-oxid caracteristice ferielor de cobalt caracteristice structurii spinelice a $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ [98]
574	banda corespunzătoare vibrației de întindere legăturii Co-O
570	banda corespunzătoare vibrației legăturii Co-O în $\text{Co}_3\text{O}_4$ [32,54,216]
560	banda caracteristică vibrației legăturii Co(III)-O în $\text{Co}_3\text{O}_4$ [52]
531	banda caracteristică benzii cobalt-oxid [32]
473	banda corespunzătoare vibrației de deformare a legăturii Si-O-Si [51]
465,70	banda corespunzătoare deformări legăturii Si-O-Si sau O-Si-O datorate procesului de rearanjare a rețelei silicat [52, 141, 199]
457	banda corespunzătoare benzii de frecvență joasă a atomului de oxigen dealungul axei dintre doi atomi de silice [54]
425	banda caracteristică benzii $\text{Co}_3\text{O}_4$ [32]
400	banda caracteristică legăturii Co(II)-O în $\text{Co}_3\text{O}_4$ [52]

#### 1.5.4. Spectrometria de reflexie în ultraviolet și vizibil

Spectrele în domeniile ultraviolet și vizibil sunt spectre electronice ale moleculelor. Ambele spectre sunt asociate cu tranzițiile electronice care au loc la trecerea moleculelor din starea fundamentală într-o stare excitată electronic. Spectrul electronic este reprezentarea grafică a variației unui parametru legat de absorbția energiei radiante în funcție de lungimea de undă sau de frecvență [212]

Substanțele care constituie materia primă în sinteza oxizilor dubli, cât și aceștia, sunt corpuri opace, netransparente, care nu pot fi analizate cu ajutorul metodelor clasice spectrofotometrice prin transmisie. În cazul reflexiei unei radiații pe suprafața unui corp distingem două procese diferite. Primul este un proces de oglindire, iar cel de-al doilea proces este cel al reflexiei difuze, explicat astfel, o radiație incidentă pătrunde în interiorul substanței la o anumită adâncime și acolo prin reflexii multiple pe fețele diferitelor particule constitutive este dirijată din nou în afară dar, la fel ca mai sus, în toate direcțiile posibile. În realitate probabil că se manifestă ambele procese având ca rezultată reflexia difuză. Una din valorile care se măsoară în acest caz este așa numita putere de reflexie [1, 95]

Puterea de reflexie a unui proces de oglindire este adesea cunoscută și sub denumirea de reflectivitate. Termenul de reflectanță se referă la radiația difuză reflectată. În cazul unor determinări cantitative prelucrarea rezultatelor se face cu ajutorul unui aparat de analiză matematică, foarte complicat în anumite cazuri. Reflexia normală de oglindire poate avea loc, într-o anumită măsură, pe toate suprafețele care constituie limitele unei faze condensate, dar se manifestă cu precădere de pe suprafețele netede lucioase [1].

O parte din energia fasciculului va fi absorbită de substanță provocând tranziții electronice. Aceste tranziții fiind cuantificate, numai radiațiile de anumite lungimi de undă vor fi absorbite. Fasciculul reflectat va prezenta benzi de absorbție la acele lungimi de undă, fenomenul de absorbție care se realizează se supune legii lui Lambert. O suprafață mată este, din punct de vedere al structurii sale fizice, fie formată dintr-un conglomerat de particule, cum ar fi o plăcuță de pulbere presată, fie dintr-o suprafață continuă dar neregulată. pe o astfel de suprafață apare fenomenul de reflexie difuză. Reflexia difuză se deosebește de reflexia de oglindire, în sensul că ea depinde mult mai direct de natura particulară a substanței considerate. Radiația difuză va suferi o absorbție parțială în drumul spre ieșire și o dispersare multiplă pe suprafețele particulelor individuale din care este compusă proba. Atenuarea intensității părții difuze a reflexiei ca urmare a absorbției este dată de legea Bouguer-Lambert:  $I = I_0 \exp[-\varepsilon' d]$  unde  $I$  este intensitatea fasciculului difuzat,  $I_0$  intensitatea fasciculului incident  $\varepsilon'$  coeficientul de extincție molar, iar  $d$  grosimea medie a stratului străbătut înainte de întoarcere [1].

Spectrul de reflexie al nanocompozitelor oxizilor de cobalt indică în spectrul UV-Vis trei picuri majore. Picul de la 497 nm (tipic pentru coordonarea octaedrică a  $\text{Co}^{\text{II}}$ ) și un dublet larg de absorbție la 583 nm și 602 nm (tipic pentru coordonarea tetraedrică a  $\text{Co}^{\text{III}}$ ) care indică formarea  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [215].

Din spectrul de absorbție în domeniului vizibil s-a observat o bandă la 512 nm care poate fi atribuită complexului octaedric  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  și banda de la 464 nm care poate fi atribuită deformării tip a  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{6-x-y}(\text{OH})_x\text{O}_y]$  unde șase liganzi sunt înlocuiți de grupe OH în silanoli și oxigen în legăturile Si-O-Si [54].

Din spectrul UV-VIS al gelurilor calcinate la 400°C cu rapoartele molare  $\text{Co}/\text{SiO}_2=10/90$  de culoare albastră, 20/80 și 30/70 de culoare neagră, datorită tranzițiilor d-d a ionilor de  $\text{Co}^{2+}$  și a tranziției cu transfer de sarcină a  $\text{O} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  se observă la gelurile  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  10/90 trei benzi la 525, 575 și 650 nm care se atribuie tranziției complexului  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ . Tipul de deformare ce se găsește în materialele silicice mezoporoase și geluri de silice se datorează proceselor de deshidratare-rehidratare, schimbând parțial coordonarea de la tetraedric la octaedric, deci coexistența celor două coordinații sau schimbul ligandului (grupării OH și atomilor de oxigenal matricii siloxanice) și în consecință deformarea tetraedrică. La raportul molar  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  30/70 în spectrul de absorbție dispăre banda de absorbție de la 650 nm datorită prezenței picului benzii de absorbție de la 530 nm care poate fi dată de energii de tranziție ridicate  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$  ale ionilor de  $\text{Co}^{2+}$  în mediu octaedric [52].

### 1.5.5. Difractometria de raze X (XRD)

Analiza de difracție cu raze X a materialelor pulverulente (XRD) este o tehnică importantă în contextul de față prin care razele X cu o lungime de undă cunoscută de circa 1 nm traversează proba studiată [217].

Radiația X se formează atunci când electronii cu viteză suficient de mare suferă un impact cu un material, transformându-și energia cinetică în energie de radiație. Lungimea de undă a radiației X este de aceeași ordine de mărime ca distanțele dintre nodurile rețelelor cristaline, de aceea prezintă utilitate deosebită la studiul cristalelor prin efecte de difracție și interferență [218].

Pentru a obține un efect de difracție într-o rețea tridimensională de atomi trebuie ca efectul de difracție a tuturor atomilor rețelei, să se însumeze adică undele

difRACTATE să interfereze pozitiv. Dacă diferența de drum între undele difRACTATE de doi atomi învecinați este numai cu puțin diferită de o lungime de undă întreagă, această diferență se amplifică, ajungând după un număr oarecare de atomi la o completă întoarcere a fazei, deci la interferență negativă. De aceea, difracția prin cristale atât a razelor X cât și a electronilor nu este un fenomen continuu ci unul discontinuu, care se produce numai în anumite direcții. Aceste direcții sunt determinate de distanțele dintre atomi, adică de mărimea celulei elementare [219].

Stabilirea direcțiilor undelor difRACTATE de un cristal permite determinarea dimensiunilor fundamentale ale rețelei respective. Cel mai înalt pic înregistrat într-un spectru RX este definit ca picul de intensitate 100%, iar intensitățile celorlalte picuri sunt măsurate ca procentaje din picul de intensitate maximă. Domeniul unghiular utilizat este cuprins între 20-80 grade ( $2\theta$ ), domeniul selectat în scopul înregistrării reflexiilor caracteristice oxizilor de cobalt sau feritelor de cobalt. În difractograme lărgirea picurilor este cauzată de trei factori: tensiuni, defecte de rețea și dimensiunea domeniilor cristaline [73].

TimPul de numărare selectat este ales astfel încât să dea un raport convenabil între intensitatea semnalului și zgomotul de fond și totodată să permită analiza probei într-un interval de timp rezonabil. De asemenea spectrul RX este utilizat pentru examinarea structurii cristaline și puritatea fazelor oxidice [75].

Din spectrul de difracție RX se pot calcula diametrul cristalitelor utilizând relația Scherrer [187]:

$$d = \frac{0,9 \cdot \lambda}{D \cos \theta}$$

unde:

d - dimensiunea domeniului cristalin [nm]

$\lambda$  - lungimea de undă [nm]

D - semilățimea picului [FWHM –în radian]

$\theta$  – unghiul de difracție [°]

d este considerată dimensiunea medie a cristalitelor perpendicular la planele de reflexivitate. Poate să apară o lărgire experimentală suplimentară pusă pe seama instrumentului de lucru (lărgimea fantei, grosimea stratului de probă penetrat și focalizarea imprecisă a fasciculului de raze X). Din acest motiv, o probă standard, în care dimensiunea particulelor este suficient de mare pentru a elimina orice lărgire a liniilor, se utilizează pentru corectarea lărgimii experimentale [122].

### 1.5.6. Spectroscopia Mőssbauer

Spectroscopia Mőssbauer este o tehnică utilizată în scopul caracterizării materialelor având la bază fenomene de absorbție/emisie de energie. Efectul Mőssbauer implică interacțiunea radiației gamma (emisă de o sursă radioactivă  $^{57}\text{Co}$ ) cu nuclee ale unor atomi ( $^{57}\text{Fe}$  în cazul oxizilor de fier) într-un solid. Spectrul Mőssbauer măsoară orientarea probelor, temperatura și reducerea presiunii oxigenului pentru concentrații scăzute ale cobaltului vacant [22].

Spectroscopia Mőssbauer face posibilă determinarea configurației electronice în jurul nucleelor ce posedă moment magnetic, ceea ce prezintă cea mai mare importanță în cunoașterea legăturilor ce se stabilesc în compușii, respectiv asupra structurii și simetriei compușilor. Spectrometria Mőssbauer se aplică pentru obținerea mai multor informații legate de compoziția fazei, ocuparea cationică si/sau distribuția ionilor de fier pe diferite straturi din feritele de cobalt [122].

Spectroscopia Mossbauer mai poate fi utilizată ca tehnică de caracterizare în special a materialelor pe bază de fier după compoziției chimică, structurii cristaline și comportamentului magnetic [124].

### 1.5.7. Măsurători magnetice

Originea magnetismului trebuie căutată în fenomenele legate de mișcarea orbitală și de spin a electronilor și modul în care aceștia interacționează. Comportamentul magnetic al materialelor se clasifică în cinci grupe majore: diamagnetice, paramagnetice, feromagnetice, ferimagnetice și antiferomagnetice.

Materialele diamagnetice sunt caracterizate de faptul că momentul magnetic rezultat este nul. Când un material diamagnetic este plasat într-un câmp magnetic este supus unei forțe negative, adică se va îndepărta de câmpul magnetic de intensitate mare. Materialele diamagnetice au susceptibilitate negativă de valoare scăzută. Datorită caracterului universal al efectului diamagnetic, toate substanțele posedă diamagnetism, care în unele cazuri este ecranat de efectul paramagnetic [220].

Materialele paramagnetice prezintă moment magnetic de spin permanent datorită faptului că structura electronică în atomii, ionii sau moleculele individuale conțin un număr impar de electroni ceea ce conduce la imposibilitatea compensării spinilor. Substanțele paramagnetice sunt atrase de către câmpul magnetic aplicat. Momentele magnetice de spin individuale nu interacționează magnetic și similar magnetismului, magnetizarea revine la 0 când câmpul magnetic extern este îndepărtat [220].

Materialele feromagnetice, fac parte din categoria substanțelor cu ordonare magnetică și prezintă susceptibilitate magnetică pozitivă de valoare ridicată. Acesta are proprietatea ca momentele magnetice ale atomilor componenți prezintă o aliniere spontană (în absența unui câmp magnetic exterior). Magnetizarea netă este consecința cuplării momentelor magnetice atomice orientate într-o direcție preferențială. Cuplarea poate avea loc fie direct (schimb direct), fie prin intermediul unui anion (oxigen). În materialele antiferomagnetice momentele magnetice de spin sunt egale și antiparalele. Momentul magnetic global este zero. În materialele ferimagnetice, momentele magnetice de spin sunt antiparalele și inegale în modul. Această situație dă naștere unei magnetizări nete relativ ridicate [220].

Astfel materialele feromagnetice și ferimagnetice pot fi caracterizate prin două însușiri distincte: magnetizarea spontană și temperatura de ordonare magnetică.

În cazul aplicării unui câmp magnetic extern se constată o dependență neliniară a magnetizării substanței ( $M$ ) de intensitatea câmpului aplicat ( $H$ ). Reprezentând grafic funcția  $M = M(H)$  se obține curba de magnetizare care prezintă fenomenul de histereză, ceea ce înseamnă că magnetizarea  $M$  nu se anulează odată cu îndepărtarea câmpului magnetic extern [221].

Parametrii magnetici care caracterizează proprietățile magnetice ale unui material sunt: magnetizarea de saturație ( $M_s$ ), magnetizarea remanentă ( $M_r$ ), câmpul coercitiv ( $H_c$ ) și susceptibilitatea magnetică ( $\chi$ ) [214].

Magnetizarea de saturație ( $M_s$ ) este definită ca limita valorică maximă ce poate fi atinsă de momentul magnetic indus de un câmp magnetic cu o intensitate corespunzătoare. La creșterea intensității câmpului aplicat, momentul magnetic indus rămâne constant [220].

Magnetizarea de saturație remanentă ( $M_r$ ) este valoarea magnetizării după îndepărtarea câmpului magnetic aplicat.

Câmpul coercitiv ( $H_c$ ) este câmpul magnetic necesar pentru demagnetizarea materialului (câmpul magnetic la care  $M_s$  devine nul).

Forma curbei de histereză este caracterizată prin raportul  $M_r/M_s$ . Este importantă măsura în care forma geometrică a curbei de histereză tinde spre cea a unui dreptunghi

Pentru caracterizarea materialelor din punct de vedere magnetic sunt esențiali trei vectori magnetici [222] :

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

Alți parametri importanți sunt :

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

Susceptibilitatea magnetică reprezintă o măsură a gradului de magnetizare a unei substanțe în prezența unui câmp magnetic și este utilizată pentru a descrie diferitele clase de materiale magnetice [ 223].

Temperatura de ordonare magnetică este un parametru specific de material și anume temperatura Curie ( $T_C$ ) pentru substanțele feromagnetice și ferimagnetice respectiv temperatura Neel ( $T_N$ ) pentru substanțele antiferomagnetice [224].

La temperaturi superioare valorilor  $T_C$  sau  $T_N$  corespunzătoare, materialele își pierd ordonarea magnetică devenind paramagnetice, iar valoarea magnetizării de saturație  $M_s$ , precum și susceptibilitatea magnetică  $\chi$  scad dramatic [225].

Momentele magnetice sunt blocate în direcția uneia din exele de magnetizare datorită energiei de anizotropie magnetică. O particulă tinde să fie magnetizată de-a lungul axei de ușoară magnetizare.

Parametrii magnetici ai compozitelor  $Co_2O_3-SiO_2$  stabilesc relația dintre structură și proprietățile magnetice. Aplicând un câmp magnetic de zeci de Oersteds [Oe], sistemul se comportă feromagnetic(F), iar prin aplicarea campului de sute de Oe se detectează un răspuns antiferomagnetic (AF) [226]. Din determinările magnetice se observă existența interacțiunilor feromagnetice și antiferomagnetice. Faza cristalină a  $Co_2SiO_4$  este poate avea o anizotropie uniaxială, detectată prin magnetizare inversă a câmpului [57, 227].

Magnetizarea de saturație și câmpul coercitiv la temperatura camerei a feritelor de cobalt, în funcție de dimensiunile cristalitelor au valori în intervalul de 30-80 emu g<sup>-1</sup>, respectiv 0,5-5,4 kOe pentru cristalite cu dimensiuni în domeniul 4-50 nm [98].

Magnetizarea de saturație pentru ferita de cobalt  $CoFe_2O_4$  monolit este de maxim 80 emu/g [108].

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

Microscopul electronic prin transmisie (TEM) este un dispozitiv care este capabil să genereze un fascicul de electroni de înaltă energie de formă și arie modulată și capabil să îl focalizeze asupra suprafeței probei și să varieze poziția punctului focalizat în orice poziție a spațiului. Răspunsul fiecărui punct al speciei la excitația indusă de fasciculului de electroni este convertit în imagine. Microscopul TEM sunt capabile să atingă rezoluții de până la 1 Å. Electronii traversează și

furnizează o imagine bidimensională a probei. Datorită faptului că imaginea un poate fi observată direct de către ochiul uman, este proiectată pe un ecran fluorescent ce permite focalizarea și vizualizarea imaginii [228]

Imaginile obținute permit vizualizarea morfologiei particulelor și o estimare a distribuției dimensionale a particulelor, prin analiza statistică a imaginii pe particule ale căror diametre au fost determinate. Această metodă transmite imagini din monostraturile nanocristalitelor, oferind informații referitoare la aglomerarea particulelor, dar și informații despre calitatea realizării sintezei [228].

### 1.5.9. Microscopia electronică de baleaj (SEM)

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

SEM oferă informații legate de mărimea particulelor, topologia și compoziția fizică suprafeței. Imaginile SEM evidențiază caracteristicile micro morfologice ale pulberilor de ferita de cobalt [50].

### 1.6. Proprietăți termodinamice ale compușilor studiați (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)

În literatura de specialitate sunt indicate, în general, proprietățile termodinamice ale substanțelor la temperatura de 25°C (298 K). Principalele proprietăți termodinamice standard sunt: entalpia de formare  $\Delta H^0$ , entropia  $S^0$  și capacitățile calorice  $cp^0$ . și coeficienții a, b, c, din expresia acesteia ( $cp = (a + bT + cT^2 + d/T^2)$ )

Formulele principalilor compuși care fac obiectul părții experimentale a tezei și valorile proprietăților lor termodinamice, sunt:

- CoO ( $\Delta H^0 = -56923$  Kcal/Mol;  $S^0 = 12,67$  Cal/Mol/K;  $a = 10,82$ ;  $b \cdot 10^3 = 2,55$ ;  $c \cdot 10^{-5} = 14,4$ )
- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\Delta H^0 = -63200$  Kcal/Mol;  $S^0 = 14,05$  Cal/Mol/K;  $a = 12,62$ ;  $b \cdot 10^3 = 8,49$ ;  $c \cdot 10^{-5} = -0,762$ )
- SiO<sub>2</sub> ( $\Delta H^0 = -205,38$  Kcal/Mol;  $S^0 = 10,06$  Cal/Mol/K;  $a = 11,22$ ;  $b \cdot 10^3 = 8,20$ ;  $c \cdot 10^{-5} = -2,7$ )
- CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $\Delta H^0 = -341548$  Kcal/Mol;  $S^0 = 30,1$  Cal/Mol/K;  $a = 39,9$ ;  $b \cdot 10^3 = 4,24$ ;  $c \cdot 10^{-5} = 3,34$ )
- Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ( $\Delta H^0 = -346170$  Kcal/Mol;  $S^0 = 38,2$  Cal/Mol/K;  $a = 41,1$ ;  $b \cdot 10^3 = 4,36$ ;  $c \cdot 10^{-5} = -3,55$ )

Folosind o tehnică de calcul indicată în tabelele lui Barin și Knake [229] transpus sub forma unui program pe calculator au fost calculate aceste proprietăți din 100 în 100 grade între 300 și 1300 K.

Inițial au fost calculate valorile  $H_0^0$  și  $S_0^0$  la 0 K și apoi prin intermediul capacităților calorice valorile la celelalte temperaturi.

Aceste valori sunt cuprinse în tabelele 2-6 (în fiecare tabel sunt indicate constantele  $c_p^0$ ,  $H_0^0$ ,  $S_0^0$  și  $G_0^0$ ):

Tabel 2. Date termodinamice calculate pentru CoO

T [K]	$c_p^0$ [Cal/Mol·K]	$H^0$ [Kcal/Mol]	$S^0$ [Cal/Mol·K]	$G^0$ [Kcal/Mol]
300	12,59	-57,08	12,73	-60,9
400	12,60	-55,82	16,35	-62,36
500	12,72	-54,56	19,17	-64,14
600	12,87	-53,28	21,51	-66,18
700	13,04	-51,98	23,50	-68,44
800	13,23	-50,67	25,26	-70,88
900	13,42	-49,33	26,83	-73,48
1000	13,61	-47,98	28,25	-76,24
1100	13,81	-46,61	29,56	-79,13
1200	14,01	-45,22	30,77	-82,15
1300	14,21	-43,81	31,90	-85,28

$$H_0^0 = -60495,27 \text{ Kcal/Mol}; \quad S_0^0 = -53,47717 \text{ Cal/Mol·K}$$

Tabel 3. Date termodinamice calculate pentru  $Fe_2O_3$ 

T [K]	$c_p^0$ [Cal/Mol·K]	$H^0$ [Kcal/Mol]	$S^0$ [Cal/Mol·K]	$G^0$ [Kcal/Mol]
300	2559,61	-58,1	31,11	-67,44
400	3408,61	240,31	883,74	-113,19
500	4257,62	623,62	1735,56	-244,16
600	5106,61	1091,83	2586,86	-460,28
700	5955,61	1644,95	3437,8	-761,52
800	6804,61	2282,96	4288,49	-1147,84
900	7653,61	3005,87	5138,97	-1619,21
1000	8502,62	3813,68	5989,3	-2175,63
1100	9351,62	4706,39	6839,51	-2817,08
1200	10200,62	5684,01	7689,6	-3543,5
1300	11049,62	6746,52	8539,61	-4354,99

$$H_0^0 = -443933,7 \text{ Kcal/Mol}; \quad S_0^0 = -2587,867 \text{ Cal/Mol·K}$$

Tabel 4. Date termodinamice calculate pentru  $SiO_2$ 

T [K]	$c_p^0$ [Cal/Mol·K]	$H^0$ [Kcal/Mol]	$S^0$ [Cal/Mol·K]	$G^0$ [Kcal/Mol]
300	2471,21	4,72	26,53	-3,24
400	3291,21	292,84	849,76	-47,07
500	4111,21	662,96	1672,26	-173,17
600	4931,21	115,08	2494,31	-381,51
700	5751,21	1649,2	3316,04	-672,03
800	6571,21	2265,33	4137,53	-1044,71
900	7391,21	2963,45	4958,86	-1499,53
1000	8211,21	3743,57	5780,04	-2036,47
1100	9031,21	4605,69	6601,11	-2655,53
1200	9851,21	5549,81	7422,08	-3356,69
1300	10671,21	6575,94	8242,98	-4139,95

$$H_0^0 = -367645,3 \text{ Kcal/Mol} \quad S_0^0 = -2497,461 \text{ Cal/Mol·K}$$

Tabel 5. Date termodinamice calculate pentru  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 

T [K]	$c_p^0$ [Cal/Mol·K]	$H^0$ [Kcal/Mol]	$S^0$ [Cal/Mol·K]	$G^0$ [Kcal/Mol]
300	1311,89	-338,94	38,84	-350,59
400	1735,89	-186,55	474,32	-376,28
500	2150,89	8,24	907,22	-445,37
600	2583,89	245,43	1338,5	-557,67
700	3007,89	525,02	1768,65	-713,04
800	3431,89	847,01	2197,98	-911,37
900	3855,89	1211,4	2626,68	-1152,61
1000	4279,89	1618,19	3054,88	-1436,69
1100	4703,89	2067,38	3482,68	-1763,57
1200	5127,89	2558,97	3910,15	-2133,22
1300	5551,89	3092,96	4337,35	-2545,63

$$H_0^0 = -541,7027 \text{ Kcal/Mol}; \quad S_0^0 = -1460,734 \text{ Cal/Mol·K}$$

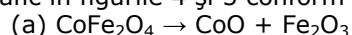
Tabel 6. Date termodinamice calculate pentru  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ 

T [K]	$c_p^0$ [Cal/Mol·K]	$H^0$ [Kcal/Mol]	$S^0$ [Cal/Mol·K]	$G^0$ [Kcal/Mol]
300	1348,09	-343,49	47,19	-357,64
400	1785,09	-186,78	495,01	-384,78
500	2221,1	13,53	940,18	-456,56
600	2657,1	257,44	1383,68	-572,77
700	3093,1	544,95	1826,01	-733,26
800	3529,1	876,06	2268,5	-937,94
900	3965,1	1250,77	2708,34	-1186,74
1000	4401,1	1669,08	3148,67	-1479,59
1100	4837,1	2130,99	3588,59	-1816,46
1200	5273,1	2636,5	4028,17	-2197,3
1300	5709,1	3185,61	4467,46	-2622,09

$$H_0^0 = -55201,6 \text{ Kcal/Mol}; \quad S_0^0 = -1495,231 \text{ Cal/Mol·K}$$

Din tabele se observă o creștere mai accentuată sau mai puțin accentuată a tuturor mărimilor analizate.

Admițând între  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  și oxizii din care ar putea proveni că există procese de echilibru evidențiate de valorile mărimilor termodinamice am calculat valorile diferențelor acestor mărimi între 300 și 1300 K. Acestea sunt prezentate în tabele 7 și 8 și reprezentate grafic în figurile 4 și 5 conform reacțiilor (a) și (b):



Tabel 7. Date termodinamice calculate conform reacției (a)

T [K]	$\Delta H_r^0$ [Kcal/Mol]	$\Delta S_r^0$ [Cal/Mol·K]	$\Delta G_r^0$ [Kcal/Mol]	$-\log K$
300	223,76	5	222,25	161,114
400	371,04	425,77	200,73	109,809
500	560,82	847,51	137,07	59,988
600	793,19	1269,87	31,2	11,381
700	1067,94	1692,66	-116,92	-36,548
800	1367,94	2115,77	-307,34	-84,064
900	1745,13	2539,13	-540,08	-131,311
1000	2147,51	2962,68	-815,17	-178,374
1100	2592,4	3386,38	-1132,63	-225,308
1200	3079,82	3810,22	-1492,45	-272,147
1300	3609,75	4234,17	-1894,67	-318,915



În tabelul 7 se observă un interval de temperatură în care valoarea  $\Delta G_r^0$  este egală cu 0. Valoarea acesteia se poate calcula prin interpolare. În tabelul 8 se prezintă valorile termodinamice la temperatura la care  $\Delta G_r^0$  este egală cu 0,  $T_{DS} = 621,06$  K (347,91°C)

Tabel 8. Date termodinamice pentru compușii utilizați în reacția (a) la temperatura de descompunere  $T_{DS}$

R	$c_p^0$ [Cal/Mol·K]	$H^0$ [Kcal/Mol]	$S^0$ [Cal/Mol·K]	$G^0$ [Kcal/Mol]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2673,2	300,81	1429,21	-586,83
CoO	12,9	-53	21,95	-66,64
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5285,4	1201,31	2766,17	-516,68

Pentru a doua reacție: (b)  $\text{Co}_2\text{SiO}_4 \rightarrow 2\text{CoO} + \text{SiO}_2$

Tabel 9. Date termodinamice calculate conform reacției (b)

T [K]	$\Delta H_r^0$ [Kcal/Mol]	$\Delta S_r^0$ [Cal/Mol·K]	$\Delta G_r^0$ [Kcal/Mol]	-log K
300	234,05	4,8	232,6	169,663
400	367,98	387,45	219,99	116,52
500	540,32	770,43	155,1	67,88
600	751,09	1153,65	58,9	21,482
700	1000,29	1537,04	-75,63	-23,642
800	1287,94	1920,56	-248,51	-67,973
900	1614,01	2304,18	-459,75	-111,779
1000	1978,53	2687,88	-709,35	-155,219
1100	2381,49	3071,64	-997,33	-198,394
1200	2822,88	3455,47	-1323,68	-241,372
1300	3302,72	3839,33	-1688,42	-284,198

Folosind același tip de calcule ca pentru reacția (a), pentru reacția (b), prin interpolare se găsește temperatura la care  $\Delta G_r^0$  este egală cu 0,  $T_{DS} = 643,78$  K (370,63°C)

Tabel 10. Datele termodinamice pentru compușii utilizați în reacția (b) la temperatura de descompunere  $T_{DS}$

R	$c_p^0$ [Cal/Mol·K]	$H^0$ [Kcal/Mol]	$S^0$ [Cal/Mol·K]	$G^0$ [Kcal/Mol]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2847,9	377,96	1577,47	-637,59
CoO	12,9	-52,71	22,42	-67,14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5290,2	1338,85	2854,13	-498,59

Pe graficele din figurile 5 și 6 se observă o creștere a valorilor  $\Delta H_r^0$ , și  $\log K$ , în timp ce  $\Delta S_r^0$  și  $\Delta G_r^0$  scad. (dreptele crescătoare la  $\log K$  și descrescătoare la  $\Delta G$  trec prin 0).

Prin prelucrarea analitică și reprezentarea grafică au fost stabilite valorile  $\Delta H_r^0(T)$ ,  $\Delta S_r^0(T)$ ,  $\Delta G_r^0(T)$  la temperatura calculată sau determinată grafic (T, K). Valorile obținute sunt date în tabelele 8 și 10.

Programul folosit a fost elaborat pentru descompunerea termică a carbonaților pentru care temperatura la care  $\Delta G_r^0$  este egală 0 și corespunde temperaturii la care presiunea CO<sub>2</sub> este egală cu 1 atmosferă ( $K_p = 1$ ).

Acest studiu prezintă rezultatele unor calcule, ce pot fi considerate în cadrul compușilor studiați.

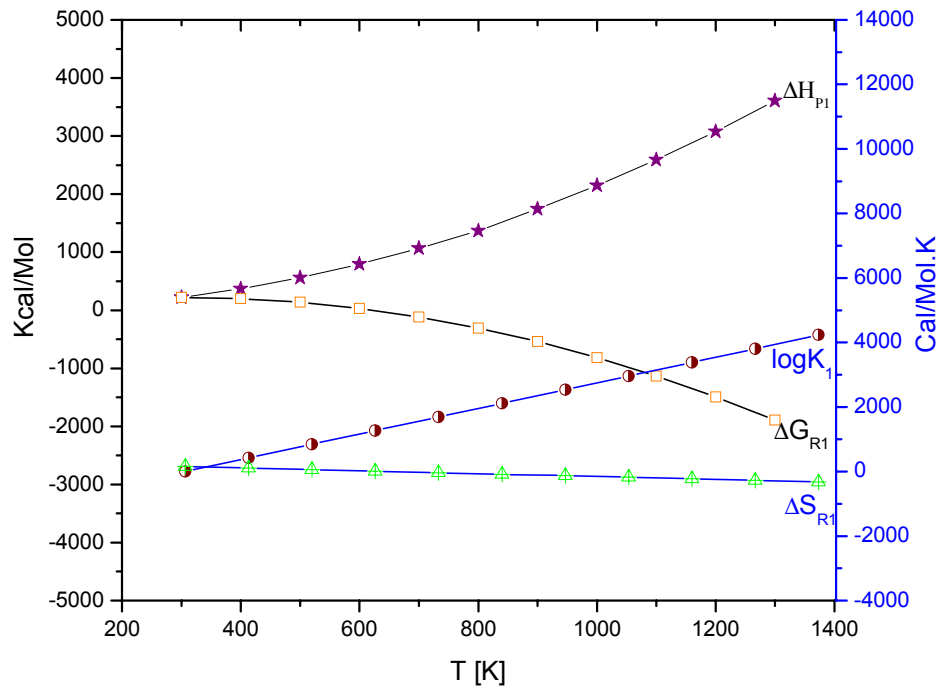


Fig 5: Reprezentarea grafică a variației parametrilor termodinamici corespunzător reacției (a)

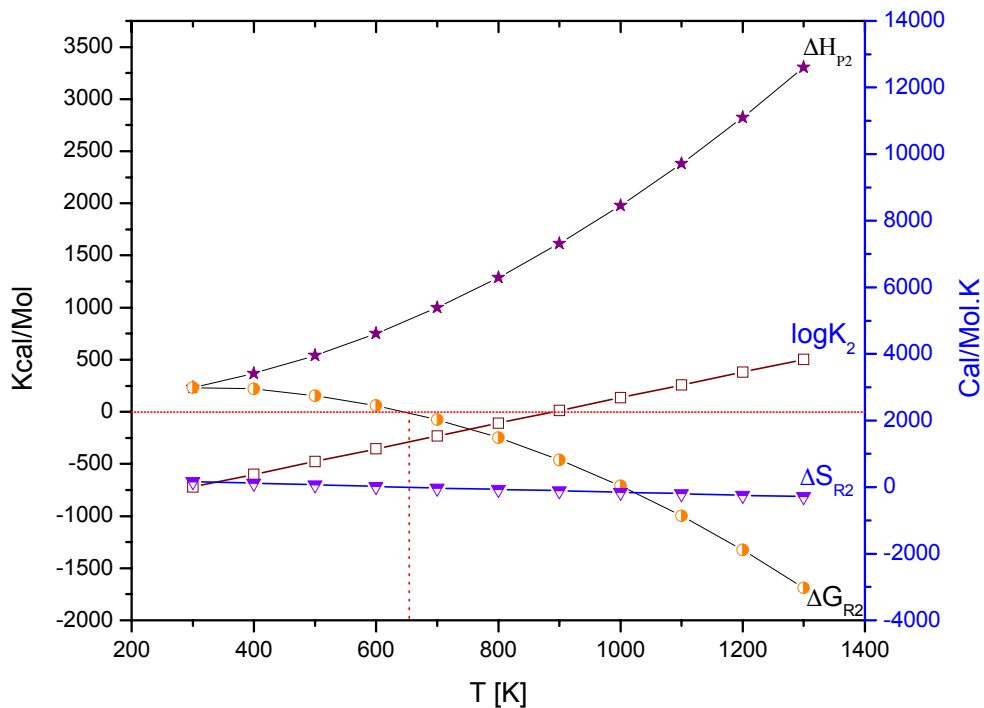


Fig 6: Reprezentarea grafică a variației parametrilor termodinamici corespunzător reacției (b)

## **CAPITOLUL 2. NANOMATERIALE PE BAZĂ DE COBALT**

### **2.1. Obținerea oxizilor de cobalt (CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) pornind de la precursori de tip carboxilat de cobalt (II)**

În acest capitol se prezintă obținerea oxizilor de cobalt sub formă de nanoparticule prin metoda descompunerii unor combinații complexe de tip carboxilat rezultate în urma reacției redox dintre Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> și etilenglicol, 1,2-propandiol respectiv 1,3-propandiol.

#### **2.1.1. Obținerea combinațiilor complexe ale Co(II) de tip carboxilat**

##### **2.1.1.1 Considerații generale**

Dintre combinațiile complexe (metal-organice) care prin conversia termică la temperaturi relativ scăzute, generează oxizi metalici simpli sau micști cu proprietăți deosebite (performante), cele mai utilizate sunt cele care conțin ca liganzi anioni ai acizilor carboxilici: oxalic, acetic, formic, glioxilic, etc [2, 230, 231, 232].

Conversia termică a combinațiilor complexe prezintă o serie de avantaje dintre care ar putea fi menționate: realizarea unei distribuții perfect omogene, la scară moleculară, condiții de maximă reactivitate; datorită temperaturii de formare relativ scăzute oxizii obținuți prin această metodă se caracterizează prin granulație fină, suprafață specifică și porozitate mare.

Fazele oxidice, care se obțin la temperaturi joase, sunt relativ slab cristalizate sau amorfe. Pornind de la această stare, prin încălzire convenabilă se poate realiza starea de suprafață și cristalinitate dorită; pe de altă parte, reactivitatea acestor faze amorfe face posibilă participarea lor la o varietate de transformări chimice, ceea ce este în general, mult mai dificil cu faze cristalizate.

Datorită avantajelor pe care le prezintă, conversia termică a combinațiilor complexe carboxilice în oxizi simpli sau micști, cunoaște în momentul de față numeroase aplicații, ocupând un loc important printre metodele preparative ale stării solide.

Obținerea de materiale oxidice mixte cu structură și proprietăți reproductibile a condus la necesitatea sintezei de combinații complexe polinucleare în care să se poată realiza rapoarte de combinare variabile între elementele reactante. Posibilitatea realizării într-o combinație complexă polinucleară a unei diversități de rapoarte de combinare între ionii metalici este în general limitată. Această problemă ar putea fi rezolvată prin utilizarea drept liganzi a unor sisteme, care pot funcționa ca punte generând specii complexe cu structură polimeră, în care devine posibilă o substituție izomorfă a ionilor metalici [2, 233].

Aceste câteva aprecieri conduc la concluzia că pentru obținerea unui oxid simplu sau mixt cu caracteristici optime se impune alegerea cu multă atenție a

combinațiilor complexe corespunzătoare, aceasta presupunând un studiu detaliat al condițiilor de formare a acestora, precum și un studiu asupra mecanismului descompunerii lor termice pe baza analizei termo-gravimetrice și termodiferențiale, completată cu studiul spectrelor IR și difracție de raze X.

În cele ce urmează vor fi prezentate și discutate unele aspecte ale modului de obținere a unor combinații complexe de tip carboxilat de Co(II), utilizate ca precursori în obținerea sistemelor oxidice pe bază de cobalt.

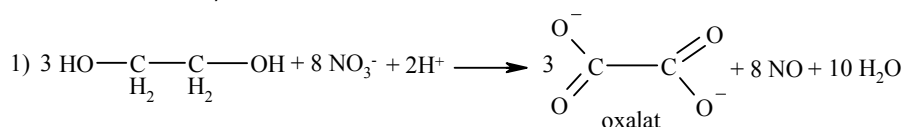
În literatura de specialitate sunt prezentate o multitudine de lucrări și studii asupra obținerii de sisteme oxidice prin descompunerea termică a unor combinații de tip carboxilat (formiat, acetat, oxalat) [234, 235, 236-243].

În cadrul unui grup de cercetare Bîrzescu și colaboratorii [244-251] au utilizat o metodă originală de obținere a unor combinații complexe homo și heteropolinucleare, în care liganzii sunt produși de oxidare ai diolilor de către azotați metalici.

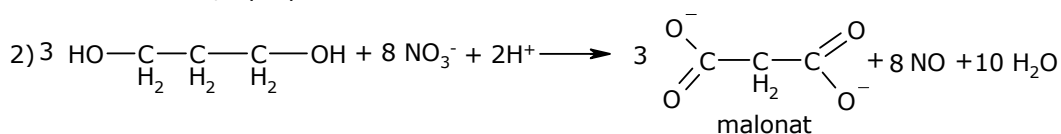
Metoda constă din oxidarea la cald, în soluție apoasă a diolilor: 1,2-etandiol; 1,3-propandiol respectiv 1,2-propandiol la dianionul carboxilat respectiv anionul carboxilat, de către ionul azotat (din azotați metalici). S-a pus în evidență că oxidarea diolilor cu azotat are loc la gruparea hidroxil de la atomul de carbon primar, care este mult mai reactivă față de gruparea hidroxil de la atomul de carbon secundar care nu participă la reacția redox [231, 244, 252].

Cei trei dioli se deosebesc între ei prin structură și natura grupărilor -OH existente în moleculă (una sau două grupări -OH primare). Prin urmare reacția cu ionul  $\text{NO}_3^-$  poate decurge la carboxilat, conform ecuațiilor de mai jos:

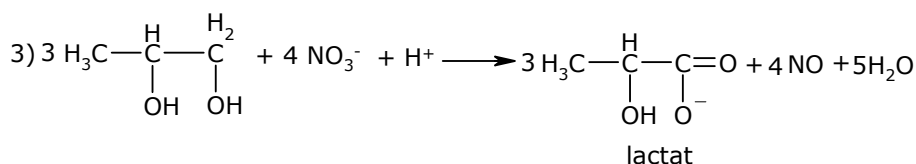
➤ 1,2-etandiol



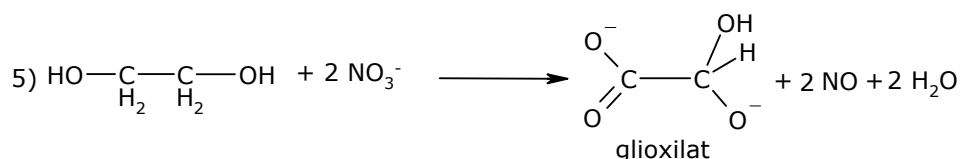
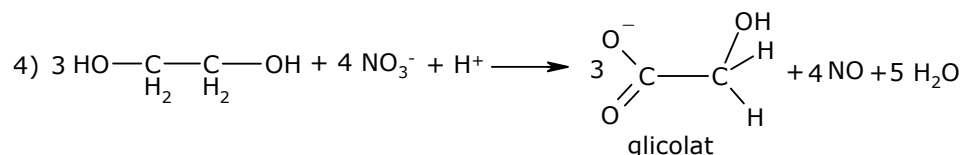
➤ 1,3-propandiol



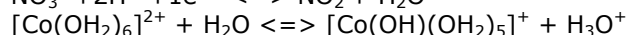
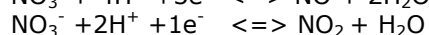
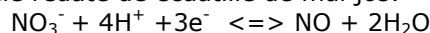
➤ 1,2-propandiol



În cazul 1,2 etandiolului poată să conducă și la anionii: glicolat( $C_2H_3O_4^-$ ) respectiv glioxilat ( $C_2H_2O_4^{2-}$ ), conform reacțiilor 4, 5.



Alte echilibre care intervin în timpul reacției dintre azotatul de cobalt și dioli sunt cele redatate de ecuațiile de mai jos:



Datorită faptului ca sunt prezente mai multe echilibre posibile, stabilirea unui singur mecanism și a unui singur produs de reacție este foarte dificilă sau chiar imposibilă.

S-au cautat să se stabilească posibilități de interpretare pornind de la:

- raportul cantităților reactanților;
- egalitatea numărului de electroni schimbați în reacțiile de oxido-reducere;
- bazicitatea produsului sau a amestecurilor de produși obținuți.

Desfășurarea reacțiilor redox este condiționată de prezența și natura ionului metallic prin formarea unor combinații complexe cu produșii de oxidare a diolilor (anioni carboxilat sau dicarboxilat) care favorizează deplasarea echilibrului spre dreapta. Reacțiile redox nu au loc când se utilizează ca sursă a ionului  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ).

Temperatura de declanșare a reacției redox este influențată de aciditatea acvacationului metallic, aceasta fiind cu atât mai scăzută cu cât caracterul acid al acvacationului este mai pronunțat. De exemplu, în cazul sistemelor  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -diol acvacationul  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  are  $\text{pK}_a=12,2$  iar reacția redox se inițiază la  $130^\circ\text{C}$ . În cazul  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -diol, acvacationul  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  are  $\text{pK}_a = 2,22$  iar reacția redox se inițiază la  $70^\circ\text{C}$ , cu formarea combinațiilor complexe de tip carboxilat [251, 253].

Bîrzescu [231] a stabilit condițiile în care 1,2-etandiolul poate fi oxidat selectiv la glioxilat de către ionul azotat, cu izolarea din sistemul de reacție a glioxilaților metalici corespunzători în stare solidă.

#### 2.1.1.2. Studiul formării compușilor în sistemul $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -etilenglicol

Studiile experimentale au fost proiectate și realizate având ca principal obiectiv identificarea compușilor care se formează în sistemul de reacție:  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -etilenglicol, în diferite rapoarte molare. Practic, s-a urmărit influența raportului molar  $\text{NO}_3^-$  : 1,2 etandiol, asupra evoluției reacției redox.

### 2.1.1.2.1. Sinteza

Reactivii utilizați în sinteză au fost:  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , respectiv etilenglicol (EG), de puritate p.a. (Merck).

Au fost preparate probe cu rapoarte molare ( $\text{NO}_3^-$  : EG) conform stoechiometriei reacțiilor redox corespunzătoare formării diferiților produși de oxidare:

- $T_1$  ( $\text{NO}_3^-$  : EG = 2,67 : 1) - oxalat (ec.1)
- $T_2$  ( $\text{NO}_3^-$  : EG = 2 : 1) - glioxilat (ec.5)
- $T_3$  ( $\text{NO}_3^-$  : EG = 1,33 : 1) - glicolat (ec.4)
- $T_4$  ( $\text{NO}_3^-$  : EG = 1 : 1) - glioxilat (exces EG, condiții stabilite de Bîrzescu pentru obținerea dianionului glioxilat [231])

Metoda de sinteză constă în dizolvarea azotatului de cobalt în cantitatea corespunzătoare de EG, urmată de încălzire controlată la temperaturi mai mari de  $100^\circ\text{C}$ , până la declanșarea reacției redox, vizibilă prin degajare de oxizi de azot (gaz brun-roșcat).

Temperatura de inițiere a reacției redox este în jur de  $140^\circ\text{C}$ , aceasta desfășurându-se energic, un rol important avându-l caracterul catalitic al cobaltului. În funcție de raportul molar ( $\text{NO}_3^-$  : EG) reacția poate fi mai mult sau mai puțin controlată, produsul de reacție fiind dificil de izolat (prezintă tendință mare de combustie). Produșii de reacție au fost menținuți la temperatura de  $140^\circ\text{C}$  până la încetarea degajării de gaz brun ( $\text{NO}_x$ ) (finalizarea reacției).

Pulberile obținute au fost mojarate și spălate cu acetonă pentru îndepărtarea excesului de reactant.

### 2.1.1.2.2. Caracterizarea

S-a utilizat:

- analiza termică, folosind un derivatograf 1500D MOM Budapesta cu creuzete sub formă de talere din platină;
- spectrometria FT-IR folosind un spectrofotometru JASCO 430, în pastilă de KBr, în domeniul de  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ;
- titrări acido-bazice conductometrice și pH-metrice cu un multimetru Crison MM41.

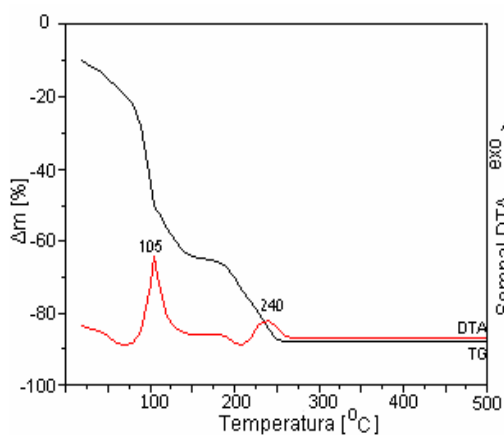
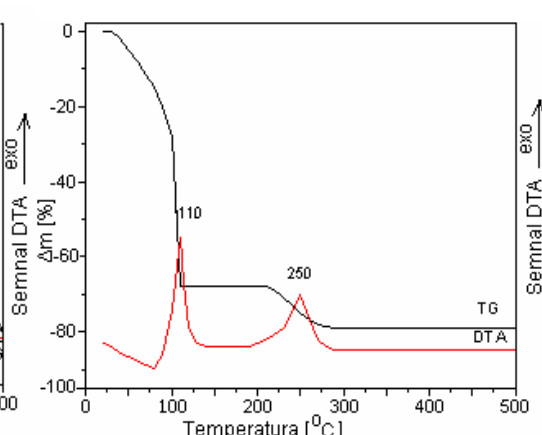
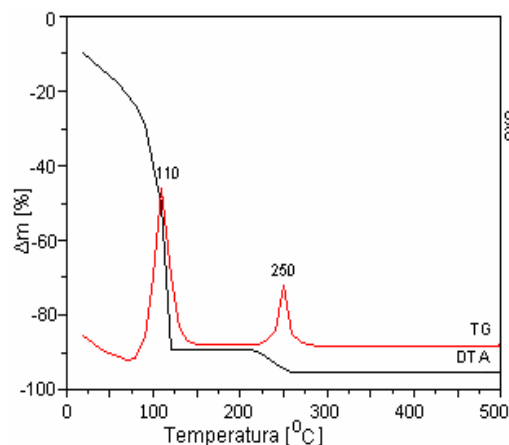
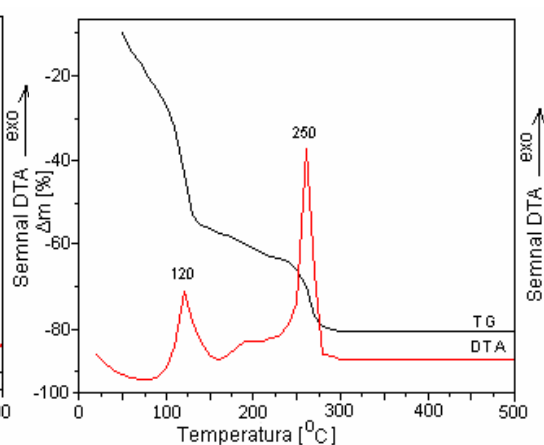
#### Analiza termică și FT-IR

Reacția redox  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  - EG pentru cele patru sinteze ( $T_1 - T_4$ ) a fost urmărită prin analiza termică. Soluțiile de azotat de cobalt - etilenglicol au fost depuse în strat subțire pe talere de platină și încălzite în aer până la  $500^\circ\text{C}$ .

Figurile 7÷10 prezintă curbele TG și DTA corespunzător probelor analizate.

Din evoluția curbelor DTA se constată că în toate cele 4 cazuri indiferent de raportul molar de amestecare  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  - EG se înregistrează câte două efecte exoterme asociate unor pierderi de masă corespunzătoare pe curbele TG.

Primul efect cu maximum în intervalul  $100\text{-}120^\circ\text{C}$  este atribuit reacției redox  $\text{NO}_3^-$  -  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  cu formarea produșilor de reacție (combinații ale Co (II) cu produșii de oxidare ai EG). Al doilea efect cu maximum în intervalul  $240\text{-}260^\circ\text{C}$ , corespunde descompunerii oxidative a compușilor formați. Pe baza datelor de analiză termică s-a stabilit temperatura de sinteză a acestor compuși la  $140^\circ\text{C}$  [254].

Fig 7. Curbele TG și DTA pentru soluția  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-EG}$  (proba  $T_1$ )Fig 8. Curbele TG și DTA pentru soluția  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-EG}$  (proba  $T_2$ )Fig 9. Curbele TG și DTA pentru soluția  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-EG}$  (proba  $T_3$ )Fig 10. Curbele TG și DTA pentru soluția  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-EG}$  (proba  $T_4$ )

Astfel, au fost sintetizați la  $140^{\circ}\text{C}$  cei patru produși de reacție corespunzători ( $T_1\div T_4$ ), după care au fost purificați și mojarăți. Produșii rezultați au fost supuși analizei FT-IR și analizei termice.

În figura 11 sunt prezentate spectrele FT-IR ale probelor  $T_1\div T_4$ .

Ținând cont de raportul molar de amestecare  $\text{NO}_3^- : \text{EG}$  conform stoechiometriei ecuației (1), spectrul IR pentru  $T_1$  ar trebui să corespundă compusului oxalat de cobalt. După cum se constată spectrul prezintă benzi caracteristice ionului  $\text{NO}_3^-$  și benzi atribuite grupării carboxilat (oxalat, glioxilat, glicolat), ceea ce arată că reacția nu a fost complet finalizată.

În cazul spectrelor  $T_2, T_3$  se înregistrează numai benzi caracteristice carboxilaților de cobalt formați (oxalat, glioxilat, glicolat). Comparând spectrele  $T_2, T_3$  cu spectrul  $T_4$ , sintetizat în condițiile stabilite de Bîrzescu pentru obținerea dianionului glioxilat (benzi caracteristice la:  $3400, 3000\text{-}2800, 1620, 1360, 1060, 880 \text{ cm}^{-1}$ ), se constată că ele sunt similare, ceea ce sugerează că la raport  $\text{EG}:\text{NO}_3^- \geq 0.5$ , EG se oxidează predominant la glioxilat (ecuația 5).

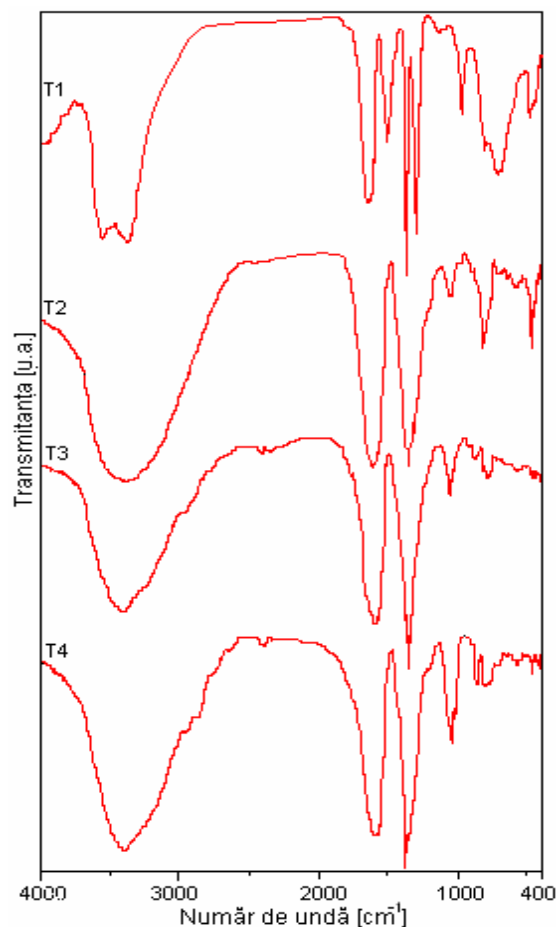


Fig 11. Spectrele FT-IR ale produșilor T1÷T4 la 140°C

În tabelul 11 sunt prezentate, atribuirile benzilor caracteristice spectrelor IR din fig 11.

