

UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI
INGINERIA MEDIULUI

Ing. MIHAELA-IOANA POPOVICI

MATERIALE OXIDICE CU PROPRIETAȚI DIRIJATE

Teză de doctorat

Conducător științific:
Prof. Dr. Ing. **DUMITRU BECHERESCU**

369 642.439
E

Timișoara
2004

MULȚUMIRI

Îmi exprim mulțumirile și recunoștința Domnului Prof. Dr. Ing. Dumitru Becherescu, conducătorul științific, pentru sprijinul pe care mi l-a oferit la realizarea acestei teze de doctorat. Mulțumirile mele se extind asupra întregii perioade din timpul facultății și după terminarea acesteia, pentru îndrumarea permanentă de care am beneficiat din partea Domniei sale și a întregului colectiv de cadre didactice din cadrul Catedrei de Știința și Ingineria Materialelor Oxidice.

Mulțumesc membrilor comisiei: Doamnei Dr. Maria Zaharescu, Membru Corespondent al Academiei Române, deschizător de drum în știința românească în domeniul materialelor oxidice noi și avansate, în special în metoda sol-gel; Domnului Prof. Dr. Ing. Ioan Lazău, pentru atența examinare a tezei în formă și conținut, observațiile Domniei sale fiind binevenite; Domnului Conf. Dr. Daniel Nižňansky (Universitatea Charles – Praga, Republica Cehă) pentru coordonarea activității mele științifice pe parcursul unui an (stagiu de cercetare finanțat de NATO la Praga) și pentru efortul de a examina teza de doctorat, observațiile și recomandările pertinente.

Sunt deosebit de onorată datorită prezenței în comisie a unor specialiști și personalități în domeniul în care se înscrie tematica tezei de doctorat.

Mulțumesc Domnului Conf. Dr. Ing. Lucian Rusnac, pentru prezența Domniei sale în calitate de președinte al comisiei de doctorat.

Doamnei Dr. Ing. Cecilia Savii îi mulțumesc cu recunoștință pentru sprijinul permanent a Domniei sale atât pe plan profesional cât și pe plan moral, de care am beneficiat în decursul celor aproape 8 ani de cercetare științifică sub îndrumarea sa, pentru sugestiile și comentariile pertinente asupra lucrării de doctorat și pentru încrederea și entuziasmul neconținut care mi l-a insuflat și pentru care păstrez o adâncă considerație.

Doresc să le mulțumesc domnilor Prof. Dr. Ing. Mihai Enache și Prof. Dr. Ing. Ioan Drăgoi, membri ai comisiilor de evaluare a referatelor și examenelor de doctorat și încă o dată mulțumesc domnului profesor Mihai Enache care mi-a îndrumat la universitate primii pași în fascinanta muncă de cercetare științifică.

Mulțumesc domnului Dr. Jan Šubr și Dr. Daniel Nižňansky (Institutul de Chimie Anorganică al Academiei Cehe de Științe), domnului Prof. Dr. Karel Zavěta (Universitatea Charles – Praga), doamnei Dr. Anna Roig și domnului Dr. Elies Molins (Institutul de Știința Materialelor Barcelona care au supervizat activitatea științifică desfășurată în decursul celor două stagii consecutive efectuate la Praga, respectiv Barcelona, care mi-au permis finalizarea acestei teze.

Țin să mulțumesc cu considerație colegilor de grup - Dr. Ing. Corina Enache, Claudia Ionescu, Brândușa Eremie și Mira Popescu, celor din Praga – Jiri Plocek, Georg Caspary și Dr. Josef Buršik și celor din Barcelona – Dr. Lluís Casas, Martí Gich și Dr. Monica Benito.

Mulțumesc conducerii Institutului de Chimie al Academiei Române și Laboratorului de Chimie Anorganică, doamnei Dr. Otilia Costisor, domnului Prof. Mircea Mracec și colegilor Ing. Ramona Tudose și Dr. Ing. Sebastian Muntean, care m-au ajutat considerabil în formarea profesională.