Tabel 11. Principalele benzi caracteristice ale spectrelor T1-T4

Număr de undă [cm <sup>-1</sup> ]				Atribuire
T1	T2	T3	T4	
3379	3383	3394	3410	u(OH) asoc, u(H <sub>2</sub> O) [25]
-	-	2965,2889	2964, 2885	v(CH) [32]
1643	1616	1591	1588	v <sub>as</sub> (COO <sup>-</sup> ) [199, 141]
1384	-	-	-	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [54]
1315	1316	1360	1352	v <sub>s</sub> (COO <sup>-</sup> ) [231]
1061	1063	1065	1063	v(C-OH)+δ(OH) coord, v(OH)punte[231]
-	-	881	883	v <sub>s</sub> (C-O)+δ(OCO) v(C-C)[32]
-	825	-	824	δ(OH) R-OH ρ(CH <sub>2</sub> ) [39, 52]
720	-	730	736	ρ(H <sub>2</sub> O) [215]
490	489	467	477	u(M-O) [32]



Prezența în spectrele FT-IR a benzilor  $\nu_{as}$  ( $\text{COO}^-$ ) și  $\nu_s$  ( $\text{COO}^-$ ) confirmă formarea anionilor carboxilat (produși de oxidare ai etilenglicolului) și coordinarea acestora la ionul metallic ( $\text{Co(II)}$ ).

În figurile 12÷15 sunt prezentate curbele termice TG și DTA înregistrate la tratamentul termic până la  $500^\circ\text{C}$  a produsilor sintetizați ( $\text{T1}\div\text{T4}$ ). Din evoluția curbelor termice corespunzătoare produsului T1 (fig 12), se observă că pe curba TG se înregistrează două etape distincte cu pierdere de masă.

Prima etapă în intervalul  $170\text{-}230^\circ\text{C}$ , însoțită de un efect endoterm, este atribuită descompunerii  $\text{Co(NO}_3)_2$  nereacționat (exces). Etapa a doua, în intervalul  $230\text{-}270^\circ\text{C}$ , însoțită de un efect exoterm se poate atribui descompunerii oxidative a combinației complexe formate (conform studiului IR, spectrul T1 fig 11) [254].

Din comportarea termică a produsului T2 (fig 13) se constată că reacția de formare a combinației complexe (conform ec. 5) nu este totală în aceste condiții. Pe curba DTA se înregistrează un efect slab endoterm cu pierdere de masă ce se poate atribui descompunerii azotatului de cobalt nereacționat în aceste condiții.

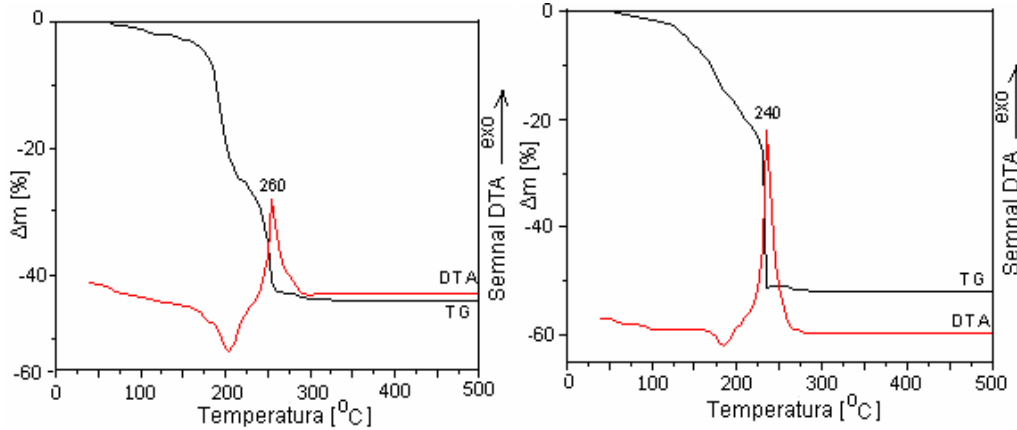


Fig 12. Curbele TG și DTA ale produsului T1 ( $\text{NO}_3^-:\text{EG}=2,67:1$ )

Fig 13. Curbele TG și DTA ale produsului T2 ( $\text{NO}_3^-:\text{EG}=2:1$ )

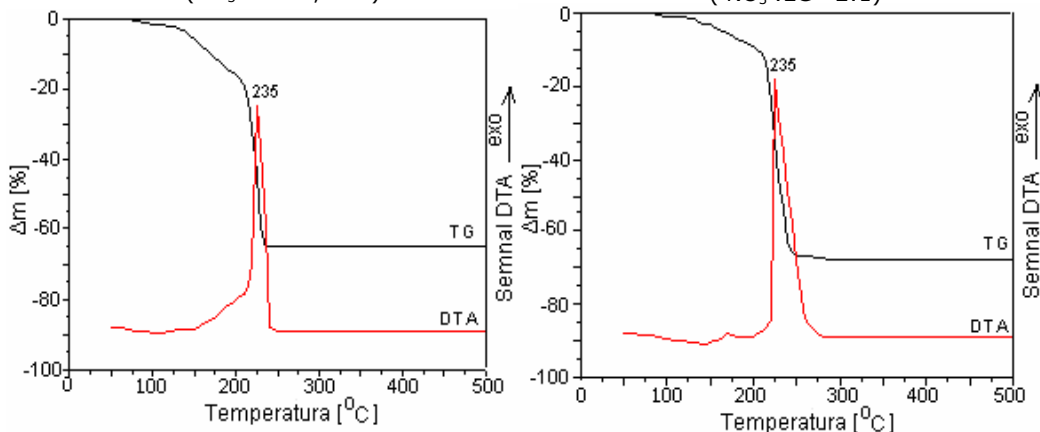


Fig 14. Curbele TG și DTA ale produsului T3 ( $\text{NO}_3^-:\text{EG}=1,33:1$ )

Fig 15. Curbele TG și DTA ale produsului T4 ( $\text{NO}_3^-:\text{EG}=1:1$ )

În cazul produsilor  $\text{T}_3$ ,  $\text{T}_4$ , comportamentul termic este similar. Pierderea de masă înregistrată până la  $200^\circ\text{C}$  se poate atribui eliminării apei din combinația

complexă, iar cea din intervalul 200-250°C însoțită de un efect exoterm, corespunde descompunerii oxidative a combinației complexe formate (glioxilatul de cobalt). Această etapă se desfășoară cu viteză mare, într-un interval de timp scurt, cu generarea in situ a unei atmosfere reducătoare (C, CO). Atmosfera reducătoare poate să conducă la reducerea Co(II) la Co metalic. În prezența oxigenului din aer odată cu creșterea temperaturii Co(0) se poate reoxida la CoO sau/și la Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, oxizi slabi cristalizați, cu reactivitate mărită.

Dupa 300°C, masa reziduală rămâne practic constantă până la 500°C.

În figura 16 se prezintă comportarea termică a produsului T4 în aer până la 1000°C.

Pe curba TG până la 200°C se înregistrează o pierdere de masă ce se poate atribui apei absorbite și legate în carboxilatul de Co(II). În intervalul 200-250°C are loc procesul de descompunere oxidativă a compusului de tip carboxilat cu pierdere de masă cu viteză mare care poate să ducă până la Co metalic. Creșterea masei pe curba TG imediat după descompunere susține că are loc procesul de oxidare a cobaltului (cel mai probabil la Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Până la ~900°C masa rămâne practic constantă iar la această temperatură are loc o pierdere de masă atribuită reacției de descompunere a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> la CoO.

Pe curba DTA se înregistrează un efect slab endoterm la ~130°C ce poate corespunde eliminării apei, iar la 240°C se înregistrează efectul puternic exoterm atribuit descompunerii oxidative a compusului de tip carboxilat de cobalt. La 900°C se înregistrează efectul endoterm ce corespunde procesului de descompunere a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

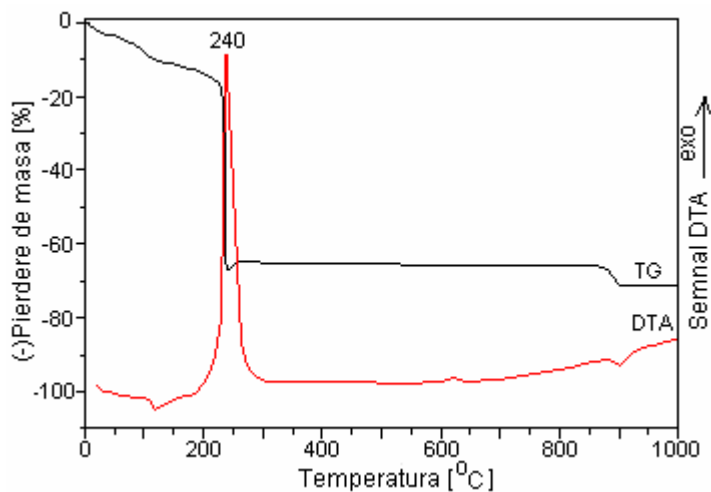


Fig 16. Curbele termice ale produsului T4 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> : EG = 1 : 1)

În figurile 17÷20 sunt prezentate spectrele FT-IR a celor patru produși de reacție (T1÷T4) tratați termic timp de 15 minute la temperaturi de 160, 180, 200, respectiv 300°C, valori care se găsesc în intervalul de descompunere a produșilor sintetizați.

Din spectrele probei T1 se observă că, odată cu creșterea temperaturii până la ~250°C (când nu are loc descompunerea oxidativă) benzile caracteristice liganzilor de tip carboxilat coordinați la Co(II) (1617 cm<sup>-1</sup> -  $\nu_{as}$ (COO<sup>-</sup>) și 1360 cm<sup>-1</sup> -  $\nu_s$ (COO) [231]) sunt prezente, în timp ce benzile caracteristice ionului azotat

(rezidual) scad în intensitate. Spectrul probei la 200°C evidențiază prezența benzilor caracteristice legăturilor Co-O ( $660\text{ cm}^{-1}$  și  $570\text{ cm}^{-1}$  [32]), ca rezultat al descompunerii azotatului de cobalt. Spectrul probei tratată termic la 300°C nu mai prezintă benzi caracteristice carboxilatului, datorită descompunerii termice a acestuia cu formarea oxidului metallic, evidențiat prin benzile intense de la  $663\text{ cm}^{-1}$  și  $570\text{ cm}^{-1}$  atribuite vibrației legăturii Co-O din  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [255, 256].

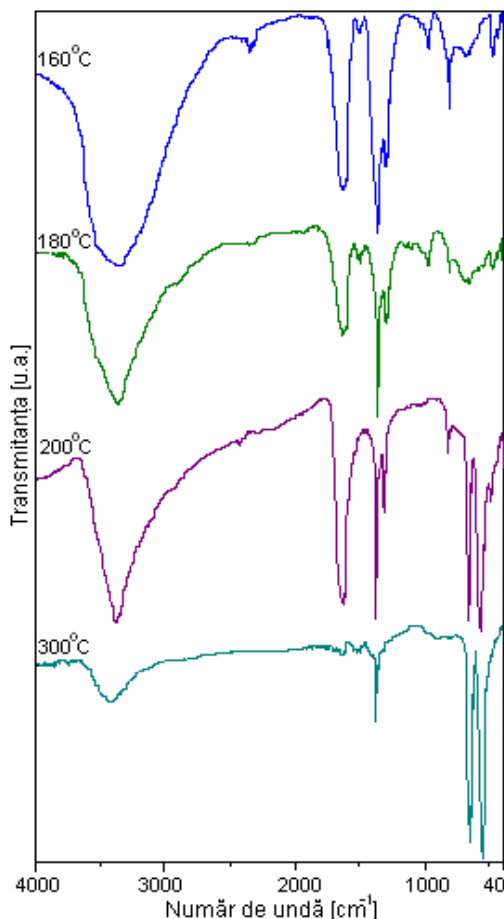


Fig 17. Spectrele FT-IR ale produsului T1 la diferite temperaturi

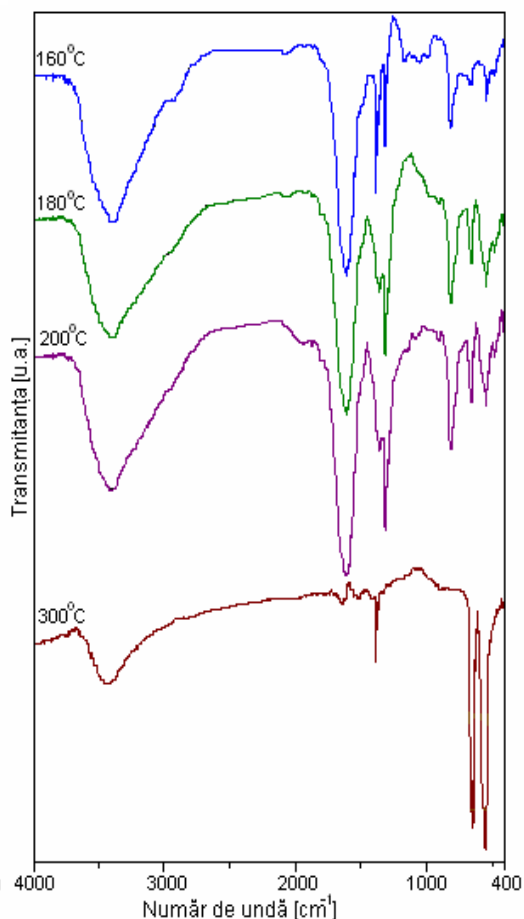


Fig 18. Spectrele FT-IR ale produsului T2 la diferite temperaturi

Spectrele produsilor T2÷T4 prezentate în figurile 18÷20 pentru probele tratate termic până la 200°C sunt similare spectrelor înregistrate pe produșii inițiali (140°C, fig 11). De remarcat că în cazul probei T4 la 200°C se evidențiază benzi caracteristice legăturilor Co-O ( $660\text{ cm}^{-1}$  și  $570\text{ cm}^{-1}$ ), datorită descompunerii parțiale a acestuia. La 300°C în urma descompunerii produsilor (T2÷T4) toate spectrele prezintă benzi caracteristice legăturii Co-O.

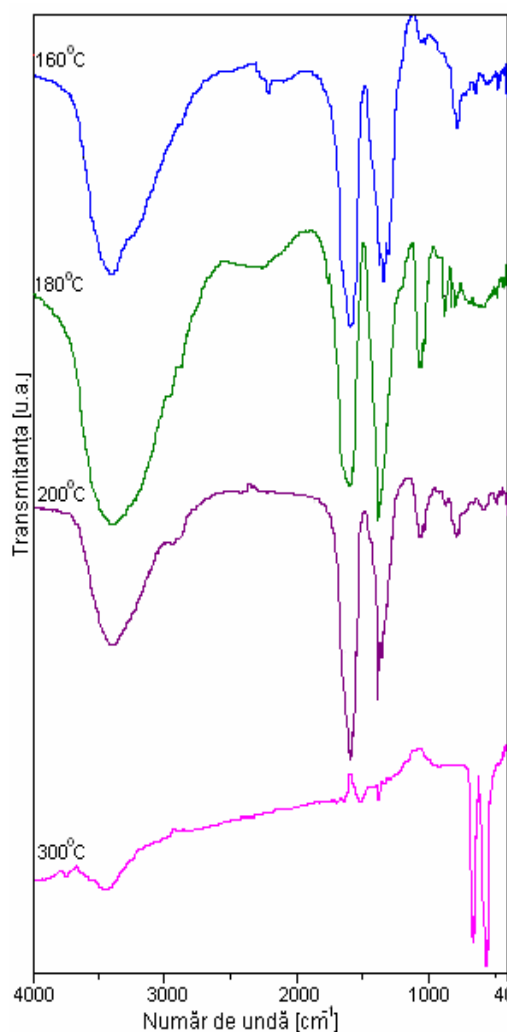


Fig 19. Spectrele FT-IR ale produsului T3 la diferite temperaturi

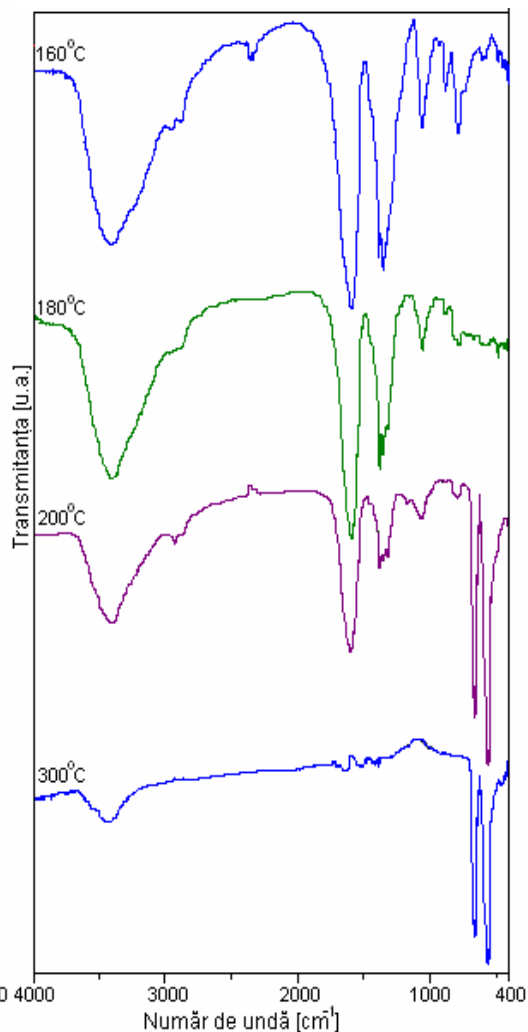


Fig 20. Spectrele FT-IR ale produsului T4 la diferite temperaturi

Rezultatele obținute din spectrele FT-IR și din comportarea termică a produsilor sintetizați arată că aceștia conțin compuși cu liganzi de tip carboxilat (oxalat, glioxilat, glicolat).

#### Proprietăți acido-bazice. Titrări conductometrice și pH-metrice.

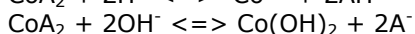
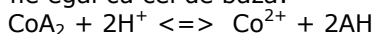
În funcție de raportul reactanților și a condițiilor de reacție oxidarea etileglicolului poate merge la oxalat de cobalt  $\text{CoC}_2\text{O}_4$ , la glioxilat de cobalt  $\text{Co}(\text{CHOHCOO})_2$  sau la un amestec al acestora (forma de oxalat acid se exclude).

În ce privește starea ionului de cobalt (II), el poate apărea sub formă neutră  $\text{Co}^{2+}$ , hidrolizată ( $\text{CoOH}^+$ ), ca hidroxid,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  sau amestecuri ale acestora.

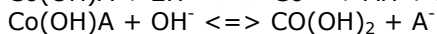
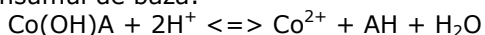
Studiile întreprinse, în acest capitol, au urmărit mai mult starea ionului de cobalt din produșii de reacție.

S-a pornit de la următoarele premize teoretice:

- în cazul sărurilor neutre la o titrare cu un acid sau o bază consumul de acid trebuie să fie egal cu cel de bază:



- în cazul sărurilor bazice, consumul de acid trebuie să fie de 2 ori mai mare decât consumul de bază:



- în cazul unui hidroxid de cobalt, există numai consum de acid fără consum de bază.

Pentru a studia proprietățile acido-bazice cei 4 produși (T1÷T4) au fost tratați cu soluție HCl 0,1M. S-a constatat că aceștia au solubilități diferite. Produșii T<sub>3</sub> și T<sub>4</sub> se solubilizează total, în schimb produșii T<sub>1</sub> și T<sub>2</sub> se solubilizează parțial. Frațiunea insolubilă a fost filtrată, spălată și s-a studiat prin analiză FT-IR.

Spectrele FT-IR (fig 21) a celor două probe (T1,T2) arată o asemănare perfectă cu benzile caracteristice a oxalatului de cobalt (fig. 21 ( ~ 1620 cm<sup>-1</sup>, ~ 1360 cm<sup>-1</sup>, ~ 1320 cm<sup>-1</sup>, ~ 820 cm<sup>-1</sup>, ~ 480 cm<sup>-1</sup>)).

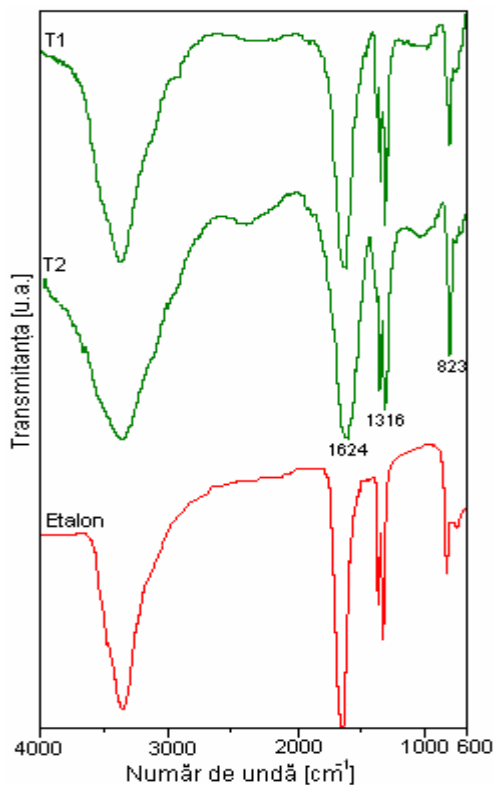


Fig 21. Spectrele FT-IR ale componentei insolubile în HCl a precursorului T<sub>1</sub> și T<sub>2</sub>

Continuând pe ideea că probele  $T_1$  și  $T_2$  duc la formarea oxalaților s-a încercat să se pună în evidență proprietățile acido-bazice ale acestor compuși, care se pot stabili prin raportul dintre numărul de moli de HCl consumați pentru dizolvarea și protonarea precursorului, și numărul de moli de NaOH consumați pentru precipitarea  $\text{Co}(\text{OH})_2$  [254, 256].

În acest scop s-a procedat în felul următor:

- s-au luat în lucru mase de probe corespunzătoare la 0.2 mmoli  $\text{Co}(\text{II})$ , la care s-au adăugat volume de câte  $10,0 \text{ cm}^3$  HCl 0.1M și s-au titrat conductometric și potențimetric cu NaOH 0.1M. Curbele de titrate conductometrice și pH-metrice obținute precum și prelucrarea statistică a rezultatelor obținute prin aceste titrări sunt prezentate în figurile (23÷26) pentru probele  $T_1$ ÷ $T_4$ .

Trebuie menționat că pentru fiecare analiză au fost efectuate câte 3 titrări. Pentru calculul volumului de echivalență mediu a fost aplicat calculul statistic iar rezultatul este exprimat ca interval de valori.

Pentru efectuarea calculelor și a reprezentărilor grafice a fost folosit un grup de 4 programe, dintre care 2 trasează curbele de titrare potențimetrică și conductometrică. Pentru a verifica rezultatele probele au fost repetate iar cele 3 volume de echivalență au fost prelucrate statistic cu programul 3 pentru a afla volumele medii pentru fiecare echivalență. Programul 4 a fost utilizat pentru calculul rapoartelor medii dintre componentii precursorilor pornind de la volumele medii de echivalență. Trebuie atrasă atenția asupra faptului că întrucât la calculul incertitudinii finale se face raportul între diferențe incerte, incertitudinea globală are valori deosebit de mari.

La început, trebuie ales programul ce urmează a fi folosit

Programele folosite sunt prezentate în figura 22:

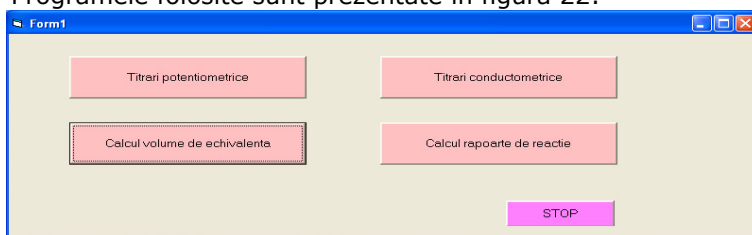


Fig.22

Programele utilizate pentru prelucrarea rezultatelor titrimetrice

Din cele 3 titrări a fost aleasă pentru reprezentare grafică în prezenta lucrare numai una. Fiecare grafic conține o curbă de titrare a compusului analizat și o titrate de referință pentru cei doi reactanți (bază/acid). Punctele de echivalență (două pentru proba ( $Ve_1$ ,  $Ve_2$ ) și unul pentru referința ( $Ve_R$ )) au fost supuse calcului statistic pentru aflarea volumelor de echivalență medii. (figurile 23c ÷ 26c).

Calcul raportului mediu este arătat în figurile 23d÷26d.

Se presupun următoarele reacții din care se stabilesc rapoartele  $\text{H}^+/\text{HO}^-$  (dintre cantitatea de acid și bază consumată) [254]:

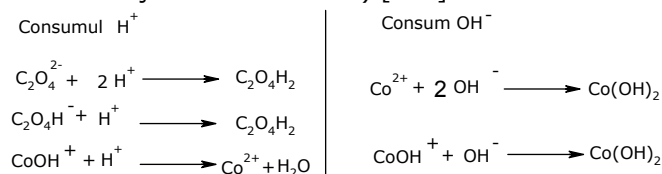


Diagrama1. Procesele ce pot avea loc în precursorul (oxalat) tratat cu HCl (stânga) și cu NaOH (dreapta)

Tabel 12. Raportul teoretic al consumului  $H^+/OH^-$  în funcție de specia acido-bazică prezentă

Compus	Raport $H^+/OH^-$ consumat	Specia acido-bazică
$CoC_2O_4$	1/1	Oxalat de Co
$(CoOH)_2C_2O_4$	2/1	Oxalat bazic de Co
$Co(C_2O_4H)_2 + (CoOH)_2C_2O_4$	1.6/1	Amestec

Pentru prelucrarea datelor privind raportul consumului acid/bază au fost folosite 2 programe:

- un program care calculează volumul mediu, prin calcul statistic, al volumelor medii de echivalență;
- un program care calculează rapoartele consumurilor de acid și de bază, pornind de la volumele de echivalență exprimate sub formă de interval.

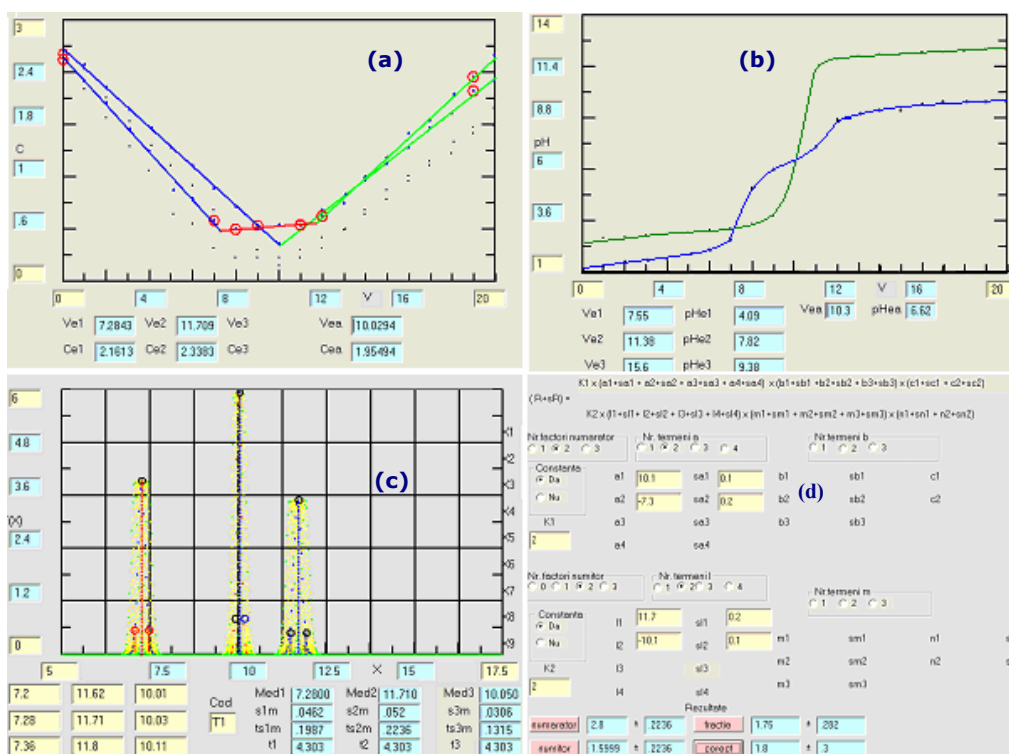


Fig 23. Curba de titrare conductometrică (a), pH-metrică (b), calculul volumului mediu de echivalență (c), calculul raportului de reacție (d) pentru proba T1

Pe curba conductometrică din figura 23a se poate observa două seturi de valori, primul set reprezintă titrarea „etalon”, HCl cu NaOH fiind formată din două drepte cu un singur volum de echivalență la  $\sim 10 \text{ cm}^3$ , iar al doilea set reprezintă titrarea (proba + HCl) cu NaOH, „curba” conductometrică fiind formată din trei drepte cu două volume de echivalență.. Dreptele s-au trasat printre punctele

conductanțelor medii corectate în funcție de volumul de diluție care a fost de 100 cm<sup>3</sup>.

Pe curba pH-metrică (fig23b) se observă de asemenea două seturi de valori primul etalonul HCl cu NaOH sub forma unui singur salt cu volumul de echivalență în jurul valorii de 10 cm<sup>3</sup>, iar al doilea set corespunzător titrării (proba + HCl) cu NaOH care prezintă două salturi de pH, corespunzătoare celor două volume de echivalență.

În figurile 23c și 23d, cele trei seturi de valori de la titrarea conductometrică au fost prelucrate statistic, exemplul de calcul fiind prezentat mai jos:

Volumele de echivalență determinate prin calcul statistic sunt:  $V_{e1} = 7,28 \pm 0,20$ ;  $V_{e2} = 11,71 \pm 0,22$   $V_{eR} = 10,05 \pm 0,13$ .

(pentru calcule intermediare datele se exprimă cu o cifră semnificativă în plus)

Pentru calculul raportului dintre consumul de acid și de bază se aplică formula :

$$R \pm sR = (V_{eR} \pm sV_{eR}) - (V_{e1} \pm sV_{e1}) / (V_{e2} \pm sV_{e2}) - (V_{eR} \pm sV_{eR})$$

**Concluzie:** Raportul  $1,8 \pm 0,3$  obținut corespunde unui produs cu caracter neutru din punct de vedere acido-bazic: CoC2O4 sau Co(CHOHCOO)2

În figurile 24, 25, 26 sunt prezentate curbele de titrare acido-bazice cu prelucrarea statistică a datelor experimentale pentru celelalte probe sintetizate (T2÷T4)

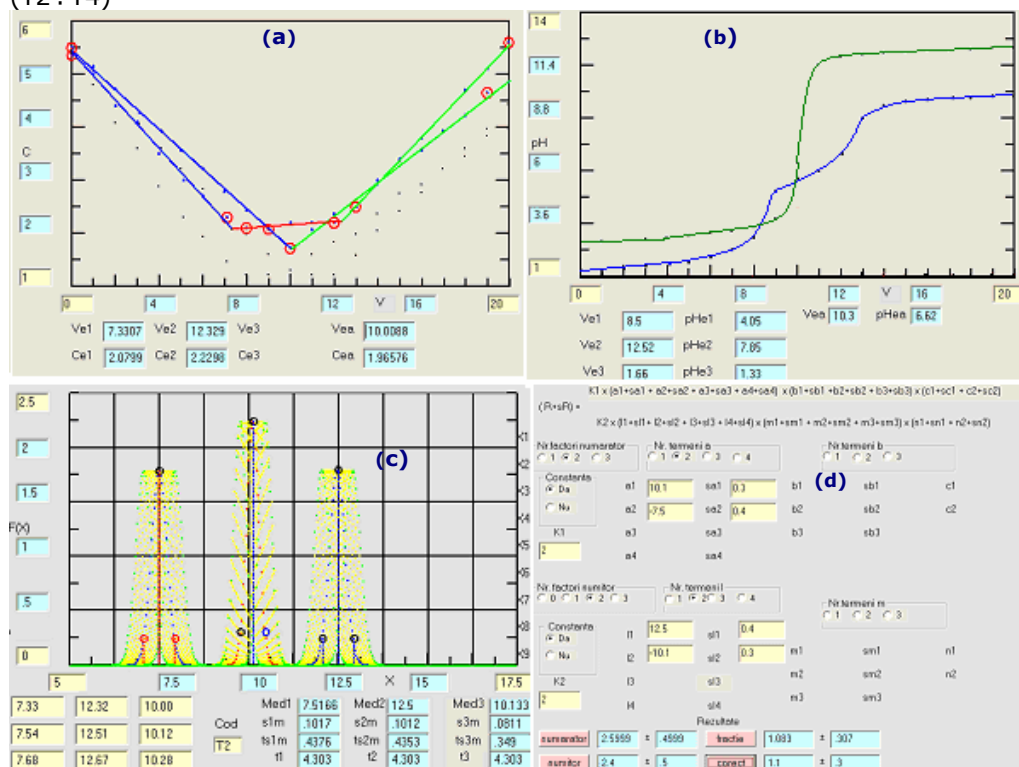


Fig 24. Curba de titrare conductometrică (a), pH-metrică (b), calculul volumului mediu de echivalență (c), calculul raportului de reacție (d) pentru proba T2

În toate cazurile prelucrarea rezultatelor experimentale s-a aplicat atât pentru volumele de echivalență rezultate din tirarea conductometrică cât și din cea



pH-metrică, graficele (c) și (d) corespunzand prelucrării volumelor de echivalență rezultate în titrările conductometrice.

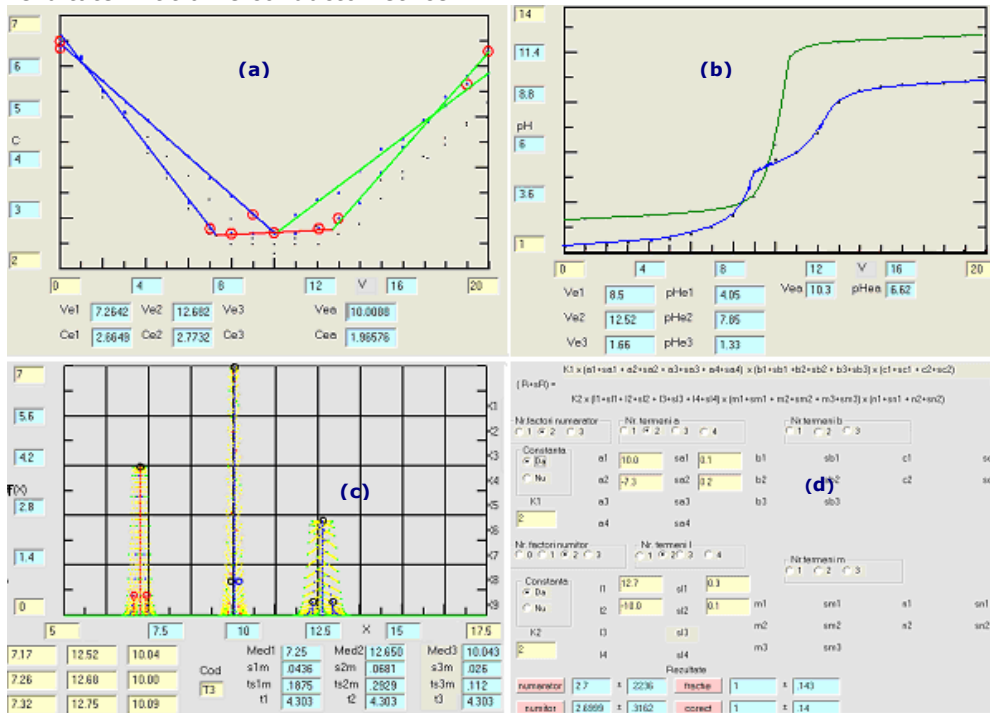


Fig 25. Curba de titrare conductometrică (a), pH-metrică (b), calculul volumului mediu de echivalență (c), calculul raportului de reacție (d) pentru proba T3

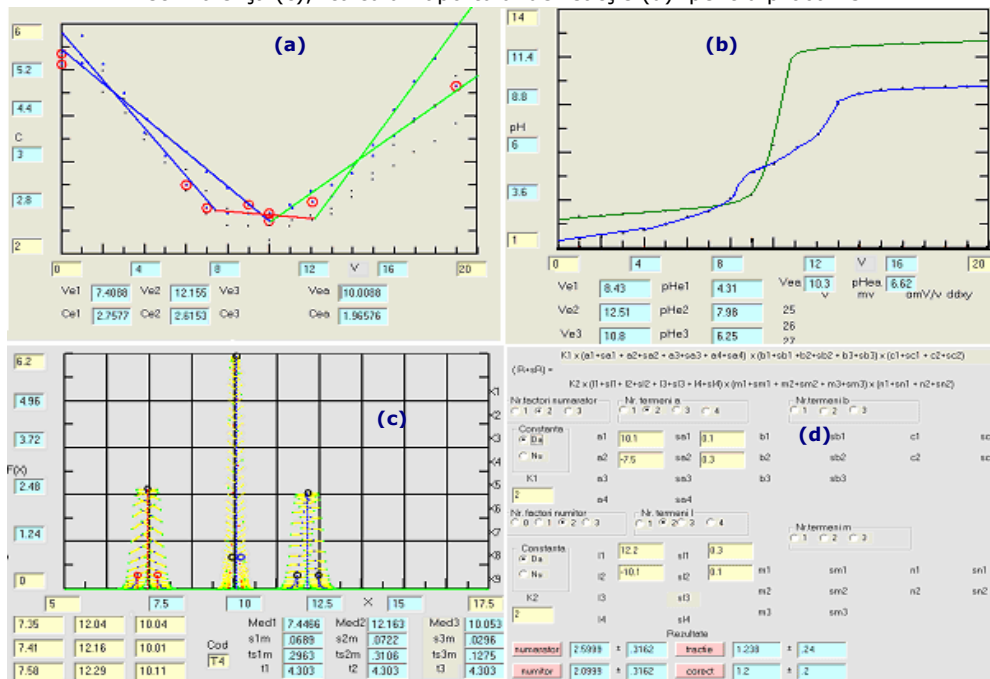


Fig 26. Curba de titrare conductometrică (a), pH-metrică (b), calculul volumului mediu de echivalență (c), calculul raportului de reacție (d) pentru proba T4

În tabelul 13 sunt prezentate rapoartele consumurilor acid/bază experimentale rezultate din titrările acido bazice pentru toate cele patru probe analizate.

Tabel 13. Speciile acido-bazice care se formează la titrarile conductometrice și pH-metrice

Proba	conductometrie		pH-metrie	
	raport	specia formata	raport	specia formata
T <sub>1</sub>	1,8± 0.3	oxalat oxalat bazic	1,6± 0.3	oxalat oxalat bazic
T <sub>2</sub>	1,1± 0.3	oxalat	1,1± 0.3	oxalat
T <sub>3</sub>	1.0± 0.14	glioxilat	1,0± 0.3	glioxilat
T <sub>4</sub>	1,2± 0.2	glioxilat	1,0± 0.3	glioxilat

După cum se observă din raportul consum de acid/consum de baza, proba T<sub>1</sub> diferă de restul probelor, obținându-se un raport acid/bază = 1,63:1, corespunzător amestecului (oxalat bazic + oxalat neutru).

Formarea oxalatului bazic și a oxalatului neutru de cobalt se explică prin existența în echilibru a ionului metalic MeOH<sup>+</sup>. La o anumită valoare a pH-ului pot exista ioni metalici hidrolizați în echilibru, iar dacă solubilitatea celor doi oxalați este apropiată vor precipita concomitent atât oxalatul bazic cât și neutru, amestecul celor doi dând un raport cuprins între 1 și 2.

Oxalatul bazic se formează datorită hidrolizei parțiale a ionului metalic din procesul de oxidare, consumând mai mult acid decât bază. La proba T<sub>2</sub>, cum raportul acid/bază este foarte apropiat de valoarea 1:1 se formează doar oxalat neutru.

La rapoarte Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>6</sub> diferite de 4/3 se formează amestecuri de săruri neutre de oxalat și glioxilat de cobalt în diverse rapoarte.

*În exces mare de diol se formează numai glioxilat de cobalt.*

### 2.1.1.3. Studiul formării compuşilor în sistemul Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-propandiol

Studiile experimentale întreprinse au avut în vedere identificarea compuşilor obținuți în urma reacțiilor între Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> și cei doi izomeri ai propandiolului (1,2-propandiol și 1,3-propandiol), variind raportul molar al reactanților.

#### 2.1.1.3.1. Sinteza

Reactivii utilizați în sinteză au fost: Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, respectiv 1,2-propandiol (CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OH, 1,2-PG), 1,3-propandiol (OHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, 1,3-PG), de puritate p.a. (Merck).

Dacă oxidarea 1,3-PG are loc la anionul dicarboxilat conform reacției 2 în sistem se formează malonatul de cobalt [245]. Dacă oxidarea 1,2-PG are loc la anionului hidroxicarboxilat conform reacției 3 în sistem se formează lactatul de

cobalt [244]. Ținând cont de aceste posibilități teoretice au fost preparate probe cu raport molar  $\text{NO}_3^-$  : diol stoechiometric (corespunzător reacțiilor presupuse), respectiv cu exces de diol:

- ✓  $\text{D}_1 \text{NO}_3^-:1,2\text{PG} = 1:0,75$  (stoechiometric), (ec.3)
- ✓  $\text{D}_2 \text{NO}_3^-:1,2\text{PG} = 1:1,5$  (exces diol) (ec.3)
- ✓  $\text{D}_3 \text{NO}_3^-:1,3\text{PG} = 1: 0,375$  (stoechiometric) (ec.2)
- ✓  $\text{D}_4 \text{NO}_3^-:1,3\text{PG} = 1:0,75$  (exces diol) (ec.2)

Metoda de sinteză este similară celei descrise la prepararea probelor  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2:\text{EG}$  (2.1.2.1), reacția redox declanșându-se la temperatura de  $\sim 140^\circ\text{C}$  cu formarea produșilor de reacție. Produșii obținuți la  $140^\circ\text{C}$  au fost spălați cu acetonă pentru îndepărtarea excesului de reactant și caracterizați.

### 2.1.1.3.2. Caracterizarea

- Analiza termică s-a realizat pe un derivatograf 1500D MOM Budapesta. Încălzirea a fost realizată în aer static până la  $500^\circ\text{C}$ , cu o viteză de încălzire de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  pe talere de Pt utilizând ca material inert  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
- Spectrele FT-IR au fost înregistrate pe un spectrometru Shimadzu Prestige-21 în pastile de KBr în domeniul  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ .
- Proprietățile acido-bazice ale precursorilor au fost studiate prin titrări conductometrice și pH-metrice pe un multimetru Crison MM41.

#### Analiza termică și FT-IR

Reacția redox dintre  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  și 1,2-PG respectiv 1,3-PG a fost studiată prin analiza termică. Aceasta presupune depunerea în strat subțire a soluțiilor de azotat de cobalt-dioli pe talere de Pt și încălzite în aer până la  $500^\circ\text{C}$ . În figura 27 sunt prezentate curbele termice pentru amestecul D2. Pe curba DTA se înregistrează două efecte exoterme însoțite de pierdere de masă pe curba TG. Primul efect exoterm la  $\sim 140^\circ\text{C}$  este atribuit desfășurării reacției redox  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-}1,2\text{PG}$  care decurge unitar cu formarea unui singur produs de oxidare, respectiv formarea unei combinații a Co (II). Al doilea efect cu maximum la  $\sim 280^\circ\text{C}$ , corespunde descompunerii oxidative a produsului format.

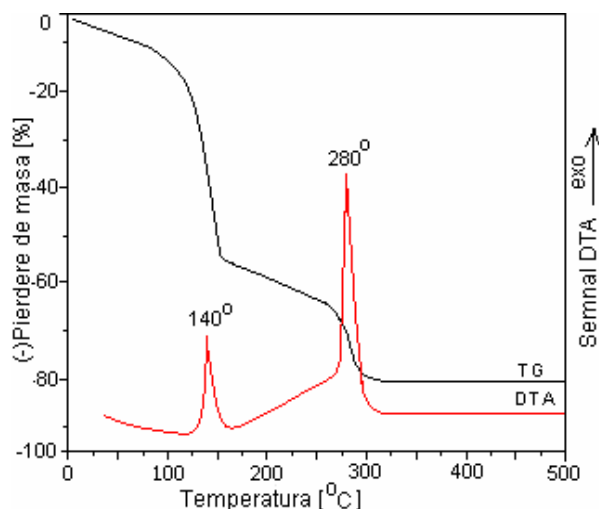


Fig 27. Curbele TG și DTA pentru soluția  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -1,2-PG (proba D2)

Pentru toate celelalte amestecuri (D1, D3, D4) curbele termice au prezentat procese similare în aceleași intervale de temperatură.

Pe baza analizei termice a fost stabilită ca temperatură optimă de sinteză a carboxilaților de Co(II), temperatura de 140°C.

Spectrele FT-IR ale produșilor obținuți sunt prezentate în Fig. 28 și 29.

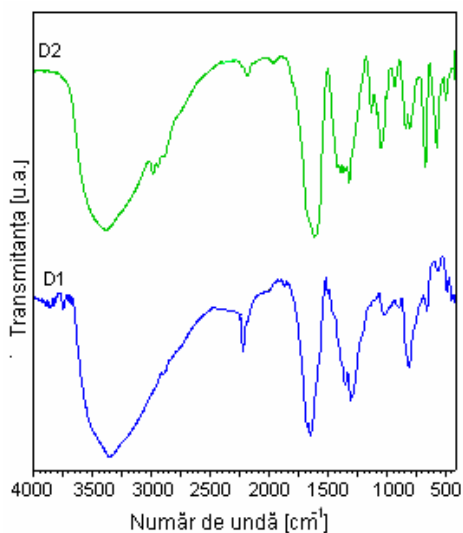


Fig 28. Spectrele FT-IR ale produșilor D1 și D2 sintetizați la 140°C

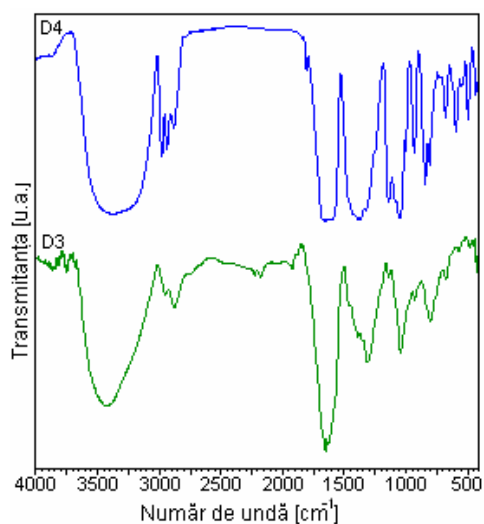


Fig 29. Spectrele FT-IR ale produșilor D3, D4, sintetizați la 140°C

Spectrele D1 și D3 (corespunzătoare probelor sintetizate la rapoarte stoechiometrice), prezintă benzile caracteristice anionilor carboxilat coordinați la ionii metalici:  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  la 1646  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$  la 1360  $\text{cm}^{-1}$ , și  $\nu_{\text{s}}(\text{CO}) + \delta(\text{OCO})$  la

$\sim 1310\text{ cm}^{-1}$ , confirmând formarea acestui tip de compus. În cazul spectrului D1 se remarcă banda intensă de la  $1070\text{ cm}^{-1}$  caracteristică grupării C-OH secundară (1,2-PG) care nu participă la reacția redox, confirmând formarea anionului lactat [257]. Absența benzilor caracteristice grupărilor O-H din compusul D3 sugerează formarea dianionului carboxilat (malonat) [234, 235].

Spectrele D2 și D4 (corespunzătoare probelor sintetizate cu exces de diol), prezintă pe lângă benzile caracteristice carboxilaților de cobalt și benzi caracteristice diolilor aflați în exces: benzile din domeniul  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  caracteristice legăturilor C-H din grupele  $-\text{CH}_3$  și  $-\text{CH}_2-$ ,  $1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  caracteristice grupărilor  $\equiv\text{C-OH}$ .

În concluzie studiul FT-IR confirmă formarea compușilor coordinativi de Co(II) cu ionii carboxilat (lactat sau malonat).

În figurile 30 și 31 se prezintă comportarea termică a compușilor D2 și D4 care este aproximativ similară. Pierderea de masă până la  $\sim 220^\circ\text{C}$  se poate atribui eliminării apei din combinația complexă, iar cea din intervalul  $220\text{-}300^\circ\text{C}$  însoțită de un pronunțat efect exoterm corespunde descompunerii oxidative a combinațiilor complexe formate (lactat, respectiv malonat). Descompunerea are loc cu generarea in situ a unei atmosfere reducătoare care determină reducerea Co(II) până la Co metalic, cu reoxidarea acestuia la un oxid slab cristalizat, cu reactivitate mărită. Până la  $500^\circ\text{C}$  masa rămâne constantă.

O comportare asemănătoare au avut și compușii D1 și D3.

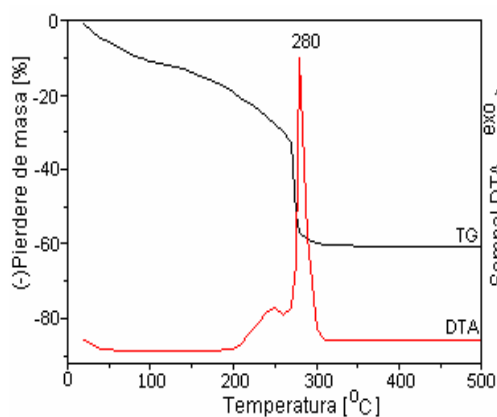


Fig 30. Curbele TG și DTA ale compusului D2

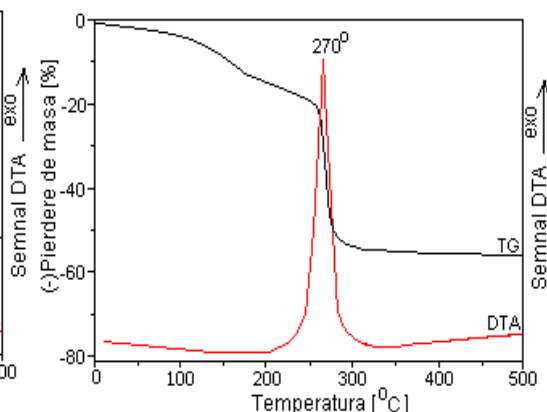


Fig 31. Curbele TG și DTA ale compusului D4

Din datele de analiză FT-IR și termică se poate afirma că în cazul sintezei cu 1,3-PG respectiv cu 1,2-PG au rezultat compuși de tip carboxilat (malonat, lactat) fiind în acord cu cele raportate în literatură [247,251].

#### Proprietăți acido-bazice. Titrări conductometrice și pH-metrice.

Din procesul de oxidare al 1,3-propandiolului pot rezulta ioni malonat. Discuția privitoare la proprietățile acido-bazice ale compușilor rezultați este aceeași cu cea de la 1,2-etandiol.

S-au luat în lucru mase de probe corespunzătoare la 0.2 mmoli Co(II), la care s-au adăugat volume de câte  $10,0\text{ cm}^3$  HCl 0.1M și s-au titrat conductometric și potentiometric cu NaOH 0.1M. Curbele obținute pentru titrările conductometrice și pH-metrice sunt prezentate în figura 32 și 33 [257].

Procesele ce pot avea loc la tratarea precursorului cu soluție de HCl respectiv cu soluție de NaOH sunt prezentate în schemele 2 și 3.

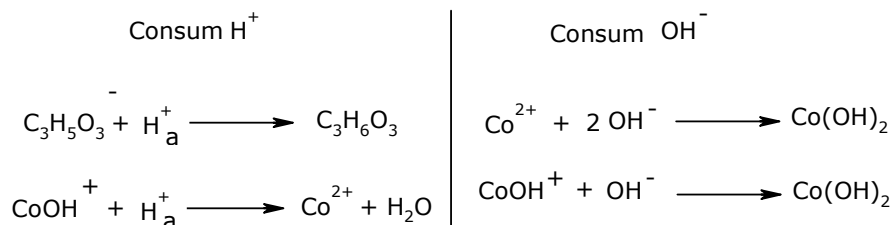


Diagrama2. Procesele ce pot avea loc la tratarea precursorului de tip lactat de Co (II) cu HCl respectiv NaOH

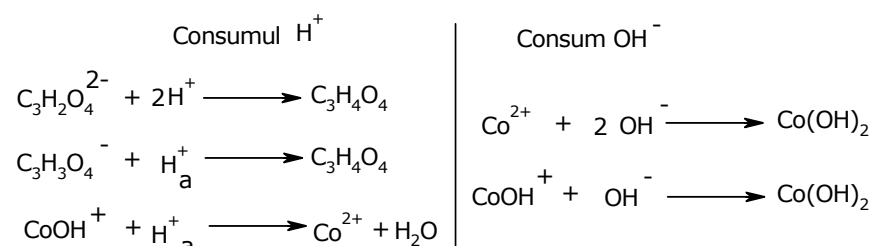


Diagrama3. Procesele ce pot avea loc la tratarea precursorului de tip malonat de Co (II) cu HCl respectiv NaOH

Cantitatea de acid consumată este calculată din diferența dintre cantitatea de HCl introdusă și cantitatea de HCl nereacționată (corespunzătoare primului punct de echivalență). Cantitatea de NaOH consumată este evaluată din diferența dintre cantitatea de NaOH corespunzătoare punctului al doilea de echivalență și cantitatea de HCl introdus și a cantității de HCl nereacționat (corespunzătoare primului punct de echivalență).

Cantitatea de NaOH consumată este evaluată din diferența dintre cantitatea de NaOH corespunzătoare punctului al doilea de echivalență și a cantității de HCl introdusă. Când cantitatea de HCl consumată (pentru protonarea ionului lactat) este egală cu cantitatea de de NaOH consumată (pentru precipitarea Co(II) la  $Co(OH)_2$ ) se poate considera ca precursorul este lactatul de Co(II) ( $Co(C_3H_5O_3)_2$ ) [257].

Precursorul este hidroxilactat de cobalt(II) ( $Co(OH)C_3H_5O_3$ ) când cantitatea de HCl consumată (pentru precipitarea lactatului și ionilor hidroxid) este dublă față de cantitate NaOH consumată (pentru precipitarea  $Co(OH)$  la  $Co(OH)_2$ ). Astfel, din raportul HCl consumat/NaOH consumat poate fi apreciată natura precursorului format, conform tabelului 5 [257].

Pentru a confirma formarea anionului hidroxicarboxilat (lactat), respectiv dicarboxilat (malonat) neutru, bazic sau hidroxid s-au făcut studii cu privire la proprietăți acido-bazice prin titrări conductometrice și pH-metrice.

În figurile 32-33 sunt prezentate curbele de titrare conductometrice și pH-metrice a soluțiilor acide a probelor D1 și D2 (cu 1,2PG) și a soluției HCl (volum de soluție utilizată pentru dizolvarea precursorului respectiv prelucrarea rezultatelor experimentale).

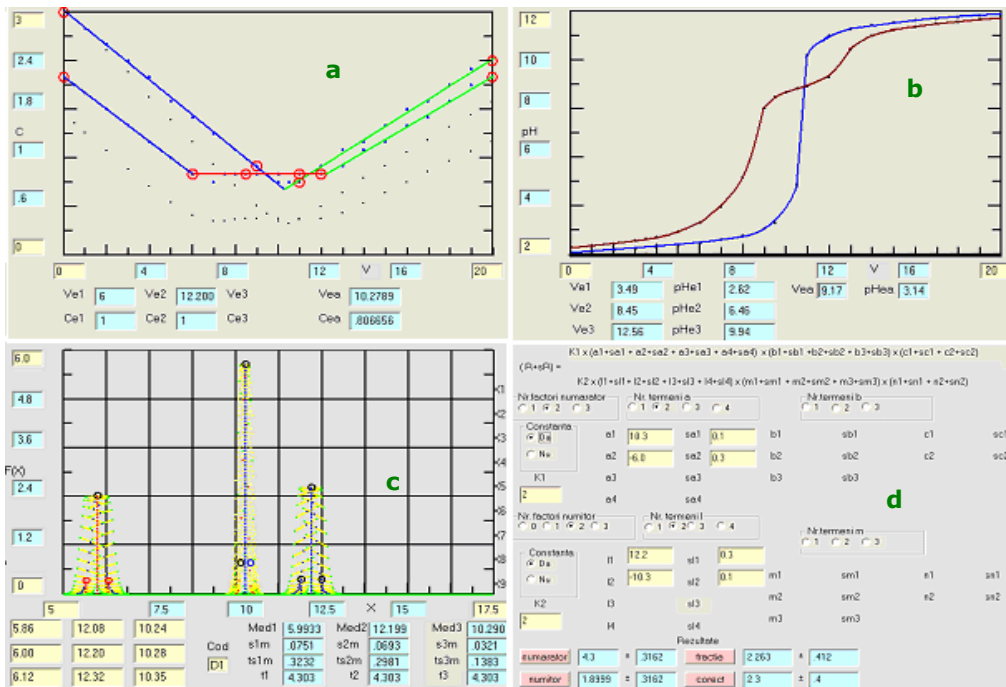


Fig 32. Curba de titrare conductometrică (a), pH-metrică (b), calculul volumului mediu de echivalență (c), respectiv calculul raportului de reacție (d) în cazul probei D1

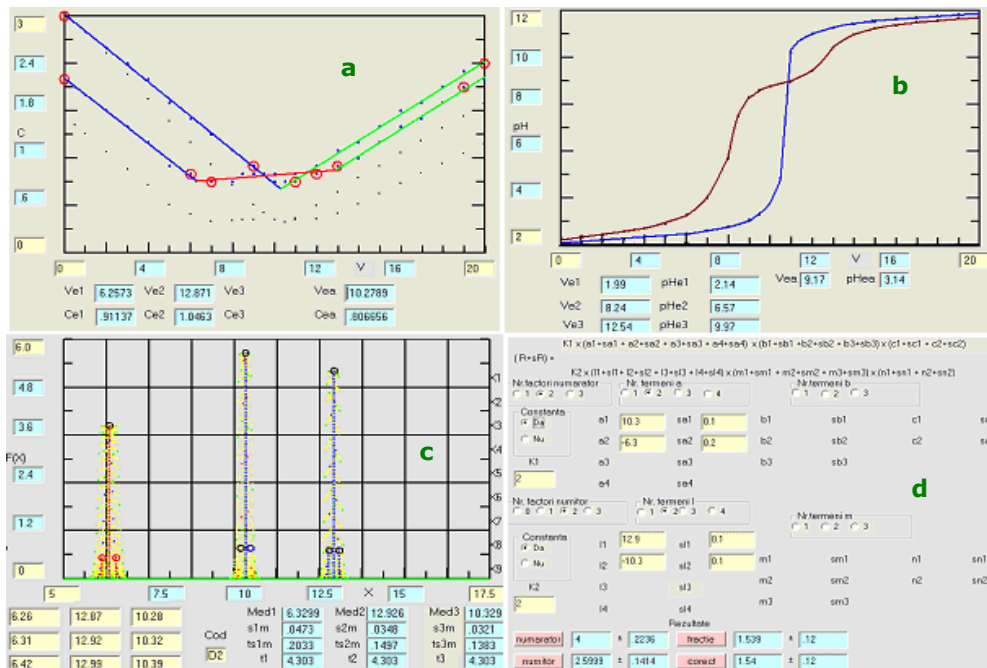


Fig 33. Curba de titrare conductometrică (a), pH-metrică (b), calculul volumului mediu de echivalență (c), calculul raportului de reacție (d) pentru proba D2

Rezultatele obținute din titrările conductimetrice și pH-metrice sunt prezentate în tabelele 16 și 17, iar în tabelele 14 și 15 sunt prezentate cele teoretice.

Tabel 14. Raportul molar HCl consumat/ NaOHconsumat, depinzând de natura compușilor studiați

Compus	Raport teoretic $H^+/OH^-$
$Co(C_3H_5O_3)_2$	1
$(CoOH)C_3H_5O_3$	2

Tabel 15. Raportul molar HCl consumat/ NaOHconsumat, depinzând de natura compușilor studiați

Compus	Raport teoretic $H^+/OH^-$
$CoC_3H_2O_4$	1
$(CoOH)_2C_3H_2O_4$	2
$Co(C_3H_3O_4)_2$	0,5

Tabel 16. Rezultatele din analiza titrimetrică

Nr	Raportul molar experimental $H^+/OH^-$		Compusul corespunzător
	Conductometric	pH-metric	
D1	$2.3 \pm 0,4$	$1.5 \pm 0.3$	$Co(C_3H_5O_3)_2$ $(CoOH)C_3H_5O_3$
D2	$1.52 \pm 0.12$	$1.7 \pm 0.3$	

Tabel 17. Rezultatele din analiza titrimetrică

Nr	Raportul molar experimental $H^+/OH^-$		Compusul corespunzător
	Conductometric	pH-metric	
D3	$4.0 \pm 0.2$	$4,2 \pm 0.3$	$n(CoOH)_2 \cdot CoC_3H_2O_4$
D4	$4.0 \pm 0.2$	$4,0 \pm 0.3$	

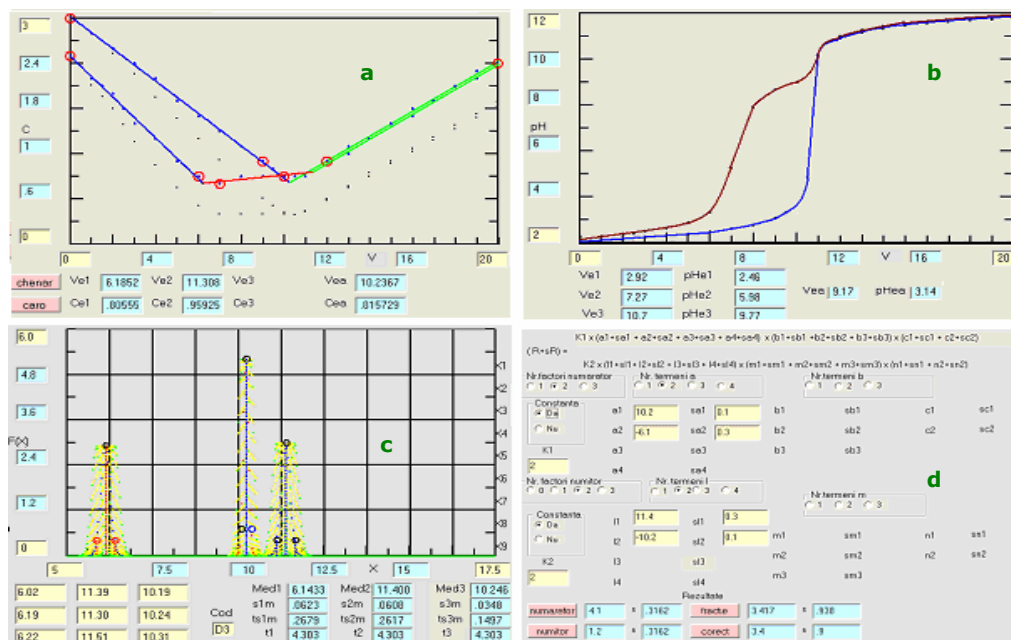


Fig 34. Curba de titrare conductometrică (a), pH-metrică (b), calculul volumului mediu de echivalență (c), calculul raportului de reacție (d) pentru proba D3



În figurile 34-35 sunt prezentate curbele de titrare conductometrică și pH-metrică a soluțiilor acide a probelor D3 și D4 (cu 1,3PG) și a soluției HCl (volum de soluție utilizată pentru dizolvarea precursorului respectiv prelucrarea rezultatelor experimentale).

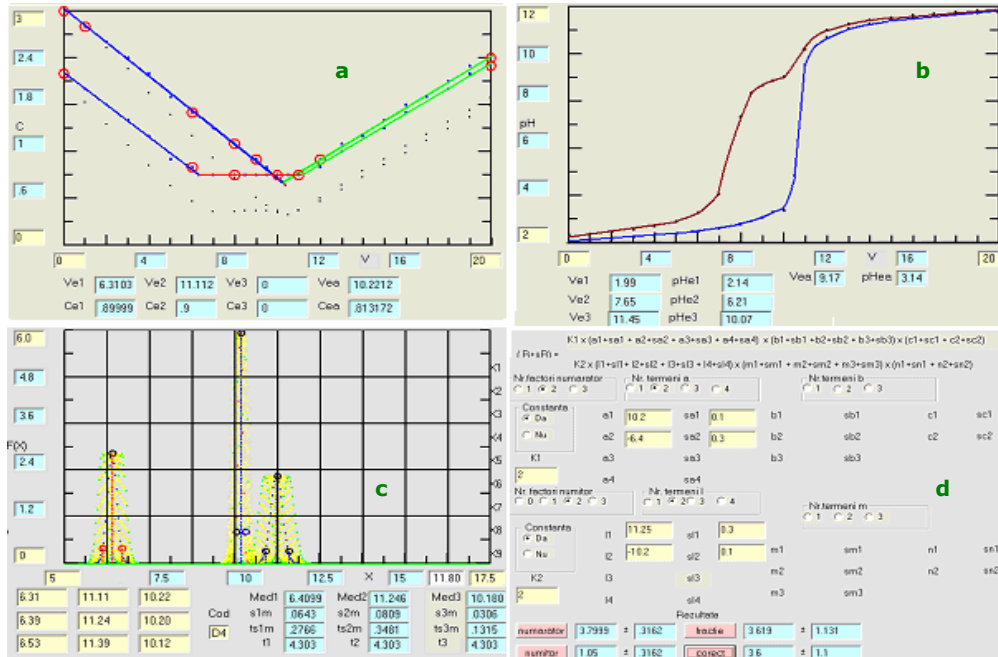


Fig 35. Curba de titrare conductometrică (a), pH-metrică (b), calculul volumului mediu de echivalență (c), calculul raportului de reacție (d) pentru proba D4

Raportele fracționale între 1 și 2 conduc la concluzia că produșii obținuți sunt amestecuri de săruri neutre și săruri bazice.

Conform rezultatelor, precursorii obținuți în condițiile de lucru sunt probabil lactat de Co (II) în amestec cu hidroxilactat de Co(II) [257].

Consumul de acid mai mare de două ori decât cel de bază duce la concluzia că produsul de reacție este un amestec de hidoxid și de sare bazică.

În cazul precursorilor D3 și D4 se obține ca precursor doar hidroximalonat (tabelul 16 și 17).

Proprietățile acido-bazice ale compușilor sintetizați confirmă rezultatele analizei termice și FT - IR, susținând că în reacția redox se formează compuși de tip carboxilat sau hidroxicarboxilat care coordonează ionii de Co(II) sub forma unui compus cu caracter neutru sau bazic.

#### Concluzii:

Se poate afirma că în condițiile date pe baza rezultatelor de analiză termică, spectrometrie FT-IR și titrări acido-bazice în sistemul  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2:1,2\text{-etandiol}$  au rezultat compuși de tip carboxilați (oxalat, glioxilat) sau hidroxocarboxilați, o influență având-o raportul molar al reactanților utilizați în sinteză.

În sistemul  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  - propandiol au rezultat compuși de tip malonat respectiv hidroxolactat indiferent de raportul dintre reactanți.

Pentru prima dată au fost realizate studii asupra proprietăților acido-bazice, pentru acest tip de compuși [254,257].

### 2.1.2. Obținerea oxizilor de cobalt (CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

#### 2.1.2.1. Studiul descompunerii termice a precursorilor de tip carboxilat

Metoda descompunerii termice a precursorilor metal-organici este una dintre metodele utilizate în obținerea nanoparticulelor oxizilor metalici simpli sau micști. Avantajul acestei metode este temperatura joasă la care precursorii sunt descompuși termic cu obținerea compușilor oxidici, cu grad de cristalizare scăzut, foarte reactivi, care prin tratamente termice ulterioare pot să conducă la formarea sistemelor cristalizate urmărite.

În cadrul lucrării compușii de tip carboxilat sintetizați au fost:

- A.** Azotat de cobalt cu etandiol (etilenglicol):
- cu rapoarte molare diferite: Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-EG: 5:1 (compusul T1)
  - cu rapoarte molare diferite: Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-EG: 2,33:1 (compusul T2)
  - cu rapoarte molare diferite: Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-EG: 2:1 (compusul T3)
  - cu rapoarte molare diferite: Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-EG: 1:1 (compusul T4)
- B.** Azotat de cobalt cu propandiol (1,2 și 1,3 propandiol)
- cu rapoarte molare: Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-1,2PG(stoechiometric D1 și cu exces de diol D2)
  - cu rapoarte molare: Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-1,3PG(stoechiometric D3 și cu exces de diol D4)

Conform studiului de analiză termică toți compușii sintetizați se descompun termic în aer până la temperatura de ~300°C cu formarea oxizilor de cobalt.

Așa cum s-a constatat la descompunerea termică a combinațiilor de tip carboxilați se generează in situ o atmosferă reducătoare (C, CO) în funcție de natura combinației complexe presupuse. Atmosfera reducătoare poate fi influențată de natura și excesul de diol ce se poate găsi alături de compușii sintetizați, cât și de modul (de condițiile) în care se efectuează descompunerea (tratamentul termic).

Ținând cont de cele prezentate (natura precursorului, condițiile de descompunere și de tratament termic) s-a studiat modul în care se pot obține ca faze unice cristalizate CoO respectiv Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

#### 2.1.2.2. Caracterizarea produșilor de descompunere termică

Formarea fazelor oxidice a fost urmărită prin:

- difracție RX, pe un difractometru D8 Advanced- Bruker AXS, folosind radiația Cu - K<sub>α</sub> radiation ( $\lambda_{Cu} = 1,54056 \text{ \AA}$ );
- spectrometrie FT-IR pe un spectrometru Shimadzu Prestige-21 în pastile de KBr în domeniul 400-4000 cm<sup>-1</sup>.

#### Spectrometrie FT-IR și RX

**A.** Precursorii sintetizați **T1÷T4** au fost tratați termic în aer la 300°C 2h, când s-au obținut faze oxidice unice (CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) sau amestec (CoO și Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). În figurile 36 și 37 se prezintă spectrele RX ale precursorilor T2 și T4 tratați termic la 300, 400 și 700°C, 2h.

În urma descompunerii (20°C/min) și tratamentului termic al produsului de descompunere T2 la 300 și 400°C se obține ca fază unică cristalizată CoO (fișa

JCPDS 75-0393 [258]) . Dacă tratamentul termic are loc la 700°C se constată că CoO se oxidează la  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (fig36).

În cazul precursorului T4 urmând același mod de tratament termic se constată că la 400 și 700°C se obține ca fază unică cristalină  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (fișa JCPDS 42-1467 [258]).

În cazul în care soluțiile de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ , sunt încălzite direct la temperatura ridicată are loc reacția redox, puternic exotermă, cu formarea combinației complexe, cu degajare abundentă de oxizi de azot, urmată imediat de descompunerea termică a acesteia (autocombustie, atmosfera reducătoare). Reziduu obținut conține ca fază unică CoO indiferent de precursorul utilizat [255].

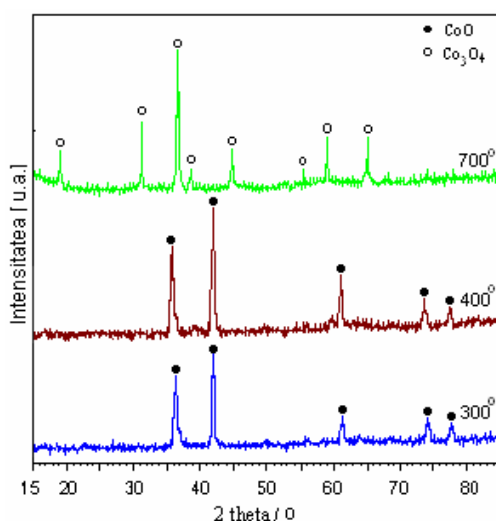


Fig 36. Spectrele RX ale probei T2 calcinate la 300, 400 și 700°C, 2ore

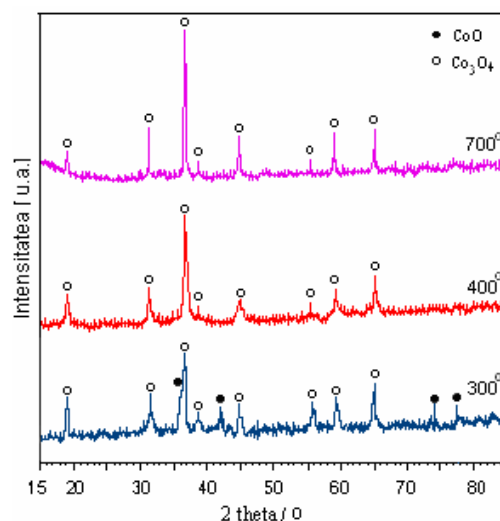


Fig 37. Spectrele RX ale probei T4 calcinate la 300, 400 și 700°C, 2ore

Obținerea CoO sau  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ca faze unice depinde de natura precursorului, de condițiile tratamentului termic și de modul cum acesta este aplicat.

Din datele RX s-a calculat cu relația Scherrer [259] diametrul mediu a cristalitelor. În tabelul 18 se prezintă valorile diametrului mediu ale cristalitelor pentru CoO la 300 și 400°C (fig 36) respectiv pentru  $\text{Co}_3\text{O}_4$  la 400 și 700°C (fig. 37).

Tabel 18. Diametrul cristalitelor oxizilor de cobalt

Proba	Diametrul mediu [nm]
T2 (300°C)	18.4
T2 (400°C)	19,5
T4 (400°C)	19.1
T4 (700°C)	28.1

Se observă o creștere a diametrului mediu al cristalitelor cu creșterea temperaturii fără a depăși 30 nm.

Imaginile SEM a precursorului T4 tratat termic la 400 și 700°C corespunzătoare  $\text{Co}_3\text{O}_4$  prezentate în figura 38 arată o aglomerare a nanoparticulelor în agregate de ordinul micrometrilor.

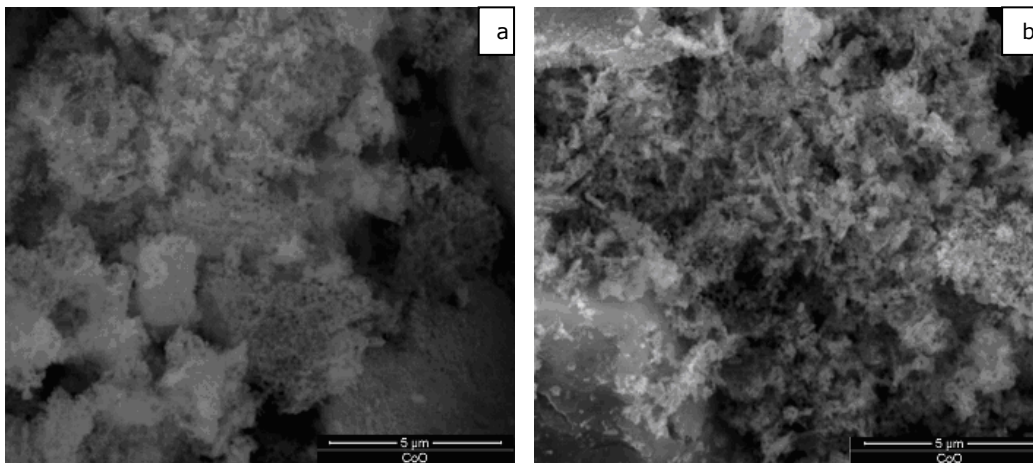


Fig 38. Imaquinile SEM a probei T4, tratat termic la 400°C (a) și 700°C (b)

**B.** Precursorii **D1÷D4** sintetizați cu propandiol au fost descompuși și tratați termic la 400°C. Spectrele RX (1) și (2) (fig39) corespunzătoare precursorilor D1 și D2 (sintetizați cu 1,2PG), prezintă ca fază unică cristalizată  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (fișa JCPDS 42-1467 [258]).

În cazul precursorilor D3 și D4 (sintetizați cu 1,3PG), spectrul (3) prezintă amestec  $\text{Co}_3\text{O}_4$  și  $\text{CoO}$  (fișa JCPDS 75-0393 [258]) iar spectrul (4) prezintă ca fază unică cristalizată  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Prezența  $\text{CoO}$  în spectrul (3) se poate datora naturii precursorului sintetizat.

În figura 40 se prezintă spectrele FT-IR ale probelor D1÷D4 calcinate la 400°C, se evidențiază benzi caracteristice legăturilor Co-O din  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $660\text{ cm}^{-1}$  și  $570\text{ cm}^{-1}$  [52]), care confirmă rezultatele obținute prin analiza de difracție RX.

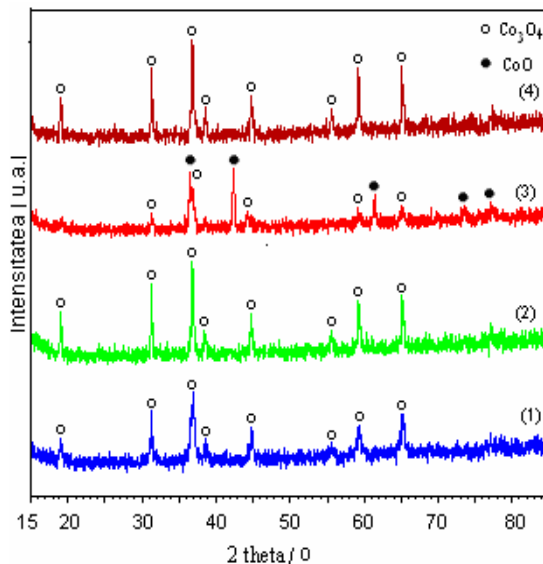


Fig 39. Spectrele RX ale probelor D<sub>1</sub> (1), D<sub>2</sub> (2), D<sub>3</sub>, (3) și D<sub>4</sub> (4) calcinate la 400°C

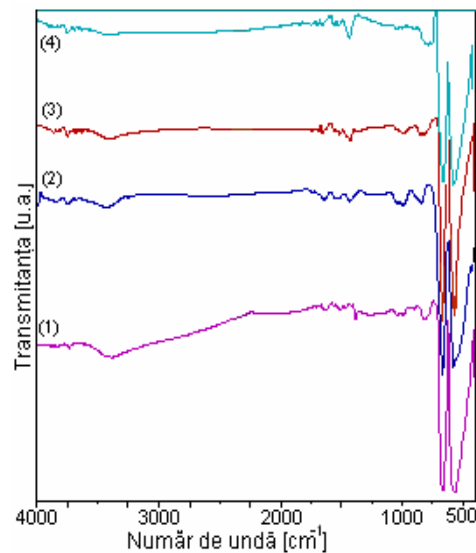


Fig 40. Spectre FT-IR ale probelor D<sub>1</sub> (1), D<sub>2</sub> (2), D<sub>3</sub>, (3) și D<sub>4</sub> (4) calcinate la 400°C

Aceleași probe D1÷D4 au fost calcinate și la 700°C 2 ore, când toate spectrele RX au înregistrat ca faza unică bine cristalizată  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (fig 41). Spectrele FT-IR corespunzătoare prezintă aceleași benzi caracteristice legăturilor Co-O din  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $660\text{ cm}^{-1}$  și  $570\text{ cm}^{-1}$ ) (fig 42).

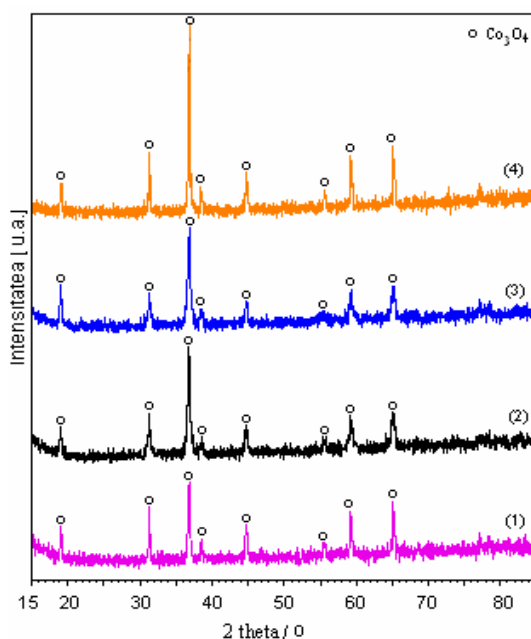


Fig 41. Spectrele RX ale probelor D<sub>1</sub> (1), D<sub>2</sub> (2), D<sub>3</sub>, (3) și D<sub>4</sub> (4) calcinate la 700°C

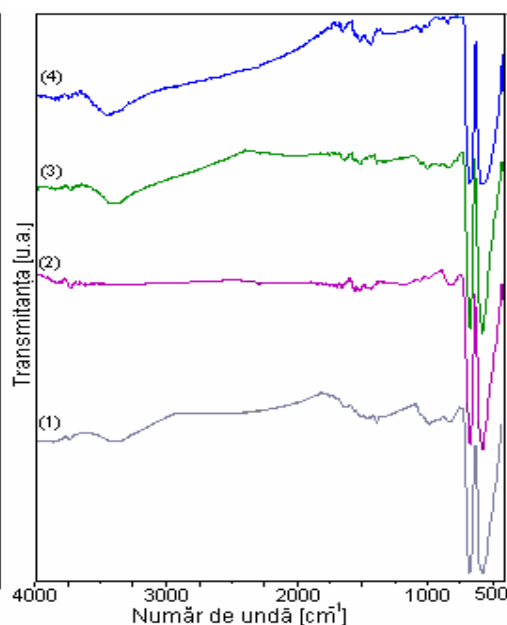


Fig 42. Spectrele FT-IR ale probelor D<sub>1</sub> (1), D<sub>2</sub> (2), D<sub>3</sub>, (3) și D<sub>4</sub> (4) calcinate la 700°C

În tabelul 19 se prezintă diametrul mediu ale cristalitelor de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  la 400°C (D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, D<sub>4</sub>) respectiv a cristalitelor de CoO (D<sub>3</sub>) (fig 39). Deasemenea sunt prezentate valorile diametrului mediu corespunzător cristalitelor de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  la 700°C (D<sub>1</sub>÷D<sub>4</sub>) (fig 41).

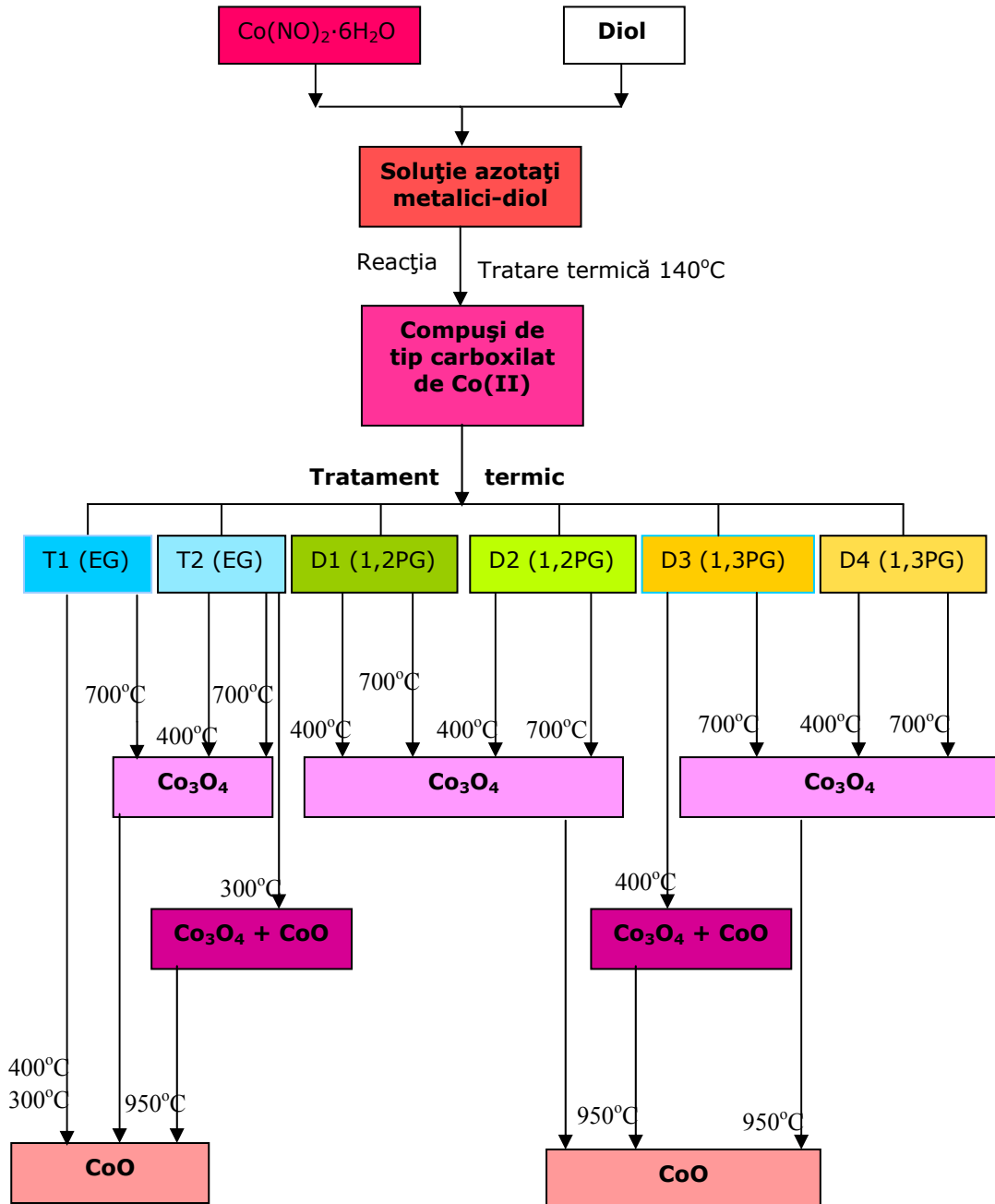
Tabel 19. Diametrul mediu ale cristalitelor oxizilor de cobalt

Proba (Temperatura)	Diametrul mediu [nm]
D1(400°C)	22
D2(400°C)	21
D3(400°C)	26
D4(400°C)	19
D5(700°C)	28
D6(700°C)	29
D7(700°C)	30
D8(700°C)	28

Se constată o creștere a valorilor diametrelor medii cu creșterea temperaturii.

### 2.1.3. Schema tehnologică de laborator propusă pentru obținerea nanoparticulelor oxizilor de cobalt

Pe baza studiilor prezentate se propune schema procesului de obținere a nanoparticulelor oxizilor de cobalt (schema 1).



#### 2.1.4. Concluzii

- 1) S-a studiat formarea unor complecși de tip carboxilați de Co(II) prin reacția redox dintre  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  și diol, funcție de raportul molar de amestecare a acestora;
- 2) Producții rezultați în urma reacției redox au fost caracterizați prin analiză termică, spectrometrie FT-IR și titrări acido-bazice (conductometrice și pH-metrice);
- 3) În funcție de raportul molar  $\text{NO}_3^-$  : 1,2-etandiol s-au obținut compuși de tip oxalat în cazul unui raport molar  $\text{NO}_3^-$  : EG  $\geq$  2:1, respectiv de tip glioxilat pentru raport molar  $\text{NO}_3^-$  : EG  $\leq$  2:1;
- 4) În reacția  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ :propandiol s-au obținut compuși de tip carboxilat: malonat (în cazul 1,3-PG) respectiv hidroxocarboxilat: lactat (în cazul 1,2-PG);
- 5) Prin analiza termică și spectrometria FT-IR s-a stabilit temperatura optimă de sinteză (140°C) a produșilor rezultați în urma reacției redox;
- 6) În condițiile date pe baza rezultatelor de analiză termică, spectrometrie FT-IR și titrări acido-bazice în sistemul  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ :diol s-a confirmat că producții rezultați sunt de tip carboxilați;
- 7) Pentru prima dată au fost realizate studii asupra proprietăților acido-bazice, pentru acest tip de compuși;
- 8) S-a arătat că indiferent de natura precursorului, descompunerea are loc până la  $\approx 300^\circ\text{C}$ , cu generarea unei atmosfere reducătoare, funcție de natura acestuia;
- 9) S-a constatat că în timpul descompunerii termice a precursorilor, atmosfera reducătoare poate să conducă la reducerea parțială Co(II) la Co metalic;
- 10) S-au stabilit temperaturile de tratament termic și natura precursorilor care conduc la obținerea CoO respectiv  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ca faze unice cristaline.
- 11) S-au calculat diametrele medii ale cristalitelor de CoO respectiv  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obținându-se valori mai mici de 30 nm.
- 12) Pe baza studiilor realizate s-a propus o schemă tehnologică de laborator pentru obținerea oxizilor de cobalt din precursori de tip carboxilat de cobalt.

## 2.2. Obținerea feritei de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) în sistemul $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ din precursori de tip carboxilat

În cadrul prezentelor studii experimentale se urmărește obținerea feritei de cobalt în sistemului oxidic  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  pentru  $x = 0,5; 1,0; 1,5$  pornind de la amestecul de azotați de Fe(III), Co(II) și diol: 1,2 etandiol (EG), 1,2 propandiol (1,2PG), respectiv 1,3 propandiol (1,3PG). În reacția redox care are loc la încălzire amestecului de azotați metalici și dioli se formează carboxilați de Co(II) și Fe(III), care constituie precursorii sistemului oxidic  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ .

### 2.2.1. Considerații generale

Oxizii micști anorganici au atras atenția cercetătorilor cu privire la proprietățile acestora, care îi recomandă pentru multiple aplicații practice.

În ultimii ani cercetarea s-a orientat în sensul obținerii acestora sub formă de nanoparticule, datorită dependenței speciale dintre proprietățile și dimensiunile acestora. Feritele nanocristaline au fost studiate intensiv în ultimii ani datorită potențialelor aplicații în radio-frecvență, filtre de înaltă calitate, dispozitive nerezonante, miezuri de transformator, capete de citire-scriere digitale, etc [3-6]

Ferita de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sub formă de nanoparticule reprezintă un material de interes datorită anizotropiei magnetocristaline cubice, coercitivității ridicate, magnetizării de saturației moderate, stabilității chimice, rezistenței la uzură și izolare electrică [166]. Aceste proprietăți conferă feritei de cobalt stabilitate fizică și chimică ridicată, nanoparticulele de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  prezentând aplicații în industria de microproducție, a casetelor digitale de înaltă performanță, respectiv a sistemelor magnetice refrigerente și ferofluidelor, răcirea magnetocalorică, intensificarea imaginii rezonanței magnetice, etc [183].

Ferita de cobalt cristalizează într-o structură de spinel partial invers cu formula  $(\text{Co}_\delta\text{Fe}_{1-\delta})(\text{Co}_{1-\delta}\text{Fe}_{1+\delta})\text{O}_4$ ,  $\delta$  depinzând de "istoria termică". Întrucât interacțiile de superschimb  $\text{Fe}^{3+A} - \text{Fe}^{3+B}$  diferă de interacțiile  $\text{Co}^{2+A} - \text{Fe}^{3+B}$ , variația distribuției cationilor între pozițiile tetraedrice (A) și pozițiile octaedrice (B) conduce la modificări ale proprietăților magnetice chiar și pentru compoziție identică [93].

Ferita de cobalt cu compoziție variabilă ( $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ) sub formă de nanoparticule a fost obținută, conform celor raportate în literatură prin metoda microemulsiilor [105], coprecipitare [98], metoda hidrotermală [104], descompunerea termică a unor precursori [253], metoda combustiei [112], etc.

Puține studii au fost raportate în literatură asupra sistemului ( $\text{CoFe}_{3-x}\text{O}_4$ ) sub forma de nanoparticule, pentru domenii largi de valori ale lui  $x$  (0.05-1.5). Aceste studii au urmărit proprietățile magnetice ale sistemului, pentru a înțelege anisotropia ridicată a atomilor de Co în structura spinelică [260].

S-a urmărit evoluția fazelor oxidice cu temperatura de calcinare, în funcție de raportul Co/Fe introdus în sinteză și de natura diolului utilizat.

Așa cum s-a prezentat în capitolul 2.1.1.1. prin descompunerea termică a combinațiilor complexe cu liganzi-anioni carboxilat se pot obține în condiții avantajoase, sisteme oxidice mixte cu proprietăți performante (dirijate).

Natura combinației complexe joacă un rol important în sinteza sistemelor oxidice mixte sub formă de nanoparticule.

Un rol important în sinteza de combinații complexe utilizate ca precursori la obținerea sistemelor oxidice mixte l-a avut scoala românească prin lucrările științifice publicate în domeniu [1]. Brezeanu și colaboratorii [238-243] au sintetizat



combinații complexe homo- și hetero-polinucleare, în care toți ionii metalici se găsesc în aceeași sferă de coordinare în care este posibilă substituția izomorfă a ionilor metalici cu raze apropiate, în orice raport [103, 230].

Studii privind obținerea de combinații complexe cu liganzi-anioni carboxilat ce pot funcționa ca precursori ai oxizilor micști au fost realizate de către un colectiv de cercetare din cadrul facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului [244-252]. În acest cadru s-a elaborat și brevetat o metodă originală de obținere a feritei de cobalt, prin descompunerea termică a combinațiilor complexe polinucleare de tip glioxilat, rezultați în reacția redox dintre azotații metalici de Co(II), Fe(III) și etilenglicol [231].

În cercetările experimentale se urmărește obținerea combinațiilor complexe de tip carboxilat în reacția redox dintre  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  și etilenglicol, 1,2-propandiol respectiv 1,3-propandiol, utilizate ca precursori la obținerea  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  în sistemului oxidic  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x = 0,5; 1,0; 1,5$ ).

### 2.2.2. Studiul formării produșilor de reacție în sistemul $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-diol}$

În cadrul studiilor experimentale, s-a urmărit obținerea unor combinații complexe de tip carboxilați de Co(II) și Fe(III) prin reacția redox dintre azotații metalici și dioli.

#### 2.2.2.1. Sinteza

Reactivii utilizați în sinteză au fost:  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  respectiv etilenglicol (EG), 1,2-propandiol (1,2PG) și 1,3-propandiol (1,3PG) de puritate p.a. (Merck).

Au fost preparate probele T1-T9 cu raport molar ( $\text{NO}_3^-$  : diol = 1:1) respectiv cu rapoarte molare  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  :  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 = 5:1; 2:1; 1:1$ , corespunzătoare sistemului oxidic  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  cu  $x = 0,5; 1,0; 1,5$ , pentru cei trei dioli conform tabelului 20

Conform metodei de sinteză 2.1.2.1. care are la bază reacția redox dintre ionii azotați și diol, ce are loc la încălzirea soluției azotați metalici – diol, au fost preparate amestecuri de azotați de Co(II) și Fe(III) și diol în rapoartele prezentate în tabelul 20.

Tabel 20. Caracteristicile probelor sintetizate

Proba	Diol	Raport molar $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	Raport molar $\text{NO}_3^-$ : Diol	Valoarea x corespunzătoare $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$
T1	EG	5:1	1:1	0,5
T2	EG	2:1	1:1	1,0
T3	EG	1:1	1:1	1,5
T4	1,2 PG	5:1	1:1	0,5
T5	1,2 PG	2:1	1:1	1,0
T6	1,2 PG	1:1	1:1	1,5
T7	1,3 PG	5:1	1:1	0,5
T8	1,3 PG	2:1	1:1	1,0
T9	1,3 PG	1:1	1:1	1,5

Sinteza carboxilaților de Co(II) și Fe(III), precursori ai sistemului  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  s-a realizat prin reacția redox dintre amestecul de azotați metalici și dioli.

### 2.2.2.2. Caracterizarea

Desfășurarea reacției redox a fost studiată prin:

- analiză termică cu un derivatograf MOM Budapesta. Soluția  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  -diol a fost depusă în strat subțire pe talere din Pt.

Toți precursorii sintetizați au fost caracterizați prin:

- spectrometria FT-IR cu un spectrometru Shimadzu Prestige-21 în pastile de KBr în domeniul  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  ;
- analiză termică cu un derivatograf Mettler TGA/FDTA/851LF/1100.

#### Analiză termică și spectrometrie FT-IR

Studii anterioare efectuate asupra reacției redox  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  - diol [253] respectiv  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  - diol [254] au pus în evidență că aceasta are loc la  $\sim 70^\circ\text{C}$  pentru  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  - diol respectiv la  $\sim 130^\circ\text{C}$  pentru  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  - diol cu formarea combinațiilor complexe homonucleare de tip carboxilați de Fe(III) respectiv Co(II).

Pentru obținerea precursorilor sistemului  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  s-a pornit de la amestecul celor doi azotați metalici ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) la diferite rapoarte molare cu dioli diferiți (EG, 1,2PG și 1,3PG) conform tabelului 20. Desfășurarea reacției redox în sistemul  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  - diol (EG, 1,2PG și 1,3 PG) a fost studiată prin analiza termică a soluțiilor respective depuse în strat subțire pe talere de platină.

În figura 43 se prezintă curbele termice (TG, DTA) corespunzătoare soluției  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  și 1,3PG (T8).

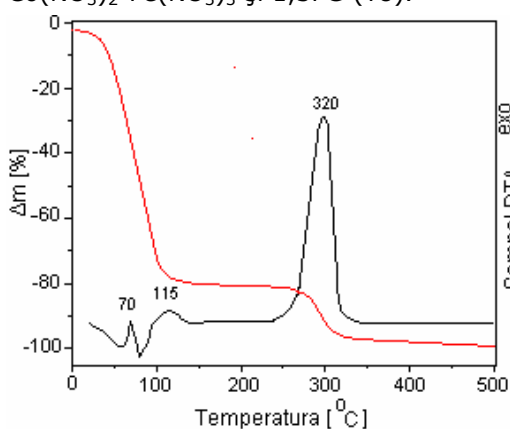


Fig 43. Curbele TG și DTA a amestecului  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  cu 1,3PG pentru T8

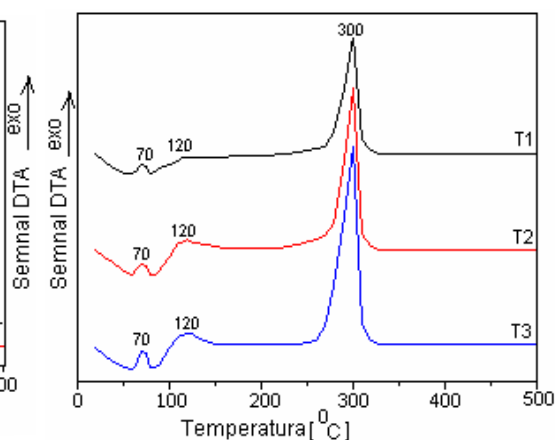


Fig 44. Curbele DTA pentru amestecul  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  cu EG pentru T1, T2, T3

Curba TG evidențiază două procese cu pierdere de masă: prima ( $50\text{-}120^\circ\text{C}$ ) corespunzătoare desfășurării reacției redox  $\text{NO}_3^-$ -diol, cu formarea anionilor carboxilat ce coordonează la ionii metalici, iar etapa a doua ( $250\text{-}350^\circ\text{C}$ ) corespunde descompunerii produșilor reacției redox. Pe curba DTA se înregistrează efecte exoterme în intervalele de temperatură respective, astfel: în intervalul  $50\text{-}120^\circ\text{C}$  apar două efecte exoterme, unul la  $\sim 70^\circ\text{C}$  și unul la  $\sim 120^\circ\text{C}$ . Apariția celor două efecte exoterme în intervalul de temperatură în care se desfășoară reacția redox, sugerează faptul că cei doi azotați metalici  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , reacționează separat

cu diolul, datorită acidității diferite a celor doi acvacioni:  $pK_{a[Fe(NO_3)_3]} = 2,22$ ,  $pK_{a[Co(NO_3)_2]} = 12,2$  [261].

Probele sintetizate cu 1,2PG respectiv EG au prezentat comportament termic similar.

În figura 44 se prezintă curbele DTA pentru soluțiile  $Fe(NO_3)_3-Co(NO_3)_2-EG$  la rapoarte molare  $Fe(NO_3)_3 : Co(NO_3)_2$  diferite: 5:1 (T1); 2:1 (T2), respectiv 1:1 (T3). Din evoluția curbelor DTA se observă că au loc procese termice similare celor prezentate anterior (fig.43), indiferent de raportul molar  $Fe(NO_3)_3 : Co(NO_3)_2$  introdus în sinteză [262].

Comportarea termică a soluțiilor de azotați metalici – diol, sugerează cel mai probabil, formarea unui amestec omogen de carboxilați homonucleari de Fe(III) și Co(II). Efectul exoterm de la 300°C este atribuit descompunerii oxidative a amestecului de carboxilați metalici [262].

Pe baza analizei termice, s-a stabilit ca temperatură optimă de sinteză a compușilor rezultați temperatura de 130°C. Compușii astfel obținuți au fost caracterizați prin analiză FT-IR și analiză termică.

În figurile 45, 46 și 47 sunt prezentate spectrele FT-IR pentru probe cu rapoarte molare (Fe(III):Co(II)=5:1), (Fe(III):Co(II)=2:1), (Fe(III):Co(II)=1:1), cu EG (T1,T2,T3), cu 1,2PG (T4,T5,T6), respectiv cu 1,3PG (T7,T8,T9) obținute la 130°C.

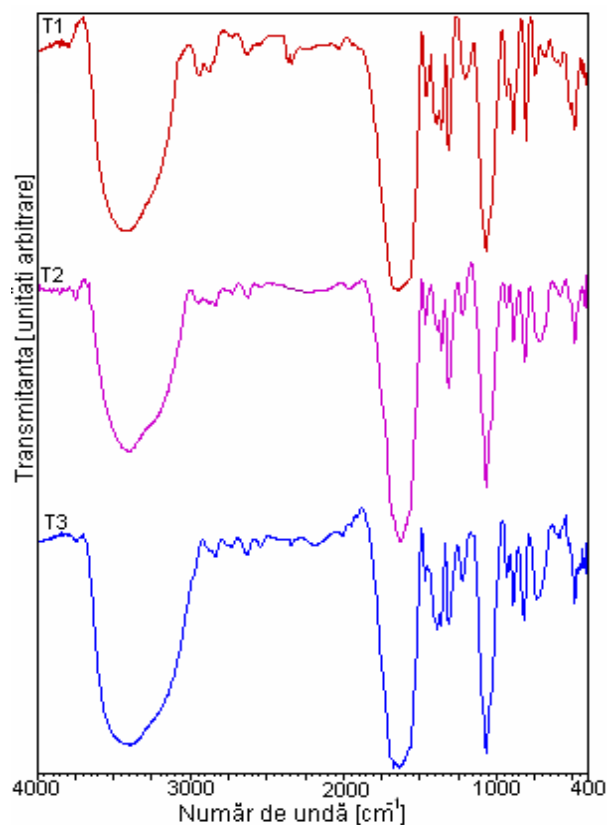


Fig 45. Spectrele FT-IR ale compușilor T1, T2, T3 sintetizați cu EG la 130°C

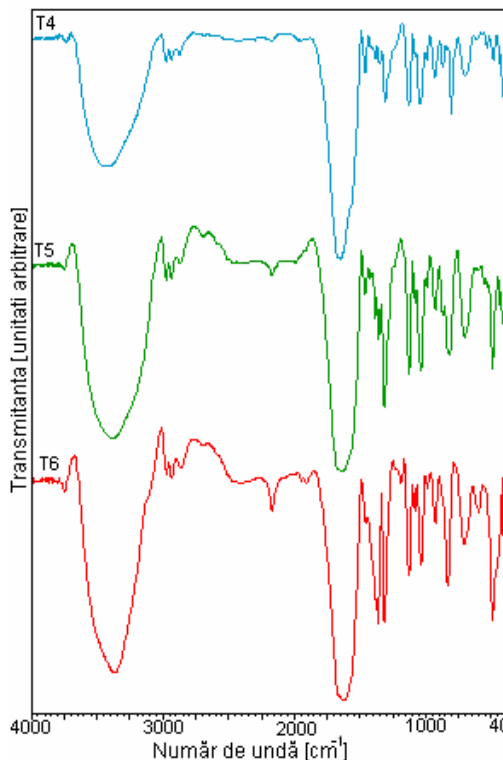


Fig 46. Spectrele FT-IR ale compușilor T4, T5, T6 sintetizați cu 1,2PG la 130°C

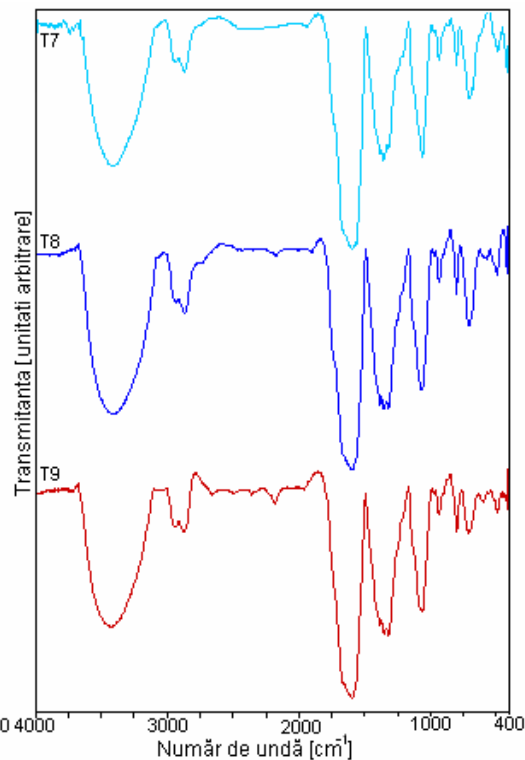


Fig 47. Spectrele FT-IR ale compușilor T7, T8, T9 sintetizați cu 1,3PG la 130°C

Din cele prezentate se constată că spectrele FT-IR prezintă, indiferent de raportul molar Fe(III):Co(II) și de natura diolului, benzile caracteristice liganzilor de tip carboxilat coordinați la ionii metalici:  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  la  $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{COO}^-)$  la  $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{CO}) + \delta(\text{OCO})$  la  $\sim 1320 \text{ cm}^{-1}$  [263, 264].

În cazul precursorilor sintetizați cu 1,2PG, apare în spectre, la  $\sim 1120 \text{ cm}^{-1}$  banda suplimentară ( $\nu(\text{C-OH})$ ), caracteristică grupării -OH secundare, din anionul lactat [264].

Aceasta sugerează că produșii de sinteză sunt amestecuri omogene de carboxilați (de glioxilați, de lactați, respectiv de malonați) ai Fe (III) și Co (II).

Comportamentul termic al precursorilor sintetizați a fost studiat prin analiză termică în aer până la 500°C cu 10°C/min. Figurile 48, 49, 50 prezintă derivatogramele precursorilor sintetizați cu etilenglicol pentru rapoarte molare Fe(III):Co(II)= 5:1 (T1), 2:1 (T2) și 1:1 (T3).

Primele două etape cu pierdere de masă până la 200°C corespund eliminării apei asociate respectiv coordonate. În intervalul 230-330°C are loc descompunerea oxidativă a ligandului organic (anionul carboxilat). Pierderea de masă din acest interval depinde de raportul Fe(III) : Co(II), respectiv scade cu creșterea conținutului de Co(II). Efectele exoterme înregistrate pe DTA în aceste intervale de

temperatură sunt largi, datorită suprapunerii descompunerii termice a carboxilaților de Fe(III) și Co(II) cu formarea amestecului de oxizi. În intervalul 300-500°C, masa probelor rămâne constantă [262].