Mulțumesc domnului Dr. fiz. Costică Caizer (Universitatea de Vest Timișoara) care a efectuat și interpretat măsuratori magnetice preliminare pe probe nanocompozite magnetice.

Mulțumesc Academiei Române, Ministerului Educației și Cercetării, Comisiei Europene (programul Marie Curie) și Centrului NATO din Praga care au sprijinit material obținerea rezultatelor prezentate în teză prin stagii de cercetare, granturi și burse.

Mulțumesc familiei și prietenilor al căror nume nu a fost citat, dar care mi-au fost alături mereu.

Timișoara, 19.04.2004

CUPRINS

REZUMAT	5
I. INTRODUCERE	8
I.1. STUDIU BIBLIOGRAFIC	8
II. CONSIDERAȚII GENERALE.....	10
II.1. PARTICULARITĂȚILE MATERIALELOR OXIDICE NANOSTRUCTURATE.....	10
II.1.1. <i>Nanopulberi și Nanocompozite</i>	10
II.1.2. <i>Nanoparticule magnetice</i>	11
II.1.3. <i>Matrici amorfe</i>	12
II.2. COMPORTAREA MAGNETICĂ A MATERIALELOR	14
II.2.1. <i>Generalități</i>	14
II.2.2. <i>Starea superparamagnetică a materialelor</i>	17
II.3. OXIZI DE FIER.....	19
II. 3.1. <i>Proprietățile electronice ale fierului</i>	19
II. 3.2. <i>Structura oxizilor de fier</i>	20
II.3.2.1. α -Fe ₂ O ₃ – hematita	21
II.3.2.2. Fe ₃ O ₄ - magnetita	22
II.3.2.3. γ -Fe ₂ O ₃ – maghemita	23
II.3.2.4. ϵ -Fe ₂ O ₃	24
II.3. 3. <i>Proprietățile magnetice ale oxizilor de fier</i>	25
II.3.3.1. Proprietățile magnetice ale hematitei	25
II.3.3.2. Proprietățile magnetice ale magnetitei	25
II.3.3.3. Proprietățile magnetice ale maghemitei	26
II.3.3.4. Proprietățile magnetice ale ϵ -Fe ₂ O ₃	26
II. 3.4. <i>Transformări de fază ale oxizilor de fier</i>	27
II.3.4.1. Tipuri de transformări structurale	27
II.3.4.2. Modalități de realizare a transformărilor de fază între oxizii de fier	28
II. 3.5. <i>Chimia soluțiilor precursorilor oxidului fierului</i>	30
II.4. METODA SOL-GEL, O RUTĂ NECONVENȚIONALĂ DE OBTINERE A MATERIALELOR OXIDICE	33
II.4.1. <i>Procesul sol-gel. Reacții de hidroliză și condensare</i>	33
II.4.2. <i>Uscarea gelurilor</i>	40
II.4.2.1. Uscare la presiune ambiantă	40
II.4.2.2. Uscarea supercritică	41
II.4.2.3. Porozitatea xerogelurilor și aerogelurilor	43
II.4.3. <i>Tratamentul termic al xerogelurilor rezultate</i>	44
II.4.4. <i>Rezumarea procesului de sinteză</i>	45
III. METODE DE INVESTIGAȚIE	47
III. 1. METODE DE ANALIZA STRUCTURALĂ ȘI TEXTURALĂ UTILIZATE	47
III.1.1. <i>Analiză termică cuplată cu spectrometrie de masă</i>	47
III.1.2. <i>Spectroscopie în infraroșu</i>	48
III.1.3. <i>Difracție cu raze X</i>	49
III.1.4. <i>Microscopie electronică prin transmisie</i>	51
III.1.5. <i>Difracție cu electroni</i>	51