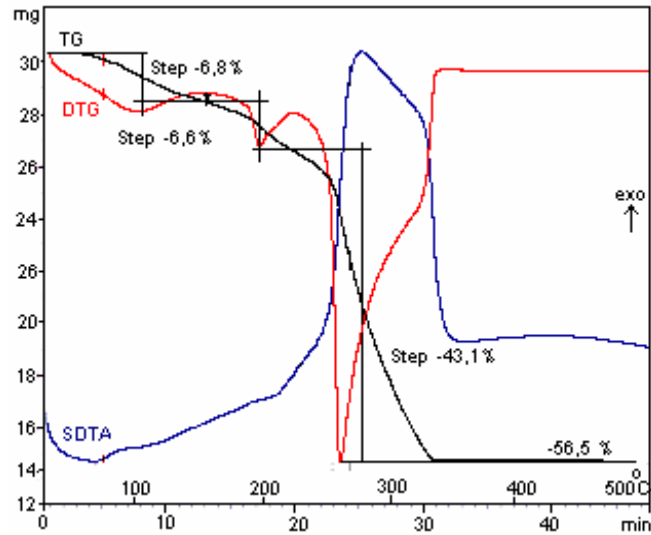


Fig 48. Derivatograma produsului T1 sintetizat la 130°C

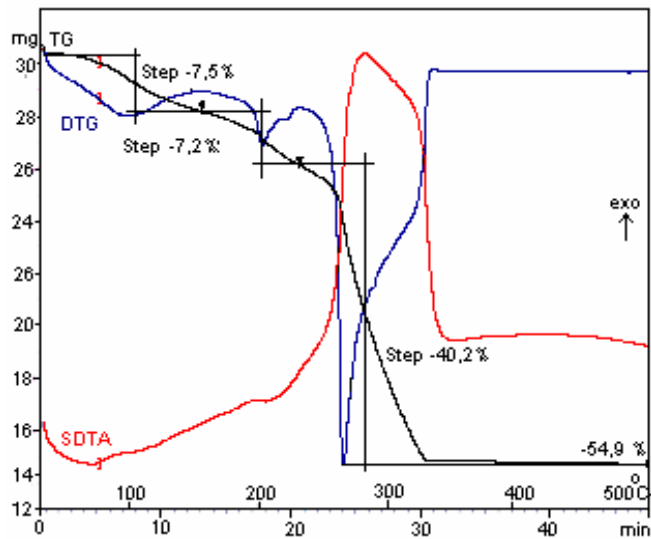


Fig 49. Derivatograma produsului T2 sintetizat la 130°C

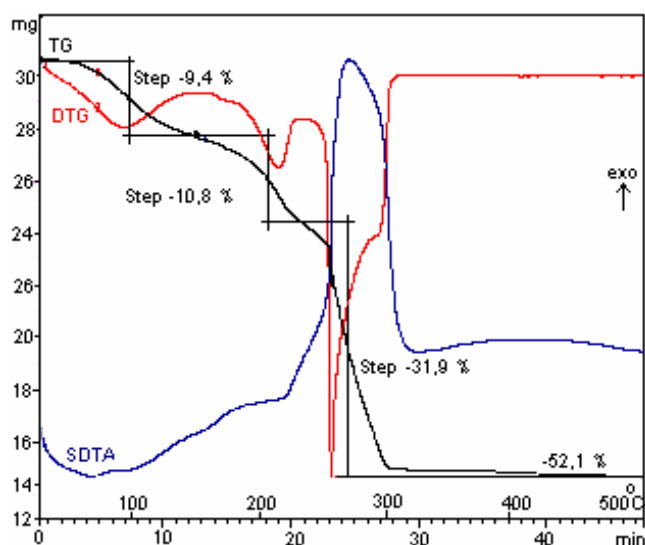


Fig 50. Derivatograma produsului T3 sintetizat la 130°C

Primele două etape cu pierdere de masă până la 200°C corespund eliminării apei asociate respectiv coordonate. În intervalul 230-330°C are loc descompunerea oxidativă a ligandului organic (anionul carboxilat). Pierderea de masă din acest interval depinde de raportul Fe(III) : Co(II), respectiv scade cu creșterea conținutului de Co(II). Efectele exoterme înregistrate pe DTA în aceste intervale de temperatură sunt largi, datorită suprapunerii descompunerii termice a carboxilaților de Fe(III) și Co(II) cu formarea amestecului de oxizi. În intervalul 300-500°C, masa probelor rămâne constantă [262].

În figurile 51-52 se prezintă curbele TG și DTA, înregistrate la încălzirea în aer, până la 500°C, a precursorilor sintetizați cu 1,2 PG (T4, T5, T6) și cu 1,3PG (T7, T8, T9). cu rapoartele molare Fe (III) : Co(II) diferite (5:1, 2:1, 1:1)

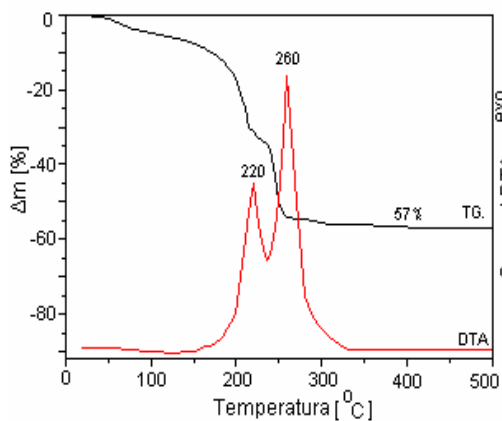


Fig 51. Curbele TG și DTA ale precursorului T4 sintetizat la 130°C

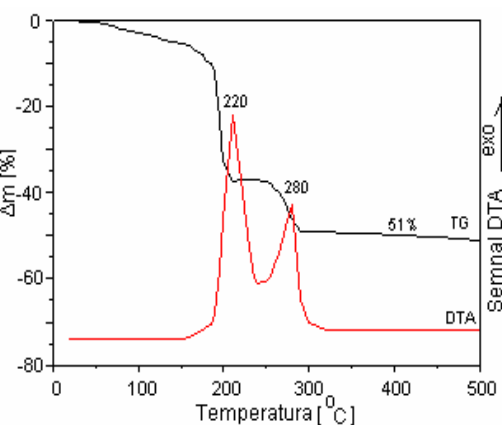


Fig 52. Curbele TG și DTA ale precursorului T5 sintetizat la 130°C

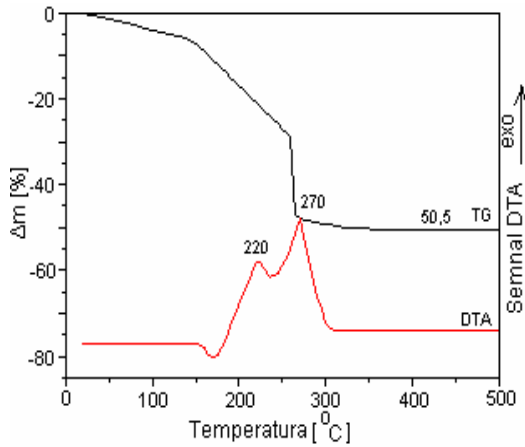


Fig 53. Curbele TG și DTA ale precursorului T6 sintetizat la 130°C

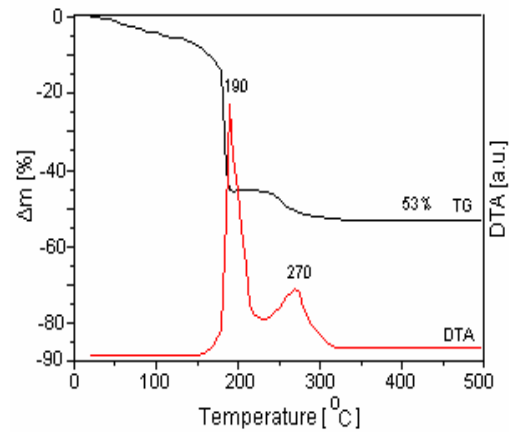


Fig 54. Curbele TG și DTA ale precursorului T7 sintetizat la 130°C

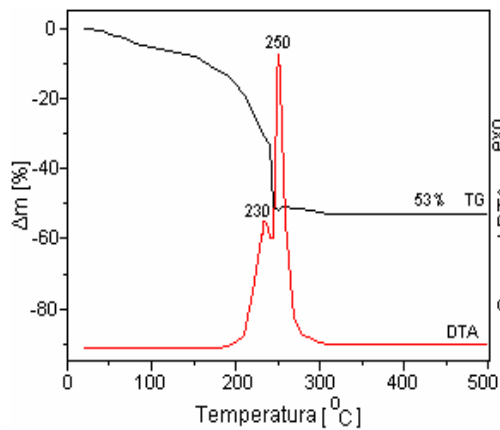


Fig 55. Curbele TG și DTA ale precursorului T8 sintetizat la 130°C

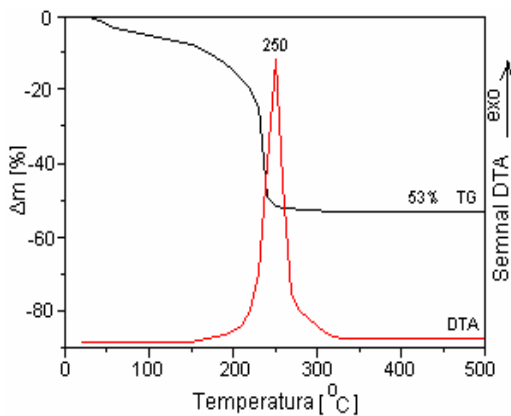


Fig 56. Curbele TG și DTA ale precursorului T9 sintetizat la 130°C

Până la 200°C toate curbele TG prezintă o pierdere de masă corespunzătoare eliminării apei conținute în compușii sintetizați. Evoluția curbelor TG și DTA în domeniul 200-300°C evidențiază desfășurarea procesului de descompunere oxidativă a părții organice în două etape. Efectele exoterme înregistrate pe curbele DTA în acest interval de temperatură corespund descompunerii amestecului de carboxilați de Fe(III) (primul efect) și Co(II) (al doilea efect) cu formarea oxizilor micști și sunt influențate de raportul în care se găsesc cei doi carboxilați metalici precum și de natura ligandului (lactat, malonat). În intervalul termic 300-500°C masa rezidului rămâne constantă corespunzând amestecului de oxizi [265].

Conform studiilor efectuate asupra descompunerii termice a carboxilaților homonucleari ai Fe(III) și Co(II) obținuți din diferiți dioli au evidențiat generarea in situ a atmosferei reducătoare (CO) în timpul descompunerii. Aceasta atmosferă determină reducerea parțială a Fe(III) la Fe(II) apoi reoxidarea la  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și reducerea Co(II) la Co(0) cu reoxidare la Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sau/și CoO. Formarea acestor faze

în timpul descompunerii termice a precursorilor poate influența obținerea sistemului oxidic  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  [261, 265].

### 2.2.3. Obținerea feritei de cobalt din sistemul $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

#### 2.2.3.1. Studiul descompunerii termice a precursorilor de tip carboxilat sintetizați

Prođușii sintetizați în vederea obținerii  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  în sistemul oxidic  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  au fost:

- A.**  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-Co}(\text{NO}_3)_2\text{-EG}$ : T1(Fe(III):Co(II)=5:1);  
T2(Fe(III):Co(II)=2:1);  
T3(Fe(III):Co(II)=1:1)
- B.**  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-Co}(\text{NO}_3)_2\text{-1,2PG}$ : T4(Fe(III):Co(II)=5:1);  
T5(Fe(III):Co(II)=2:1);  
T6 (Fe(III):Co(II)=1:1)
- C.**  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-Co}(\text{NO}_3)_2\text{-1,3PG}$ : T7(Fe(III):Co(II)=5:1);  
T8 (Fe(III):Co(II)=2:1);  
T9 (Fe(III):Co(II)=1:1)

Ținând cont de datele de analiză termică, produșii (T1-T9) sintetizați au fost descompuși termic la 300°C, când s-au obținut amestecuri de oxizi de fier și cobalt, simpli sau/și micști. Produșii de descompunere au fost calcinați la 400°C, 700°C, 1000°C, 3 ore.

#### 2.2.3.2. Caracterizarea produșilor de descompunere și tratament termic

Evoluția sistemului oxidic  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  cu temperatura de calcinare a fost urmărită prin:

- difracție RX, pe un difractometru D8 Advanced- Bruker AXS, folosind radiația Mo -  $K_\alpha$  radiation ( $\lambda_{\text{Mo}} = 0,7093 \text{ \AA}$ );
- spectrometrie FT-IR pe un spectrometru Shimadzu Prestige-21 în pastile de KBr în domeniul 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

##### Spectrometrie FT-IR și RX

Spectrele RX ale produșilor de calcinare ai probei **T2** (sintetizată cu EG, **x=1**) la 300°C, 400°C, 700°C și 1000°C sunt prezentate în fig 57.

Spectrele produsului de calcinare la 300°C și 400°C prezintă linii de difracție caracteristice fazei spinelice. Prezența în urme a fazei oxidice hexagonale  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (fișa 33-0664 [258]) în spectrul de la 700°C dovedește că faza spinelică  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (fișa 22-1086 [258]) este formată aproape cantitativ la temperaturi joase (300,400°C). Spectrul probei calcinate la 1000°C evidențiază formarea cantitativă a fazei unice  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . La temperatura de ~900°C  $\text{Co}_3\text{O}_4$  trece în CoO care reacționează cu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  formând cantitativ ferita de cobalt (spinel) bine cristalizată [261]



În figura 58 sunt prezentate spectrele FT-IR ale probelor obținute prin calcinarea precursorului T2 la 300°C, 400°C, 700°C și 1000°C. Toate spectrele prezintă o bandă intensă simetrică în domeniu 500-600  $\text{cm}^{-1}$  caracteristică legăturii M-O din  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [98]. Se observă că toate spectrele mai prezintă în domeniu 1300-1700  $\text{cm}^{-1}$  benzi slabe caracteristice produșilor reziduali rezultați la descompunerea precursorilor. În spectrul probei calcinate la 700°C este prezentă o bandă la 460  $\text{cm}^{-1}$  caracteristică vibrațiilor  $\nu$  (Fe - O) din  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  confirmând prezența oxidului de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  în spectrul RX [253].

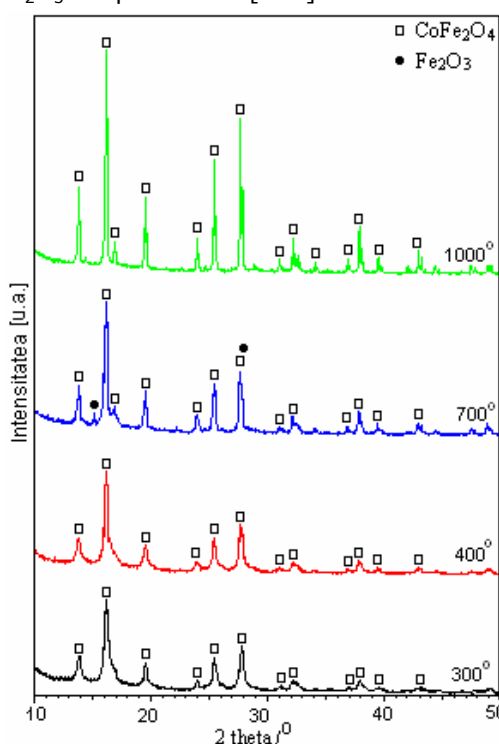


Fig 57. Difractograma RX ale probei T2 calcinate la 300°C, 400°C, 700°C și 1000°C

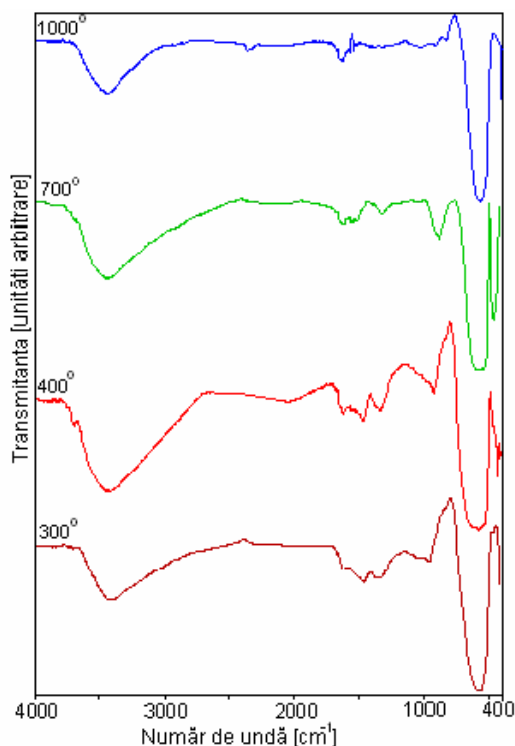


Fig 58. Spectrele FT-IR ale probei T2 calcinate la 300°C, 400°C, 700°C, 1000°C

Spectrele RX ale produșilor de calcinare a probei **T5** (sintetizată cu 1,2PG,  $x=1$ ) la 300°C, 400°C, 700°C și 1000°C sunt prezentate în fig 59.

Spectrele produsului de calcinare la 300°C și 400°C prezintă linii de difracție caracteristice fazelor spinelice  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (fișa 22-1086 [258]),  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (fișa 89-0951 [258]) și  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (fișa 89-1542 [258]). Prezența fazei oxidice hexagonale  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  în spectrul de la 700°C în concentrație mai mare decât în spectrul probei T2 (700°C) susține că la 300 și 400°C se află amestecul de faze spinelice  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  și  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La 1000°C se evidențiază ca fază unică  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  când  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  reacționează cantitativ cu CoO [261].

Spectrele FT-IR din figura 60 ale probelor obținute prin calcinarea precursorului T5 (cu 1,2PG) la 300°C, 400°C, 700°C și 1000°C susțin concluziile rezultate în urma analizei RX din figura 59.

Spectrele produșilor calcinați la 300°C și 400°C prezintă o bandă intensă în domeniul 500-600  $\text{cm}^{-1}$  caracteristică legăturii M-O. Această bandă asimetrică

prezintă tendință de despicare (vârf la  $\sim 580\text{ cm}^{-1}$  cu umăr la  $\sim 670\text{ cm}^{-1}$ ), ceea ce susține ipoteza existenței în probă pe lângă  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  și a fazelor  $\text{Co}_3\text{O}_4$  și  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [261]. Spectrul probei calcinate la  $700^\circ\text{C}$  prezintă alături de banda intensă de la  $\sim 580\text{ cm}^{-1}$ , o bandă pronunțată la  $\sim 460\text{ cm}^{-1}$ , caracteristică vibrațiilor  $\nu(\text{Fe}-\text{O})$  din  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [253] care asemănător spectrului de difracție de la  $700^\circ\text{C}$  confirmă prezența lui  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Dispariția acestei benzi odată cu apariția benzii pronunțate, simetrice de la  $560\text{ cm}^{-1}$  în spectrul probei calcinate la  $1000^\circ\text{C}$  confirmă formarea cantitativă la această temperatură a feritei de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ca fază unică [265].

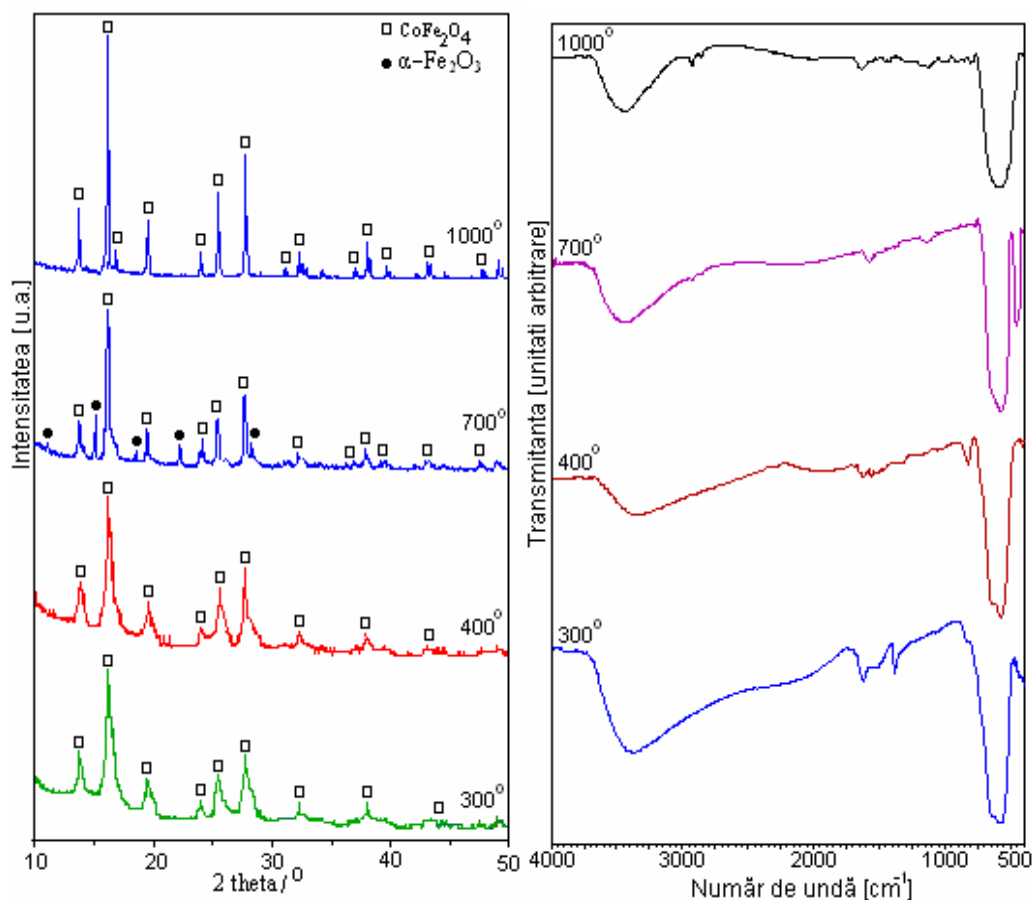


Fig 59. Difractogramele RX ale probei T5 calcinate la  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  și  $1000^\circ\text{C}$

Fig 60. Spectrele FT-IR ale probei T5 calcinate la  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  și  $1000^\circ\text{C}$

În Fig 61 sunt prezentate spectrele de difracție ale pulberilor obținute prin calcinarea la  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  și  $1000^\circ\text{C}$  a precursorului **T8** (cu 1,3PG,  $x=1$ ).

Din spectrele prezentate se observă că, la toate temperaturile se obține o singură fază cristalină: spinelul  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Absența fazei hexagonale  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (prezentă la  $700^\circ\text{C}$  în probele T2 și T5) denotă formarea feritei de cobalt ca fază unică, încă de la  $300^\circ\text{C}$  care se poate datora faptului că la descompunerea termică a precursorilor obținuți cu 1,3PG se creează o atmosferă mai puternic reducătoare,

care determină menținerea stării de oxidare Co(II), sub formă de CoO, care interacționează cantitativ cu  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu formarea feritei de cobalt.

Gradul de cristalizare al feritei de cobalt crește cu creșterea temperaturii de calcinare [261].

Formarea cantitativă a feritei de cobalt încă de la 300°C în cazul probei T8 a fost confirmată și prin analiza FT-IR a produșilor de calcinare (Fig 62).

Astfel, toate spectrele FT-IR prezintă o bandă intensă, simetrică, la ~585 cm<sup>-1</sup>, caracteristică CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [261].

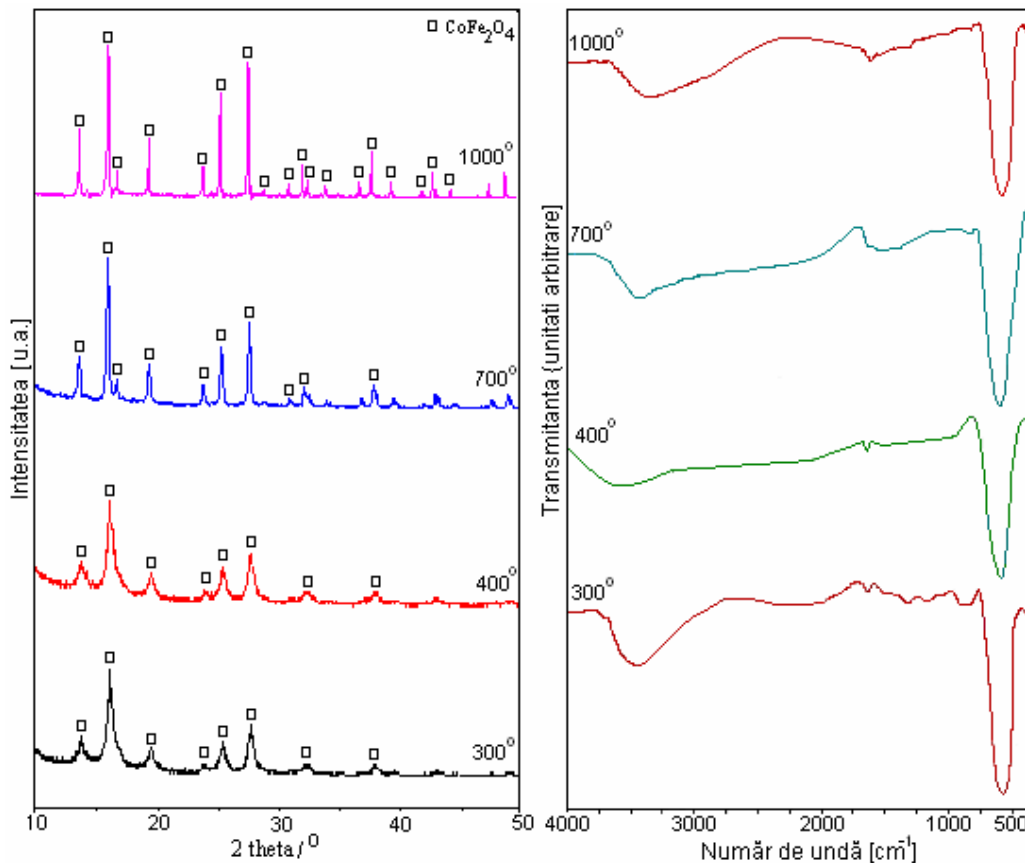


Fig 61. Difractogramele RX ale probei T8 calcinate la 300°C, 400°C, 700°C, 1000 °C

Fig 62. Spectrele FT-IR ale probei T8 calcinate la 300°C, 400°C, 700°C, 1000 °C

Studiul asupra obținerii CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> din sistemul oxidic mixt **Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>** pentru **x=1** prin descompunerea și tratamentul termic a precursorilor de tip carboxilat de Co(II) și Fe (III) (glioxilat, lactat, malonat) a condus la următorul rezultat:

- toate probele calcinate la 300 și 400°C corespunzătoare celor trei precursori sintetizați cu EG cu 1,2 PG respectiv 1,3 PG prezintă spectre RX cu benzi atribuite fazei spinelice (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).
- din faptul că în spectrele RX ale probelor sintetizate cu EG și în mod deosebit cu 1,2 PG calcinate la 700°C este prezentă specia  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> iar spectrele probelor calcinate la 1000°C înregistrează fază unică CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,

- rezultă că faza spinelică de la 300 și 400 °C conține și fazele spinelice  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (care se transformă în  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) și  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (care se transformă în  $\text{CoO}$ ).
- spectrele probelor sintetizate cu 1,3-PG prezintă la toate temperaturile benzi atribuite fazei spinelice  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ca fază unică cristalizată. Faptul că în acest caz nu mai apar alte faze este rezultatul că nu se formează  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (compus stabil până la 950°) la descompunerea acestui precursor în care generează o atmosferă reducătoare mai mare și menține cobaltul în starea de oxidare II sub formă de  $\text{CoO}$ .

Probele precursorilor **T1**, **T4** și **T7** corespunzătoare lui **x = 0,5** (**exces de fier**) au fost calcinate la 300°C, 400°C, 700°C și 1000°C în condiții similare celor prezentate anterior.

În figura 63 sunt prezentate spectrele RX ale probelor obținute prin calcinarea la 300°C, 400°C, 700°C și 1000°C a precursorului **T1** obținut cu EG, pentru **x = 0,5** (corespunzător compoziției  $\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ ). În cazul probelor calcinate la 300°C și 400°C, spectrele RX pun în evidență formarea fazelor spinelice:  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , respectiv  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (corespunzătoare fierului în exces, a căror linii de difracție se suprapun peste cele ale feritei de cobalt). Spectrele de la 700°C și 1000°C, evidențiază prezența, alături de spinelul  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  mult mai bine cristalizat a fazei hexagonale  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  formată prin transformarea la  $\sim 500^\circ\text{C}$  a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (confirmând supoziția că la 300°C se formează faza spinelică  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [262, 265])

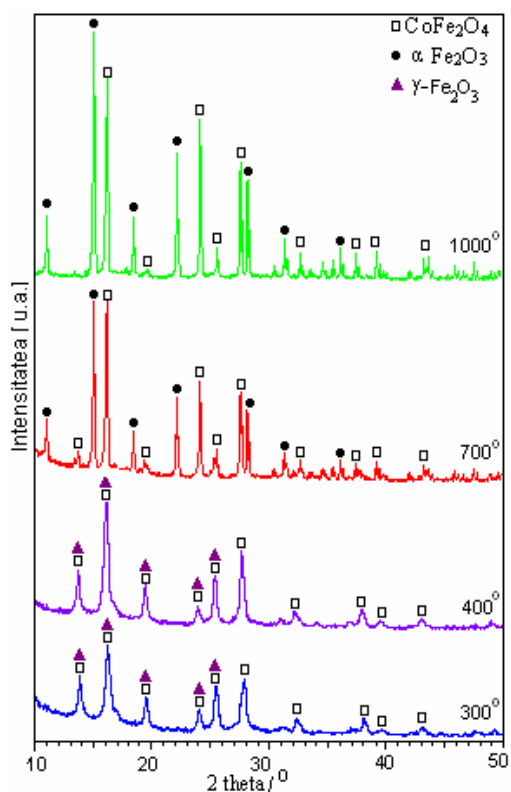


Fig 63. Difractogramele RX ale probei T1 calcinate la 300°C, 400°C, 700°C și 1000°C

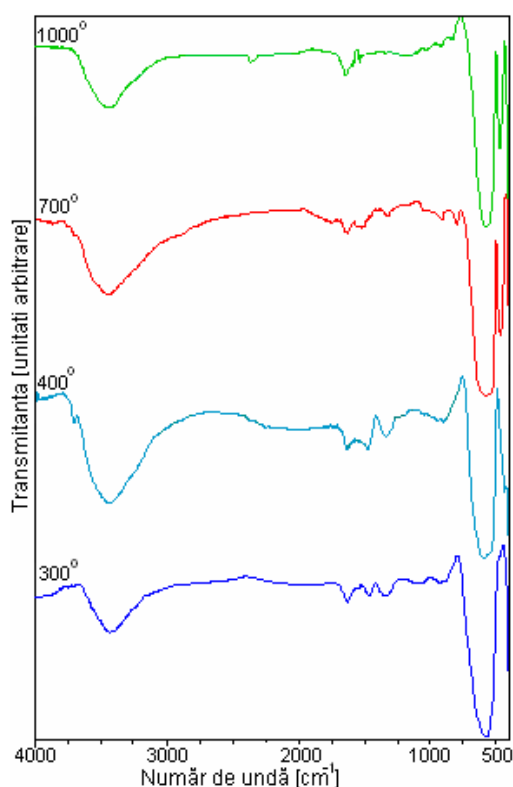


Fig 64. Spectrele FT-IR ale probei T1 calcinate la 300°C, 400°C, 700°C și 1000°C

Spectrele IR pentru aceleași probe tratate termic sunt înregistrate în figura 64. Spectrele probelor calcinate la 300 și 400°C pun în evidență, la  $\sim 580\text{ cm}^{-1}$  banda caracteristică fazei  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , benzile fiind mai largi și mai puțin simetrice datorită legăturilor Fe-O din  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . În spectrele probelor calcinate la 700°C și 1000°C pe lângă banda caracteristică feritei se înregistrează la  $\sim 440\text{ cm}^{-1}$ , o bandă atribuită legăturii Fe-O din  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [266].

Din cele prezentate se poate constata că rezultatele analizei FT-IR sunt în concordanță cu cele prezentate și afirmate prin analiza de difracție RX.

În figurile 65 și 66 sunt prezentate difractogramele RX ale pulberilor obținute prin calcinarea precursorilor **T4** (cu 1,2PG), respectiv **T7** (cu 1,3PG) pentru  $x = 0,5$  la 300°C, 400°C, 700°C și 1000°C. Spectrele înregistrate sunt asemănătoare spectrelor RX prezentate în figura 63 pentru probele cu EG obținute în aceleași condiții. Excesul de fier se evidențiază prin prezența liniilor de difracție ale lui  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  atât la 700°C cât și la 1000°C.

Spectrele FT-IR corespunzătoare probelor discutate anterior, prezentate în figurile 67 și 68 sunt de asemenea similare și pun în evidență formarea spinelului  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  încă de la 300°C alături de excesul de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  prezent sub forma spinelică  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (300°C și 400°C), respectiv alături de faza hexagonală  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (700°C și 1000°C) cu banda suplimentară la  $\sim 440\text{ cm}^{-1}$  [266].

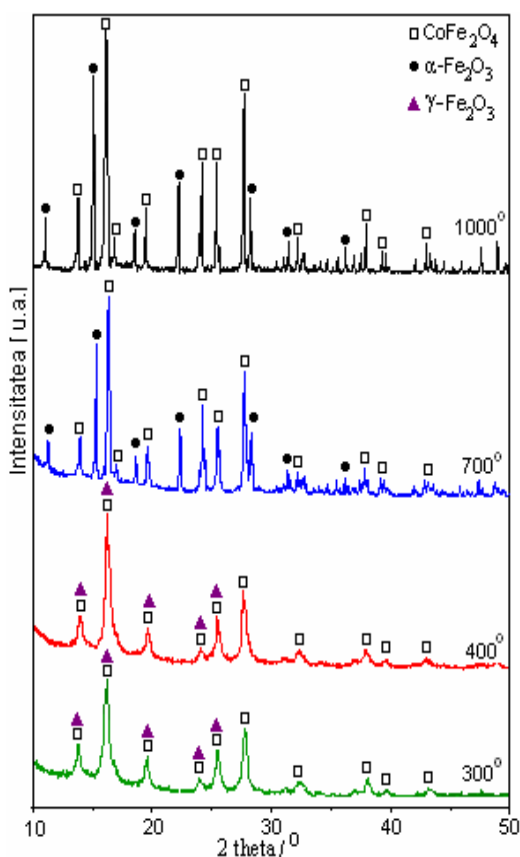


Fig 65. Difractogramele RX ale probei T4 calcinate la 300°C, 400°C, 700°C, 1000°C

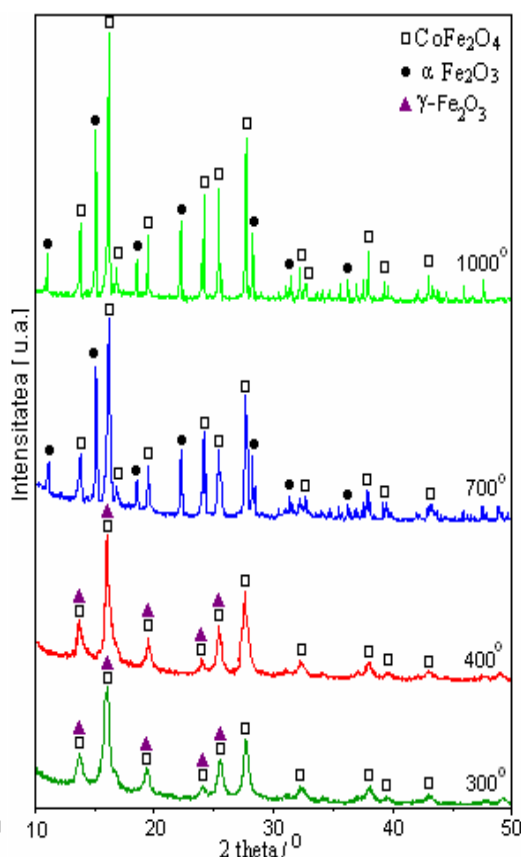


Fig 66. Difractogramele RX ale probei T7 calcinate la 300°C, 400°C, 700°C, 1000°C

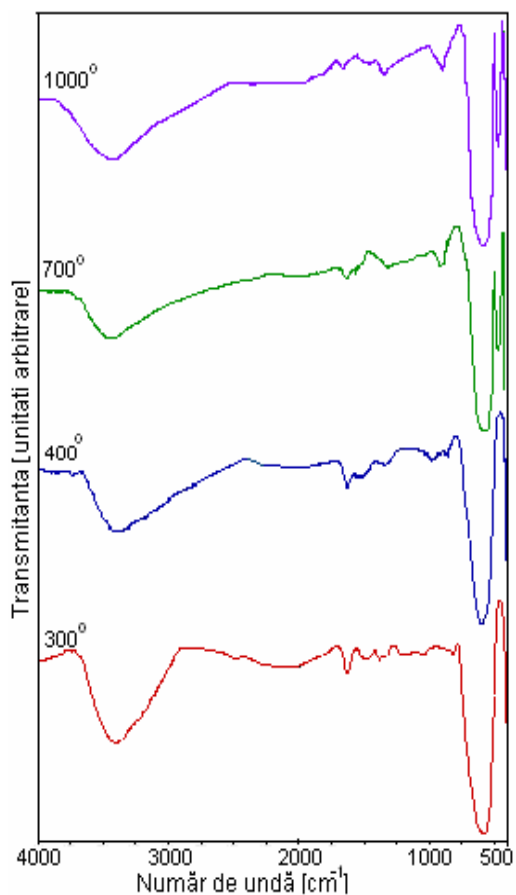


Fig 67. Spectrele FT-IR ale probei T4 calcinate la 300°C, 400°C, 700°C, 1000°C

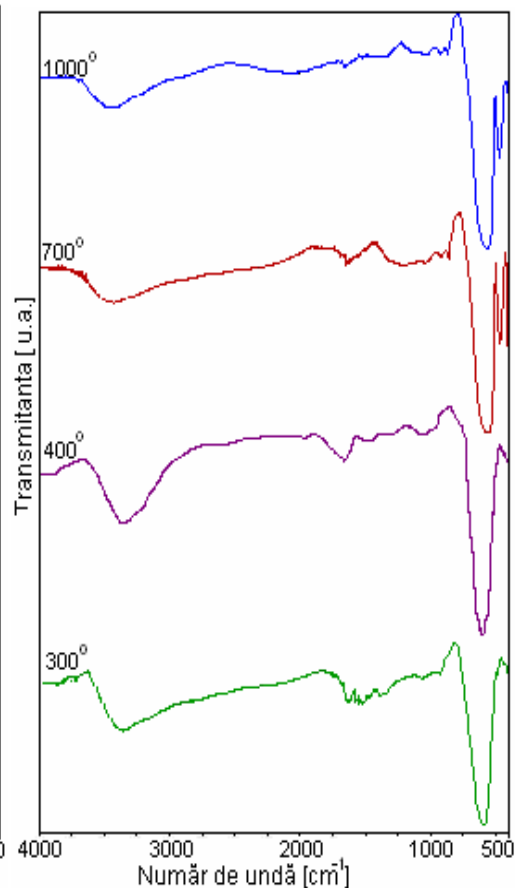


Fig 68. Spectrele FT-IR ale probei T7 calcinate la 300°C, 400°C, 700°C, 1000°C

Probele precursorilor **T3**, **T6** și **T9** corespunzătoare lui **x = 1,5 (exces de cobalt)**, au fost calcinate la 300°C, 400°C, 700°C și 1000°C în condiții similare celor prezentate anterior.

Spectrele RX prezentate în figurile 69 și 70 corespunzătoare precursorilor T3 (**cu EG**) și T6 (**cu 1,2PG**) pentru probe calcinate la 300°C, 400°C, 700°C și 1000°C prezintă încă de la 300°C fazele spinelice  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  și  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (exces, care se evidențiază clar alături de faza spinelică a feritei până la 700°C) [261, 266]

Spectrul probei T3 (fig 69) calcinate la 1000°C evidențiază ca fază cristalină liniile de difracție ale  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ca fază unică. Dacă ținem cont de faptul că,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  aflat în exces (proba T6) se transformă în  $\text{CoO}$  la  $\sim 900^\circ\text{C}$ , atunci liniile de difracție ale spectrului probei calcinate la 1000°C (fig 70) conțin atât faza spinelică  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  cât și faza sistemului oxidic cubic  $\text{CoO}$  [(fișa 71-1178 [258]) ale căror linii se suprapun.

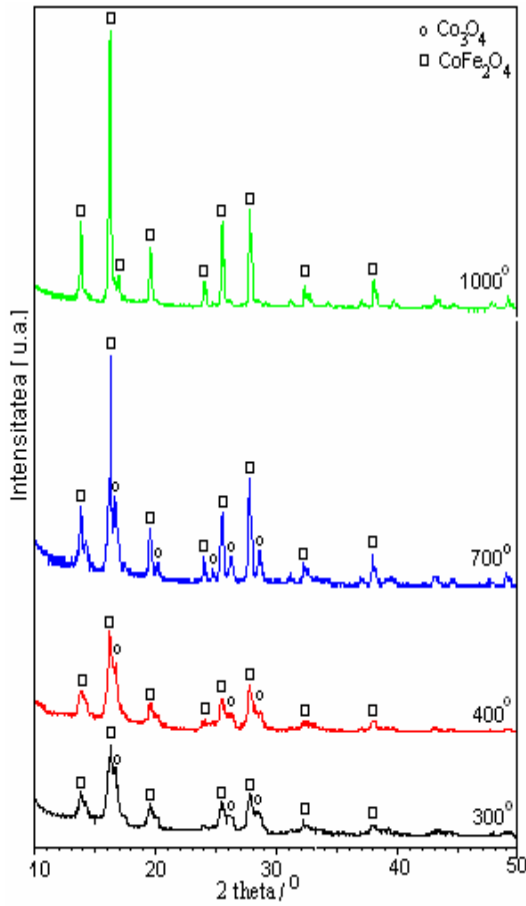


Fig 69. Difractogramele RX ale probei T3 calcinate la 300°C, 400°C, 700°C și 1000°C

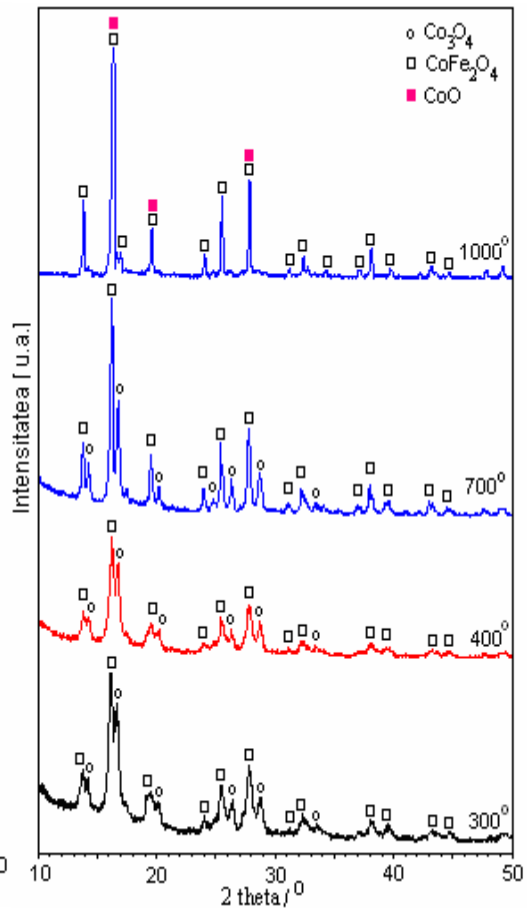


Fig 70. Difractogramele RX ale probei T6 calcinate: 300°C, 400°C, 700°C și 1000°C

În concluzie putem spune că și spectrul probei T3 la 1000°C (fig69) conține cele două faze sau că spectrul probei T6 la 1000°C conține numai faza spinelică a feritei de cobalt.

Spectrele FT-IR corespunzătoare probelor discutate anterior, pentru cei doi precursori T3 și T6, tratate termic la 300°C, 400°C, 700°C și 1000°C sunt similare.

În figurile 71 și 72 se prezintă spectrele FT-IR pentru probele T3 respectiv T6. Spectrele probelor de la 300°C, 400°C și 700°C prezintă în domeniul 500-600 cm<sup>-1</sup> o bandă mai largă despăcată atribuită legăturilor M-O din Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cât și din CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Spectrele probelor calcinate la 1000°C prezintă banda simetrică corespunzătoare CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Rezultatele FT-IR sunt în concordanță cu analiza RX.

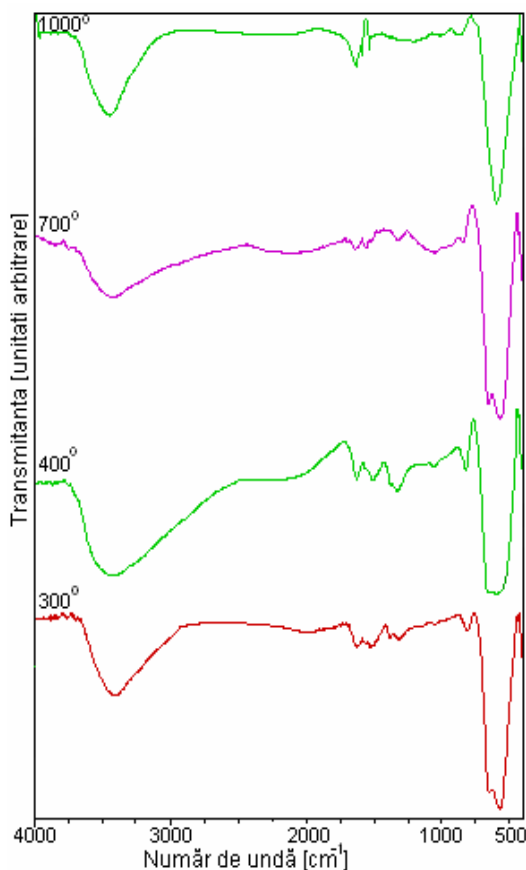


Fig 71. Spectrele FT-IR ale probei T3 calcinate: 300°C, 400°C, 700°C și 1000°C

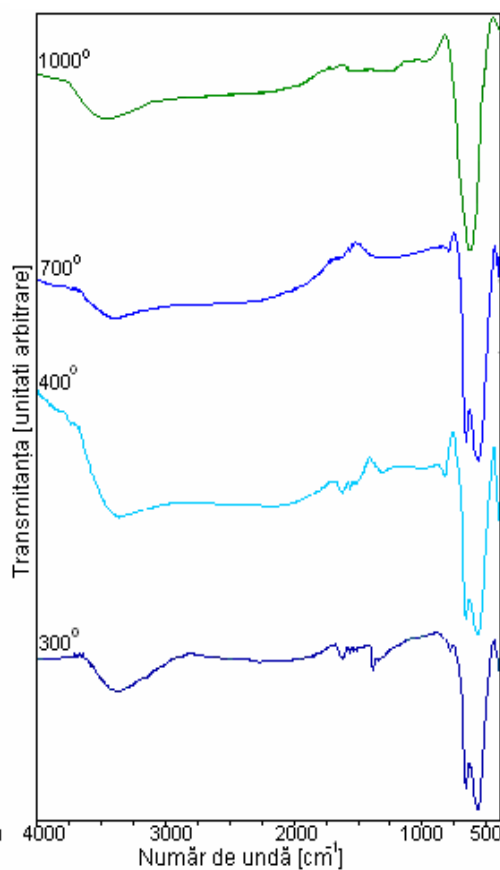


Fig 72. Spectrele FT-IR ale probei T6 calcinate: 300°C, 400°C, 700°C și 1000°C

Spectrele RX (fig 73) corespunzătoare probei T9 (**cu 1,3PG**) evidențiază prezența  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (urme) la 700°C, ceea ce presupune că acesta există și în probele calcinate la 300°C și 400°C (benzile largi conțin atât liniile lui  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  cât și  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ).

Spectrul RX al probei calcinate la 1000°C este identic celor corespunzătoare probelor T3 și T6 la 1000°C, aceasta indicând prezența speciei  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ca fază unică sau speciilor  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  și  $\text{CoO}$  care se obține prin descompunerea  $\text{Co}_3\text{O}_4$  la ~950°C.

Spectrele FT-IR din figura 74 la temperaturile de 300°C, 400°C 700°C sunt identice, prezentând banda simetrică din domeniul 500-700  $\text{cm}^{-1}$ , unde  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  are atribuită o bandă la 580  $\text{cm}^{-1}$ , iar  $\text{Co}_3\text{O}_4$  la 670  $\text{cm}^{-1}$  [261], (conform rezultatelor RX această bandă conține speciile  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  și  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ).

Spectrul FT-IR la 1000°C prezintă o bandă mai ascuțită în același domeniu care poate fi atribuită numai  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (580  $\text{cm}^{-1}$ ) sau amestecului  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  și  $\text{CoO}$  ce prezintă o bandă de vibrație la 580  $\text{cm}^{-1}$  [262].



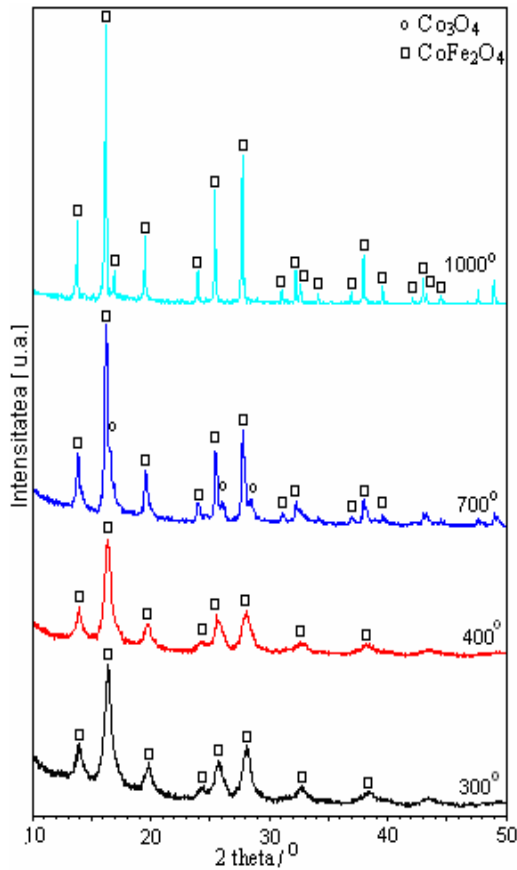


Fig 73. Difractogramele RX ale probei T9 caldate la: 300°C, 400°C, 700°C și 1000 °C

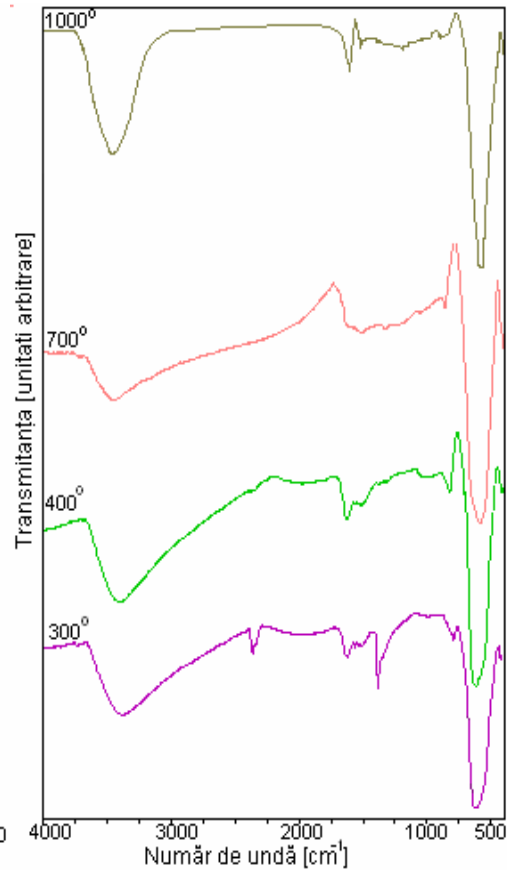


Fig 74. Spectrele FT-IR ale probei T9 caldate la: 300°C, 400°C, 700°C și 1000 °C

Studiul asupra sistemului  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  pentru  $x \neq 1$  a condus la următoarele rezultate:

Când  $x=0,5$  (rezultă un exces de fier (III) în precursorii sintetizați)

- toate spectrele RX pentru probele obținute prin calcinarea celor trei precursori cu EG; 1,2 PG și 1,3 PG sunt similare;
- la 300 și 400°C se înregistrează benzile atribuite fazelor spinelice  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  și  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ;
- la 700°C și 1000°C spectrele conțin benzile feritei  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  bine cristalizate și benzile fazei hexagonale a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  formată prin transformarea fazei spinelice  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ;
- faza spinelică  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  este impurificată cu  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  la 300 și 400°C și cu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  la 700 și 1000°C;
- în aceste condiții nu se realizează obținerea unei ferite de cobalt de tipul  $(\text{Co}^{\text{II}}_{0,5}\text{Fe}^{\text{II}}_{0,5})\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$  ci a unui amestec  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Când  $x=1,5$  (rezultă un exces de Co(II) în precursorii sintetizați)

- probele calcinate la 300, 400 și 700°C din precursorii sintetizați cu EG respectiv 1,2PG prezintă alături de faza spinelică  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  și faza spinelică  $\text{Co}_3\text{O}_4$  care se evidențiază foarte bine datorită stabilității și concentrației mari alături de ferită;
- în probele calcinate la 300, 400 și 700°C din precursorii sintetizați cu 1,3PG,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se evidențiază foarte slab (urme) la 700°C. Atmosfera reductoare mai puternică la descompunere face să se formeze preferențial  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ;
- toate spectrele RX, pentru probele calcinate la 1000°C indiferent de precursor pun în evidență o singură fază bine cristalizată a cărei linii pot fi atribuite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ca fază unică sau amestecului  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  și  $\text{CoO}$ ;
- în aceste condiții se poate spune că se realizează obținerea unei ferite de cobalt de tipul  $(\text{Co}^{\text{II}}(\text{Fe}^{\text{II}}_{0,5}\text{Fe}^{\text{III}}_{1,5})\text{O}_4)$  sau a unui amestec  $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{CoO}$ .