III. 1.6. Suprafața specifică BET și izotermele de adsorbție ale azotului.....	53
III.1.6.1. Modelul BET	53
III.1.6.2. Izoterma BET	54
III.1.6.3. Utilizarea modelului BET pentru măsurarea suprafeței specifice	55
III.1.6.4. Probleme care apar cu izoterma BET	56
III.1.6.5. Adsorbția fizică în adsorbanti mezoporosi	58
III.1.6.6. Determinarea distribuției volumului porilor prin metoda BJH	58
III.1.6.7. Procedura experimentală	60
III.2. CARACTERIZAREA PROPRIETĂȚILOR MAGNETICE.....	61
III.2.1. Măsurători magnetice.....	61
III.2.1.1. Magnetometrie VSM	61
III.2.1.2. Magnetometrie SQUID	61
III.2.1.3. Măsurători de caracterizare magnetică	61
III. 2.2. Spectroscopie Mössbauer.....	62
III.2.2.1. Deplasarea chimică (izomeră) (δ_{Fe})	62
III.2.2.2. Scindare cvadripolară (ΔE_Q).....	63
III.2.2.3. Câmpul magnetic hiperfin (H_{hf})	64
III.2.2.4. Calibrare	65
III.2.2.5. Rafinarea spectrului	66
III.2.2.6. Spectrul Mössbauer al hematitei.....	66
III.2.2.7. Spectrele Mössbauer ale magnetitei	66
III.2.2.8. Spectrele Mössbauer ale maghemitei	67
III.2.2.9. Spectrele Mössbauer ale ϵ - Fe_2O_3	67
III.2.2.10. Procedura experimentală	67
IV. PARTE EXPERIMENTALĂ.....	68
IV.1. NANOCOMPOZITE OXIZI DE FIER - SILICE OBȚINUTE VIA XEROGEL	68
IV.1.1. Nanocompozite sol-gel în sistemul oxid de fier-dioxid de siliciu obținute pornind de la clorură și azotat feric.....	69
IV.1.1.1. Introducere.....	69
IV.1.1.2. Experimental	69
IV.1.1.3. Rezultate și Discuții	70
IV.1.1.4. Concluzii	78
IV.1.2. Formarea nanoparticulelor ϵ-Fe_2O_3 în matrice de silice într-un domeniu de compoziție larg.....	80
IV.1.2.1. Introducere.....	80
IV.1.2.2. Experimental	83
IV.1.2.3. Rezultate și Discuții	84
IV.1.2.4. Concluzii	92
IV.1.3. Formarea nanofazei ϵ-Fe_2O_3 în matrice de SiO_2 prin metoda sol-gel de sinteză în două etape în mediu acid.....	94
IV. 1.3.1. Introducere.....	94
IV.1.3.2. Experimental	94
IV.1.3.3. Rezultate și Discuții	94
IV.1.3.4. Concluzii	100
IV.1.4. Prepararea sol-gel a nanocompozitelor cu conținut de 29 % Fe_2O_3 în diferite condiții umede și tratament termic în aer	101
IV.1.4.1. Introducere.....	101
IV.1.4.2. Experimental	101
IV.1.4.3. Rezultate și Discuții	101