Din datele RX s-a estimat diametrul mediu al cristalitelor la toate temperaturile, pentru probele T1÷T9 considerând numai picurile de difracție ale  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Valorile obținute cu ecuația Scherrer [259] sunt prezentate în tabelul 21. Pornind de la valorile calculate rezultă ca ferita de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) se obține sub formă de nanoparticule.

Tabel 21: Diametrul mediu al cristalitelor de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Temperatura [°C]	Diametrul mediu [nm]								
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
300	12	10	11	8	8	9	8	8	7
400	12	10	11	8	8	9	9	8	7
700	17	15	15	14	13	13	14	15	14
1000	19	17	17	19	18	19	20	20	20

Imaginile SEM ale precursorilor T5 și T8 tratați termic la 700°C corespunzătoare  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  prezentate în figura 75 arată o aglomerare a nanoparticulelor în agregate de ordinul micrometrilor.

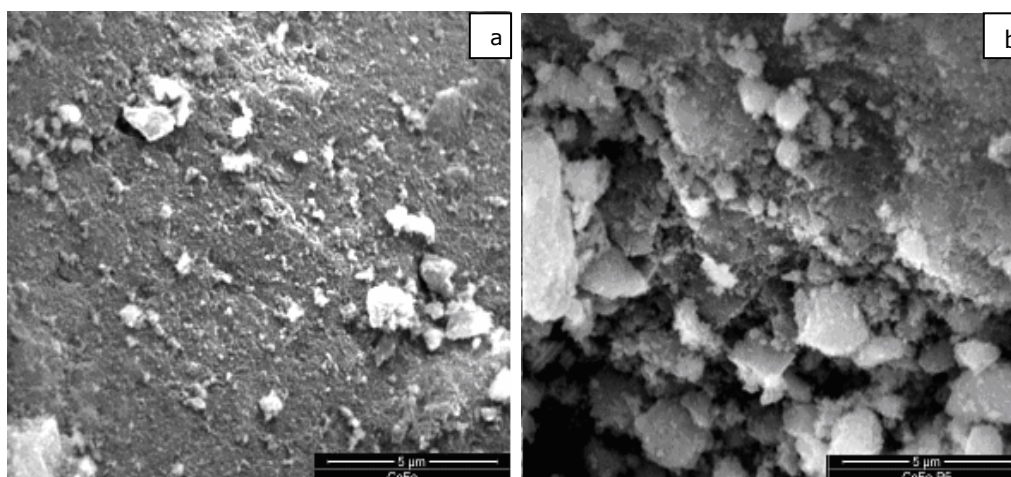


Fig 75. Imaginile SEM ale probelor T5 (a) și T8 (b), tratate termic la 700°C

### 2.2.4. Proprietăți magnetice ale feritelor de cobalt obținute. Curbe de magnetizare.

Comportarea magnetică a probelor se apropie de cea a feritelor magnetice *dure*, având cicluri de histereză largi, cu câmpul coercitiv de ordinul sute de oersted. Aceasta se datorează anizotropiei foarte ridicate a feritei de Co, prezentă în toate probele, așa cum arată XRD, care mărește coercitivitatea nanoparticulelor.

Magnetizarea probelor, măsurată în câmpul de 2,15 kOe, depinde de temperatura de calcinare, care determină mărimea nanoparticulelor magnetice și natura fazelor cristaline formate.

În figurile 78-80 sunt prezentate curbele de magnetizare ale probelor T1, T4, T7 ( $x=0.5$ ) calcinate la 400, 700, 1000°C. Valorile magnetizării de saturație și ale câmpului coercitiv, precum și fazele cristaline prezente în sistem, sunt prezentate în tabelele 24-26.

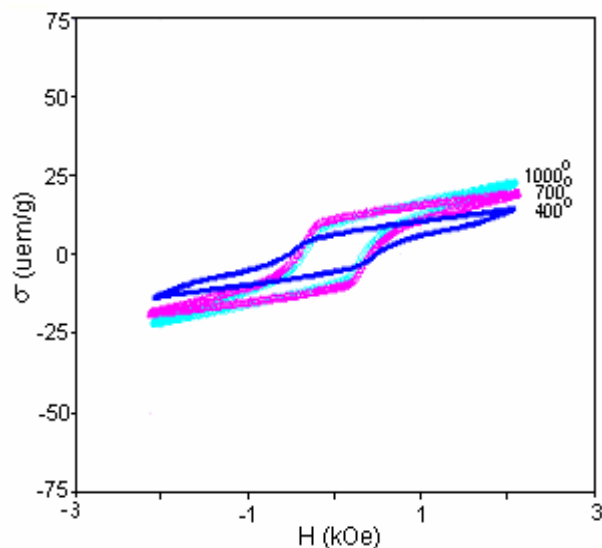


Fig. 78. Curbele de magnetizare ale probei T1 ( $x=0,5$ , EG) calcinate la diferite temperaturi

Tabel 24 Valorile câmpului coercitiv și ale magnetizării de saturație pentru proba T1

Nr.crt	T (°C)	Hc(kOe)	$\sigma$ (emu/g)	Faze cristaline
1	400	0,25	22.0	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	700	0,35	20.0	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	1000	0,5	15.0	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

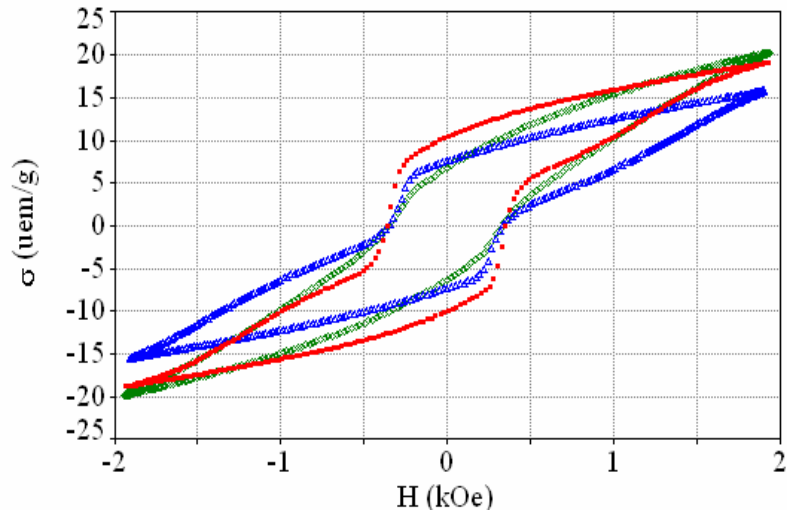


Fig. 79. Curbele de magnetizare a probei T4 ( $x=0,5, 1,2PG$ ) calcinate la: **400°C**, **700°C**, **1000°C**

Tabel 25 Valorile câmpului coercitiv și ale magnetizării de saturație pentru proba T4

Nr.crt	T (°C)	Hc(kOe)	$\sigma$ (uem/g)	Faze cristaline
1	400	0,35	20,1	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	700	0,35	15,6	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	1000	0,35	19,0	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

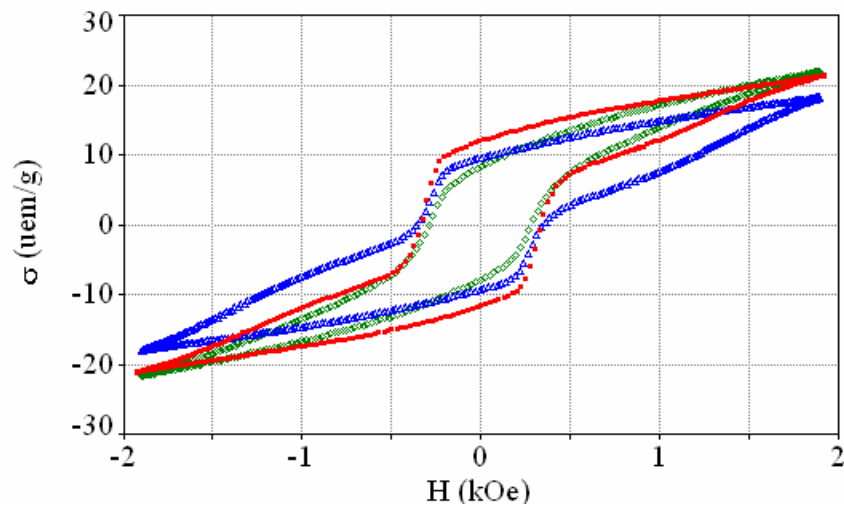


Fig. 80. Curbele de magnetizare ale probei T7 ( $x=0,5, 1,3PG$ ) calcinate la : **400°C**, **700°C**, **1000°C**

Tabel 26 Valorile câmpului coercitiv și ale magnetizării de saturație pentru proba T7

Nr.crt	T (°C)	Hc(kOe)	$\sigma$ (uem/g)	Faze cristaline
1	400	0,3	21,7	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	700	0,35	18,2	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	1000	0,35	21,2	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Pentru sistemul Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (x=0.5), în care există un exces de Fier(III), comportamentul magnetic ale probelor sintetizate este similar, indiferent de natura diolului utilizat în sinteză, ca urmare a evoluției similare a fazelor cristaline în sistem.

Valoarea mare a magnetizării de saturație în probele calcinate la 400°C se datorează prezenței în sistem a doua faze magnetice: CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> și  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Prin creșterea temperaturii de calcinare la 700°C,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se transformă în  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, care nu prezintă proprietăți magnetice (antiferomagnetic), ducând la scăderea magnetizării de saturație. Creșterea temperaturii de calcinare la 1000°, duce la creșterea magnetizării de saturație, cu toate că în sistem se găsesc aceleași faze cristaline ca și la 700°C. Aceasta se datorează creșterii dimensiunilor nanoparticulelor magnetice la această temperatură.

Curbele prezintă o histereză magnetică accentuată (în jur de 300 Oe) caracteristică feritei de cobalt, datorită anizotropiei magnetice ridicate specifice acestor ferite. Forma curbelor de magnetizare este influențată și de prezența fazei secundare alături de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

În figurile 81-83 sunt prezentate curbele de magnetizare ale probelor T2, T5, T8 (x=1.0) calcinate la 400, 700, 1000°C. Valorile magnetizării de saturație și ale câmpului coercitiv, precum și fazele cristaline prezente în sistem, sunt prezentate în tabelele 27-29.

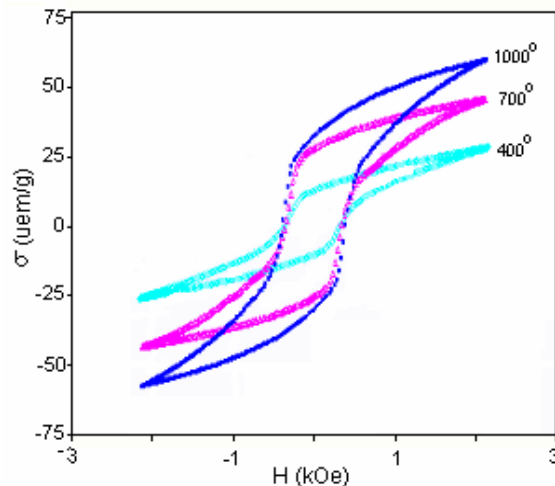
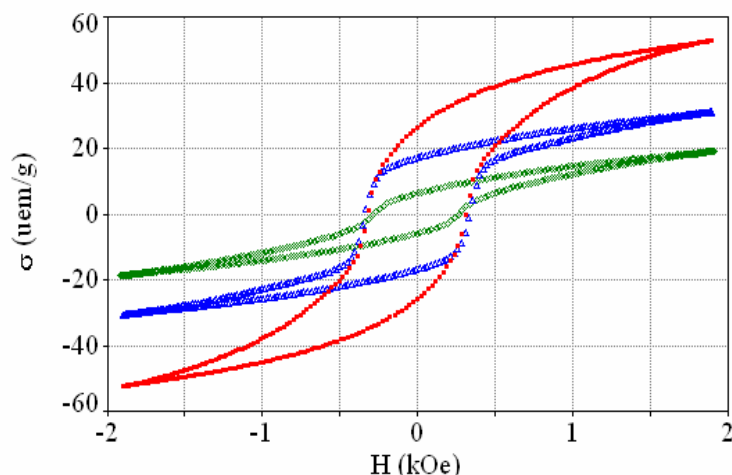


Fig. 81. Curbele de magnetizare ale probei T2 (x=1, EG) calcinate la diferite temperaturi

Tabel 27 Valorile câmpului coercitiv și ale magnetizării de saturație pentru proba T2

Nr.crt	T (°C)	Hc(kOe)	$\sigma$ (emu/g)	Faze cristaline
1	400	0,2	27.0	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
2	700	0,2	48.0	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (urme)
3	1000	0,2	61.0	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

În cazul probelor sintetizate la  $x = 1$ , corespunzător formării feritei stoechiometrice, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, comportamentul magnetic al celor trei probe este similar. Se observă că în toate cazurile valorile magnetizării de saturație cresc cu creșterea temperaturii de calcinare. Aceasta se datorează faptului că în toate probele se formează faza spinelică atribuită feritei de cobalt, încă de la 400°C. Forma curbelor de magnetizare reflectă faptul că probele studiate conțin practic doar faza CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Creșterea magnetizării de saturație cu temperatura se datorează, în acest caz, creșterii gradului de cristalizare precum și a nanoparticulelor magnetice de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Fig. 82. Curbele de magnetizare ale probei T5 ( $x=1,0$ , 1,2PG) calcinate la : 400°C, 700°C, 1000°C

Tabel 28 Valorile câmpului coercitiv și ale magnetizării de saturație pentru proba T5

Nr.crt	T (°C)	Hc(kOe)	$\sigma$ (uem/g)	Faze cristaline
1	400	0,25	19,0	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
2	700	0,30	30,9	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (urme)
3	1000	0,30	52,6	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

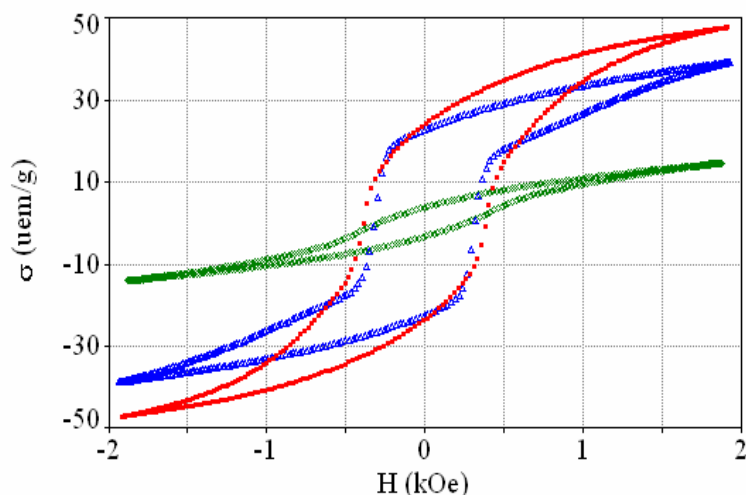


Fig. 83. Curbele de magnetizare ale probei T8 ( $x=1,0, 1,3PG$ ) calcinate la: **400°C**, **700°C**, **1000°C**

Tabel 29 Valorile câmpului coercitiv și ale magnetizării de saturație pentru proba T8

Nr.crt	T (°C)	Hc(kOe)	$\sigma$ (uem/g)	Faze cristaline
1	400	0,27	14,3	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
2	700	0,3	39,1	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
3	1000	0,4	47,5	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

În figurile 84-86 sunt prezentate curbele de magnetizare ale probelor T3, T6, T9 ( $x=1.5$ ) calcinate la 400, 700, 1000°C. Valorile magnetizării de saturație și ale câmpului coercitiv, precum și fazele cristaline prezente în sistem, sunt prezentate în tabelele 30-32.

Pentru sistemul Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> ( $x=1.5$ ), în care există un exces de cobalt (II), comportamentul magnetic al probelor sintetizate este similar, indiferent de natura diolului utilizat în sinteză, ca urmare a evoluției similare a fazelor cristaline în sistem.

În acest caz, valoarea magnetizării de saturație și forma curbelor de magnetizare este influențată de fazele oxidice formate (nu totdeauna evidențiate în RX) și de temperatura de calcinare. Valorile mai mici ale magnetizării de saturație la 400°C se pot datora prezenței în sistem la această temperatură, în cantitate mai mare sau mai mică (funcție de natura diolului) a fazei CoO care nu se identifică în spectrul RX și care nu prezintă proprietăți magnetice. Cu creșterea temperaturii de calcinare la 700°C în sistem sunt prezente fazele magnetice CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> și Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, care conduc la valori mai mari ale magnetizării de saturație. De remarcat alura curbelor de magnetizare la această temperatură, care se datorează prezenței în sistem a celor două faze magnetice.

Prin creșterea temperaturii la 1000°C, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> trece în CoO, astfel că la această temperatură, în sistem există o singură fază magnetică: CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, în amestec cu CoO (în cantitate mare, raport molar 1:1). Creșterea magnetizării de

saturație a probelor calcinate la 1000°C se datorează creșterii dimensiunii nanoparticulelor de ferită de cobalt, iar forma curbei de magnetizare (mărimea câmpului coercitiv) este mult influențată de prezența în sistem a CoO.

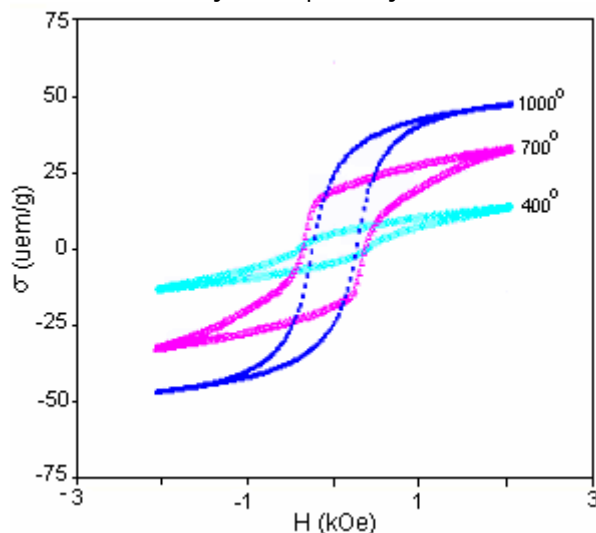


Fig. 84. Curbele de magnetizare ale probei T3 ( $x=1,5$ ) calcinate la diferite temperaturi

Tabel 30 Valorile câmpului coercitiv și ale magnetizării de saturație pentru proba T3

Nr.crt	T (°C)	Hc(kOe)	$\sigma$ (emu/g)	Faze cristaline
1	400	0,35	13.0	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
2	700	0,3	30.0	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
3	1000	0,2	49.0	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + CoO

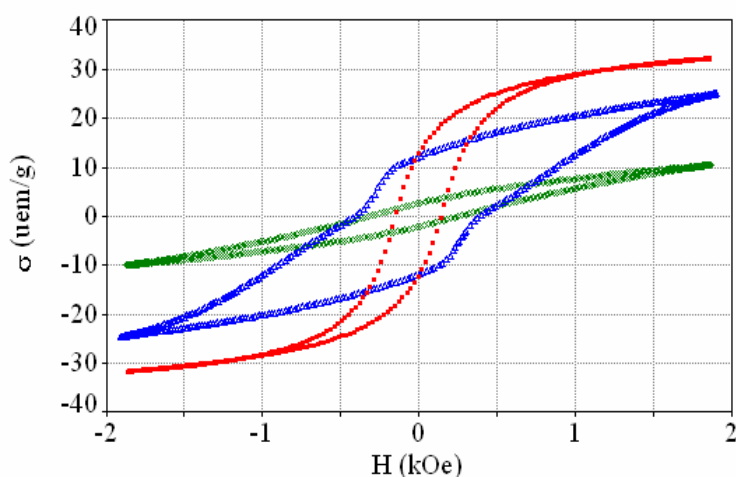
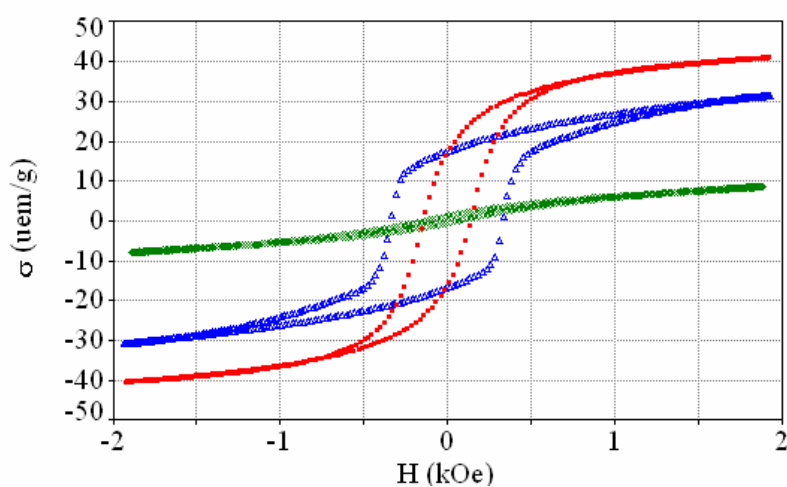


Fig. 85. Curbele de magnetizare ale probei T6 ( $x=1,5$ , 1,2PG) calcinate la: 400°C, 700°C, 1000°C



Tabel 31. Valorile câmpului coercitiv și ale magnetizării de saturație pentru proba T6

Nr.crt	T (°C)	Hc(kOe)	$\sigma$ (uem/g)	Faze cristaline
1	400	0,3	10,3	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
2	700	0,4	24,9	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
3	1000	0,2	31,9	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + CoO

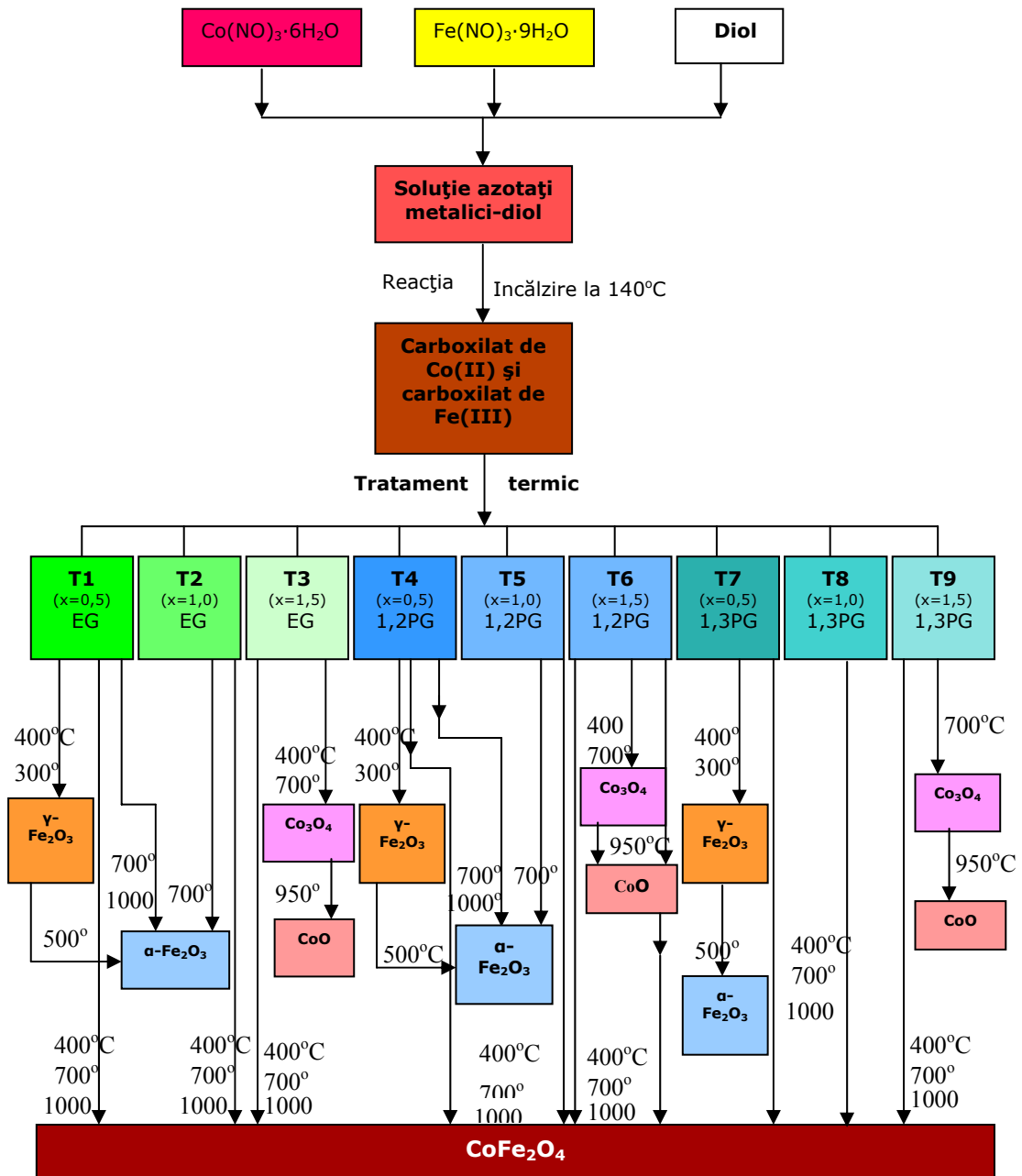
Fig. 86. Curbele de magnetizare ale probei T9 ( $x=1,5, 1,3PG$ ) calcinate la: 400°C, 700°C, 1000°C

Tabel 32. Valorile câmpului coercitiv și ale magnetizării de saturație pentru proba T9

Nr.crt	T (°C)	Hc(kOe)	$\sigma$ (uem/g)	Faze cristaline
1	400	0,1	8,2	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + posibil CoO
2	700	0,4	31,2	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
3	1000	0,2	40,1	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + CoO

### 2.2.5. Schema tehnologică de laborator propusă pentru obținerea nanoparticulelor de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Pe baza studiilor prezentate se propune schema procesului de obținere a nanoparticulelor  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  din sistemul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=0.5$  ;  $1.0$  ;  $1.5$ ) (schema 2)



Schema 2. Obținerea nanoparticulelor de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

### 2.2.6. Concluzii

- 1) Prin metoda de sinteză care are la bază reacția redox dintre azotații metalici și dioli au fost obținuți produși care conțin carboxilați de Co(II) și carboxilați de Fe(III) în rapoarte molare variabile.
- 2) Din analiza termică s-a constatat că cei doi carboxilați se formează în amestec omogen descompunerea având loc în același interval de temperatură cu formarea la 300°C a amestecului de oxizi metalici.
- 3) S-a constatat că atmosfera reducătoare generată în procesul de descompunere influențează procesele redox de formare a oxizilor metalici de fier și cobalt favorizând formarea în final a unui amestec de oxizi cu reactivitate crescută.
- 4) S-a stabilit că indiferent de raportul de amestecare a reactanților și de natura precursorilor rezultați, în urma tratamentului termic la 300°C se obține ca fază cristalizată faza spinelică.
- 5) La temperaturi mai mari în funcție de tratamentul termic, de natura precursorilor sintetizați și de raportul de amestecare a Co(II) : Fe(III) = 0,5, 1,0, 1,5 a fost obținută ferita de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) cristalizată ca fază unică sau în amestec cu alte faze.
- 6) În cazul în care  $x = 1$ , ferita de cobalt s-a obținut ca fază unică bine cristalizată la 1000°C, în cazul precursorilor sintetizați cu 1,2- etandiol și 1,2-propandiol.
- 7) În cazul precursorilor sintetizați cu 1,3-propandiol pentru  $x=1$ , ferita de cobalt cristalizată s-a format de la 300°C ca fază unică, cristalinitatea crescând cu creșterea temperaturii până la 1000°C.
- 8) Din calculul diametrelor medii ale cristalitelor de ferită de cobalt s-a stabilit că dimensiunile au valori mai mici de 20 nm.
- 9) În cazul în care  $x = 0,5$  (exces fier) la 700°C și 1000°C, alături de ferita de cobalt bine cristalizată s-a obținut și faza cristalină  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .
- 10) În cazul în care  $x=1,5$  (exces cobalt) la 1000°C s-a obținut o singură fază bine cristalizată care a fost atribuită  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sau soluției solide ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{CoO}$ ).
- 11) S-a constatat că toate probele obținute au o comportare magnetic dură, ca urmare a anizotropiei ridicate a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  având cicluri de histereză largi, cu câmpul coercitiv de ordinul sute de oersted.
- 12) Valorile magnetizării de saturație și forma curbilor de magnetizare (câmpul coercitiv) sunt puternic influențate de temperatură, care determină mărimea nanoparticulelor magnetice și natura fazelor cristaline formate.
- 13) În cazul probelor sintetizate la  $x=1$  ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) valorile magnetizării de saturare cresc cu creșterea temperaturii de calcinare, datorită gradului de cristalizare a nanoparticulelor magnetice.
- 14) În cazul probelor sintetizate la  $x=0,5$  respectiv  $x=1,5$ , valorile magnetizării de saturație și forma curbilor de magnetizare sunt influențate de fazele oxidice formate și de temperatura de calcinare.
- 15) Pe baza studiilor realizate s-a propus o schemă tehnologică de laborator pentru obținerea oxizilor de cobalt din precursori de tip carboxilat de cobalt.

## **CAPITOLUL 3. NANOCOMPOZITE PE BAZĂ DE COBALT ÎN MATRICE DE SILICE**

### **3.1. Nanocompozite în sistemul oxizi de cobalt - matrice de silice**

În acest capitol se prezintă studiu asupra obținerii nanocompozitelor  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ , utilizând metoda sol-gel modificată, pornind de la tetraetilortosilicat (TEOS),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , și diol: 1,2-etandiol (EG), 1,2 propandiol (1,2PG), respectiv 1,3 propandiol (1,3PG).

#### **3.1.1. Considerații generale**

Înglobarea nanocristalelor oxidice de tipul  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  în matrici anorganice sau organice prezintă un interes practic deosebit datorită împiedicării creșterii nanocristalitelor în porii matricei, precum și a agregării lor, obținându-se nanoparticule foarte fine, omogen dispersate cu proprietăți performante.

În literatura s-a arătat că mărimea particulelor compușilor oxidici (în domeniul nanometric) și stabilitatea termică a fazelor oxidice, depind de microstructura materialului gazdă (dimensiunea porilor) [267].

Matricea de silice influențează proprietățile nanoparticulelor în diferite moduri. Sistemele bazate pe nanoparticule de oxizi de cobalt dispersate în matrici de silice amorfe, cu suprafață specifică ridicată, prezintă un interes deosebit datorită posibilităților aplicații ca senzori de gaz, catalizatori în reacții de hidrogenare-dehidrogenare (ca reformarea metanului), hidroformilarea etenei, hidrogenarea arenelor și alchidelor.

Studii recente asupra sistemului Co-silice au arătat că metodele de preparare și structura matricii de silice prezintă o importanță deosebită asupra tipului și dispersiei speciilor oxidice ale cobaltului, deci asupra proprietăților nanocompozitelor obținute. Ca atare, există un interes deosebit în ceea ce privește găsirea unor procedee noi de obținere a acestor sisteme, precum și în ceea ce privește studiul interacției dintre faza oxidică și matrice [52].

Preocupările specialiștilor sunt în principal orientate înspre un control cât mai eficient al purității, omogenității, dimensiunii granulelor, distribuției granulometrice, porozității, morfologiei, compoziției fazale, texturii produsului respectiv, toți acești factori influențând în mod decisiv caracteristicile produsului dorit. Din acest punct de vedere se urmărește selectarea unor metode de sinteză care să asigure cât mai eficient condițiile menționate mai sus.

Metodele de obținere ale sistemelor oxidice, luate în studiu, sub formă de nanoparticule foarte fine, dispersate în matrici anorganice sunt puțin diversificate comparativ cu cele pentru obținerea materialului bulk.

Metodele utilizate pentru dispersarea oxizilor metalici în matrici pot fi grupate în două categorii:

- metode bazate pe tratamente postsinteză ale matricii, cum ar fi schimbul ionic, impregnarea, tehnica grafting;
- metode ce realizează sinteza simultană a oxidului metalic și a matricii din precursori potriviți, cum ar fi metoda sol-gel cu sau fără molecule template.

Metoda sol-gel de sinteza este cea mai utilizata pentru obținerea oxizilor metalici dispersati în matrice de  $\text{SiO}_2$ , întrucât permite un control mai bun ale proprietăților texturale ale matricii și o dispersie mai eficientă a oxidului metalic în matrice la scară nanometrică [52].

Un spectru larg de condiții experimentale au fost raportate în literatură pentru obținerea nanoparticulelor de oxizi de diferite dimensiuni în matrice de silice. Factori ca natura și concentrația sărurilor precursore, pH-ul, timpul, condițiile de gelifiere, temperatura tratamentului termic, prezintă influență importantă asupra dimensiunii particulelor, distribuției acestora și a fazei oxidice din compozita finală.

Metoda sol-gel se bazează pe reacțiile de hidroliză și condensare ale unor precursori care pot fi anorganici (cloruri, oxiclururi, azotati etc) sau organici (alcoxizi, acetilacetonați, acetati, etc). Prin tratamente termice adecvate ale gelurilor obținute are loc descompunerea precursorilor conducând la formarea oxizilor simpli sau micsti inglobati in matrici.

În literatura de specialitate există numeroase studii privind obținerea nanoparticulelor de oxizi de cobalt, înglobate în matrici anorganice, care utilizează diferite variante ale metodei sol-gel. Este important a se găsi varianta cea mai potrivită de obținere a fazelor oxidice dorite ( $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) ca faze unice dispersate în matricea de silice. Acest deziderat este destul de dificil și datorită posibilităților interacției dintre faza oxidică dispersată și matricea anorganică, ceea ce conduce la impurificarea produsului final. În general este de preferat a se utiliza metoda care permite obținerea directă a fazei cristalografice dorite, evitându-se etapele de transformare a unor faze oxidice în altele.

Se urmărește evoluția fazelor cristaline ale oxidului de cobalt în matricea de silice în funcție de raportul dintre reactanți, respectiv de temperatura de calcinare. Studiile recente pe sistemul cobalt-silice au arătat că aceste metode de preparare și structura matricilor de silice este foarte important pentru tipul și dispersia speciilor oxizilor de cobalt și pentru proprietățile nanocompozitelor obținute. Există un mare interes în găsirea unor noi procedee de obținere a acestor sisteme precum interacțiunii dintre faza oxidică și matrice.

În acest scop se propune utilizarea unei metode chimice neconvenționale de sinteză: **metoda sol-gel modificată** [268]. Metoda are la bază obținerea prin reacția redox dintre diferiți dioli și ionul azotat din azotatul de Co (II) a unor compuși de tip carboxilat (2.1.1.) direct în porii matricii de  $\text{SiO}_2$ , ce constituie precursori ai nanoparticulelor oxidice ( $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) [255,269].

Studiile prezintă evoluția fazelor cristaline, depinzând de natura diolului, de temperatura de calcinare și de tratamentul termic.

### 3.1.2. Studiul formării compușilor de tip carboxilat de Co(II) în porii matricii de silice

Metoda sol-gel modificată (originală) [269] constă în obținerea unui gel pornind de la tetraetilortosilicat ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  sau TEOS),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  și dioli: 1,2-etandiol (EG), 1,2-propandiol (1,2PG) respectiv 1,3-propandiol (1,3PG) în prezență de apă și etanol. Gelul format este supus unui tratament termic ( $\sim 140^\circ\text{C}$ ) în

vederea obținerii în porii matricii de silice, a compuşilor de tip carboxilat rezultați în urma reacției redox dintre azotatul de cobalt și diol. Produsul obținut sub formă de pulbere este supus tratamentului termic, când are loc descompunerea termică a combinațiilor complexe de tip carboxilat ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ) cu formarea în porii matricii a sistemului oxidic  $\text{Co}_x\text{O}_y$ . Prin tratamente termice adecvate acesta conduce la formarea  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sau  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  în matricea de silice.

Prezența diolului ca reactant în sistem, în faza de formare a gelului duce la obținerea unor matrici cu morfologie modificată ( în funcție de structura diolului), care influențează atât procesul de descompunere termică a compuşilor carboxilați în matrice, cât și mărimea particulelor de oxizi înglobați în  $\text{SiO}_2$  [268, 269, 270, 271].

### 3.1.2.1. Sinteza

Reactivii utilizați pentru sinteza gelurilor  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$  au fost:  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ca sursă de cobalt, etilenglicol ( $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 1,2-propandiol ( $\text{OHCH}_2\text{CHOHCH}_3$ ) respectiv 1,3-propandiol ( $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) și tetraetilortosilicat ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) ca sursă de silice și etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) ca solvent și  $\text{HNO}_3$  toate de puritate analitică.

Soluția inițială a fost preparată prin dizolvarea  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  în cantități corespunzătoare de diol (Tabel 1) prin adăugare de etanol și acidulată cu  $\text{HNO}_3$ . Soluția etanolică de TEOS s-a adăugat în soluția inițială în picături sub agitare magnetică apoi s-a adăugat etanol până la omogenizarea sistemului. După amestecare soluția limpede obținută a fost menținută sub agitare 30 minute apoi a fost lăsată să gelificeze la temperatura camerei. Gelurile au fost uscate la  $40^\circ\text{C}$ , în etuvă și apoi încălzit la  $140^\circ\text{C}$ . În timpul acestui tratament ( $140^\circ\text{C}$ ), reacția redox dintre diol și ionii azotat conduc la formarea în porii matricii a compuşilor de tip carboxilat de  $\text{Co}(\text{II})$ , utilizați ca precursori la obținerea nanoparticulelor de oxizi de cobalt dispersați în matricea de silice [272].

Studii ale cercetărilor anterioare [271] cu privire la formarea gelurilor de silice în prezența diolilor au pus în evidență că în condițiile în care se lucrează cu concentrații mari de dioli, aceștia interacționează chimic cu grupările  $\text{Si-OH}$  ale matricii formând lanțuri de tipul  $\equiv\text{Si-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-Si}\equiv$  funcție de natura diolului. Rezultă astfel matrici hibride organic-anorganice cu morfologie modificată (suprafață specifică mare, volum mare de pori).

În tabelul 31 sunt prezentate cantitățile de reactanți utilizați în sinteza gelurilor și timpii de gelificare.

Tabel 31. Compoziția și caracteristicile gelurilor sintetizate

Probe	Diol	Cantitate [moli]					$t_{\text{gel}}$ [h]
		$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_3^-$	Diol	TEOS	$\text{H}_2\text{O}$	
E0	-	0.0080	0.016	0	0.023	0.104	96
E1	EG	0.0080	0.016	0.008	0.023	0.104	120
E2	EG	0.0080	0.016	0.016	0.023	0.104	120
E3	1,2PG	0.0080	0.016	0.012	0.023	0.104	188
E4	1,2PG	0.0080	0.016	0.024	0.023	0.104	168
E5	1,3PG	0.0080	0.016	0.006	0.023	0.104	92
E6	1,3PG	0.0080	0.016	0.012	0.023	0.104	120
E7	EG	0.0080	0.021	0.021	0.021	0.104	228

- ✓ Probe cu compoziția 30 % CoO în SiO<sub>2</sub>
  - E0 – proba fără diol;
  - E1 – proba cu raport molar NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:EG = 1 : 0,5 (stoechiometric): glioxilat;
  - E2 – proba cu raport molar NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:EG = 1 : 1 (exces EG): glioxilat;
  - E3 – proba cu raport molar NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:1,2PG = 1 : 0,75 (stoechiometric): lactat;
  - E4 – proba cu raport molar NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:1,2PG = 1 : 1,5 (exces 1,2PG): lactat;
  - E5 – proba cu raport molar NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:1,3PG = 1 : 0,375 (stoechiometric): malonat;
  - E6 – proba cu raport molar NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:1,3PG = 1 : 0,75 (exces 1,3PG): malonat.
- ✓ Probă cu compoziția 50 % CoO în SiO<sub>2</sub>
  - E7 – proba cu raport molar NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:EG = 1 : 1 (exces EG): glioxilat.

### 3.1.2.2. Caracterizarea

Gelurile uscate la 40°C și cele tratate termic la 140°C, au fost caracterizate prin:

- analiză termică cu un derivatograf 1500 D MOM Budapesta până la 500°C în aer pe creuzete din platină sub formă de talere
- spectrometria FT-IR cu un spectrometru Shimadzu Prestige-21 în pastile de KBr în domeniul 400-4000 cm<sup>-1</sup>

#### Analiză termică și spectrometrie FT-IR

Prin analiza termică a gelurilor tratate la 40°C s-a urmărit desfășurarea reacției redox dintre azotatul de Co<sup>2+</sup> și diol în interiorul gelului de silice precum și descompunerea compusului format în urma reacției redox

În figurile 85÷88 se prezintă curbele TG și DTA, pentru gelurile E0, E2, E4, E6 tratate la 40°C înregistrate în aer, pe talere din platină până la 500°C.

În cazul gelului E0 (fig 85) evoluția curbelor este caracteristică comportării termice a gelului de silice, pierderea de masă pe curba TG poate fi atribuită și descompunerii azotatului de cobalt din porii gelului.

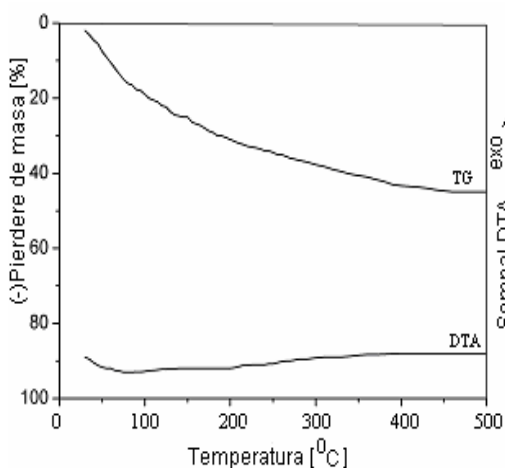


Fig 85. Curbele TG și DTA pentru gelul E0 uscat la 40°C

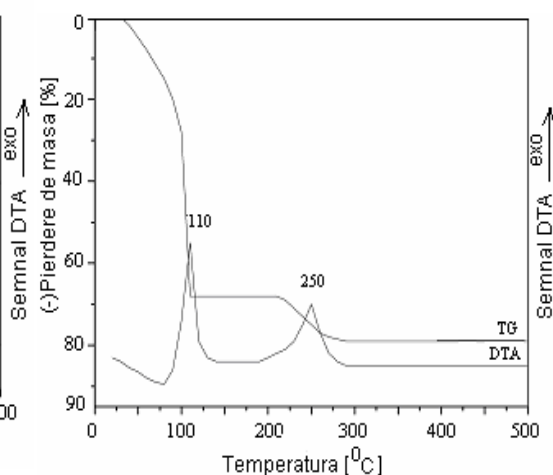


Fig 86. Curbele TG și DTA pentru gelul E2 uscat la 40°C

Curbele DTA din figurile 86÷88 corespunzătoare gelurilor E2, E4, E6 (uscate la 40°C), prezintă două efecte exoterme clare:

- un efect exoterm la ~115°C ce este atribuit reacției redox dintre diol și ionul azotat din azotatul de cobalt în urma căreia se formează combinația de tip carboxilat de Co(II) în porii gelului;

- un efect exoterm cu maximum la ~260°C care poate fi atribuit descompunerii combinației de tip carboxilat înglobate în matricea de silice.

Pe curbele TG se înregistrează pierderile de masă corespunzător celor două procese termice (eliminarea de oxizi de azot în reacția redox, respectiv eliminarea CO, CO<sub>2</sub> la descompunerea oxidativă a combinației complexe)

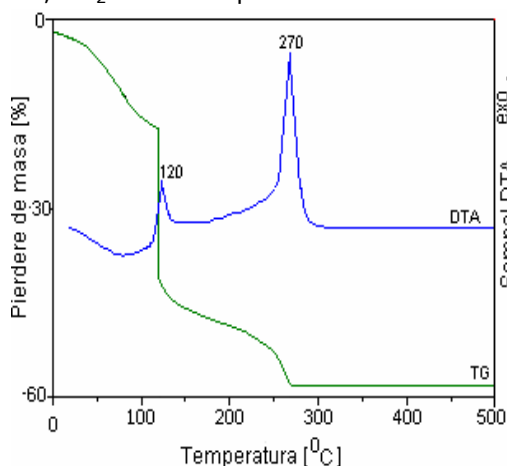


Fig 87. Curbele TG și DTA pentru gelul E4 uscat la 40°C

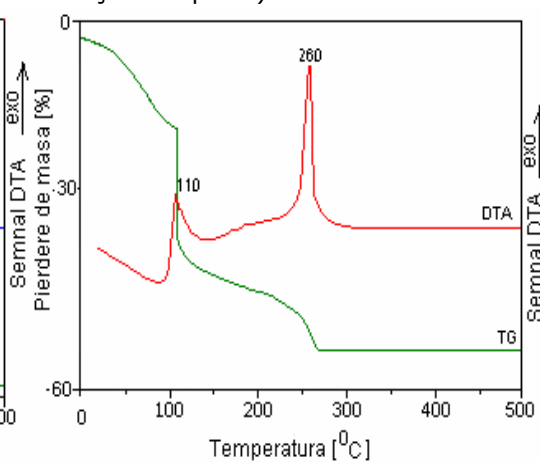


Fig 88. Curbele TG și DTA pentru gelul E6 uscat la 40°C

Evoluții similare au fost înregistrate și în cazul curbelor termice corespunzător gelurilor E1, E3, E5, E7.

Spectrometria FT-IR confirmă desfășurarea reacției redox în gelurile sintetizate și formarea combinațiilor de tip carboxilat în porii matricii.

În figura 89 sunt prezentate spectrele FT-IR ale gelurilor E0, E2, E4, E6, uscate la 40°C. În aceste spectre, se remarcă benzile caracteristice matricii de silice:

- ❖ la 480cm<sup>-1</sup> vibrații ale legături Si-O și umărul de la 580 cm<sup>-1</sup> atribuit de unii autori [273] structurilor Si-O-Si ciclice;
- ❖ la 798 cm<sup>-1</sup> vibrații ale tetraedrului SiO<sub>4</sub> [52];
- ❖ la 1080 cm<sup>-1</sup> vibrații de întindere a legăturilor Si-O-Si [141,199];
- ❖ la 1650 cm<sup>-1</sup> vibrații de deformare ale legăturii H-O-H, ceea ce indică prezența apei încorporată în matricea de silice [199, 141];
- ❖ în domeniu 3400-3500 cm<sup>-1</sup> vibrații ale grupărilor -OH din apă și din matrice [213].

Se remarcă în mod deosebit banda intensă de la 1380 cm<sup>-1</sup>, caracteristică ionului NO<sub>3</sub><sup>-</sup> în toate gelurile sintetizate cu diol (E2,E4,E6) și fără diol E0, ceea ce denotă că reacția redox nu a avut loc.



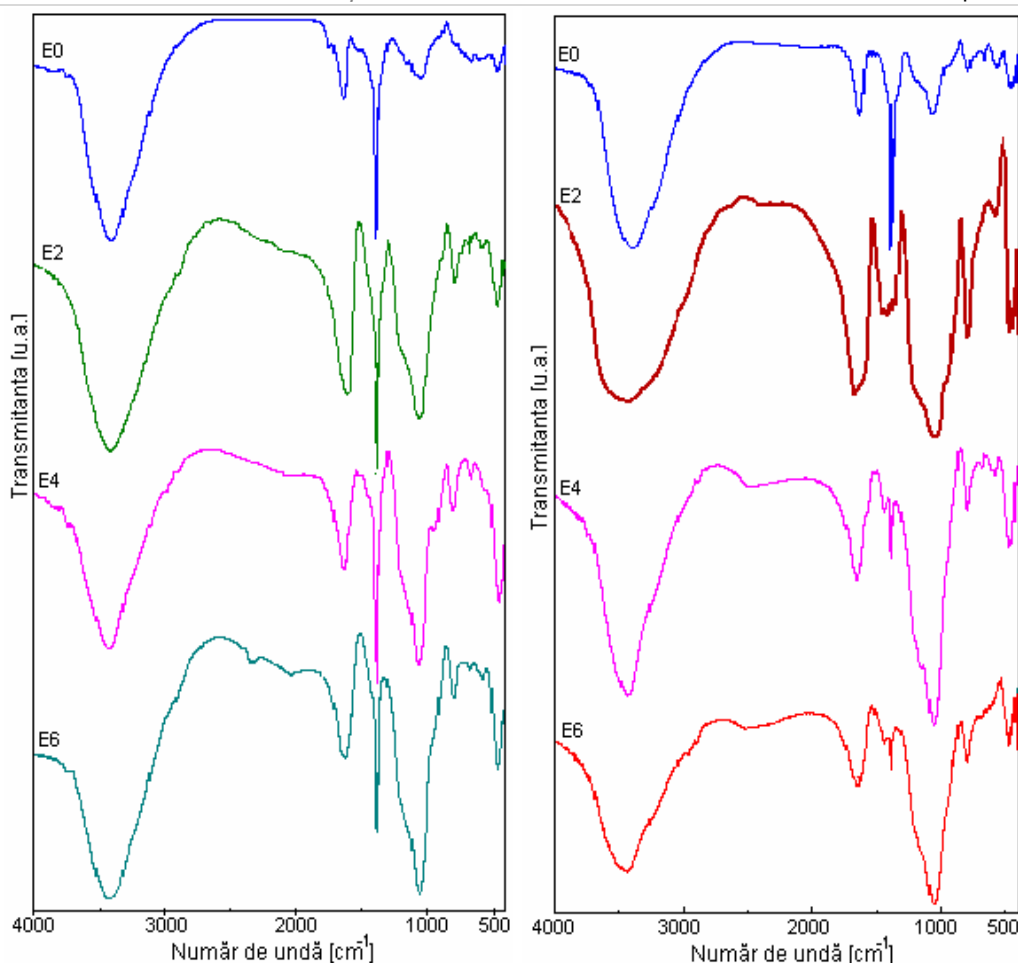


Fig 89. Spectrele FT-IR pentru gelurile E0, E2, E4, E6 uscate la 40°C

Fig 90. Spectrele FT-IR pentru gelurile E0, E2, E4, E6 tratate termic la 140°C

Pe baza celor constatate, ținând cont de faptul că reacția redox se desfășoară până la  $\sim 130^\circ\text{C}$  s-a stabilit ca temperatură de obținere în matrice a combinațiilor complexe, temperatura de  $140^\circ\text{C}$ .

În figura 90 sunt prezentate spectrele FT-IR ale gelurilor E0, E2, E4, E6 tratate termic la temperatura de  $140^\circ\text{C}$ . Spectrul FT-IR a probei E0 fără diol prezintă și la această temperatura banda intensă caracteristică ionului azotat alături de benzile caracteristice matricii de silice. În cazul probelor E2, E4, E6 cu dioli, în urma tratamentului termic la  $140^\circ\text{C}$  are loc reacția redox azotat de Co(II)-diol cu formarea în porii matricii a combinațiilor complexe de tip carboxilat de Co (II). Astfel în spectrele E2, E4, E6 se constată dispariția benzii de la  $1380\text{ cm}^{-1}$  caracteristică vibrației de valență  $\gamma$  ( $\text{NO}_3^-$ ) datorită consumării acestuia în reacția redox dintre ionul azotat și diol. Ca urmare a oxidării diolilor la anioni carboxilat (glioixilat, oxalat, malonat, lactat) ce formează cu ionii Co(II) combinații complexe de tip carboxilat ( $1360\text{ cm}^{-1}$ ,  $1420\text{ cm}^{-1}$ ,  $1620\text{ cm}^{-1}$ ) [274] în spectrele E2, E4, E6 din figura 6 în intervalul  $1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  apar benzile corespunzătoare vibrațiilor caracteristice acestui tip de liganzi alături de benzile matricii de silice [275]

Spectre FT-IR similare au fost înregistrate și în cazul gelurilor E1, E3, E5, E7 prezentând o comportare asemănătoare atât la 40°C cât și la 140°C.

Dintre gelurile tratate termic la 140°C au fost supuse analizei termice proba E2 (sintetizată cu EG), proba E4 (cu 1,2PG) respectiv proba E6 (cu 1,3PG).

În figura 91 se prezintă curbele TG și DTA ale probei E2 înregistrate până la 500°C în aer cu 5°C/min.