IV.1.4.4. Concluzii	102
IV.1.5. Sinteza sol-gel, în două etape, prin utilizarea unor precursori feroși...	104
IV.1.5.1. Introducere.....	104
IV.1.5.2. Experimental	104
IV.1.5.3. Rezultate și Discuții	105
IV.1.5.4. Concluzii	111
IV.1.6. Prepararea nanocompozitelor $Fe_2O_3-SiO_2$ cu conținut de maghemită și /sau magnetită în intervalul de concentrații 5-100 % Fe_2O_3.....	112
IV.1.6.1. Introducere.....	112
IV.1.6.2. Experimental	112
IV.1.6.3. Rezultate și Discuții	113
IV.1.6.4. Concluzii	121
IV.2. NANOCOMPOZITE OXIZI DE FIER-SILICE OBȚINUTE ÎN FORMĂ DE AEROGELURI	122
IV.2.1. Aerogeluri oxid de fier-silice sintetizate prin metoda sol - gel in situ ...	124
IV.2.1.1. Introducere.....	124
IV.2.1.2. Experimental	124
IV.2.1.3. Rezultate și Discuții	125
IV.2.1.4. Concluzii	127
IV.2.2. Prepararea aerogelurilor oxid de fier-dioxid de siliciu prin metoda sol-gel în cataliză acidă și impregnare.....	128
IV.2.2.1. Introducere.....	128
IV.2.2.2. Experimental	128
IV.2.2.3. Rezultate și Discuții	128
IV.2.2.4. Concluzii	133
IV.2.3. Comparație texturală și structurală a aerogelurilor oxid de fier – dioxid de siliciu sintetizate prin proces sol – gel într-o treaptă, respectiv doua trepte acido-bazic și metoda impregnării	134
IV.2.3.1. Introducere.....	134
IV.2.3.2. Experimental	134
IV.2.3.3. Rezultate și Discuții	134
IV.2.3.4. Concluzii	135
IV.2.4. Prepararea aerogelurilor nanocompozite oxid de fier-dioxid de siliciu prin proces sol-gel în două trepte acido bazice la raport de hidroliză înalt și metoda impregnării.....	136
IV.2.4.1. Introducere.....	136
IV.2.4.2. Experimental	136
IV.2.4.3. Rezultate și Discuții	136
IV.2.4.4. Concluzii	140
IV.2.5. Aerogeluri oxid de fier-dioxid de siliciu preparate cu diferiți catalizatori acizi.....	141
IV.2.5.1. Introducere.....	141
IV.2.5.2. Experimental	141
IV.2.5.2. Rezultate și Discuții	141
IV.2.5.4. Concluzii	145
IV.3. NANOCOMPOZITE OBȚINUTE PRIN METODA AEROGEL CU CONȚINUT DE NICHEL.....	146
IV.3.1. Nanocompozite nichel metalic - dioxid de siliciu obținute prin metoda aerogel.....	146
IV.3.1.1 Introducere.....	146

IV.3.1.1 Introducere.....	146
IV.3.1.2. Experimental	146
IV.3.1.3. Rezultate și Discuții	147
IV.3.1.4. Concluzii	151
IV.3.2. Nanocompozite de ferita de nichel- dioxid de siliciu tip aerogel.....	152
IV.3.2.1. Introducere.....	152
IV.3.2.2 Experimental	152
IV.3.2.3. Rezultate și Discuții	152
IV.3.2.4. Concluzii	154
V. CONCLUZII FINALE ȘI CONTRIBUȚII	155
VI. BIBLIOGRAFIE	167
VII. ANEXE	177

Rezumat

Scopul lucrării constă în cercetarea, perfecționarea și dezvoltarea unor noi tehnici de lucru, în cadrul unor metode de sinteză neconvenționale, pentru a contribui la crearea unei baze de date necesară controlului parametrilor de proces și proiectării unor materiale oxidice nanocompozite, avansate și noi, cu proprietăți structurale, texturale și magnetice neobișnuite.

S-a urmărit obținerea unor materiale nanocompozite conținând o faza magnetică, cu particule de dimensiuni nanometrice, dispersată în matrice de dioxid de siliciu amorf prin utilizarea metodei sol-gel. Faza cristalină și magnetică sintetizată se bazează în principal pe oxizi de fier.

Materialele compozite combină diferite tipuri de faze în scopul obținerii proprietăților sinergetice, dificil de atins de fiecare material component în parte.

Procesul sol-gel poate fi utilizat atât pentru generarea matricii cât și pentru includerea unei nanofaze în porii matricii.

Matricea de silice prezintă o influență benefică asupra proprietăților nanoparticulelor de oxid de fier și conduce la obținerea unor noi materiale cu aplicații potențiale în magnetism, medicină, cataliză și magneto-optică.