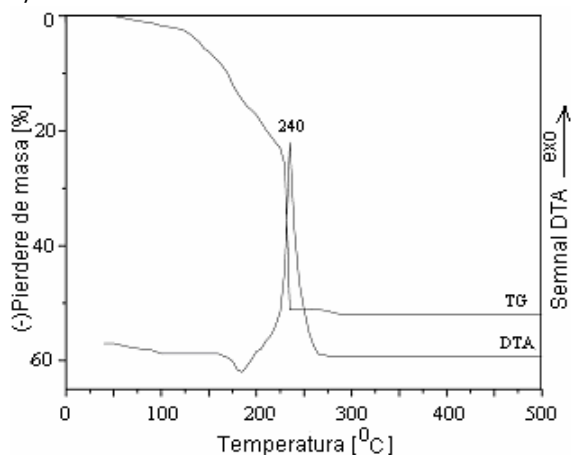


Fig 91. Curbele TG și DTA pentru gelul E2 tratat termic la 140°C

Curba TG prezintă o pierdere de masă ce are loc în intervalul 20-200°C care corespunde eliminării apei absorbite și finalizării procesului de policondensare. Pierderea de masă din intervalul 200°C-300°C, însoțită de efect exoterm (DTA) poate fi atribuită descompunerii oxidative, în porii matricii de silice a carboxilatului de cobalt (II) (glioxilat) cu formarea oxidului de cobalt corespunzător [272]. În intervalul 300-500°C masa reziduală rămâne practic constantă.

În figurile 92 și 93 se prezintă curbele TG și DTA pentru gelul E4 și E6 înregistrate până la 1000°C în aer cu 10°C/min.

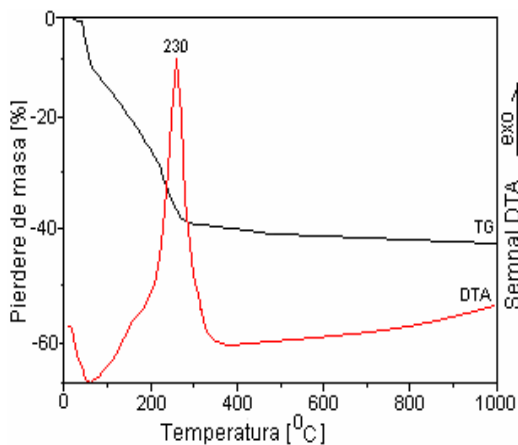


Fig 92. Curbele TG și DTA pentru gelul E4 tratat termic la 140°C

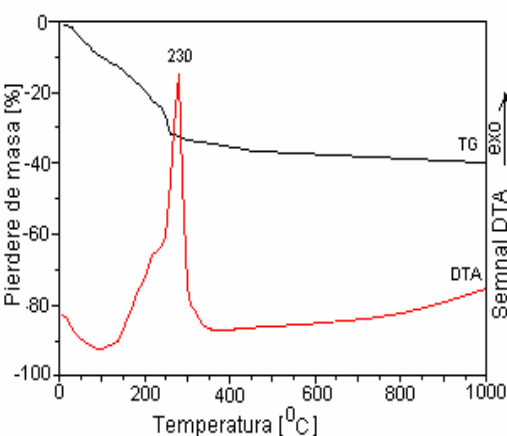


Fig 93. Curbele TG și DTA pentru gelul E6 tratat termic la 140°C

Pierderile de masă până la 220°C se datorează avansării reacției de policondensare a matricii cu eliminarea produșilor volatili.

Pierderea de masă pe intervalul 220-350°C asociată cu un puternic efect exoterm pe DTA, corespunde descompunerii oxidative a precursorului (carboxilat de Co (II)) în porii matricii de silice și arderii lanțurilor organice intercalate în rețeaua de silice. Masa descrește lent până la 1000°C datorită dehidroxilării matricii de silice (temperatura mai scăzută la descompunere se datorează vitezei de încălzire cu 10°C). De remarcat că în cele două geluri E4 și E6 nu se înregistrează pierderea de masă la ~900°C corespunzătoare descompunerii  $\text{Co}_3\text{O}_4$  la  $\text{CoO}$  așa cum s-a constatat în figura 16 (Cap2). Aceasta sugerează că la descompunerea precursorilor de tip carboxilat în matricea de silice, atmosfera reductoare care se generează la descompunere menține starea de oxidare inferioară II ( $\text{CoO}$ ) pe parcursul tratamentului termic datorită difuziei dificile a oxigenului în porii matricii. În acest caz exista posibilitatea ca  $\text{CoO}$  să reacționeze cu  $\text{SiO}_2$  pe parcursul tratamentului termic până la 1000°C și să formeze compusul  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  (olivina) [276].

Evoluții similare au fost înregistrate și în cazul tratamentului termic a gelurilor E1, E3, E5, E7.

Analiza FT-IR (fig 94, spectrele 1 și 2) a reziduurilor rezultate din analiza termică la 1000°C, confirmă formarea olivinei (așa cum se va prezenta în analiza RX) prin prezența benzilor de vibrație M-O caracteristice compusului  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  la 580  $\text{cm}^{-1}$  și 860  $\text{cm}^{-1}$ .

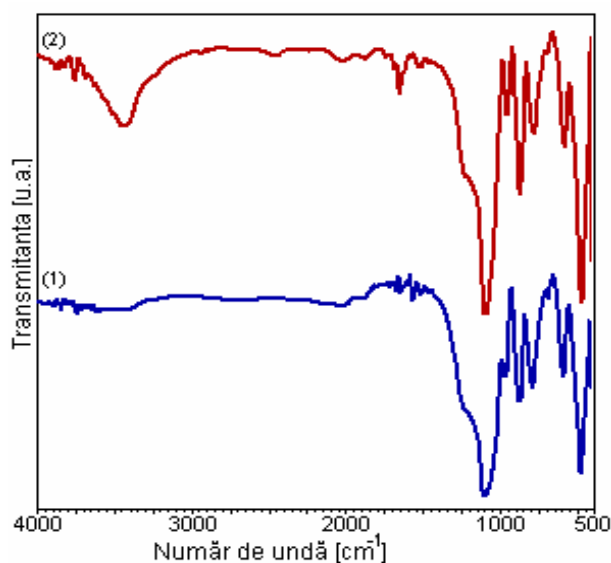


Fig 94. Spectrele FT-IR pentru rezidiile gelurile E4 (1) E6 (2) la 1000°C

Analiza termică și studiul FT-IR demonstrează faptul că reacția redox  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -diol se desfășoară în porii gelului de silice (~140°C) cu formarea combinațiilor complexe de tip carboxilat ale  $\text{Co}(\text{II})$ . Descompunerea termică a acestor combinații complexe generează formarea oxizilor de cobalt dispersați în matricea de silice.

### 3.1.3. Obținerea nanocompozitelor oxizilor de cobalt în matrice de silice

În acest capitol se urmărește obținerea CoO, respectiv Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ca faze unice cristaline, dispersate în matricea anorganică de silice. Se caută a se găsi condiții și parametrii operaționali care în funcție de natura precursorului sintetizat, de tratamentul termic și modul în care acesta este aplicat, să conducă la obținerea de nanocompozite Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub> cu proprietăți dirijate.

#### 3.1.3.1. Studiul descompunerii precursorilor din porii xerogelurilor și tratament termic

Nanocompozitele au fost obținute prin tratarea termică a gelurile, ce conțin carboxilați de Co (II) (3.1.1.):

✓ Probe cu compoziția 30 % CoO în SiO<sub>2</sub>

E0 – fără diol

E1 – raport molar NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:EG = 1 : 0,5 (stoechiometric);

E2 – raport molar NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:EG = 1 : 1 (exces EG);

E3 – raport molar NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:1,2PG = 1 : 0,75 (stoechiometric);

E4 – raport molar NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:1,2PG = 1 : 1,5 (exces 1,2PG);

E5 – raport molar NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:1,3PG = 1 : 0,375 (stoechiometric);

E6 – raport molar NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:1,3PG = 1 : 0,75 (exces 1,3PG).

✓ Proba cu compoziția 50 % CoO în SiO<sub>2</sub>

E7 – raport molar NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:EG = 1 : 1 (exces EG).

Conform rezultatelor analizei termice toate gelurile sintetizate se descompun termic în aer până la temperatura de ~300°C.

#### 3.1.3.2. Caracterizare

Formarea și evoluția fazelor oxidice în matricea de silice în funcție de tratamentul termic și natura precursorului din porii gelului, a fost urmărită prin:

- difracție RX, pe un difractometru D8 Advanced-Bruker AXS, folosind radiația Mo-K<sub>α</sub> (λ<sub>Mo</sub> = 0,7093 Å);
- spectrometria FT-IR cu un spectrometru Shimadzu Prestige-21 în pastile de KBr în domeniul 400-4000 cm<sup>-1</sup>.

#### Spectrometrie FT-IR și RX

Spectrul RX la 400°C (fig95) al gelului E0 ce conține numai azotat de cobalt (II) nu prezintă fază cristalină în matricea amorfă de silice. Prin calcinare la 700°C se înregistrează ca fază unică cristalină, spinelul oxidic Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( fișa 80-1542 [258]).

În Fig 96 se prezintă spectrele FT-IR ale gelului E0 pentru aceleași probe calcinate la 400°C respectiv 700°C. În spectrul probei de la 400°C se înregistrează benzile corespunzător matricii de silice alături de benzi caracteristice legăturii M-O în domeniul 400-500 cm<sup>-1</sup>.

Spectrul probei de la 700°C, pune mult mai bine în evidență legăturile M-O ce pot fi atribuite benzilor caracteristice din Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (660 cm<sup>-1</sup> și 570 cm<sup>-1</sup>), alături de benzile corespunzătoare matricii de silice.

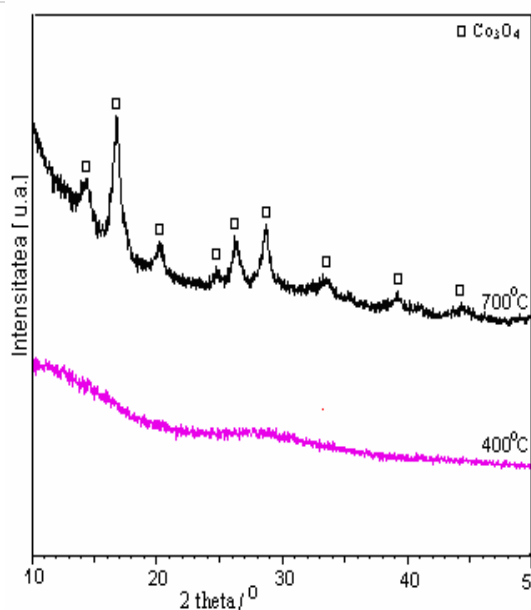


Fig 95. Difractogramele RX a gelului E0 (140°C) calcinat la 400°C și 700°C

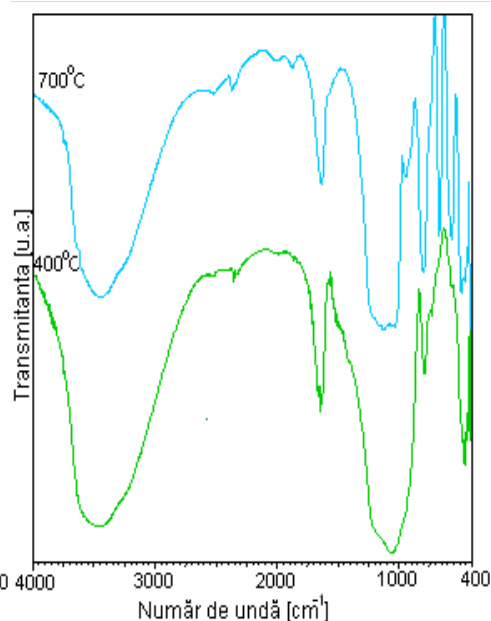


Fig 96. Spectrele FT-IR a gelului E0 (140°C) calcinat la 400°C și 700°C

În continuare s-a urmărit formarea fazelor oxidice în matricea de silice în cazul gelurilor E1 (cu raport molar  $\text{NO}_3^-:\text{EG} = 1:0,5$ ) respectiv E2 (cu raport molar  $\text{NO}_3^-:\text{EG} = 1:1$ , exces dublu de etilenglicol) pentru o compoziție 30% CoO : 70%  $\text{SiO}_2$ .

În figura 97 se prezintă spectrele RX conform tratamentului termic aplicat, pentru gelul E1 (obținut la 140°C), când în porii acestuia se găsește dispersată combinația complexă de tip carboxilat (glioxilat).

Spectrele RX a probelor calcinate la 400°C, 500°C și 600°C au o comportare practic amorfă, nu se evidențiază faze cristaline la aceste temperaturi. În spectrul probei calcinate la 700°C se înregistrează ca fază cristalină unică  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  (olivina) (fișa 87-0053 [258]). Faptul că la 700°C se formează olivina se poate trage concluzia că în probele tratate termic la 400, 500 și 600°C se găsește CoO, care pe parcursul tratamentului termic reacționează cu  $\text{SiO}_2$  (amorf) sau se formează încă de la început compusul  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  (germeni) în stare amorfă [277]. În cazul în care proba este precalcinate la 400°C și apoi calcinate la 700°C, 3 ore, în spectrul RX se înregistrează ca fază unică bine cristalizată olivina ( $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ ). Obținerea olivinei la temperatura de 700°C este consecința faptului că în condițiile noastre experimentale (de lucru) se evită formarea oxidului spinelic  $\text{Co}_3\text{O}_4$  stabil până la  $\sim 900^\circ\text{C}$  [278]. Spectrul probei calcinate la 1000°C evidențiază mult mai bine cristalizată olivina.

În figura 98 se prezintă spectrele FT-IR a probelor tratate termic în condiții similare ca și în cazul analizei RX. Spectrele IR ale probelor calcinate la 400°C, 500°C și 600°C prezintă benzile caracteristice matricii de silice (  $480\text{cm}^{-1}$  vibrații ale legături Si-O [267];  $798\text{cm}^{-1}$  vibrații ale tetraedrului  $\text{SiO}_4$ ;  $1080\text{cm}^{-1}$  vibrații de întindere a legăturilor Si-O-Si;  $1650\text{cm}^{-1}$  vibrații de deformare ale legăturii H-O-H; în domeniu  $3400\text{-}3500\text{cm}^{-1}$  vibrații ale grupărilor -OH din apă și din matrice [279]). La cele trei spectre se evidențiază un umăr la  $\sim 580\text{cm}^{-1}$  ce poate fi atribuit prezenței CoO [19], respectiv  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ . Spectrele de la 700°C respectiv 1000°C, pe

lângă benzile de vibrație ale matricii de silice prezintă foarte clar benzile olivinei ( $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ ) la  $580\text{ cm}^{-1}$  și  $860\text{ cm}^{-1}$  [82].

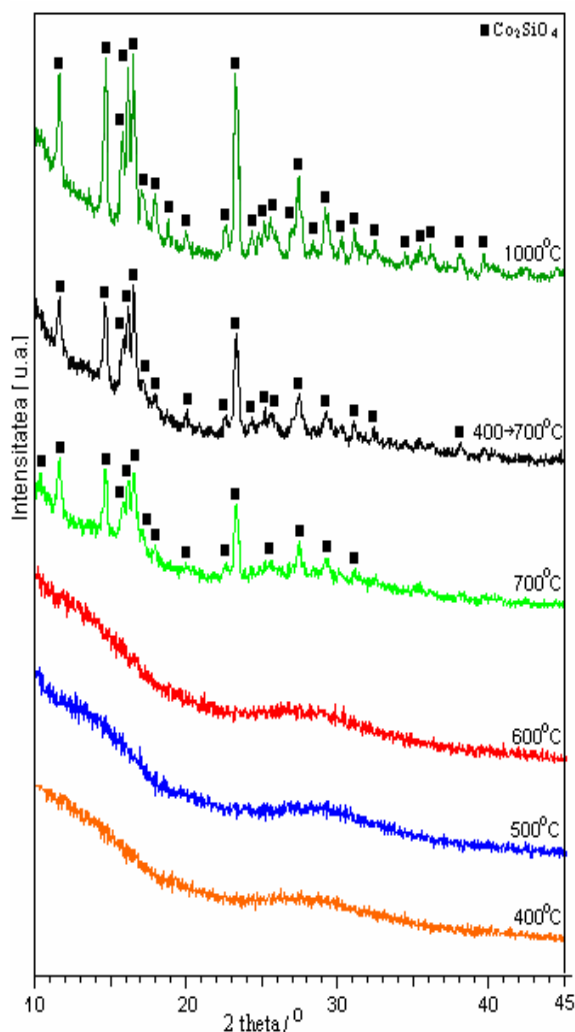


Fig 97. Difractograma RX a gelului E1 de la  $140^\circ\text{C}$  calcinat la  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $400\text{-}700^\circ\text{C}$  și  $1000^\circ\text{C}$

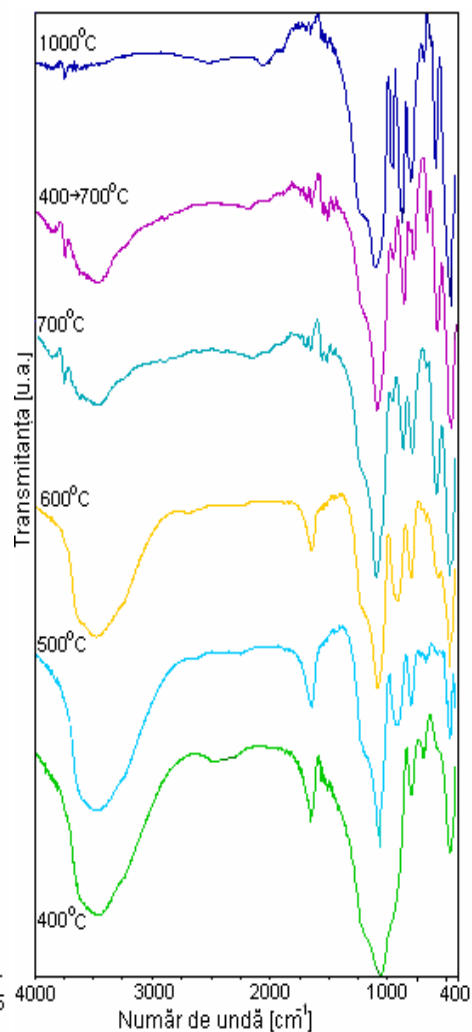


Fig 98. Spectrele FT-IR a gelului E1 de la  $140^\circ\text{C}$  calcinat la  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $400\text{-}700^\circ\text{C}$  și  $1000^\circ\text{C}$

În cazul gelului E2 sintetizat cu exces de etilenglicol, așa cum s-a arătat (3.1.2.1) diolul interacționează chimic cu grupările silanol, când se obțin matrici de silice cu morfologie modificată. Aceasta poate influența evoluția fazelor oxidice în matricea de silice. Rezultatele analizei RX sunt prezentate în figura 99. Probele au fost supuse tratamentului termic în aceleași condiții ca și în cazul gelului E1.

În spectrul probei la  $400^\circ\text{C}$  se evidențiază linii ce corespund fazei spinelice  $\text{Co}_3\text{O}_4$  slab cristalizate. Stabilitatea ridicată a acestei structuri cristaline face ca  $\text{Co}_3\text{O}_4$  să fie prezent și în spectrele de la  $700^\circ\text{C}$  respectiv  $400\text{-}700^\circ\text{C}$  alături de  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ . Prezența olivinei în probele calcinate la  $700^\circ\text{C}$  arată că în proba de la  $400^\circ\text{C}$

există alături de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  și  $\text{CoO}$ . În proba calcinată la  $1000^\circ\text{C}$  se identifică ca fază unică cristalină, olivina datorită transformării  $\text{Co}_3\text{O}_4$  la  $\text{CoO}$  [274].

Probele E2 tratate termic au fost analizate și prin spectrometrie FT-IR, spectrele obținute fiind prezentate în figura 100. Spectrul IR al probei tratate la  $400^\circ\text{C}$  prezintă pe lângă benzile caracteristice matricii de silice ( $480\text{cm}^{-1}$ ;  $798\text{cm}^{-1}$ ;  $1080\text{cm}^{-1}$ ;  $1650\text{cm}^{-1}$ ;  $3400\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ ), benzi caracteristice legăturii Co-O: la  $\sim 580\text{cm}^{-1}$  caracteristică  $\text{CoO}$ , respectiv la  $670\text{cm}^{-1}$  caracteristică  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Spectrele FT-IR ale probelor tratate termic la  $700^\circ\text{C}$  prezintă benzi caracteristice compusului  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  ( $580\text{cm}^{-1}$  și  $860\text{cm}^{-1}$ ) alături de benzile corespunzătoare  $\text{Co}_3\text{O}_4$  și matricii de silice. Spectrul probei calcinate la  $1000^\circ\text{C}$  prezintă benzi caracteristice olivinei și matricii de silice [276].

Formarea  $\text{Co}_3\text{O}_4$  în probele obținute prin calcinarea gelului E2 (exces de etilenglicol) se datorează morfologiei modificate a matricii (suprafață specifică și volum de pori mai mari) care favorizează difuzia oxigenului în interiorul porilor, când  $\text{CoO}$  este parțial oxidat la  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

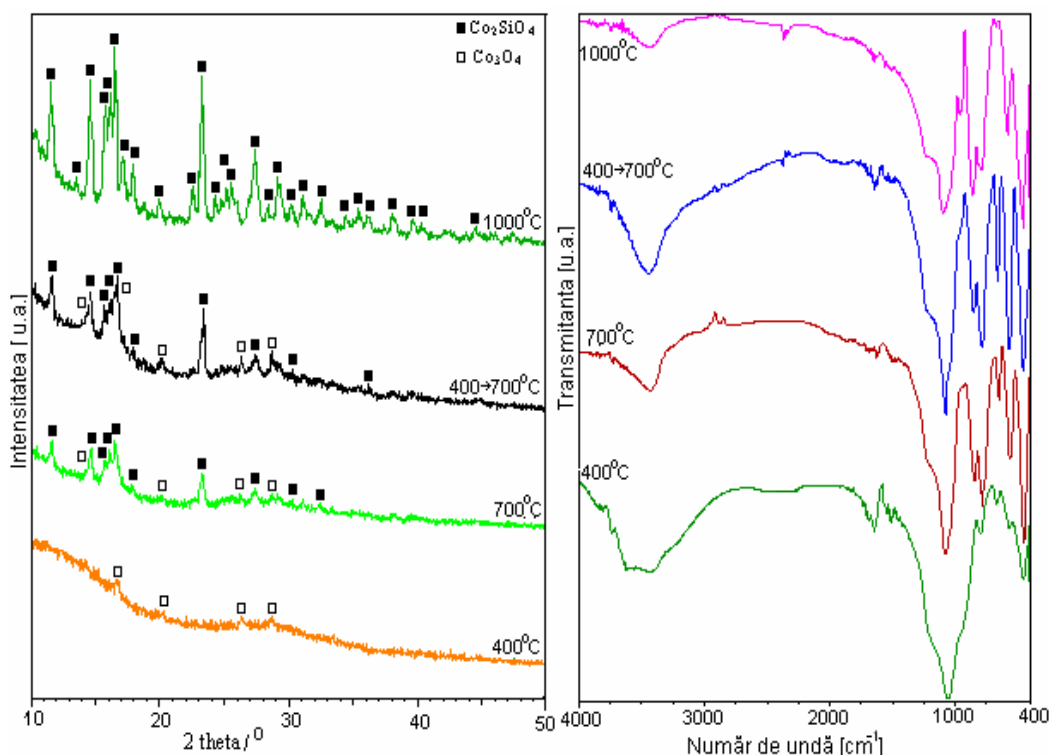


Fig 99. Difractogramele RX ale gelului E2 de la  $140^\circ\text{C}$  calcinat la  $400^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $400\text{-}700^\circ\text{C}$  și  $1000^\circ\text{C}$

Fig 100. Spectrele FT-IR ale gelului E2 de la  $140^\circ\text{C}$  calcinat la  $400^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $400\text{-}700^\circ\text{C}$  și  $1000^\circ\text{C}$

În concluzie se constata că raportul molar EG :  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  influențează nu numai formarea precursorului carboxilat ci și structura matricii de silice care influențează semnificativ evoluția fazelor oxidice în timpul tratamentului termic.

Dacă gelurile E1 și E2 uscate la 40°C (când în porii acestora se află reactanții  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  și  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) sunt calcinate direct la temperaturile de 400°C, 700°C, 1000°C, se constată că se obțin rezultate identice (aceleași faze) atât la analiza RX (fig 101 și 103) cât și FT-IR (fig 102 și 104), ca și în cazul gelurilor E1 și E2 tratate termic la 140°C (când în porii acestora se găsesc compușii de tip carboxilat de cobalt (II)).

Acest comportament demonstrează faptul că și în aceste condiții au loc aceleași procese (reacția redox are loc cu formarea de compuși carboxilici, urmată de descompunerea acestora) chiar fără izolarea carboxilaților de cobalt în matrice la 140°C. În cazul în care  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  nu ar reacționa cu EG și s-ar descompune ca atare în matricea de silice ar conduce la obținerea  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de stabilitate ridicată, iar olivina ( $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ ) s-ar forma la temperaturi de  $\sim 1000^\circ\text{C}$  [36].

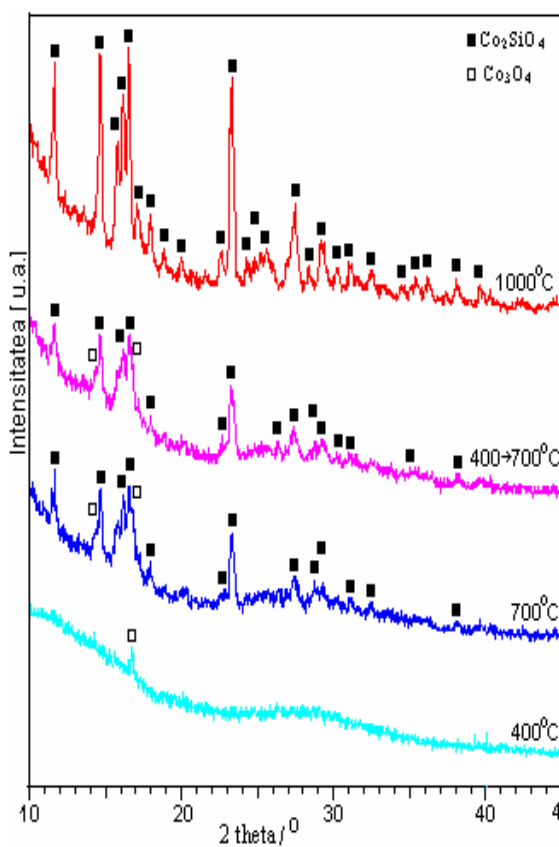


Fig 101. Difractogramele RX a gelului E1 de la 40°C calcinat la 400°C, 700°C, 400-700°C și 1000°C

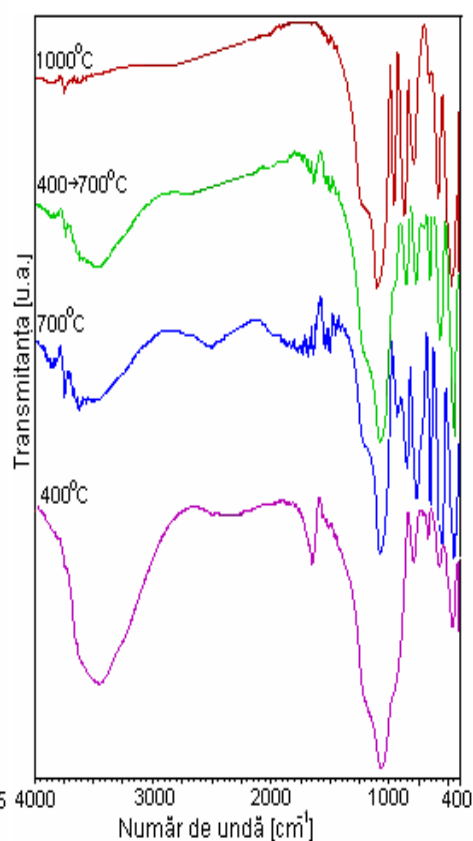


Fig 102. Spectrele FT-IR a gelului E1 de la 40°C calcinat la 400°C, 700°C, 400-700°C și 1000°C



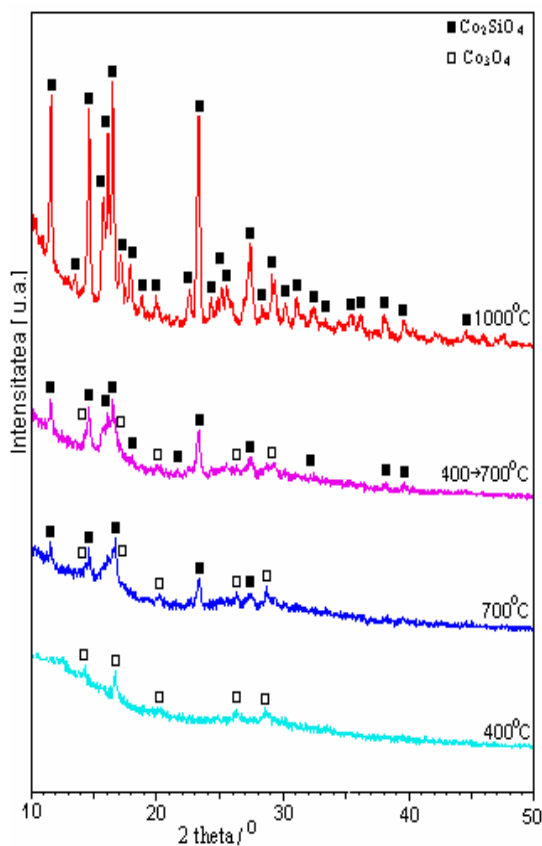


Fig 103. Difractogramele RX a gelului E2 de la 40°C calcinat la 400°C, 700°C, 400-700°C și 1000°C

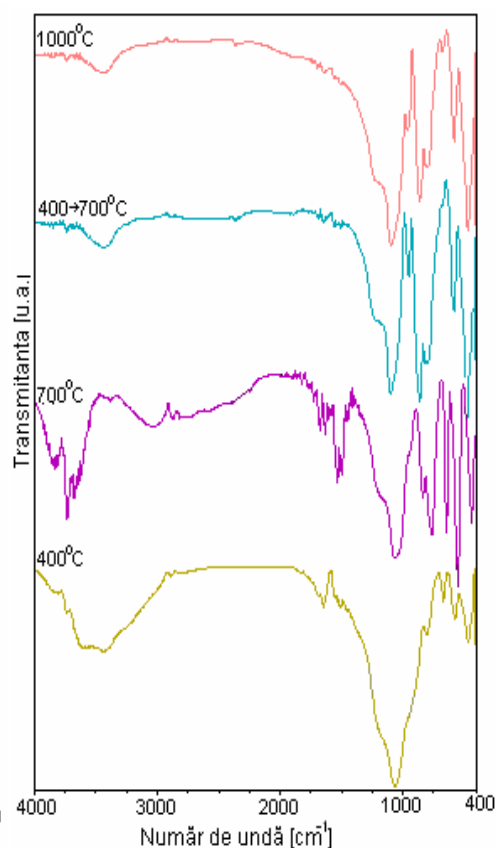


Fig 104. Spectrele FT-IR a gelului E2 de la 40°C calcinat la 400°C, 700°C, 400-700°C și 1000°C

Diametrului mediu al cristalitelor de  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  înglobate în matricea de silice, calculat pe baza datelor RX utilizând formula lui Scherrer, este dată în tabel 32, demonstrând că prin metoda de sinteză utilizată se obțin nanocompozite.

Tab 32. Diametrul cristalitelor de  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  determinate din date de difracție RX

Proba	Diametrul mediu [nm]		
	700°C	400→700°C	1000 °C
E1 (40°C) (fig 101)	11	16	17
E1 (140°C) (fig 97)	14	13	15
E2 (40°C) (fig 103)	21	15	16
E2 (140°C) (fig 99)	15	14	13

În figura 105 se prezintă spectrele RX, corespunzătoare gelului E7 (cu un exces mai mare de EG față de excesul corespunzător la obținerea gelului E2, pentru o compoziție 50%CoO : 50%SiO<sub>2</sub>) tratat termic la 400, apoi la 700°C respectiv la 1000°C. Spectrul probei la 400°C prezintă faza cristalină Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

În spectrul probei tratate la 400→700°C se înregistrează faza spinelică Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ca fază unică fără a se forma și faza Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> așa cum a fost identificată în cazul gelului E2 (Fig 99). Aceasta arată că în proba tratată la 400°C, tot CoO a fost oxidat la faza spinelică Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, comparativ cu rezultatele obținute în cazul gelului E2 tratat în aceleași condiții.

Rezultatele obținute se datorează morfologiei matricii de silice, care în cazul gelului E7 (cu exces mare de EG), matricea prezintă o suprafață specifică și volum al porilor mult mai mare ceea ce permite difuzia unui volum mai mare de oxigen.

Prin calcinarea la 1000°C, a produsului format la 400°C (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>), se obține în matricea de silice faza unică bine cristalizată Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, prin transformarea Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> în CoO (950°C), și interacția acestuia cu SiO<sub>2</sub> [274].

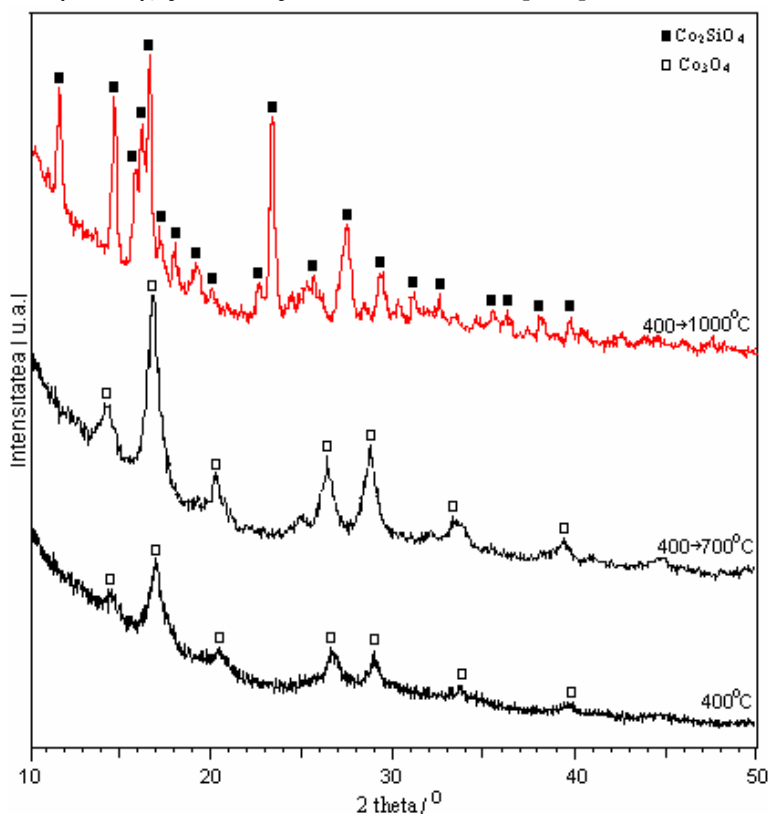


Fig 105. Difractogramele RX ale gelului E7 calcinat 6 ore la 400°C, 400→700°C și 400→1000°C

Obținerea prin această metodă de sinteză a nanocompozitelor Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, respectiv Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, la temperaturi joase, oferă o variantă economică în perspectiva utilizării acestor nanomateriale ca și catalizatori, pigmenți respectiv, materiale magnetice [276].

În continuare s-a urmărit evoluția fazelor oxidice în matricea de silice în cazul compușilor de tip carboxilat de cobalt (II) când au fost obținute E3 cu 1,3PG (malonat), respectiv cu 1,2PG (lactat). Au fost studiate gelurile E3, E5 (raport stoechiometric  $\text{NO}_3^-$  : Diol) și E4, E6 (exces dublu de diol) sintetizate pentru o compoziție 30% CoO în  $\text{SiO}_2$ .

În figura 106 se prezintă spectrele RX a gelurilor E3-E6 tratate termic la  $140^\circ\text{C}$  și apoi calcinate la  $400^\circ\text{C}$ , 3 ore. Spectrele au o comportare practic amorfă, nu se înregistrează faze cristaline atât în cazul gelurilor E3, E5 (raport stoechiometric), cât și în cazul gelurilor E4, E6 (exces diol), comparativ cu gelul E2 sintetizat cu etilenglicol (exces EG) unde la  $400^\circ\text{C}$  apare faza cristalină a spinelului  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

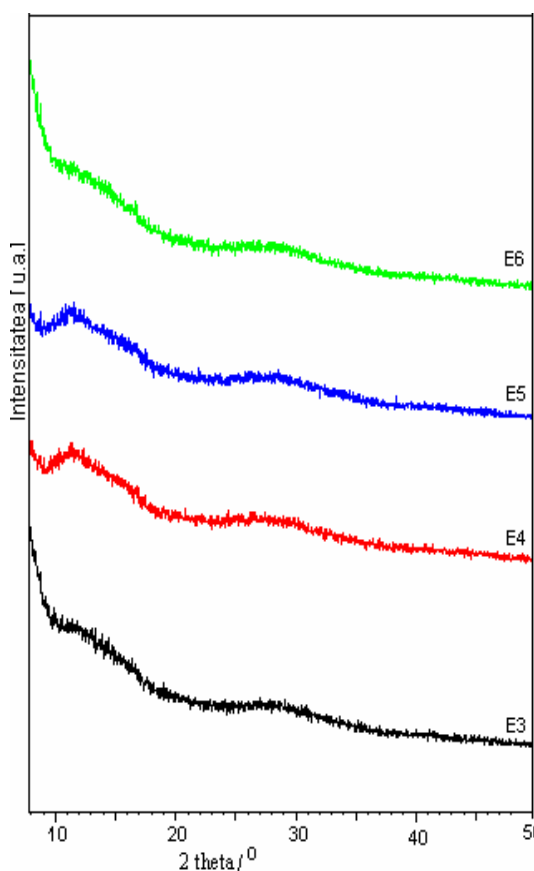


Fig 106. Difractogramele RX ale gelurilor E3, E4, E5 și E6 calcinate la  $400^\circ\text{C}$

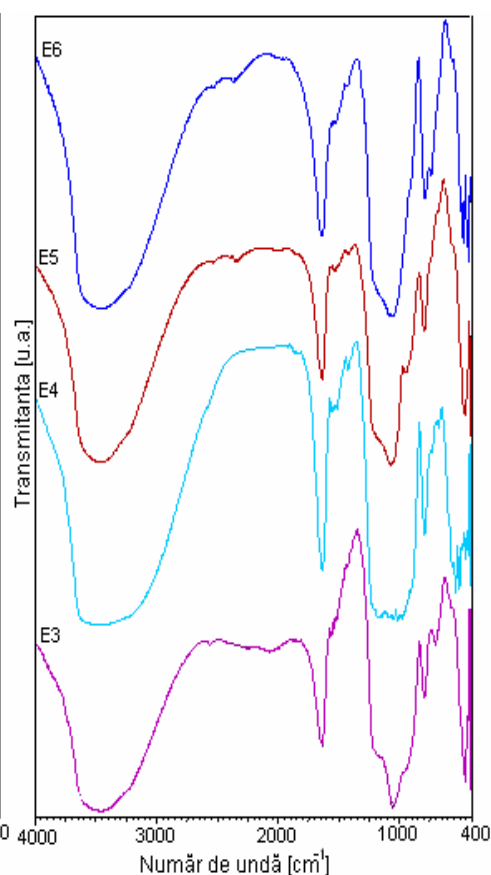


Fig 107. Spectrele FT-IR ale gelurilor E3, E4, E5 și E6 calcinate la  $400^\circ\text{C}$

Prin calcinarea gelurilor E3÷E6 la  $700^\circ\text{C}$ , 3 ore în spectrele RX (fig 108) se înregistrează ca fază unică cristalină olivina ( $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ ). Acest rezultat conduce la concluzia că în probele calcinate la  $400^\circ\text{C}$  se formează numai CoO. Faptul că se formează numai CoO se datorează în ceea mai mare măsură naturii precursorilor sintetizați cu 1,2PG respectiv 1,3PG care la descompunere în porii matricii

generează o atmosferă mult mai reducătoare decât la descompunerea glioxilatului, menținând starea de oxidare a Co(II).

Spectrele FT-IR din figura 107 corespunzătoare gelurilor E3÷E6 la 400°C prezintă benzile caracteristice matricii de silice ( $480\text{cm}^{-1}$ ;  $798\text{cm}^{-1}$ ;  $1080\text{cm}^{-1}$ ;  $1650\text{cm}^{-1}$ ;  $3400\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ ), iar în domeniul  $400\text{-}600\text{cm}^{-1}$  benzile metal-oxigen.

Spectrele FT-IR din figura 109 corespunzătoare gelurilor E3÷E6 la 700°C prezintă pe lângă benzile caracteristice matricii de silice, foarte clar benzile caracteristice compusului  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  ( $580\text{cm}^{-1}$  și  $860\text{cm}^{-1}$ ).

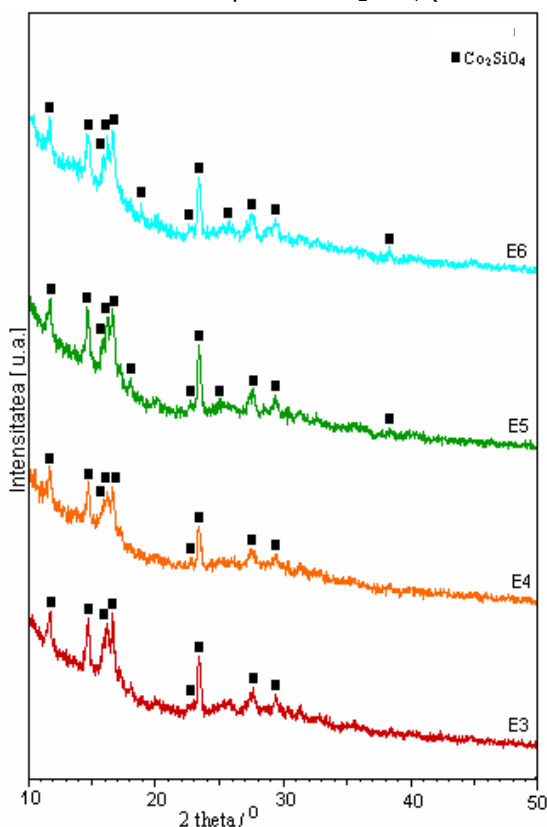


Fig 108. Difractograme RX ale gelurilor E3, E4, E5 și E6 calcinate la 700°C

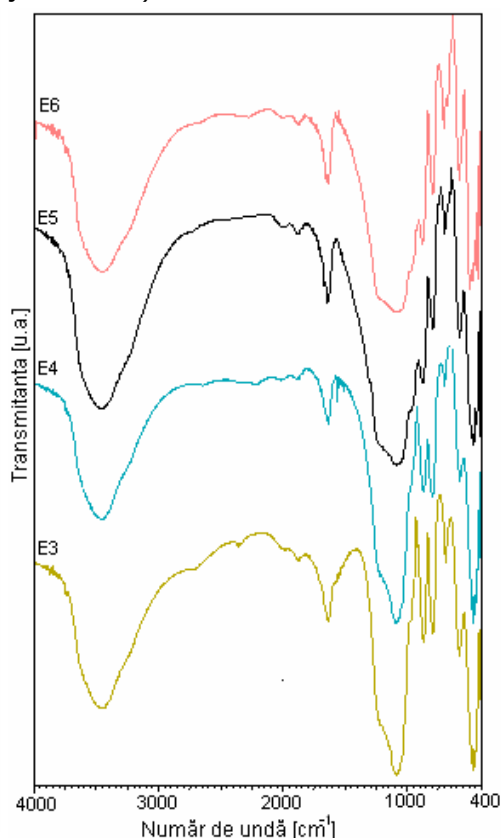


Fig 109. Spectrele FT-IR ale gelurilor E3, E4, E5 și E6 calcinate la 700°C

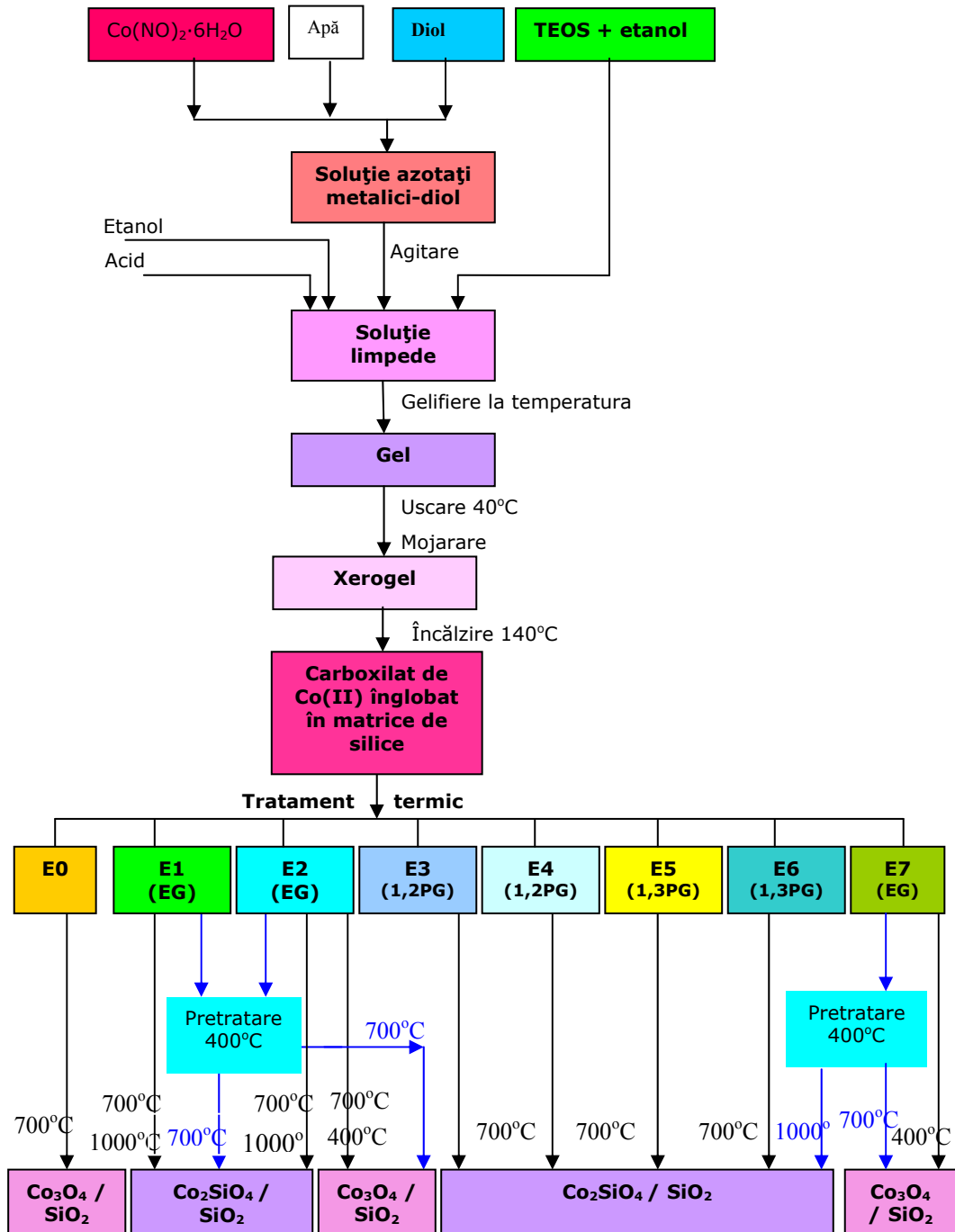
Din cele prezentate, se constată că evoluția fazelor cristaline în matricea de silice este influențată atât de natura compusului carboxilat de Co(II) înglobat în pori cât și de structura și morfologia matricii de silice

Diametrul mediu al cristalitelor de  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  înglobate în matricea de silice la 700°C, calculat pe baza datelor RX (fig108) utilizând formula lui Scherrer, este dat în tabelul 33 demonstrând că prin metoda de sinteză utilizată se obțin compozite cu diametrul sub 20 de nanometrii.

Tabel 33. Diametrul cristalitelor olivinei determinate din date de difracție RX

Proba	Diametrul mediu [nm] la 700°C			
	E3	E4	E5	E6
	12	13	12	13

**3.1.4. Schema tehnologică de laborator propusă pentru obținerea nanocompozitelor oxizilor de cobalt înglobați în matrice de silice**



Schema 3. Obținerea nanocompozitelor oxizilor de cobalt înglobați în matrice de silice

### 3.1.5. Concluzii

#### 3.1.5. Concluzii

- 1) S-a utilizat metoda sol-gel modificată care constă în formarea compușilor de tip carboxilați de Co(II) în porii gelului de silice.
- 2) S-au stabilit condițiile de obținere a gelurilor omogene în sistemul (TEOS-azotat de cobalt-diol).
- 3) S-au obținut compuși de tip carboxilat ai Co(II) prin reacția redox dintre azotat de cobalt și diol în porii matricii de silice, la tratarea gelurilor omogene la 140°C.
- 4) În condițiile date pe baza rezultatelor de analiză termică și spectrometrie FT-IR s-a confirmat că produșii formați în porii xerogelurilor sunt carboxilați de cobalt.
- 5) S-a stabilit că indiferent de natura precursorului descompunerea produșilor în porii matricii are loc până la 350°C cu generarea unei atmosfere reducătoare (C, CO) funcție de natura acestora.
- 6) S-a pus în evidență că atmosfera reducătoare menține starea de oxidare a Co(II) în porii matricii la temperaturi mai mari decât în cazul produșilor nedispersați cu formarea compusului  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  (olivina).
- 7) S-a arătat că în cazul precursorului  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  înglobat în porii matricii la 700°C se formează ca fază unică bine cristalizată  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  în timp ce în cazul precursorilor ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -diol) la 700°C se formează ca fază unică  $\text{Co}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$  pentru compoziții de 30% CoO / 70%  $\text{SiO}_2$ .
- 8) Pentru compoziții de 50% CoO / 50 %  $\text{SiO}_2$  în cazul precursorului ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -EG) se formează ca fază unică  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  la 400°C și la 700°C.
- 9) Toate fazele cristaline formate în matricea amorfă de silice sunt de dimensiuni nanometrice, cu diametre ale cristalitelor sub 20 nm.
- 10) Pe baza studiilor realizate s-a propus o schema tehnologică de laborator pentru obținerea nanocompozitelor pe bază de cobalt în  $\text{SiO}_2$ .

### 3.2. Nanocompozite în sistemul ferită de cobalt-matrice de silice

În acest capitol se prezintă studiul cu privire la obținerea nanocompozitei  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  utilizând metoda sol-gel modificată, când în porii gelului de silice se formează compușii de tip carboxilat de Co (II) respectiv Fe (III). Prin tratamente termice adecvate se urmărește formarea feritei de cobalt cristalizată ca fază unică dispersată în matricea de silice sub formă de nanoparticule.

#### 3.2.1. Considerații generale

Nanocompozitele de tip  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  sunt mult studiate mai ales din punct de vedere al proprietăților magnetice ale acestora, existând numeroase articole publicate în domeniu [35, 215].

Comportarea magnetică a sistemelor de nanoparticule depinde de natura materialului, structura cristalină, istoria acestora, mediul și gradul de dispersie, volumul nanoparticulelor, structura magnetică (uni- sau multidomenială, interacțiunile particulă-particulă sau particulă-matrice, efectele de suprafață, temperatură, etc [106, 280, 281].

La ora actuală nu există un tablou bine conturat al problematicii, domeniul fiind în plină ascensiune, cercetările experimentale luând-o înaintea celor teoretice.

Metodele neconvenționale de sinteză (metoda coprecipitării, metoda hidrotermală, metoda combustiei cu microunde, autopropagarea frontului de reacție, descompunerea precursorilor organo-metalici, sol - gel, etc.) [264, 282] asigură temperaturi sensibil reduse, distribuția omogenă a constituenților la nivel molecular (condiție de reactivitate maximă), suprafața specifică mare a oxizilor obținuți (datorită temperaturii scăzute de formare), faze oxidice amorfe sau ușor cristalizate (la temperaturi mici), eliminarea unor operații costisitoare pe care le implică unele metode convenționale. Astfel, printr-un tratament termic adecvat, la diferite temperaturi, se poate obține starea de cristalinitate dorită, care implică creșterea nanocristalelor, și deci un control asupra formei și dimensiunilor particulelor produsului finit [282].

Pentru obținerea nanocompozitei  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  se folosește aceeași metodă de sinteză ca și în cazul obținerii oxizilor de cobalt înglobați în matricea de silice (metoda sol-gel modificată) (3.1.1.).

Singura diferență este că pentru obținerea precursorilor feritici se utilizează concomitent doi azotați ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  și  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ) în amestec cu diolii când are loc reacția redox cu formarea unor compuși de tip carboxilat de Fe(III) respectiv de Co(II) în porii xerogelului.

#### 3.2.2. Studiul formării in situ a compușilor de tip carboxilați de Fe(III) și Co(II) în matrice de silice

Metoda sol-gel utilizată conduce la obținerea unui sol perfect omogen în amestecul dintre cei doi azotați ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ) și diolii 1,2-etandiol (EG), 1,2-propandiol (1,2PG) respectiv 1,3-propandiol (1,3PG) la adăugarea soluției etanolice de tetraetilortosilicat ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) folosit ca sursă de  $\text{SiO}_2$ . Gelul format conține cei doi azotați, uniform distribuiți în porii acestuia, care în urma încălzirii până la  $\sim 140^\circ\text{C}$  are loc desfășurarea reacțiilor redox între  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  și diol, respectiv între

Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> și diol, când se formează în porii matricii de silice, compușii de tip carboxilat de Fe(III), respectiv de Co(II).

Amestecul obținut sub formă de pulbere este supus tratamentului termic, când are loc descompunerea combinațiilor complexe de tip carboxilat până la ~300°C. Prin tratamente termice adecvate se poate obține CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>.