Obiectivele temei de cercetare:

- Sinteza prin metoda sol-gel via xerogel, respectiv aerogel a unor nanocompozite magnetice ca oxid de fier-silice (sisteme $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ și $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$);
- Obținerea și caracterizarea unei faze rare $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ în matrice de silice;
- Studii experimentale privind efectul parametrilor de reacție (natura și concentrația precursorilor, concentrația fazei incluse în matrice, pH, catalizator, aditivi, temperatură, presiune), a atmosferei și tratamentelor termice asupra caracteristicilor structurale, texturale și magnetice ale produsului final;
- Obținerea nanocompozitelor în formă monolitică prin utilizarea procesului de uscare supercritică cu porozitate și suprafețe specifice superioare;
- Caracterizarea probelor din punct de vedere, structural, textural și magnetic;
- Stabilirea factorilor de corelație între proprietățile materialului și parametrii de proces.

S-a urmărit evitarea amestecului de faze cristaline în nanocompozite, obținerea unei anumite faze cristaline sub formă de particule uniform dispersate în matrice, cu distribuție dimensională cât mai îngustă, cu comportament superparamagnetic și/sau ferimagnetic, pentru optimizarea valorilor magnetizării de saturație și a câmpului coercitiv.

Teza este constituită în principal din două părți distincte:

- considerații generale și studiu bibliografic;
- partea experimentală.

Pe capitole, teza este structurată astfel:

- capitolul **Introducere (I)** care trece în revistă cercetările făcute pe plan mondial în prezent asupra temei studiate (Studiu bibliografic I.1);
- capitolul **Considerații Generale (II)**, în care se prezintă:
 - Particularitățile materialelor oxidice nanostructurate (II.1) (nanopulberi și nanocompozite), și ale posibilităților cunoscute de obținere a acestora, urmată de prezentarea caracteristicilor nanoparticulelor magnetice și matricilor amorfe;

- Comportarea magnetică a materialelor (II.2) ce cuprinde generalități referitoare la magnetismul materialelor, cu detalierea comportamentului superparamagnetic al materialelor și condițiile în care acesta se manifestă;
- Oxizi de fier (II.3), în care se descriu pe scurt proprietățile electronice ale fierului, structura și proprietățile magnetice ale oxizilor de fier considerați, precum și tipul de transformări de fază ce decurg în oxizi în general, a modalităților cunoscute de realizare a transformărilor între oxizii de fier și chimia soluțiilor precursorilor de oxizi de fier;
- Metoda sol-gel, o rută neconvențională de obținere a materialelor oxidice (II.4) cuprinde descrierea procesului sol-gel, în speță a reacțiilor de hidroliză-condensare, a mecanismelor de formare a gelurilor, precum și factorii care influențează procesul, uscarea gelurilor, via xerogel și via aerogel, precum și tratamentele termice aplicate în cazul xerogelurilor.

Aceste două capitole prezintă o sinteză comparativă și o analiză critică de interes pentru subiectul abordat în teză.

- capitolul **Metode de Investigație (III)** care cuprinde descrierea principiilor de lucru și prezentarea unor date sumare privind aparatura și condițiile de măsurare:

- Metode de analiză structurală și texturală utilizate (III.1) (analiză termică cuplată cu spectrometrie de masă, spectroscopie în infraroșu, difracție de raze X, microscopie electronică prin transmisie, difracție de electroni, suprafață specifică BET și izotermele de adsorbție-desorbție a azotului);
- Caracterizarea proprietăților magnetice (III.2) (măsurători magnetice prin magnetometrie VSM și SQUID, precum și spectroscopie Mössbauer).

Trebuie menționat faptul că spectroscopia Mössbauer este o tehnică care aduce pe lângă informații magnetice, și informații structurale, fiind în contextul de față o tehnică foarte uzitată, deosebit de utilă în identificarea diferitelor faze ale oxizilor de fier.