### 3.2.2.1. Sinteza

Reactivii utilizați pentru sinteza gelurilor au fost: Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O ca sursă de fier, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O ca sursă de cobalt, etilenglicol (OHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 1,2-propandiol (OHCH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>3</sub>) respectiv 1,3-propandiol (OHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) și tetraetilortosilicat (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>) ca sursă de silice, etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) ca solvent și HNO<sub>3</sub> toate de puritate analitică.

Soluția inițială a fost preparată prin dizolvarea amestecului de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O și Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O în cantități corespunzătoare de diol (Tabel 34) prin adăugare de etanol și acidulată cu HNO<sub>3</sub>. Soluția etanolică de TEOS s-a adăugat în soluția inițială în picături sub agitare magnetică apoi s-a adăugat etanol până la omogenizarea sistemului. După amestecare soluția limpede obținută a fost menținută sub agitare 30 minute apoi a fost lăsată să gelificeze la temperatura camerei.

Gelurile au fost uscate la 40 °C, în etuvă și apoi încălzit la 140 °C. În timpul acestui tratament (140 °C), reacția redox dintre diol și ionii azotat are loc la temperaturi diferite conducând la formarea în porii matricii a compușilor de tip carboxilat de Fe (III) și de Co (II), utilizați ca precursori la obținerea feritei de cobalt în matricea de silice [272].

În tabelul 1 sunt prezentate cantitățile de reactanți utilizate în sinteza gelurilor cu compoziție **30% CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> în SiO<sub>2</sub>** (gelurile G1, G2, G3) respectiv **50% CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> în SiO<sub>2</sub>** (gelurile G4, G5, G6) și timpii de gelifiere. Toate probele au fost sintetizate cu exces diol 100% față de ionul NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Tabel 34. Compoziția și caracteristicile gelurilor sintetizate

Probe	Cantitate [moli]							t <sub>gel</sub> [h]
	Diol	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Diol	TEOS	H <sub>2</sub> O	
G1	EG	0.00383	0.00766	0.0306	0.0306	0.035	0.14	144
G2	1,2PG	0.00383	0.00766	0.0306	0.0459	0.035	0.14	216
G3	1,3PG	0.00383	0.00766	0.0306	0.0229	0.035	0.14	168
G4	EG	0.00638	0.0128	0.0511	0.0511	0.025	0.10	192
G5	1,2PG	0.00638	0.0128	0.0511	0.0767	0.025	0.10	240
G6	1,3PG	0.00638	0.0128	0.0511	0.0383	0.025	0.10	216

### 3.2.2.2. Caracterizarea

Gelurile de ferită uscate la 40°C și cele tratate termic la 140°C, au fost caracterizate prin:

- analiză termică cu un derivatograf 1500 D MOM Budapesta până la 500°C în aer pe creuzete din platină sub formă de talere
- spectrometria FT-IR cu un spectrometru Shimadzu Prestige-21 în pastile de KBr în domeniul 400-4000 cm<sup>-1</sup>



Analiză termică și spectrometrie FT-IR

Prin analiza termică asupra gelurilor tratate la 40°C s-a urmărit desfășurarea reacției redox dintre azotatul de Fe(III), respectiv Co(II) și diol în interiorul gelului de silice precum și descompunerea compușilor formați în urma reacției redox.

În figurile 110 și 111 se prezintă curbele TG și DTA care arată modul de desfășurare în gel a reacției redox între azotații de Fe(III) respectiv Co(II) și diol, cu formarea combinațiilor complexe de tip carboxilați.

Figura 110 prezintă curbele termice corespunzătoare gelului G1 (uscat la 40°C) ce conține în pori azotații metalici și EG pentru o compoziție 30%  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  în  $\text{SiO}_2$ .

Figura 111 prezintă curbele termice corespunzătoare gelului G6 (uscat la 40°C) ce conține în pori azotații metalici și 1,3PG pentru o compoziție 50%  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  în  $\text{SiO}_2$ .

Efectul exoterm la 120°C (Fig110) este atribuit reacției redox dintre  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  și EG care arată că aceasta are loc în același interval de temperatură cu formarea compușilor de tip carboxilat (glioxilat), care se descompun până la 300°C cu efect exoterm la 250°C pe curba DTA.

Procesele redox și de descompunere sunt însoțite de pierderi de masă pe curba TG. Și gelul G4 cu EG în exces s-a comportat similar gelului G1

Pe curba DTA (Fig111) se înregistrează două efecte la 90°C și 140°C ce pot fi atribuite desfășurării reacției redox în porii gelului separat pentru cei doi azotați (așa cum s-a arătat la 2.2.2.2) cu formarea compușilor carboxilat de Fe(III) (malonat) respectiv de Co(II) (malonat).

Descompunerea celor doi carboxilați are loc până la 300°C cu efecte exoterme la 220°C, respectiv la 280°C. Pierderea de masă pe curba TG este atribuită și eliminării apei din gel în urma procesului de condensare.

Gelurile G2, G3 și G5 uscate la 40°C au avut un comportament termic asemanator.

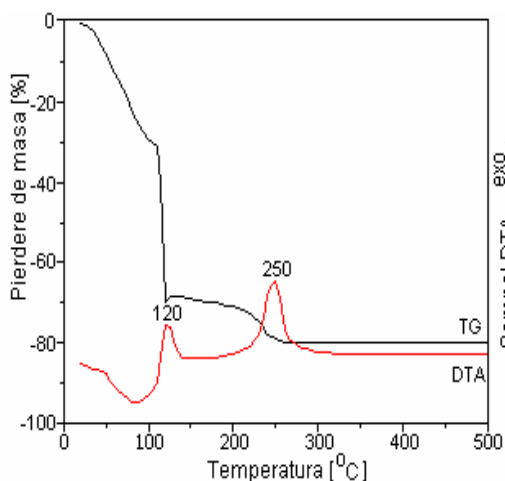


Fig 110. Curbele TG și DTA pentru gelul G1 uscat la 40°C

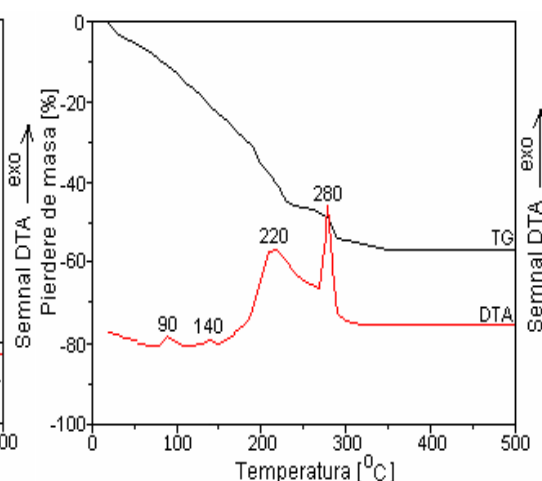


Fig 111. Curbele TG și DTA pentru gelul G6 uscat la 40°C

În urma celor constatate s-a stabilit ca temperatură de sinteză a gelurilor, când reacția redox are loc cu formarea compușilor de tip carboxilat în porii acestora, temperatura de 140°C.

Gelurile tratate termic la 140°C au fost supuse analizei termice până la 500°C în aer cu o viteză de 5°C/min. În figurile 112 și 113 se prezintă curbele TG și DTA pentru aceleași geluri G1 și G6 discutate anterior.

Din evoluția curbelor DTA se poate observa că procesul de descompunere are loc în două etape ce face a se presupune că cei doi compuși carboxilici de Fe(III) respectiv Co(II) se găsesc în amestec. În intervalul 350-500°C masa rămâne practic constantă.

Pentru toate celelalte geluri tratate termic au fost obținute curbe termice care au arătat că descompunerea are loc în două etape (uneori suprapuse) ceea ce susține că cei doi compuși carboxilici de Fe(III) și Co(II) se formează separat și se găsesc într-un amestec omogen distribuiți în porii gelului.

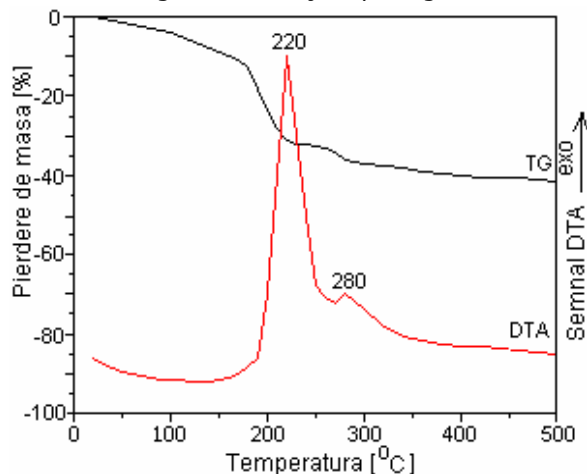


Fig 112. Curbele TG și DTA pentru gelul G1 tratat termic la 140°C

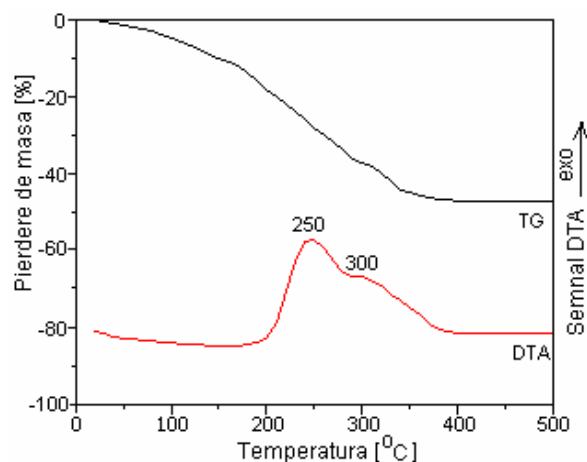


Fig 113. Curbele TG și DTA pentru gelul G6 tratat termic la 140°C

În figurile 114 și 115 se prezintă spectrele FT-IR corespunzător gelurilor G1÷G6 sintetizate și uscate la 40°C respectiv tratate termic la 140°C.

Spectrele FT-IR din figura 114 pentru gelurile de la 40°C când în porii gelului se află azotații metalici și diolii prezintă benzi caracteristice gelului de silice:

- la  $480\text{cm}^{-1}$  vibrații ale legături Si-O și umărul de la  $580\text{cm}^{-1}$  atribuit de unii autori [273] structurilor Si-O-Si ciclice;
- la  $798\text{cm}^{-1}$  vibrații ale tetraedrului  $\text{SiO}_4$  [52];
- la  $1080\text{cm}^{-1}$  vibrații de întindere a legăturilor Si-O-Si [141,199];
- la  $1650\text{cm}^{-1}$  vibrații de deformare ale legăturii H-O-H, ceea ce indică prezența apei încorporată în matricea de silice[199, 141];
- în domeniu  $3400\text{-}3500\text{cm}^{-1}$  vibrații ale grupărilor -OH din apă și din matrice [213].

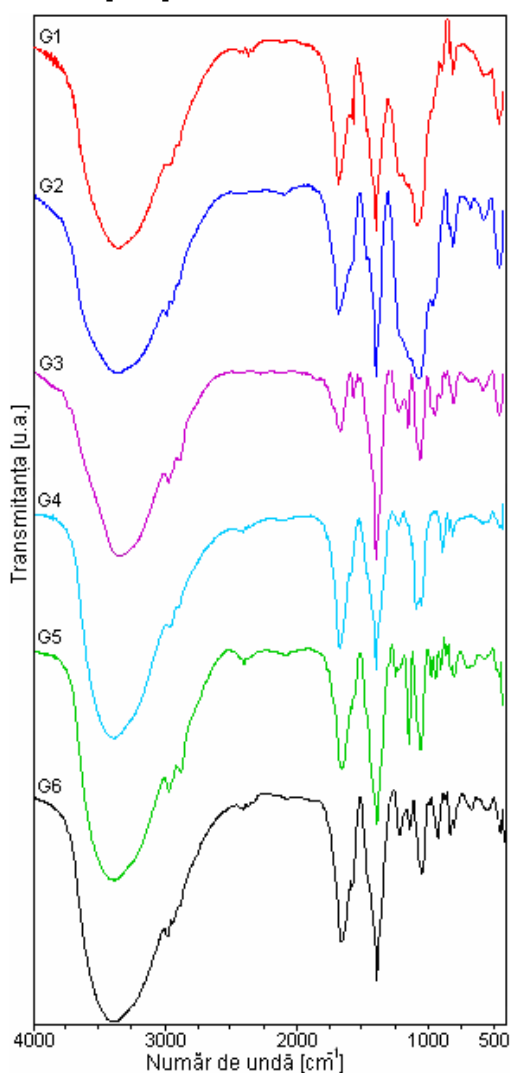


Fig 114. Spectrele FT-IR a gelurilor de la 40°C: G1, G2, G3, G4, G5, G6

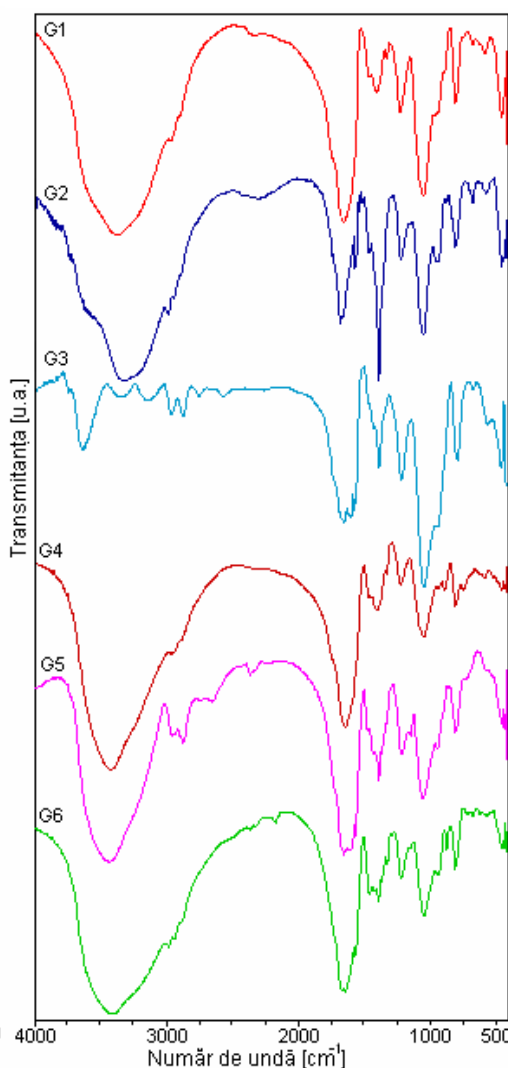


Fig 115. Spectrele FT-IR a gelurilor de la 140°C: G1, G2, G3, G4, G5, G6

Se remarcă în mod deosebit banda intensă de la  $1380\text{ cm}^{-1}$ , caracteristică ionului  $\text{NO}_3^-$  în toate gelurile sintetizate cu diol (G1÷G6), ceea ce denotă că reacția redox nu a avut loc.

De asemenea se înregistrează benzi caracteristice diolilor în domeniul  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  caracteristice legăturilor C-H din grupele  $-\text{CH}_3$  și  $-\text{CH}_2-$ .

Spectrele FT-IR din figura 115 corespunzător gelurilor tratate la  $140^\circ\text{C}$  prezintă benzile caracteristice matricii de silice, însă se remarcă în majoritatea spectrelor dispariția benzii de la  $1380\text{ cm}^{-1}$  atribuită vibrației de valență  $\gamma$  ( $\text{NO}_3^-$ ) ceea ce arată că  $\text{NO}_3^-$  s-a consumat în reacția redox cu formarea anionilor de tip carboxilat.

Formarea compușilor de tip carboxilat se evidențiază în spectre prin benzile caracteristice:  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  la  $1646\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$  la  $1360\text{ cm}^{-1}$ , și  $\nu_{\text{s}}(\text{CO}) + \delta(\text{OCO})$  la  $\sim 1310\text{ cm}^{-1}$ , o parte dintre acestea suprapunându-se cu cele ale matricii de silice.

Și la această temperatură în spectre se evidențiază benzile din domeniu  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  caracteristice legăturilor C-H din grupele  $-\text{CH}_3$  și  $-\text{CH}_2-$  datorate excesului de diol utilizat în sinteză.

Din rezultatele analizei termice și spectrometriei FT-IR se poate constata că în toate cele 6 geluri sintetizate, indiferent de natura polioliului și de raportul molar  $\text{NO}_3^-$  : diol se formează combinații complexe de tip carboxilat de Fe(III) respectiv Co(II) în porii matricii de silice.

Din evoluția curbelor termice se poate observa că cei doi compuși carboxilici se găsesc în amestec, în porii gelului. Descompunerea oxidativă a acestora are loc în intervalul  $200\text{-}350^\circ\text{C}$ , procesele de descompunere suprapunându-se de cele mai multe ori, acestea fiind influențate de natura compusului carboxilic format, de morfologia matricii de silice, precum și de condițiile și parametrii de operare a tratamentului termic.

### 3.2.3. Obținerea nanocompozitelor $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ în matrice de silice

În acest capitol se urmărește obținerea  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , ca fază unică cristalină, dispersată în matricea anorganică de silice. Se studiază formarea fazei spinelice  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sub formă de nanocristalite funcție de natura precursorului de tip carboxilat din porii matricii, de interacțiile care au loc între oxizii metalici și  $\text{SiO}_2$  și de tratamentul termic și modul în care acesta este aplicat.

Conform rezultatelor analizei termice toate gelurile sintetizate se descompun termic în aer până la temperatura de  $\sim 300^\circ\text{C}$ .

Gelurile G1÷G6 au fost calcinate la  $300^\circ\text{C}$ , 6 ore.

#### 3.2.3.1. Caracterizare

Formarea fazei spinelice  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  în matricea de silice, a fost urmărită prin:

- difracție RX, pe un difractometru D8 Advanced-Bruker AXS, folosind radiația Mo- $K_\alpha$  ( $\lambda_{\text{Mo}} = 0,7093\text{ \AA}$ );
- spectrometria FT-IR cu un spectrometru Shimadzu Prestige-21 în pastile de KBr în domeniul  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ .

Spectrometrie FT-IR și RX

În figura 116 sunt înregistrate spectrele FT-IR corespunzătoare pulberilor rezultate în urma tratamentului termic.

Specetrele pentru toate gelurile care conțin înglobați oxizii rezultați la descompunerea compușilor carboxilici de Fe(III), respectiv Co(II) sunt identice și prezintă benzile matricii de silice bine evidențiate ( $480\text{cm}^{-1}$  vibrații ale legături Si-O;  $798\text{cm}^{-1}$  vibrații ale tetraedrului  $\text{SiO}_4$ ;  $1080\text{cm}^{-1}$  vibrații de întindere a legăturilor Si-O-Si;  $1650\text{cm}^{-1}$  vibrații de deformare ale legăturii H-O-H; în domeniu  $3400\text{-}3500\text{cm}^{-1}$  vibrații ale grupărilor -OH din apă și din matrice).

La  $\sim 680\text{cm}^{-1}$  se evidențiază un umăr ce poate fi atribuit unor legături M-O corespunzător oxizilor metalici ce se formează în porii matricii.

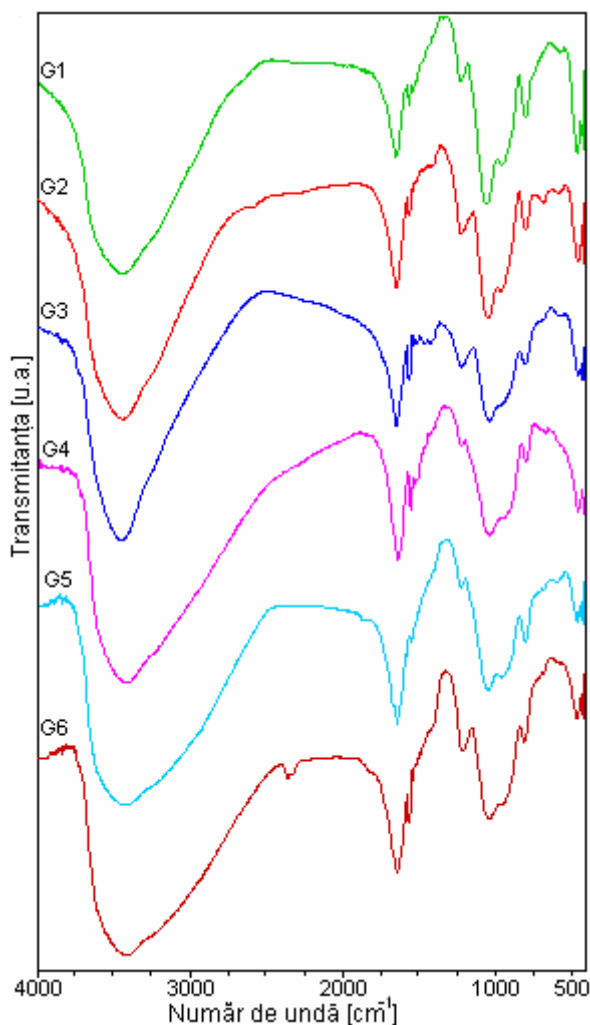


Fig 116. Spectrele FT-IR ale gelurilor G1, G2, G3, G4, G5, G6 tratate termic la  $300^{\circ}\text{C}$ , 6 ore

În figurile 117, 119 și 121 se prezintă spectrele RX a gelurilor: G1 (precursorii sintetizați cu 1,2-etandiol); G2 (precursorii sintetizați cu 1,2-propandiol); G3 (precursorii sintetizați cu 1,3-propandiol) corespunzător compoziției de **30%CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> în SiO<sub>2</sub>** tratate termic la 700°C, 1000°C și 300→700°C.

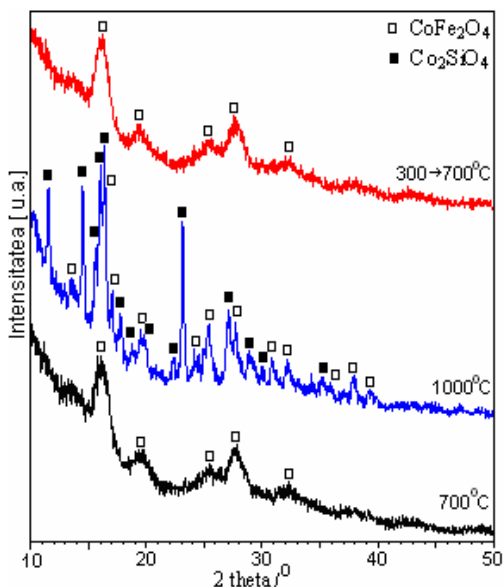


Fig 117. Difractogramele RX a gelului G1 calcinat la 700°C, 1000°C și 300°C→700°C

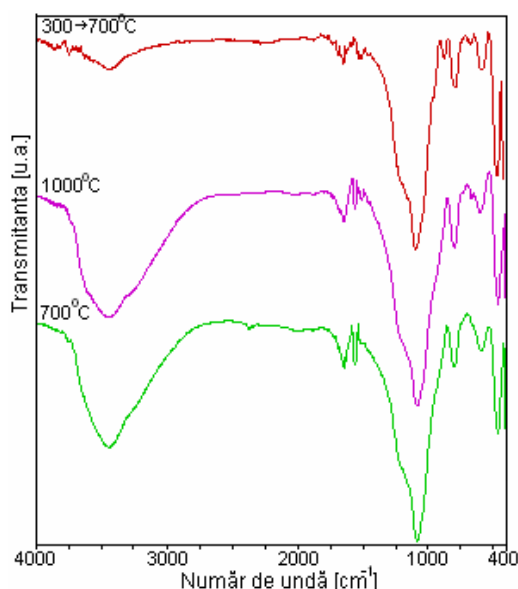


Fig 118. Spectrele FT-IR a gelului G1 calcinat la 700°C, 1000°C și 300°C→700°C

Se observă că toate spectrele înregistrate pentru cele 3 geluri sunt identice. Spectrele de la 700°C prezintă faza spinelică slab cristalizată atribuită compusului CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Și în cazul în care gelurile au fost precalcinat la 300°C și apoi caldinate la 700°C se obțin spectre identice ce conțin ca fază cristalizată faza spinelică atribuită lui CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Se constată că la această temperatură (700°C) nu se formează faza spinelică Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (olivina) așa cum s-a înregistrat în cazul gelurilor care conțin doar precursorul de tip carboxilat de cobalt (II) [cap 3.1.3], aceasta se poate explica prin faptul că reacția dintre CoO și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este mai favorizată termodinamic decât cea dintre CoO și SiO<sub>2</sub>.

Odată cu creșterea temperaturii la 1000°C (fig 117, 119, 121), stabilitatea termică este favorabilă olivinei (Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), aceasta formându-se pe parcursul tratamentului termic probabil și datorită slabei cristalizări a CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> când o parte din CoO reacționează cu SiO<sub>2</sub>.

Spectrele FT-IR din figurile 118, 120, 122 corespunzătoare probelor supuse analizei RX înregistrează pe lângă benzile matricii de silice și o bandă la 580 cm<sup>-1</sup> ce corespunde spinelului CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

În spectrele probelor tratate la 1000°C se evidențiază o bandă slabă la 860 cm<sup>-1</sup> ce arată că în aceste probe este prezentă și olivina [82].

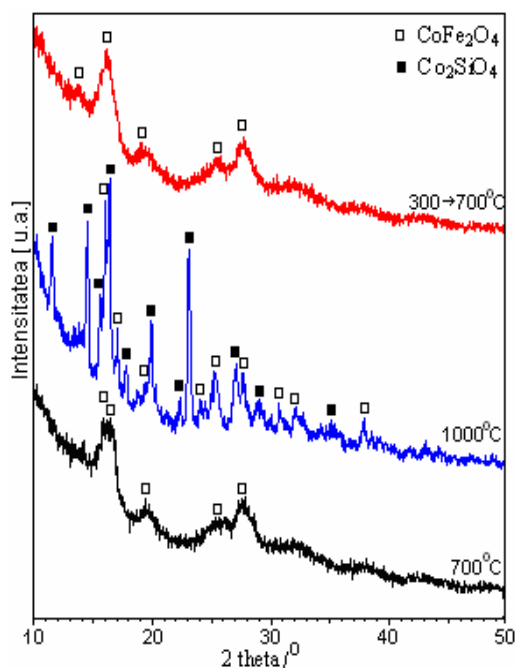


Fig 119. Difractogramele RX a gelului G2 calcinat la 700°C, 1000°C și 300°C→700°C

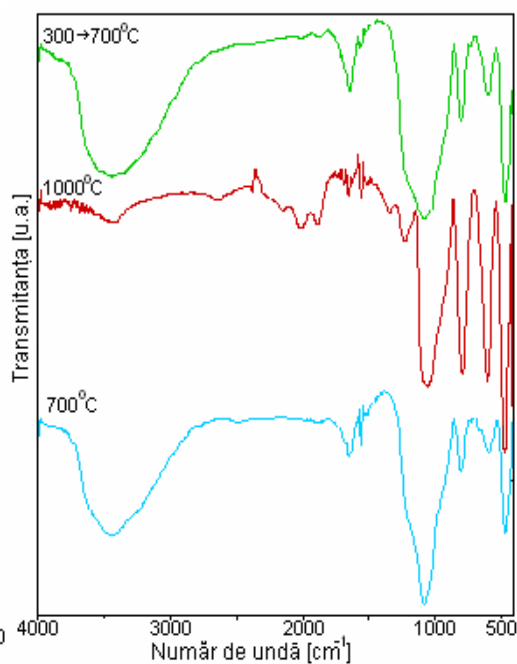


Fig 120. Spectrele FT-IR a gelului G2 calcinat la 700°C, 1000°C și 300°C→700°C

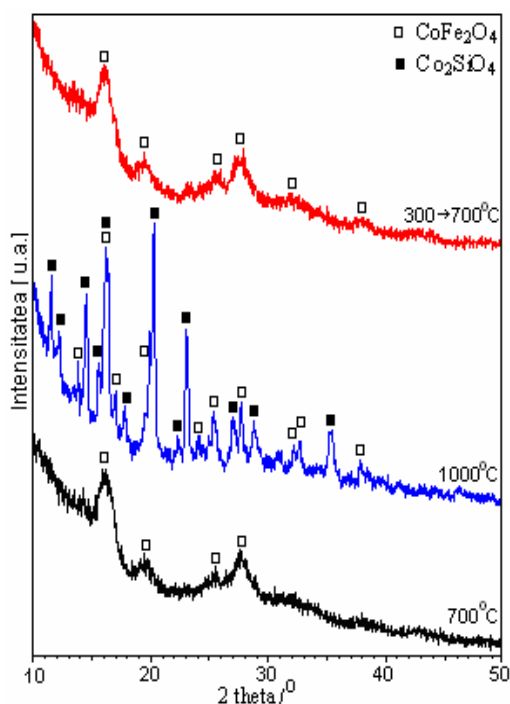


Fig 121. Difractogramele RX a gelului G3 calcinat la 700°C, 1000°C și 300°C→700°C

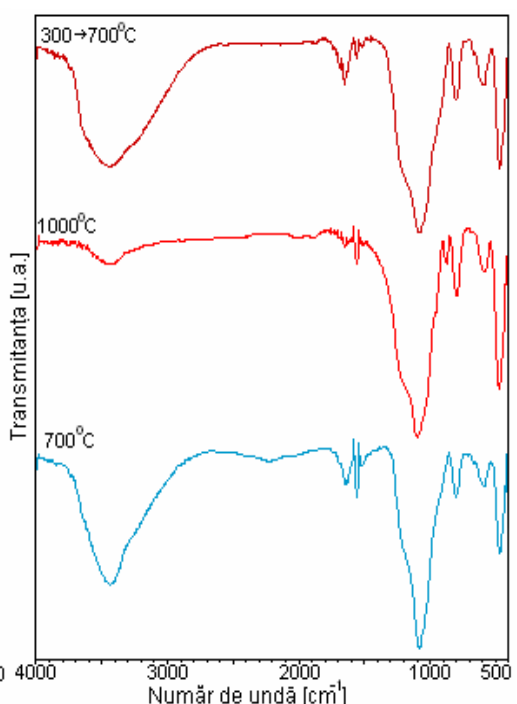


Fig 122. Spectrele FT-IR a gelului G3 calcinat la 700°C, 1000°C și 300°C→700°C

În figurile 123, 125 și 127 se prezintă spectrele RX a gelurilor: G4 (precursorii sintetizați cu 1,2-etandiol); G5 (precursorii sintetizați cu 1,2-propandiol); G6 (precursorii sintetizați cu 1,3-propandiol) corespunzător compoziției de **50%CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> în SiO<sub>2</sub>** tratate termic la 700°C, 1000°C, 300→700°C și 300→1000°C.

În figura 123 în gelurile calcinate la 700°C și gelurile pretratate la 300°C (6 ore) apoi calcinate la 700°C, se înregistrează faza spinelică CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mai bine cristalizată în cazul în care proba a fost pretrată. În cazul gelurilor calcinate la 1000°C respectiv pretratate la 300°C apoi calcinate la 1000°C se înregistrează spectre diferite. Prin calcinarea directă la 1000°C, prezența olivinei alături de ferită se poate explica prin considerentele anterioare. Faptul că în spectrul probei pretratate la 300°C apoi calcinate la 1000°C se formează ca fază unică CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, se poate explica prin gradul de cristalizare mult mai avansat al feritei de cobalt la această temperatură (300°C, 6 ore) conferindu-i acesteia o stabilitate mai ridicată.

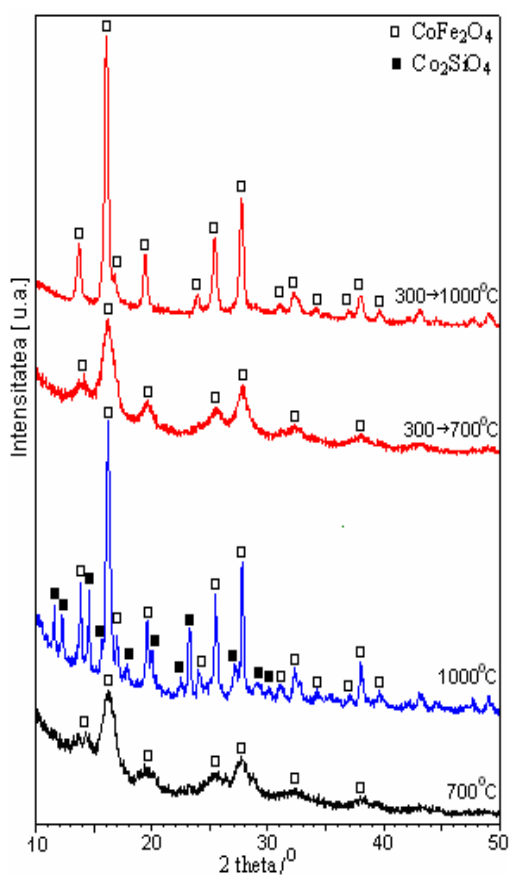


Fig 123. Difractogramele RX a gelului G4 calcinat la 700°C, 1000°C, 300°C→700°C și 300°C→1000°C

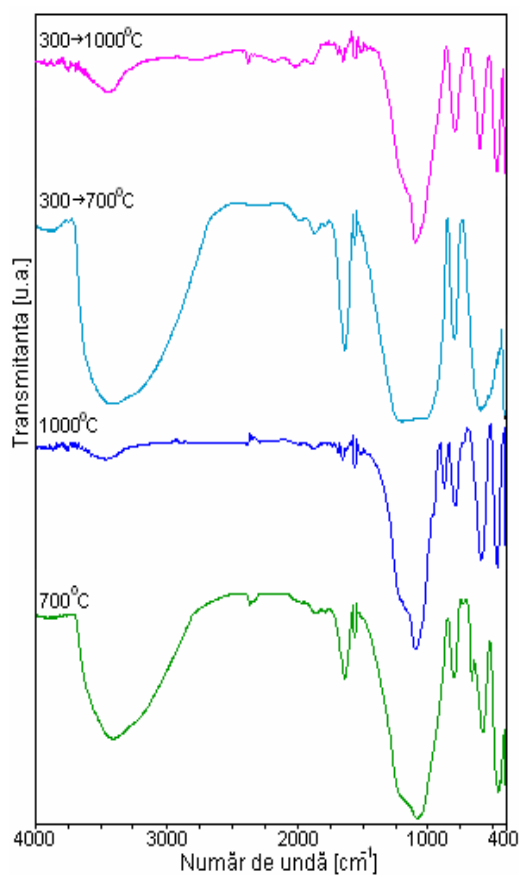


Fig 124. Spectrele FT-IR a gelului G4 calcinat la 700°C, 1000°C, 300°C→700°C și 300°C→1000°C



În spectrul FT-IR al probei calcinate la 1000°C (Fig 124) se înregistrează banda de la 860  $\text{cm}^{-1}$  atribuită olivinei ( $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ ) comparativ cu spectrul probei 300→1000°C, unde această bandă nu apare. Toate spectrele prezintă benzile caracteristice matricii de silice (480 $\text{cm}^{-1}$  ; 798  $\text{cm}^{-1}$  ; 1080  $\text{cm}^{-1}$ ; 1650  $\text{cm}^{-1}$ ; 3400-3500  $\text{cm}^{-1}$  ) alături de banda de la 580  $\text{cm}^{-1}$  atribuită spinelului  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

În figurile 125 și 127 sunt prezentate spectrele RX a gelurilor G5 (cu 1,2PG) și G6 (cu 1,3PG) tratate termic ca și gelul G4 (cu EG) în aceleași condiții: 700°C, 1000°C, 300→700°C și 300→1000°C. În acest caz spectrele gelurilor tratate termic la 700°C prezintă pe lângă benzile atribuite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  și benzi foarte slabe care pun în evidență prezența  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  și  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ceea ce în spectrul gelului G4 la 700°C nu au fost evidențiate. Aceasta se poate datora naturii precursorilor (compuși carboxilici de tip lactat respectiv malonat), cât și morfologiei matricii de silice care poate fi modificată (suprafață specifică, mărimea volumului porilor) prin interacții chimice dintre dioli și gelul silanolic așa cum s-a prezentat la 3.1.2.1.

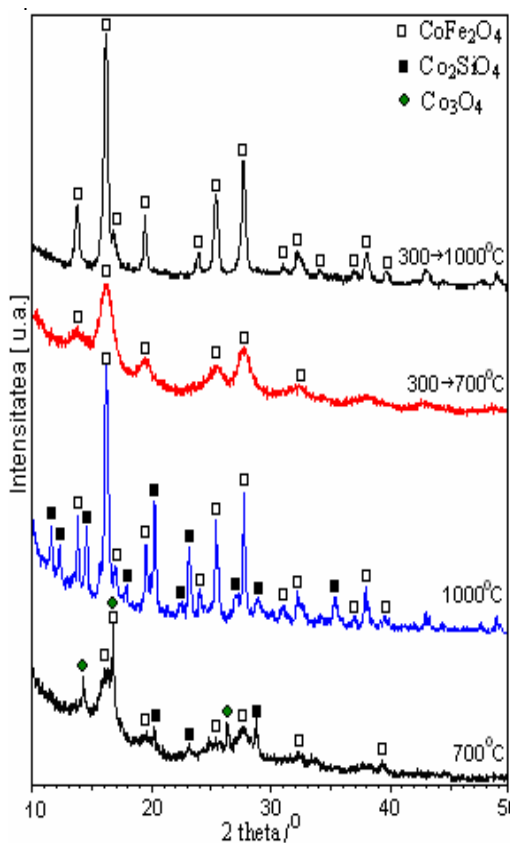


Fig 125. Difractogramele RX a gelului G5 calcinat la 700°C, 1000°C, 300°C→700°C 300°C→1000°C

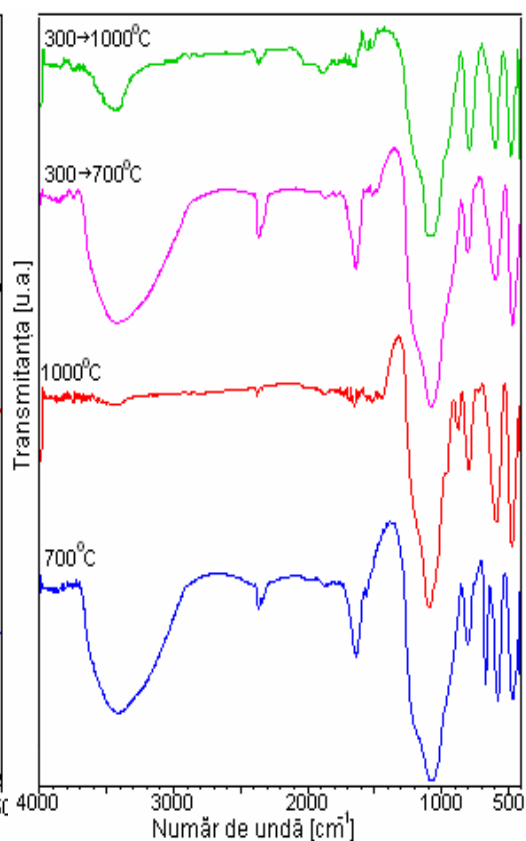


Fig 126. Spectrele FT-IR a gelului G5 calcinat la 700°C, 1000°C, 300°C→700°C 300°C→1000°C

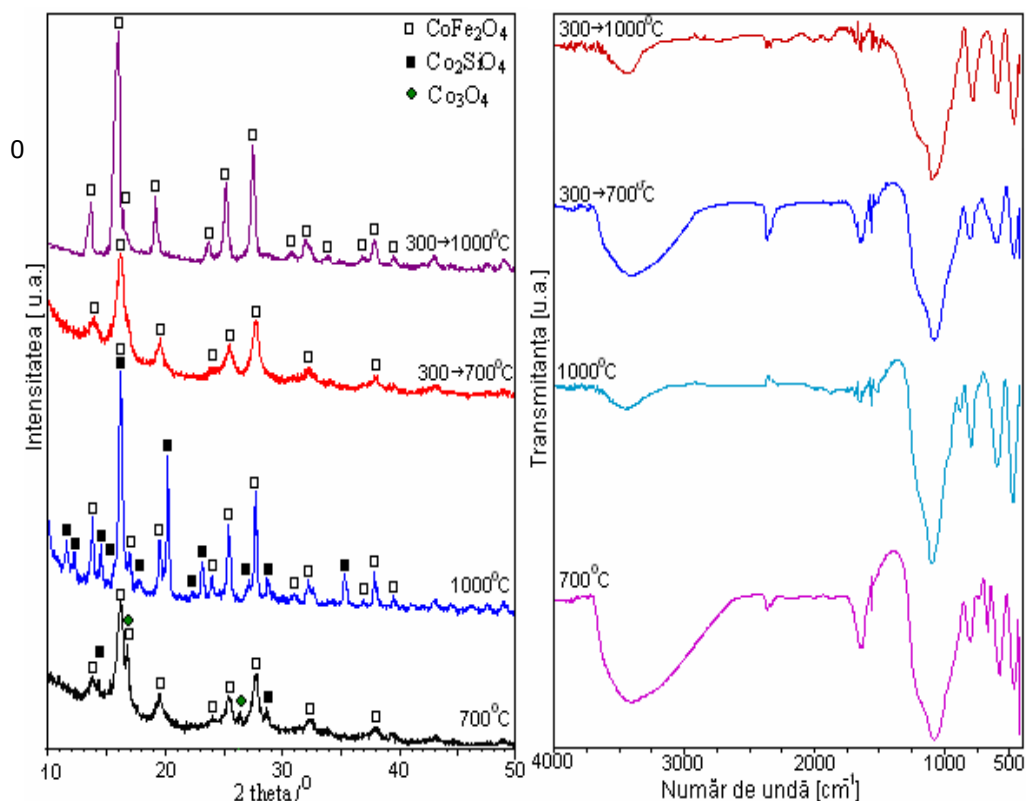


Fig 127. Difractogramele RX a gelului G6 calcinat la 700°C, 1000°C, 300°C→700°C 300°C→1000°C

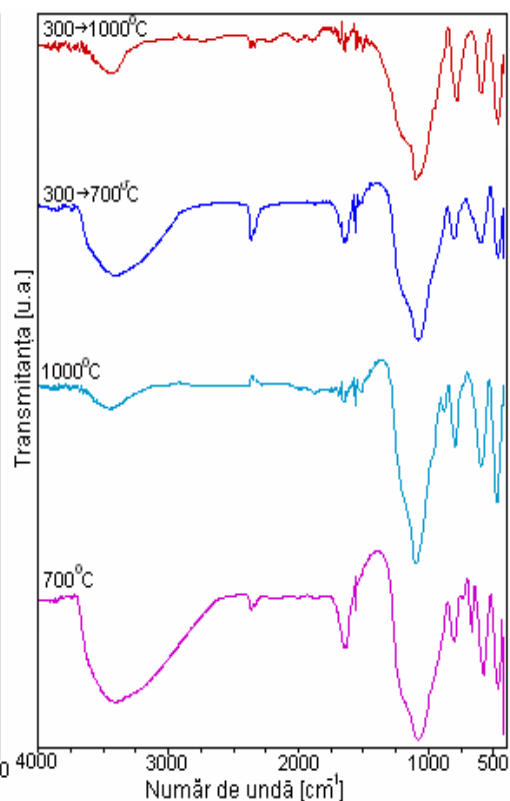


Fig 128. Spectrele FT-IR a gelului G6 calcinat la 700°C, 1000°C, 300°C→700°C 300°C→1000°C

În cazul gelurilor pretratate la 300°C, 6 ore și apoi calcinate la 700°C se identifică în spectrele RX ca fază unică  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  asemănător spectrului corespunzător gelului G4 tratat în aceleași condiții. Faptul că în acest caz nu apar alte specii înseamnă că tratamentul termic la 300°C, 6 ore face ca să se formeze cantitativ și să se stabilizeze  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Prin încălzirea neizotermă până la 700°C există posibilitatea ca la temperaturi mai mari de 300°C o parte mică din  $\text{CoO}$  din porii matricii să reacționeze cu  $\text{SiO}_2$  și să formeze  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  respectiv prin difuzia oxigenului să se formeze și mici cantități de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Faptul că în spectrele corespunzătoare tratamentului termic 300→1000°C nu apar alte specii confirmă formarea cantitativă a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  prin tratament termic la 300°C.

Și în cazul gelurilor G5 și G6 calcinate direct la 1000°C se înregistrează pe lângă  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  și  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ . Formarea lui  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  prin încălzire neizotermă până la 1000°C are aceeași explicație ca și în cazul gelurilor de la 700°C.

Așa cum s-a constatat că în toate spectrele RX a gelurilor G1÷G6 calcinate direct la 1000°C s-a înregistrat pe lângă faza spinelică a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  și faza spinelică  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  rezultă că în probe rămâne o cantitate în exces de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La această

temperatură acest oxid de fier poate fi cristalizat sub formă de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (așa cum a mai fost identificat) sau sub formă de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Liniile de difracție a acestor specii neidentificate în spectrul RX sunt foarte apropiate de cele ale olivinei și pot fi suprapune.

Spectrele FT-IR din figurile 126 și 128 sunt similare, toate punând în evidență benzile caracteristice matricii de silice. De remarcat prezența în spectrele gelurilor G5 și G6 calcinate direct la  $1000^\circ\text{C}$  a benzii de la  $860\text{ cm}^{-1}$ , atribuită olivinei ( $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ ), care nu se înregistrează în celelalte spectre. De asemenea în spectrele gelurilor calcinate la  $700^\circ\text{C}$  se evidențiază banda suplimentară de la  $670\text{ cm}^{-1}$ , ce aparține  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Se remarcă că analiza FT-IR confirmă și susține foarte bine rezultatele obținute prin analiza RX.

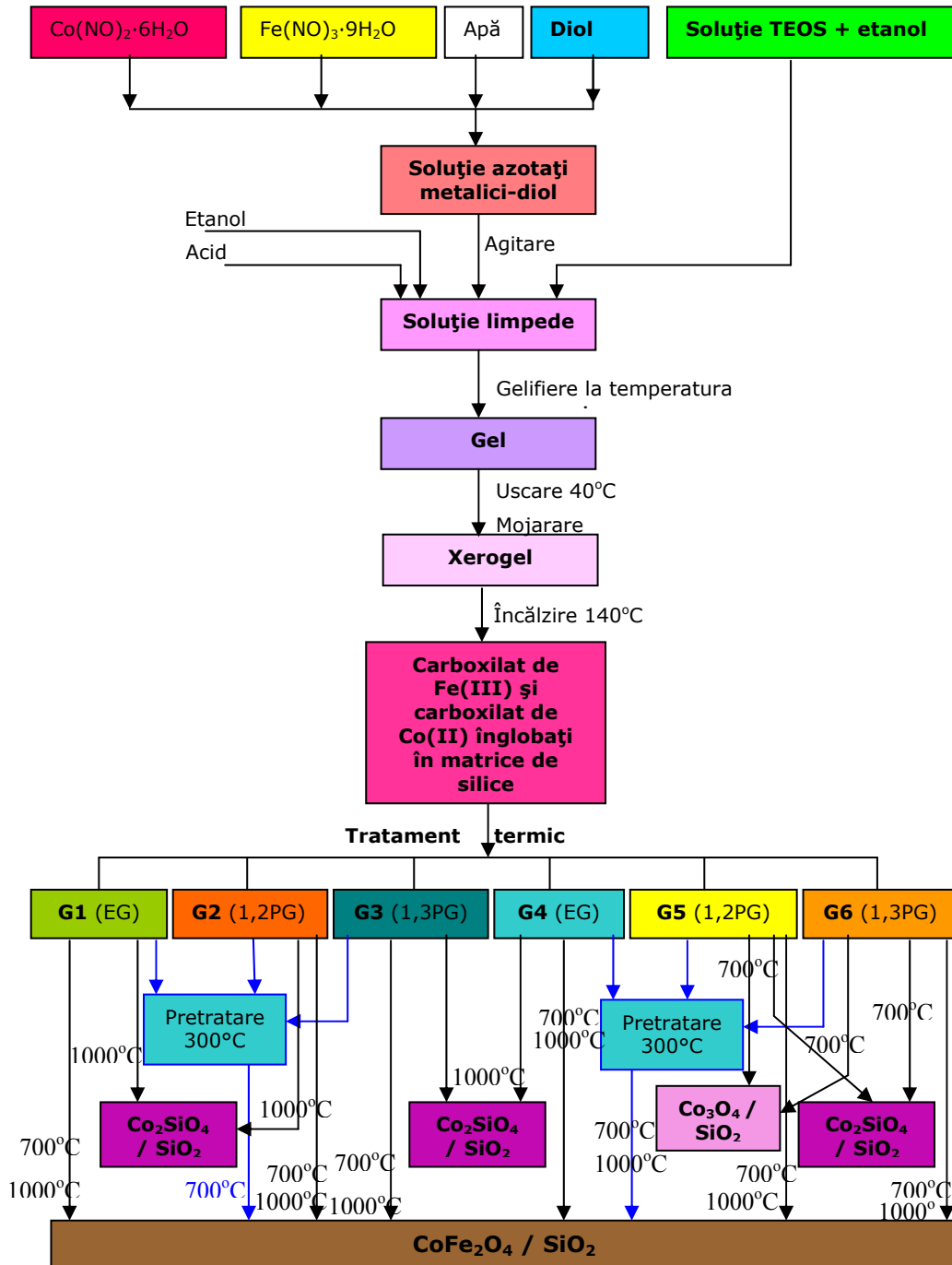
Valorile diametrului mediu al cristalitelor de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  înglobate în matricea de silice, calculat pe baza datelor RX (fig 119, 221, 223, 225, 227, 228) utilizând formula lui Scherrer, sunt prezentate în tabelul 35. Se remarcă în mod deosebit diametrele foarte mici a nanocristalitelor de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  pentru probele cu pretratere termică la  $300^\circ\text{C}$  și apoi calcinare la  $700^\circ\text{C}$  respectiv  $1000^\circ\text{C}$  acolo unde se înregistrează ca fază unică  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Tabel 35 Diametrul cristalitelor  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  determinate din date de difracție RX

Temp/ Proba	G1	G2	G3	G4	G5	G6
$700^\circ\text{C}$	3	3	3	3	-	8
$1000^\circ\text{C}$	14	14	14	15	15	15
$300 \rightarrow 700^\circ\text{C}$	3	3	3	4	4	5
$300 \rightarrow 1000^\circ\text{C}$	-	-	-	10	10	10

În concluzie, tratamentul termic controlat (pretratere termică la  $300^\circ\text{C}$ , urmată de calcinare) al gelurilor de silice ce conțin în pori precursorii de tip carboxilat de Co(II) și Fe(III) permite obținerea  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ca fază unică nanocristalină în matricea amorfă de  $\text{SiO}_2$  la  $700^\circ\text{C}$ , mai bine cristalizată la  $1000^\circ\text{C}$ .

**3.2.4. Schema tehnologică de laborator propusă pentru obținerea nanocompozitei  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  înglobată în  $\text{SiO}_2$**



Schema 4. Obținerea nanocompozitei  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  înglobată în matrice de silice

### 3.2.5. Concluzii

- 1) S-a obținut nanocompozite de tip  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  prin metoda sol-gel modificată în sistemul  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-diol-TEOS}$ .
- 2) S-a pus în evidență prin analiză termică și spectrometrie FT-IR formarea compușilor de tip carboxilat de  $\text{Co}(\text{II})$  și carboxilat de  $\text{Fe}(\text{III})$  în porii matricii de silice ca rezultat al reacției redox dintre azotați metalici și diol.
- 3) Prin analiză termică s-a arătat că se formează compuși de tip carboxilați homonucleari de  $\text{Co}(\text{II})$  și  $\text{Fe}(\text{III})$  în amestec omogen dispersați în porii xerogelului.
- 4) Descompunerea oxidativă a amestecului de carboxilați are loc până la  $350^\circ\text{C}$  cu formarea amestecului de oxizi metalici.
- 5) Atmosfera reductoare generată la descompunerea complexilor în porii xerogelului favorizează formarea  $\text{CoO}$  și  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , care conduc la formarea fazei spinelice  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , la temperaturi joase ( $300^\circ\text{C}$ ).
- 6) S-a stabilit că pentru obținerea ca fază unică a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  bine cristalizată la temperaturi ridicate ( $700^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ ) este necesar un pretratament al gelurilor la  $300^\circ\text{C}$  când se formează și se stabilizează  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , evitându-se și formarea compusului  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ .
- 7) Nanocristalitele de ferită de cobalt au dimensiuni de ordinul nanometrilor (3-5 nm).
- 8) Pe baza studiilor realizate s-a propus o schema tehnologică de laborator pentru obținerea nanocompozitei  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ .

## Capitolul 3.

# CONCLUZII GENERALE

Studiul prezentat în teza a urmărit obținerea de nanomateriale pe bază de cobalt, sub formă de nanoparticule nedispersate și dispersate în matrice de  $\text{SiO}_2$ , prin:

**Metoda descompunerii termice** a combinațiilor complexe de tip carboxilat de cobalt (II) când s-au obținut  $\text{CoO}$  și  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , respectiv a amestecului de carboxilați de Co(II) și Fe(III), în rapoarte molare diferite, când se obține  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

**Metoda sol-gel modificată**, care constă în formarea și descompunerea termică, în porii matricii de silice, a combinațiilor complexe de tip carboxilat de Co(II), când se obțin nanocompozite  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ , respectiv formarea amestecului de carboxilat de Co(II) și Fe(III), când se obține  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ .

### ❖ Obținerea oxizilor de cobalt ( $\text{CoO}$ , $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) pornind de la precursorii de tip carboxilat de cobalt (II)

- S-a studiat formarea unor complecși de tip carboxilați de Co(II) prin reacția redox dintre  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  și diol, funcție de raportul molar de amestecare a acestora;
- Producții rezultați în urma reacției redox au fost caracterizați prin analiză termică, spectrometrie FT-IR și titrări acido-bazice (conductometrice și pH-metrice);
- În funcție de raportul molar  $\text{NO}_3^- : 1,2\text{-etandiol}$  s-au obținut compuși de tip oxalat în cazul unui raport molar  $\text{NO}_3^- : \text{EG} \geq 2:1$ , respectiv de tip glioxilat pentru raport molar  $\text{NO}_3^- : \text{EG} \leq 2:1$ ;
- În reacția  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ :propandiol s-au obținut compuși de tip carboxilat: malonat (în cazul 1,3-PG) respectiv hidroxocarboxilat: lactat (în cazul 1,2-PG);
- Prin analiza termică și spectrometria FT-IR s-a stabilit temperatura optimă de sinteză ( $140^\circ\text{C}$ ) a produșilor rezultați în urma reacției redox;
- În condițiile date pe baza rezultatelor de analiză termică, spectrometrie FT-IR și titrări acido-bazice în sistemul  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ :diol s-a confirmat că producții rezultați sunt de tip carboxilați;

- Pentru prima dată au fost realizate studii asupra proprietăților acido-bazice, pentru acest tip de compuși;
- S-a arătat că indiferent de natura precursorului, descompunerea are loc până la  $\approx 300^\circ\text{C}$ , cu generarea unei atmosfere reducătoare, funcție de natura acestuia;
- S-a constatat că în timpul descompunerii termice a precursorilor, atmosfera reducătoare poate să conducă la reducerea parțială Co(II) la Co metalic;
- S-au stabilit temperaturile de tratament termic și natura precursorilor care conduc la obținerea CoO respectiv  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ca faze unice cristaline.
- S-au calculat diametrele medii ale cristalitelor de CoO respectiv  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obținându-se valori mai mici de 30 nm.
- Pe baza studiilor realizate s-a propus o schemă tehnologică de laborator pentru obținerea oxizilor de cobalt din precursori de tip carboxilat de cobalt.

**❖ Obținerea feritei de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) în sistemul  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  din precursori de tip carboxilat**

- Prin metoda de sinteză care are la bază reacția redox dintre azotații metalici și dioli au fost obținuți produși care conțin carboxilați de Co(II) și carboxilați de Fe(III) în rapoarte molare variabile.
- Din analiza termică s-a constatat că cei doi carboxilați se formează în amestec omogen descompunerea având loc în același interval de temperatură cu formarea la  $300^\circ\text{C}$  a amestecului de oxizi metalici.
- S-a constatat că atmosfera reducătoare generată în procesul de descompunere influențează procesele redox de formare a oxizilor metalici de fier și cobalt favorizând formarea în final a unui amestec de oxizi cu reactivitate crescută.
- S-a stabilit că indiferent de raportul de amestecare a reactanților și de natura precursorilor rezultați, în urma tratamentului termic la  $300^\circ\text{C}$  se obține ca fază cristalizată faza spinelică.
- La temperaturi mai mari în funcție de tratamentul termic, de natura precursorilor sintetizați și de raportul de amestecare a Co(II) : Fe(III) = 0,5, 1,0, 1,5 a fost obținută ferita de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) cristalizată ca fază unică sau în amestec cu alte faze.
- În cazul în care  $x = 1$ , ferita de cobalt s-a obținut ca fază unică bine cristalizată la  $1000^\circ\text{C}$ , în cazul precursorilor sintetizați cu 1,2- etandiol și 1,2-propandiol.
- În cazul precursorilor sintetizați cu 1,3-propandiol pentru  $x=1$ , ferita de cobalt cristalizată s-a format de la  $300^\circ\text{C}$  ca fază unică, cristalinitatea crescând cu creșterea temperaturii până la  $1000^\circ\text{C}$ .

- Din calculul diametrelor medii ale cristalitelor de ferită de cobalt s-a stabilit că dimensiunile au valori mai mici de 20 nm.
- În cazul în care  $x = 0,5$  (exces fier) la 700°C și 1000°C, alături de ferita de cobalt bine cristalizată s-a obținut și faza cristalină  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .
- În cazul în care  $x = 1,5$  (exces cobalt) la 1000°C s-a obținut o singură fază bine cristalizată care a fost atribuită  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sau soluției solide ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{CoO}$ ).
- S-a constatat că toate probele obținute au o comportare magnetic dură, ca urmare a anizotropiei ridicate a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  având cicluri de histereză largi, cu câmpul coercitiv de ordinul sute de oersted.
- Valorile magnetizării de saturație și forma curbelor de magnetizare (câmpul coercitiv) sunt puternic influențate de temperatură, care determină mărimea nanoparticulelor magnetice și natura fazelor cristaline formate.
- În cazul probelor sintetizate la  $x = 1$  ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) valorile magnetizării de saturare cresc cu creșterea temperaturii de calcinare, datorită gradului de cristalizare a nanoparticulelor magnetice.
- În cazul probelor sintetizate la  $x = 0,5$  respectiv  $x = 1,5$ , valorile magnetizării de saturație și forma curbelor de magnetizare sunt influențate de fazele oxidice formate și de temperatura de calcinare.
- Pe baza studiilor realizate s-a propus o schemă tehnologică de laborator pentru obținerea oxizilor de cobalt din precursori de tip carboxilat de cobalt.

#### ❖ Nanocompozite în sistemul oxizi de cobalt - matrice de silice

- S-a utilizat metoda sol-gel modificată care constă în formarea compușilor de tip carboxilați de  $\text{Co(II)}$  în porii gelului de silice.
- S-au stabilit condițiile de obținere a gelurilor omogene în sistemul (TEOS-azotat de cobalt-diol).
- S-au obținut compuși de tip carboxilat ai  $\text{Co(II)}$  prin reacția redox dintre azotat de cobalt și diol în porii matricii de silice, la tratarea gelurilor omogene la 140°C.
- În condițiile date pe baza rezultatelor de analiză termică și spectrometrie FT-IR s-a confirmat că produșii formați în porii xerogelurilor sunt carboxilați de cobalt.
- S-a stabilit că indiferent de natura precursorului descompunerea produșilor în porii matricii are loc până la 350°C cu generarea unei atmosfere reducătoare (C, CO) funcție de natura acestora.



- S-a pus în evidență că atmosfera reducătoare menține starea de oxidare a Co(II) în porii matricii la temperaturi mai mari decât în cazul produșilor nedispersați cu formarea compusului  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  (olivina).
- S-a arătat că în cazul precursorului  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  înglobat în porii matricii la  $700^\circ\text{C}$  se formează ca fază unică bine cristalizată  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  în timp ce în cazul precursorilor ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -diol) la  $700^\circ\text{C}$  se formează ca fază unică  $\text{Co}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$  pentru compoziții de 30% CoO / 70%  $\text{SiO}_2$ .
- Pentru compoziții de 50% CoO / 50 %  $\text{SiO}_2$  în cazul precursorului ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -EG) se formează ca fază unică  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  la  $400^\circ\text{C}$  și la  $700^\circ\text{C}$ .
- Toate fazele cristaline formate în matricea amorfă de silice sunt de dimensiuni nanometrice, cu diametre ale cristalitelor sub 20 nm.
- Pe baza studiilor realizate s-a propus o schema tehnologică de laborator pentru obținerea nanocompozitelor pe bază de cobalt în  $\text{SiO}_2$ .

#### ❖ Nanocompozite în sistemul ferită de cobalt-matrice de silice

- S-a obținut nanocompozite de tip  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  prin metoda sol-gel modificată în sistemul  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -diol-TEOS.
- S-a pus în evidență prin analiză termică și spectrometrie FT-IR formarea compușilor de tip carboxilat de Co(II) și carboxilat de Fe(III) în porii matricii de silice ca rezultat al reacției redox dintre azotați metalici și diol.
- Prin analiză termică s-a arătat că se formează compuși de tip carboxilați homonucleari de Co(II) și Fe(III) în amestec omogen dispersați în porii xerogelului.
- Descompunerea oxidativă a amestecului de carboxilați are loc până la  $350^\circ\text{C}$  cu formarea amestecului de oxizi metalici.
- Atmosfera reducătoare generată la descompunerea complecșilor în porii xerogelului favorizează formarea CoO și  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , care conduc la formarea fazei spinelice  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , la temperaturi joase ( $300^\circ\text{C}$ ).
- S-a stabilit că pentru obținerea ca fază unică a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  bine cristalizată la temperaturi ridicate ( $700^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ ) este necesar un pretratament al gelurilor la  $300^\circ\text{C}$  când se formează și se stabilizează  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , evitându-se și formarea compusului  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ .
- Nanocristalitele de ferită de cobalt au dimensiuni de ordinul nanometrilor (3-5 nm).
- Pe baza studiilor realizate s-a propus o schema tehnologică de laborator pentru obținerea nanocompozitei  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ .

❖ **Rezultatele cercetarilor efectuate au fost valorificate parțial prin:**

- **publicarea a 6 lucrări științifice, dintre care:**
  - ✓ 2 lucrări în reviste cotate ISI (Journal of Thermal Analysis and Calorimetry)
  - ✓ 2 lucrări în *Proceeding of XIV<sup>th</sup>, XV<sup>th</sup> Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szegen, Hungary 2007, 2008*)
  - ✓ 2 lucrări în Analele Universității de Vest Timișoara
  - ✓ 1 lucrare științifică acceptată la revista Acta Chimica Slovenica (ISI).
  
- **comunicarea a 9 lucrari științifice:**
  - ✓ 2 lucrări la *ICTAC 14 Thermal Analysis and Calorimetry, Sao Pedro, Brazilia, 14-18 septembrie 2008*
  - ✓ 2 lucrări la *Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szegen, Hungary 2007, 2008*
  - ✓ 2 lucrari la ISYPMR 2007 – The IX International Symposium “Young People and Multidisciplinary Research”
  - ✓ 1 lucrare la Conferinta Internationala de Chimie Timisoara 2008
  - ✓ 1 lucrare la Zilele Academice Timișene 24-25 mai 2007
  - ✓ 1 lucrare la al 17-lea Simpozion Anual de Comunicări Științifice de Analiză Termică, București, 15 februarie 2008

O parte din rezultatele prezentate în această teză constituie cercetări realizate în cadrul a două proiecte de cercetare:

- grant CNCSIS, cod 728/2005 cu titlul: Cercetări fundamentale și fundamental-aplicative privind sistemele de nanoparticule ferimagnetice, spinelice, disperse
- PN II 71-026/2007 cu titlul: Cercetări complexe privind obținerea și proprietățile magnetice ale sistemelor de nanoparticule ferimagnetice de  $\text{Co}_8\text{Fe}_{3-8}\text{O}_4$  surfactate/n surfactate și biocompatibile cu potențiale aplicații în terapia cancerului, coordonator Universitatea de Vest Timișoara

## Bibliografie

- [1] C. G. Macarovici, D. Macarovici, *Chimia oxizilor dubli și utilizările lor*, Ed Academiei București, 1975, p 95-98, 120-122
- [2] M. Brezeanu, L. Patron, M. Andruh, *Combinății complexe polinucleare și aplicațiile lor*, Editura Academiei RSR, București, 1996, p. 191,192
- [3] H. Igarash, K. Ohazaki, *J. Am. Ceram. Soc.* **60** (1997) 51
- [4] D. Stoppels, *J. Mag. Mag. Mater.* **160** (1996) 323
- [5] K.H. Lee, D.H. Cho, S.S. Jeung, *J. Mater. Sci. Lett.* **16** (1997) 83
- [6] C.S. Kim, Y.S. Yi, K.T. Park, H. Namgung, J.G. Lee, *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 5223
- [7] C. R. Vestal, Z. J. Zhang, *International Journal of Nanotechnology*, **1(1/2)** (2004) 240
- [8] Y. J. Kwon, K. H. Kim,, C. S. Lim, K. B. Him,, *J. of Ceramic Processing*, **3(3)** (2002) 146
- [9] M. C. Roco, Nanoparticles and Nanotechnology Research, *Journal of Nanoparticle Research*, **1** (1999) 1
- [10] Gan – M. Chow, Lynn K. Kurihara, *Chemical Synthesis and Processing of Nanostructured Powders and Films; Nanostructured Materials, Processing, Properties and Potential Applications*, Edited by Carl C. Koch, William Andrew Publishing, New York, U.S.A
- [11] F. C. Fonseca, G. F. Goya, R. F. Jardim, N.L. V. Carreño, E. Longo, E. R. Leite, R. Muccillo, *Appl. Phys.* **A 76** (2003) 621
- [12] S. Cedighian, *Materiale magnetice*, Editura Tehnica Bucuresti, 1974.
- [13] H.-K. Lin, H.-C. Chiu, H.-C. Tsai, S.-H. Chien and C.-B. Wang, *Catalysis Letters* Vol. **88**, Nos. 3–4 (2003)
- [14] [http://webmineral.com/jpowd/JPX/jpowd.php?target\\_file=Co3O4\\_13.jpg](http://webmineral.com/jpowd/JPX/jpowd.php?target_file=Co3O4_13.jpg)
- [15] S. Palmas, F. Ferrara, A. Vacca, M. Mascia, A.M. Polcaro, *Electrochimica Acta* **53** (2007) 400–406
- [16] S. C. Petitto, E. M. Marsh, G. A. Carson, M. A. Langell, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **281** Issues 1-2 (2008) Pages 49-58
- [17] G. B. Ji, H. L. Su, S. L. Tang, Y. W. Du, and B. L. Xu, *Chemistry Letters* **34** (2005) 86-87
- [18] [http://webmineral.com/jpowd/JPX/jpowd.php?target\\_file=CoO.jpg](http://webmineral.com/jpowd/JPX/jpowd.php?target_file=CoO.jpg)
- [19] V.R. Shinde, S.B. Mahadik, T.P. Gujar, C.D. Lokhande, *Applied Surface Science* **252** (2006) 7487–7492
- [20] L.Armalao, D.Barreca, S. Gross, A. Martucci, M. Tieto, E. Tondello, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **293-295** (2001) 477-482
- [21] R.Ripan, I.Ceteanu, *Chimia metalelor*, v II, Editura Științifică și Enciclopedică București (1969) p 510, 511, 512, 522, 523
- [22] K. Ruebenbauer, U.D. Wdowik, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **65** (2004) 1785–1792
- [23] D. Zou, C. Xu, H. Luo, L. Wang, T. Ying, *Materials Letters*, Volume **62**, Issues 12-13, (2008) Pages 1976-1978
- [24] B. Pejova, A. Isahi, M. Najdoski, I. Grozdanov, *Materials Research Bulletin* **36** (2001) 161–170
- [25] K. Shalini, A. U. Mane, S.A. Shivashankar, M. Rajeswari, S. Choopun, *Journal of Crystal Growth* **231** (2001) 242–247
- [26] R. Drasovean, R. Monteiro, E. Fortunato, V. Musat, *Journal of Non-Crystalline Solids* **352** (2006) 1479–1485
- [27] H. Yang, Y. Hu, X. Zhang, G. Qiu, *Materials Letters* **58** (2004) 387– 389

- [28] Y. Jiang, Y.Wu, B. Xie, Y. Xie, Y. Qian, *Materials Chemistry and Physics* **74** (2002) 234–237
- [29] W. Zhao, Z. P. Guo, H. K. Liu, *Journal of Power Sources* **147** (2005) 264–268
- [30] G. X. Wang, Y. Chen, K. Konstantinov, M. Lindsay, H. K. Liu, S. X. Dou, *Journal of Power Sources* **109** (2002) 142–147
- [31] J-S. Do, C.-H. Weng, *Journal of Power Sources* **146** (2005) 482–486
- [32] R Vencat Narayan, V. Kfanniah, A. Dhathathreyan, *J. Chem. Sci.*, Vol. **118**, No. 2 (2006) 179–184
- [33] T-L. Lai, Y-L. Lai, C-C. Lee, Y-Y. Shu, C-B. Wang, *Catalysis Today* **131** (2008) 105–110
- [34] C-C. Hu, T-Y. Hsu, *Electrochimica Acta* **53** (2008) 2386–2395
- [35] Y. Ichiyonagi, Y. Kimishima, S. Yamada, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **272–276** (2004) e1245–e1246
- [36] I. Lazău, C.Păcurariu, Z.Ecsedi, R.Ianoș, Metode neconvenționale utilizate în sinteza compuşilor oxidici, Editura Politehnica Timișoara (2006)
- [37] L.Wang, F. S. Li, J. Magn, *Magn. Mater.*, **223** (2001) 233
- [38] S. W. Lee, C. S. Kim, J. Magn, *Magn. Mater.* **303** (2006) e315–e317
- [39] J. Jiu, Y. Ge, X. Li, L. Nie, *Materials Letters* **54** (2002) 260–263
- [40] D. H. Chen, X. R. He, *Mat. Res. Bull.*, **36** (2001) 1396–1377
- [41] T. Giannakopoulou, L. Kompotiatis, A. Kontogiorgakos, G. Kordas, *J. Magn. Mater.*, **246** (2002) 415
- [42] H. E. Zhang, B.F.Zhang, G. F. Wang, X. H. Dong,, Y. Gao, *J. Magn. Mater.*, **312** (2007) 126–130
- [43] S. Zahi, M. Hashim., A.R.Daud, *J. Magn. Mater.* **308** (2007) 177–182
- [44] K. H. Wu, Y. C. Chang, T. C. Chang, *J. Magn. Mater.* **283** (2004) 380
- [45] D. G. Lamas, G.E. Lascalea, N.E. Walsoe de Reça, *J. Eur. Ceram. Soc.* **18** (1998) 1217
- [46] C. Caizer, M. Ștefănescu, C. Muntean, I. Hrianca, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **3** (2001)
- [47] Y-M. Kang, K-T. Kim, J-H. Kim, H-S. Kim, P.S. Lee, J.-Y.Lee, H.K. Liu, S.X. Dou, *Journal of Power Sources* **133** (2004) 252–259
- [48] Z-G. Yu, B-C. Yang, *Materials Letters*, **62** (2008) 211–214
- [49] Z. Nan, Q. Jiao, Z.-C. Tan, S. Li-Xian, *Thermochimica Acta*, **404** (2003) 245–249
- [50] G.X. Wang , Y. Chen, K. Konstantinov, J. Yao, J-H Ahn, H.K. Liu, S.X. Dou, *Journal of Alloys and Compounds*, **340** (2002) L5–L10
- [51] H. Cui, M. Zayat, D. Levy, *J. Sol-Gel Sci Techn* **40** (2006) 83–87
- [52] S. Esposito, M. Turco, G. Ramis, G. Bagnasco, P. Pernice, C. Pagliuca, M. Bevilacqua, A. Aronn, *Journal of Solid State Chemistry* **180** (2007) 3341–3350
- [53] P. Patnaik, *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw-Hill (2002) p 247–252
- [54] G. Ortega-Zarzosa, C. Araujo-Andrade, M.E. Compean-Jasso, J.R. Martinez, F. Ruiz, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **24** (2002) 23–29
- [55] L. A. Zabdyr, G. Garzel, O. B. Fabrichnay, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, **27** (2003) 127–132
- [56] D. P. Petru, L. Kepinski, L. Krajczyk, *Materials Chemistry and Physics* **92** (2005) 613–615
- [57] P.N. Lisboa-Filho, M.R.C. de Almeida, P.L. Gallo, E. Azevedo, C.A. Paskocimas , E. Longo, W.A. Ortiz, *Journal of Non-Crystalline Solids* **273** (2000) 277±281

- [58] N. Morimoto, M. Tokonami, M. Watanabe, K.Koto, *Americdn Mineralogist* **59** (1974) 475-485
- [59] S. G. Kandalkar, C.D. Lokhande, R.S. Mane, S.-H. Han, *Applied Surface Science* **253** (2007) 3952–3956
- [60] C. Chambers, A.K.Hollyday, *Modern Inorganic Chemistry*, Butterworth & Co, (1975) 401-410
- [61] S. Lian, E. Wang, L. Gao, L. Xu, *Materials Letters* **61** (2006) 3893–3896
- [62] D.I. Enache, B. Rebours, M. Roy-Auberger, R.Revel,*Journal of Catalysis*, **205** (2002) 346– 353
- [63] P. S. Patil, L. D. Kadam, C. D. Lokhande, *Thin Solid Films* **272** (1996) 29-32
- [64] E. Barrera, L. Huerta, S. Muhl, A. Avila, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **88** (2005) 179–186
- [65] A. Petzold, *Emailul* vol.**1**, Institutul de documentare Tehnică București (1961) pag 79
- [66] V. Pralong, J.-B. Leriche, B. Beaudoin, E. Naudin, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, *Solid State Ionics* 166 (2004) 295–305
- [67] S. Deka, P. A. Joy, *Mat. Chem. Phys.* **100** (2006) 98
- [68] Granquist C G, *Handbook of inorganic electrochromic materials*, Amsterdam:, 1995
- [69] N. Koshizaki, K. Yasumoto, T. Sasaki, *Sensors and Actuators B*, **66** (2000) 122–124
- [70] Y-Q. Chu, Z-W. Fu, Q-Z Qin, *Electrochimica Acta* **49** (2004) 4915–4921
- [71] G. A. H. Mekhemer, H. M. M. Abd-Allah, S. A. A. Mansour, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **160** (1999) 251–259
- [72] A.Ye. Baranchikov, V.K.Ivanov, Y.D. Tretyakov, *Ultrason. Sonochem.* **14** (2007) 131
- [73] L. Zhang, D. Xue, C. Gao, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **267** (2003) 111–114
- [74] W. Moller, S.Takenakaa, N.Buskeb, K.Feltena, J.Heydera, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **293** (2005) 245–251
- [75] F. Gu, C. Li, Y. Hu, L. Zhang, *Journal of Crystal Growth*, **304** (2007) 369–373
- [76] A. Y. Khodakov, J. Lynch, D. Bazin, B. Rebours, N. Zanier, B. Moisson, P. Chaumette, *Journal of catalysis*, **168**, (1997) 16–25
- [77] B.S. Randhava, K. Gandotra, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2005, 1
- [78] G. C. Silva, C. S. Fugivara, G. Tremiliosi Filho, P. T. A. Sumodjo, A. V. Benedetti, *Electrochimica Acta* **47** (2002) 1875-1883
- [79] S. A. Makhlouf, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **246** (2002) 184–190
- [80] M. Bucko, K. Haberko, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27** (2007) 723
- [81] W-L. Yao, J-L. Wang, J. Yang, G-D. Du, *Journal of Power Sources* **176** (2008) 369–372
- [82] Y.Liu, C. Mi, L. Su, X. Zhang, *Electrochimica Acta*, **53** (2008), Issue 5 Pages 2507-2513
- [83] K. Schmidt-Szaowski, K. Krawczyk, J. Petryk, *Applied Catalysis A: General*, **175** (1998) 147-157
- [84] E. Barrera-Calva, J.C. Martinez-Flores, L. Huerta,A. Avila, M. Ortega-Lopez, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **90** (2006) 2523–2531
- [85] T. Yoshino, N. Baba, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **39** (1995) 391-397

- [86] A. U. Mane, S. A. Shivashankar, *Journal of Crystal Growth*, **254** (2003) 368–377
- [87] V. A. de la P.O'Shea, N. Homs, E. B. Pereira, R. Nafria, P. R. de la Piscina, *Catalysis Today* **126** (2007) 148–152
- [88] J.-S Do, C.-H. Weng, *Journal of Power Sources*, **159** (2006) 323–327
- [89] Y. Wang, Z.-W. Fu, Q-Z Qin, *Thin Solid Films* **441** (2003) 19–24
- [90] N. Bahlawane, E. F. Rivera, K. Kohse-Höinghaus, A. Brechling, U. Kleineberg *Applied Catalysis B: Environmental* **53** (2004) 245–255
- [91] H. Yamamoto, T. Naito, M. Terao, T. Shintani, *Thin Solid Films* **411** (2002) 289–297
- [92] [http://webmineral.com/jpowd/JPX/jpowd.php?target\\_file=Co2SiO4\\_3.jpg](http://webmineral.com/jpowd/JPX/jpowd.php?target_file=Co2SiO4_3.jpg)
- [93] A. Franco Jr, V. Zapf, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **320** Issue 5 (2008) 709–713
- [94] <http://wikis.lib.ncsu.edu/index.php/Spinel>
- [95] K. J. Kim, H. K. Kim, Y. R. Park, G. Y. Ahn, C. S. Kim, J. Y. Park, *Hyperfine Interact* **169** (2006) 1363–1369
- [96] C.N. Chinnasamy, M. Senoue, B. Jeyadevan, O. Perales-Perez, K. Shinoda, K. Tohji *Journal of Colloid and Interface Science* **263** (2003) 80–83
- [97] S. M. Montemayor, L. A. Garcia-Cerda, J. R. Torres-Lubian, O. S. Rodriguez-Fernandez, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **42** (2007) 181–186
- [98] J. B. Silva, W. de Brito, N. D.S. Mohallem, *Materials Science and Engineering B* **112** (2004) 182–187
- [99] T. Valdés-Solís, P. Valle-Vigón, M. Sevilla, A.B. Fuertes, *Journal of Catalysis* **251** (2007) 239–243
- [100] E. Mendelovici, R. Villalba, A. Sagarzazu, *Thermochimica Acta*, **318** (1998) 51±56
- [101] S. H. Xiao, W. F. Jiang, L.Y.Li, X. J. Li, *Materials Chemistry and Physics* **106** (2007) 82–87
- [102] M. H. Khedr, A. A. Omar, S. A. Abdel-Moaty, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **281** (2006) 8–14
- [103] D. C. Culita, L. Patron, V. S. Teodorescu, I. Balint, *Journal of Alloys and Compounds* **432** (2007) 211–216
- [104] G.B. Ji, S.L. Tang, S.K. Ren, F.M. Zhang, B.X. Gu, Y.W. Du, *Journal of Crystal Growth* **270** (2004) 156–161
- [105] Y. Ahn, J. Choi, E.H. Kim, *Rev. Adv. Mater. Sci*, **5** (2003) 477–480
- [106] N. Hanh, O.K. Quy, N.P. Thuy, L.D. Tung, L. Spinu, *Physica B* **327** (2003) 382–384
- [107] Y. Suzuki, G. Hu, R.B. van Dover, R.J. Cava, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **191** (1999) 1–8
- [108] S. M. Montemayor, L.A. Garcia-Cerda, J.R. Torres-Lubian, *Materials Letters* **59** (2005) 1056–1060
- [109] Y. F. Cheng, Z. Peng, Z. Xu, C. Liao, C. Yan, *Thin Solid Films*, **339** (1999) 109–113
- [110] E. Manova, T. Tsoncheva, D. Paneva, I. Mitov, K. Tenchev, L. Petrov, *Applied Catalysis A: General* **277** (2004) 119–127
- [111] R. Sani, A. Beitollahi, Y. V. Maksimov, I. P. Suzdalev, *J Mater Sci* **42** (2007) 2126–2131
- [112] C.-H. Yan, Z.-G. Xu, F.-X. Cheng, Z.-M. Wang, L.-D. Sun, C.-S. Liao, J.-T. Jia, *Solid State Communications* **111** (1999) 287–291
- [113] Z. Jiao, X. Geng, M. Wu, Y. Jiang, B. Zhao, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **313–314** (2008) 31–34

- [114] X-M. Liu, S-Y. Fu, H-M. Xiao, C-J. Huang, *Physica B* **370** (2005) 14–21
- [115] J. Ding, X.Y. Liu, J. Wang, Y. Shi, *Materials Letters* **44** (2000) 19–22
- [116] L. J. Cote, A. S. Teja, A. P. Wilkinson, Z. John Zhang, *Fluid Phase Equilibria* **210** (2003) 307–317
- [117] N. Millot, S. Le Gallet, D. Aymes, F. Bernard, Y. Grin, *Journal of the European Ceramic Society* **27** (2007) 921–926
- [118] Y. Kim, D. Kim, C. Lee, *Physica B* **337** (2003) 42–51
- [119] K. Maaz, A. Mumtaz, S.K. Hasanain, A. Ceylan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **308** (2007) 289–295
- [120] T. A. S. Ferreira, J. C. Waerenborgh, M. H. R. M. Mendonça, M. R. Nunes, F. M. Costa, *Solid State Sciences* **5** (2003) 383–392
- [121] J. Li, D. Dai, B. Zhao, Y. Lin and C. Liu, *Journal of Nanoparticle Research* **4**: 261–264 (2002)
- [122] E. Manova, T. Tsoncheva, Cl. Estourne, D. Paneva, K. Tenchev, I. Mitov, L. Petrov, *Applied Catalysis A: General*, **300** (2006) 170–180
- [123] O. Ayala-Valenzuela, J. Matutes-Aquino, R. Betancourt-Galindo, A. Garcia-Cerda, O. Rodriguez Fernandez, P.C. Fannin, A.T. Giannitsis, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **294** (2005) e37–e41
- [124] P. C. Morais, V. K. Garg, A. C. Oliveira, L. P. Silva, R. B. Azevedo, A. M. L. Silva, E. C. D. Lima, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **225** (2001) 37–40
- [125] K. N. Hutchings, M. Wilson, P. A. Larsen, R. A. Cutler, *Solid State Ionics* **177** (2006) 45 – 51
- [126] C. Cannas, D. Gatteschi, A. Musinu, G. Piccaluga, C. Sangregorio, *J. Phys. Chem. B.*, **102** (1998) 7721.
- [127] F. del Monte, M. P. Morales, D. Levy, A. Fernandez, M. Ocana, M.A. Roig, E. Molins, K. O’Grady, C.I. Serna, *Langmuir*, **13** (1997) 3627
- [128] J. H. Paterson, R. Devine, A. D. R. Phelps, *J. Magn. Magn.Mater.* **196** (1999) 394
- [129] T. Tsutaoka, T. Kasagi, K. Hatakeyama, *J. Eur. Cera. Soci.* **19** (1999) 1531
- [130] T. J. Fiske, H. S. Gokturk, D. M. Kalyon, *J. Mater. Sci.* **32** (1997) 5551
- [131] C. Caizer, C. Savii, M. Popovici, *Materials Science and Engineering*, **B 97** (2003) 129
- [132] R. Mathur, D.R. Sharma, S.R. Vadera, S.R. Gupta, B.B.Sharma, N.Kumar, *NanoStruct. Mater.* **11** (1999) 677
- [133] R.Mathur, M. Parihar, S.R.Vadera, N.Kumar, *J. Magn.Soc.* **22** (1998) 273
- [134] R.V. Mangalaraja, P. Manohar, F.D. Gnanam, M. Awano, *J. Mat.Sci.* **39** (2004) 2037
- [135] A.S. de Albuquerque, J.D. Ardisson, E. Bittencourt, W.A. de Almeida Macedo, *Mat.Res.* **2(3)** (1999) 235
- [136] M. Stoia, *Teză de Doctorat*, Seria 2, Nr 2, Editura Politehnica (2007), p15
- [137] M. Zaharescu, M. Crişan, A. Jitianu, D. Crişan, *Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ.(Timisoara)*, **44 (58)**, (1999) 53
- [138] Shifeng Yan, Jianxin Geng, Jianfeng Chen, Li Yin, Yunchun Zhou, Enle Zhou, *Journal of cristal growth* **262** (2004) 415
- [139] X. He, Q. Zhang, Z. Ling, *Mater. Lett.*, **57** (2003) 3031
- [140] C. Caizer, M. Popovici, C. Savii, *Acta Materialia*, **51** (2003) 3607
- [141] X-H. Huang, Z.-H. Chen, *Solid State Communications*, **132** (2004) 845–850
- [142] J.B. Silva, C.F. Diniz, J.D. Ardinson, A.I.C. Persiano, N.D.S. Mohallem, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **272–276** (2004) e1851–e1853



- [143] M.F. Casula, A. Corrias, G. Paschina, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **26** (2003) 667–670
- [144] L. Zhao, H. Yang, Y. Cui, X. Zhao, S. Feng, *J Mater Sci* **42**, (2007) 4110–4114
- [145] X-H. Huang, Z-H. Chen, *Scripta Materialia* **54**, (2006) 169–173
- [146] G. Ennas, M. F. Casula, A. Falqui, D. Gatteschi, G. Marongiu, S. Marras, G. Piccaluga, C. Sangregorio, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **26** (2003) 463–466
- [147] G. Ji, S. Tang, B. Xu, B. Gu, Y. Du, *Chemical Physics Letters* **379** (2003) 484–489
- [148] G. Ennas, G. Marongiu, S. Marras and G. Piccaluga, *Journal of Nanoparticle Research* **6** (2004) 99–105
- [149] T. Meron, Y. Rosenberg, Y. Lereah, G. Markovich, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **292** (2005) 11–16
- [150] S. Zhang, D. Dong, Y. Sui, Z. Liu, H. Wang, Z. Qian, W. Su, *Journal of Alloys and Compounds* **415** (2006) 257–260
- [151] S.W. da Silva, R.C. Pedroza, P.P.C. Sartoratto, D.R. Rezende, A.V. S. Neto, M.A.G. Soler, P.C. Morais, *Journal of Non-Crystalline Solids* **352** (2006) 1602–1606
- [152] D. Carta, A. Corrias, G. Mountjoy, G. Navarra, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **353** (2007) 1785–1788
- [153] Z. Chen, L. Gao, *Materials Science and Engineering B* **141** (2007) 82–86
- [154] D. Zhao, X. Wu, H. Guan, E. Han, *J. of Supercritical Fluids* **42** (2007) 226–233
- [155] X-M. Liu, S.-Y. Fu, L-P. Zhu, *Journal of Solid State Chemistry* **180** (2007) 461–466
- [156] A. G. Belous, O. Z. Yanchevskii, and A. V. Kramarenko, *Russian Journal of Applied Chemistry* (2006) Vol. **79**, No. 3, pp. 345-350
- [157] A. Kosak, D. Makovec, A. Znidarsic, M. Drogenik, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (2004) 959
- [158] M. Bonini, A. Wiedenmann, P. Baglioni, *Physica A* **339** (2004) 86 – 91
- [159] K. J. Kim, Y. R. Park, *Solid State Communications* **127** (2003) 25–28
- [160] V. L. Calero-DdelC, C. Rinaldi, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **314** (2007) 60–67
- [161] F. Congiu, G. Concas, G. Ennas, A. Falqui, D. Fiorani, G. Marongiu, S. Marras, G. Spano, A. M. Testa, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **272–276** (2004) 1561–1562
- [162] P. C. R. Varma, R. S. Manna, D. Banerjee, M. R. Varma, K.G. Suresh, A.K. Nigam, *Journal of Alloys and Compounds*, **453** Issues 1-2 (2008) 298-303
- [163] Y. Shi, J. Ding, H. Yin, *Journal of Alloys and Compounds*, **308** (2000) 290–295
- [164] K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani, *Curr. Opin. Solid St. Mat. Sci.* **6** (2002) 507
- [165] M. Epifani, E. Melissano, G. Pace, M. Schioppa, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27** (2007) 115-123
- [166] A. Franco Jr, E. C.O. Lima, M. A. Novak, P. R. Wells Jr, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **308** (2007) 198–202
- [167] N. Kasapoglu, A. Baykal, Y. Koseoglu, M.S. Toprak, *Scripta Materialia* **57** (2007) 441–444
- [168] C. Cannas, A. Musinu, D. Peddis and G. Piccaluga, *Journal of Nanoparticle Research* **6** (2004) 223–232



- [169] C. Cannas, A. Falqui, A. Musinu, D. Peddis, G. Piccaluga, *Journal of Nanoparticle Research* **8** (2006) 255–267
- [170] M. A. Gabal, A. A. El-Bellihi, S. S. Ata-Allah, *Materials Chemistry and Physics*, **81** (2003) 84–92
- [171] S. S. Hayrapetyan, H. G. Khachatryan, *Microporous and Mesoporous Materials*, **72** (2004) 105–110
- [172] H. L. Trong, A. Barnabe, L. Presmanes, P. Tailhades, *Solid State Sciences*, **10** Issue 5, (2008) 550–556
- [173] S. D. Sartale, C. D. Lokhande, *Ceramics International* **28** (2002) 467–477
- [174] M. C. Terzzoli, Duhalde, S. Jacobo, L. Steren, C. Moina, *Journal of Alloys and Compounds*, **369** (2004) 209–212
- [175] J-P. Zhou, H-C. He, C-W. Nan, *Applied Surface Science*, **253** (2007) 7456–7460
- [176] N. C. Pramanik, T. Fujii, M. Nakanishi, J. Takada, *Journal of Materials Science* **40** (2005) 4169–4172
- [177] F. Benseba, F. Zavaliche, P. L'Ecuyer, R.W. Cochrane, T. Veres, *Journal of Colloid and Interface Science*, **277** (2004) 104–110
- [178] Y-W. Ju, J-H. Park, H-R. Jung, S-J. Cho, W-J. Lee, *Materials Science and Engineering*, **147** (2008) 7-12
- [179] P. Didukh, J.M. Greneche, A. Slawska-Waniewska, P.C. Fannin, Ll. Casas, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **242–245** (2002) 613–616
- [180] C. T. Hsieh, J.T. Lue, *Physics Letters A*, **316** (2003) 329–335
- [181] A. Slawska-Waniewska, P. Didukh, J. M. Greneche, P. C. Fannin, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **215–216** (2000) 227–230
- [182] J. B. Silva, C. F. Diniz, R. M. Lago, N. D. S. Mohallem, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **348** (2004) 201–204
- [183] A. C. Nechifor, E. Andronescu, G.L. Radu, G. Nechifor, *Romanian Biological Sciences*, Vol. **III**, No.1-2, 57–77, 2005
- [184] N. Koshizaki, K. Yasumoto, T. Sasaki, *NanoStructured Materials*, **12**, (1999) pages 971–974
- [185] Y. Zhan, C. Yin, W. Wang, G. Wang, *Materials Letters*, **57** (2003) 3402–3405
- [186] F. W. Oliver, D. Seifu, E. J. Hoffman, V. Webb, *Hyperfine Interactions* **153** (2004) 57–60
- [187] S. S. Bellad, C. H. Bhosale, *Thin Solid Films*, **322** (1998) 93–97
- [188] Z-G. Chen, D-Y. Tang, *Bioprocess Biosyst Eng* **30** (2007) 243–249
- [189] M. Lawecka, M. Kopcewicz, A. Slawska-Waniewska, M. Leonowicz, J. Kozubowski, G.I. Dzhardimalieva, A.S. Rozenberg and A.D. Pomogailo, *Journal of Nanoparticle Research* **5** (2003) 373–381
- [190] A. F. C. Campos, F. A. Tourinho, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara, and J. Depeyrot, *Eur. Phys. J.* **6** (2001) 29–35
- [191] L. A. Garcia-Cerda, M. U. Escareno-Castro, M. Salazar-Zertuche, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **353** (2007) 808–810
- [192] Q. Liu, L. Lai, X. Fu, F. Zhu, J. Sun, H. Rong, M. He, Q. Chen, Z. Xu, *J Mater Sci* **42** (2007) 10113–10117
- [193] S. W. Lee, S. Bae, Y. Takemura, I-B. Shim, T. M. Kim, J. Kim, H. J. Lee, S. Zurn, C. S. Kim, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **310** (2007) 2868–2870
- [194] M. Şincai, D. Gângă, D. Bica, L. Vecaş, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **225** (2001) 235–240

- [195] M. Şincăi, L. Deleanu, D. Argherie, Doina Bica, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **252** (2002) 406–408
- [196] M. Grigorova, H.J. Blythe, V. Blaskov, V. Rusanov, V. Petkov, V. Masheva, D. Nihtianova, L.M. Martinez, J.S. Munoz, M. Mikhov, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **183** (1998) 163-172
- [197] L. A. Garcia-Cerda, V. A. Torres-Garcia, J. A. Matutes-Aquino, O. E. Ayala-Valenzuela, *Journal of Alloys and Compounds*, **369** (2004) 148–151
- [198] A. Rafferty, T. Prescott, D. Brabazon, *Ceramics International*, **34** (2008) 15–21
- [199] X. Huang, Z. Chen, *Journal of Crystal Growth*, **271** (2004) 287–293
- [200] A. G. Avila, E. C. Barrera C, L. A. Huerta, S. Muhl, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **82** (2004) 269–278
- [201] V. Srinivasan, J. W. Weidner, *Journal of Power Sources*, **108** (2002) 15–20
- [202] X. Yang, X. Wang, Z. Zhang, *Journal of Crystal Growth*, **277** (2005) 467–470
- [203] A. K. Srivastava, S. Madhavi, T. J. White, R. V. Ramanujan, *Thin Solid Films*, **505** (2006) 93 – 96
- [204] W. Huang, L. X. Zhou, H. Z. Zeng, X. H. Wei, J. Zhu, Y. Zhang, Y.R. Li, *Journal of Crystal Growth* **300** (2007) 426–430
- [205] X. Xu-xian, H. Ke-long, H. Qiong-qion, *Trans. Nonferrous Met. SOC China* **17**(2007) 1118-1122
- [206] W-W. Wang, *Materials Chemistry and Physics*, **108** (2008) 227-231
- [207] M. Grigorova, H.J. Blythe, V. Blaskov, V. Rusanov, V. Petkov, V. Masheva, D. Nihtianova, L.M. Martinez, J.S. Munoz, M. Mikhov, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **183** (1998) 163-172
- [208] S. D. Bhamre, P. A. Joy, *Sensors and Actuators A*, **137** (2007) 256–261
- [209] C. Xiangfeng, J. Dongli, G. Yu, Z. Chenmou, *Sensors and Actuators B*, **120** (2006) 177–181
- [210] Q. Liu, J. Sun, H Long, X. Sun, X. Zhong, Z. Xu, *Materials Chemistry and Physics*, **108** Issues 2-3 (2008) 269-273
- [211] H.-Y. Lin, Y.-W. Chen, *Materials Chemistry and Physics* **85** (2004) 171–175
- [212] A.T. Balaban, M.Banciu,I.I.Pogany, *Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică*, Editura Științifică și Enciclopedică București (1983) p13, p39, p63, p95
- [213] A. Martucci, D. Buso, M. Guglielmi, L. Zbroniec,N. Koshizaki, M.Post, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **32**, (2004), 243–246
- [214] V. Musat, E. Fortunato, A. M. Botelho do Rego, R. Monteiro, *Thin Solid Films* Volume **516**, Issue 7 (2008) Pages 1499-1502
- [215] S. R. Ahmed, P. Kofinas, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **288** (2005) 219–223
- [216] N. K. Singh, J. P. Singh, R. N. Singh, *International Journal of Hydrogen Energy*, **27** (2002) 895 – 903
- [217] Chao Liu, Adam J. Rondinone, and Z. John Zhang, *Pure Appl. Chem.*, **72** (2000) Nos. 1–2, pp. 37–45
- [218] F. Marx, *Analiza structurală cu raze X*, Institutul Politehnic Traian Vuia Timisoara (1975) p1
- [219] B. K. Vainştein, Simetria cristalelor. *Metodele cristalografiei structurale*, **Vol1**, Ed. Științifică și Enciclopedică București (1989) p260
- [220] E. J. Choi, Y. Ahn, S. Kim, D. H. An, K. U. Kang, B-G. Lee, K. S. Baek, H. N. Oak, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **262** (2003) L198–L202

- [221] M. A. G. Soler, T. F. O. Melo, S. W. da Silva, E. C. D. Lima, A. C. M. Pimenta, V.K. Garg, A. C. Oliveira, P. C. Morais, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **272–276** (2004) 2357–2358
- [222] J-G. Lee, K. P. Chaea, J. C. Sur, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **267** (2003) 161–167
- [223] D. E. Zhang, X. J. Zhang, X. M. Ni, J. M. Song, H. G. Zheng, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **305** (2006) 68–70
- [224] C-R. Lina, C-C. Wang, I-H. Chen, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **304** (2006) e34–e36
- [225] J. Wagner, T. Autenrieth, R. Hempelmann, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **252** (2002) 4–6
- [226] A. Mumtaz, K. Maaz, B. Janjua, S.K. Hasanain, M.F. Bertino, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **313** (2007) 266–272
- [227] G. Baldi, D. Bonacchi, C. Innocenti, G. Lorenzi, C. Sangregorio, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **311** (2007) 10–16
- [228] Don Keun Lee, Young Soo Kang, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **257–258** (2005) 237–241
- [229] I. Barin, O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer (1973)
- [230] D. Gingașu, I. Mandru, L. Patron, O. Carp, D. Matei, C. Neagoe, I. Balint, *J. Alloy Compd*, **425** (2006) 357
- [231] M. Bîrzescu, *Teză de doctorat*, București, 1998
- [232] J. Pâris, R. Pâris, *Bull. Soc. Chim*, vol 4, 1965, p1138
- [233] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.*, **117** (1965) 1442
- [234] K. Nakamoto, P.Y. McCarty, B. Miniatas, *Spectrochim. Acta*, **21** (1965) 379
- [235] W. Brysco, W. Ozga, *J. Thermal. Anal and Cal.*, **35** (1989) 5
- [236] C. G. Macarovici, G. H. Murar, *Rev. Roum. Chim.*, **17** (1972) 847
- [237] C. G. Macarovici, G. H. Murar, *Rev. Roum. Chim.*, **16** (1977) 389
- [238] M. Brezeanu, M. Diculescu, *Rev. Chim*, **28** (1977) 850
- [239] M. Brezeanu, E. Safarica, E. Segal, L. Patron, T. Robu, *Rev. Roum. Chim.* **24** (1982) 137
- [240] M. Brezeanu, E. Tatu, S. Bocai, O. Brezeanu, E. Segal, L. Patron, *Thermochim. Acta*, **78** (1984) 351
- [241] I. Ilie, M. Brezeanu, E. Segal, L. Patron, *Rev. Roum. Chim.*, **32** (1987) 1109
- [242] M. Brezeanu, L. Patron, E. Cvisturean, O. Carp, A. Antoniu, M. Andruh, *Rev Roum. Chim.*, **38** (1993) 1291
- [243] M. Brezeanu, G. H. Dinu, L. Patron, E. Segal, V. Mincu, T. Robu, Brevet Nr. 77973 (1981)
- [244] M. Niculescu, N. Vaszilcsin, M. Bîrzescu, P. Budrugeac, E. Segal, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 65 (2001), 881-889
- [245] M. Niculescu N. Vaszilcsin, C. M. Davidescu, P. Negrea, M. Bîrzescu, P. Budrugeac, *Revue Roumaine de Chimie*, **48(12)**, (2003) 997-1006
- [246] C. Pacurariu, M. Barzescu, I. Lazău, M. Brezeanu, D. Becherescu, *Material engineering*, **Vol II**, nr 2 (2000) 129-140
- [247] M. Ștefănescu, V. Sasca, M. Bîrzescu, *J. Therm. Anal. Calorim*, **56** (1999) 579
- [248] N. Vaszilcsin, M. Bîrzescu, M. Ștefănescu, M. Niculescu, *Bulg. Chem. Commun.*, **29(2)** (1996/97) 293
- [249] M. Bîrzescu, M. Niculescu, M. Ștefănescu, N. Vaszilcsin, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timisoara*, 1995, 40, 54, 83.

- [250] M. Stefanescu, O. Stefanescu, M. Stoia, M. Simon, *Proceedings RICCE XIV* (2005) Vol 1, Section 8, pg. S08-29-37
- [251] M. Ștefănescu, O. Ștefănescu, M. Stoia, C. Lazău, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **88** (2007) 27
- [252] M. Bîrzescu, M. Cristea, M. Ștefănescu, Ghe. Constantin, *Rom. Pat. 102501*, Sept. 27, (1990)
- [253] O. Stefanescu, M. Stefanescu, M. Stoia, **T. Dippong**, *Annals of West University of Timișoara*, **16** (4) (2007) 79-85
- [254] **T. Dippong**, M. Stoia, M. Stefanescu, *Proceeding of XIV<sup>th</sup>, Symposium on Analytical and Environmental Problems*, 24 sept. 2007, Szegen, Hungary, pp 134-138
- [255] M. Stefanescu, **T. Dippong**, M. Stoia, O. Stefanescu, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **94** (2008), 2, 389-393
- [256] **T. Dippong**, M. Stefanescu, M. Stoia, Zilele Academice Timisene, 24-25 mai 2007
- [257] **T. Dippong**, M. Stoia, P. Barvinschi, M. Stefanescu, *Proceeding of XV<sup>th</sup>, Symposium on Analytical and Environmental Problems*, 22 sept. 2008, Szegen, Hungary
- [258] JCPDS – PCPDFWIN versiunea 2.02, JCPDS-ICDD, 1999
- [259] C. Suryanarayana, M. Grant Norton, *X-Ray Diffraction. A Practical Approach*, Plenum Press, New York & London (1998)
- [260] L. Horn, G. Chern, M.C. Chen, P.C. Kang, D.S. Lee, *J. Magn. Magn. Matter.*, **308** (2004) 389
- [261] M. Stefanescu, M. Stoia, **T. Dippong**, O. Stefanescu, P. Barvinschi, *Acta chimica Slovenica* **acceptată**
- [262] M. Stefanescu, M. Stoia, C. Caizer, **T. Dippong**, P. Barvinschi, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **acceptată**
- [263] R. Prasad, Sulaxna and A. Kumar, *J. Therm. Anal. Calorim.* **81** (2005) 441.
- [264] M. Ștefănescu, C. Caizer, C. Muntean, M. Stoia, M. Bîrzescu, *Chem. Bull. „Politehnica Univ”. (Timisoara)*, **45** (2000),59
- [265] M. Stefanescu, M. Stoia, C. Caizer, **T. Dippong**, P. Barvinschi, Comunicare, *ICTAC 14 Thermal Analysis and Calorimetry*, Sao Pedro, Brazilia, 14-18 septembrie 2008
- [266] **T. Dippong**, M. Stefanescu, M. Stoia, P. Barvinschi, Comunicare Conferinta de Chimie, 28-30 mai 2008, Timisoara
- [267] L. I. Casas, A. Roig, E. Molins, J. M. Grenech, J. Asenjo, Y. Tejada, *Appl. Phys.A*, **74** (2002) 591-597
- [268] M. Stefanescu, C. Caizer, M. Stoia, O. Stefanescu, *Acta. Mater*, **54** (2006) 1249, *Acta Mater.* 2006
- [269] M. Stefanescu, C. Caizer, M. Stoia, O. Stefanescu, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials J. O. Adv. Mater.* **7** (2005) 607-614
- [270] M. Stoia, C. Caizer, M. Ștefănescu, P. Barvinschi, I. Julean, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **88** (2007) , 193-200
- [271] M. Ștefănescu, M. Stoia, O. Ștefănescu, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **41** (2007), 71-78
- [272] **T. Dippong**, M. Ștefănescu, M. Stoia, O. Stefanescu, G. Gavris, *Annals of West University of Timișoara*, **16** (4) (2007) 35-42
- [273] R.F.S. Lenza, W.L.Vasconcelos, *J. Non-Cryst. Solids*, **330** (2003) 216
- [274] M. Stoia, M. Stefanescu, **T. Dippong**, O. Stefanescu, P. Barvinschi, *J. Therm. Anal. Calorim.*, trimis

- [275] X. Yang, Q. He, X. He, L. Huang, *Mater. Lett.* **58** (2004) 757
- [276] M. Stoia, M. Stefanescu, **T. Dippong**, O. Stefanescu, P. Barvinschi, Comunicare, *ICTAC 14 Thermal Analysis and Calorimetry*, Sao Pedro, Brazilia, 14-18 septembrie 2008
- [277] M. Ștefanescu, M. Stoia, O. Ștefanescu, **T. Dippong**, Lucrările celui de al 17-lea simpozion anual de comunicări științifice, București, 15 februarie 2008
- [278] C. Pacurariu, I. Lazău, A. Sim, R. Lazău, *Rev. Chim.*, Nr **6** (2003) 487-492
- [279] F. Schlottig, M. Textor, U. Georgi, G. Roewer, *J. Mater. Sci. Lett.* **18** (1999) 599
- [280] M. Wu, Y.D. Zhang, S. Hui, T.D. Xiao, S. Ge, W.A. Hines, J.I. Budnick, *J. Magn. Magn. Mater.* **268** (2004) 232
- [281] L TheilKuhn, A Bojesen, L Timmermann, M. Meedom Nielsen, S Mørup, *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002) 13551
- [282] Y. Lu, Y. Yin, B. T. Mayers, Y. Xia, *Nano Lett.* **3**, 183 (2002)



**Titluri recent publicate în colecția „TEZE DE DOCTORAT”  
seria 2: Chimie**

---

1. **Adina-Elena Segneanu** – *Utilizarea carbonaților organici pentru protejarea grupei amino- și activarea grupei carboxil ale aminiacizilor în sinteze de peptide*, ISBN 978-973-625-431-4, (2007);
2. **Marcela-Elena Stoia** – *Contribuții la obținerea de nanomateriale cu proprietăți magnetice, nedispersate și dispersate în matrici anorganice*, ISBN 978-973-625-463-5, (2007);
3. **Cristian Neanu** – *Contribuții la sinteza și studiul unor compuși anorganici ai hidraților de carbon cu potențială activitate biologică*, ISBN 978-973-625-519-9, (2007);
4. **Maria Daniela Șofei** – *Contribuții la studiul reacțiilor de funcționalizare a compușilor heterociclici cu azot*, ISBN 978-973-625-552-6, (2007);
5. **Ariana-Bianca Martău** – *Efecte induse in vivo de cis-platină asupra hemostaziei biochimice a unor metaboliți proteici și a unor biometale la animale de laborator*, ISBN 978-973-625-765-0, (2008);
6. **Maria Cristina Turoczi** – *Contribuții al studiul utilizării bis(o-nitrofenil) carbonatului în sinteze de derivați funcționali ai acidului carbonic (uree, carbamați, carbonați)*, ISBN 978-973-625-782-7, (2008);
7. **George Daniel Ghibu** – *Caracteristici ale modificărilor homeostazice produse experimental la leporide prin exces de nitrați în apa potabilă*, ISBN 978-973-625-787-2, (2008).



EDITURA POLITEHNICA