- capitolul **Parte Experimentală (IV)**, partea cea mai importantă a tezei ca întindere și conținut este compusă din trei subcapitole care prezintă sinteza și caracterizarea nanocompozitelor:

- Nanocompozite oxid de fier-dioxid de siliciu sintetizate via xerogel ce conține 6 secțiuni;
- Nanocompozite oxid de fier-dioxid de siliciu sintetizate via aerogel ce conține 5 secțiuni;
- Nanocompozite sintetizate via aerogel cu conținut de nichel (sistemele Ni/SiO₂ și NiFe₂O₄/SiO₂). Aceste două sisteme au fost alese pentru comportamentul fero- respectiv ferimagnetic prezentat de aceste materiale, alegerea feritei de nichel încadrându-se într-o încercare de a investiga un sistem mai complex în care fierul este introdus în matrice alături de nichel.

- capitolul de **Concluzii Finale (V)**, prezintă sistematic concluziile rezultate din fiecare studiu experimental cu sublinierea contribuțiilor originale aduse, precum și a limitelor întâlnite și perspectivele de continuare a cercetărilor întreprinse.

- în final este prezentată **Bibliografia (VI)** utilizată în teză, precum și **Anexele** care prezintă date structurale și magnetice din literatură la care se fac referințe în lucrarea de față.

În cadrul unor subcapitole referitoare la sinteza fazei ϵ -Fe₂O₃ în matrice de silice, a nichelului metalic și a feritei de nichel s-a prezentat succint stadiul actual al cercetărilor pe plan mondial asupra subiectului abordat pentru a face posibilă o analiză critică a datelor de literatură în scopul comparației rezultatelor experimentale cu cele deja raportate.

S-au obținut nanocompozite cu comportament superparamagnetic și valori ridicate ale magnetizării în corelație cu dimensiunea particulelor fazei superparamagnetice. A fost posibilă obținerea unor nanocompozite cu particule ferimagnetice monodomeniale având câmp coercitiv ridicat, ($\sim 0,2T$ la temperatura camerei).

În condiții definite, oxizii de fier obținuți în această teză sunt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și Fe_3O_4 cu caracteristici specifice.

Faza $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ în matrice de silice a fost obținută sub forma de nanoparticule cu o puritate 95-100% la dimensiuni medii ale particulelor de aproximativ 10-11 nm. Obținerea fazei epsilon a oxidului feric de puritate ridicată la concentrații mici deschide problema continuării cercetărilor în vederea optimizării conținutului de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ în matrice.

Metoda de impregnare a gelurilor de silice ca o abordare diferită de preparare a nanocompozitelor magnetice s-a dovedit a fi o cale adecvată de preparare a nanofazelor magnetice ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Ni metalic, ferită de nichel) direct în urma uscării supercritice, fără a fi necesare tratamente termice ulterioare.

I. INTRODUCERE

I.1. Studiu bibliografic

Prepararea și caracterizarea compozitelor conținând particule magnetice situate în domeniul nanometric sunt intensiv investigate pentru aplicațiile lor potențiale în obținerea mediilor magnetice [1], a imaginilor electronice color [2], a memoriilor magnetice pentru calculatoare, a dispozitivelor magneto-optice [3], în refrigerare magnetică [4], bioprosesare [5], cataliză [6], [7], [8], ferrofluide [9], protecția mediului [10] sau medicină [11]. Un obstacol critic în obținerea și menținerea unui material la scară nanometrică este tendința particulelor de a se aglomera. Prin utilizarea silicei amorfe poroase ca matrice non-magnetică, este posibilă izolarea nanoparticulelor magnetice [12].

În general, trei metode importante sunt utilizate în scopul preparării nanoparticulelor de oxid de fier în matrice de silice.

O prima metodă raportată în acest sens se bazează pe impregnarea umedă a oxidului de siliciu calcinat cu o sare Fe(III) [13] urmată de reducere la temperaturi ridicate sub atmosfera reducătoare [6], [14]. A doua metodă, cunoscută ca sinteza în flacără, presupune piroliza unui amestec precursor compus dintr-un compus organic al siliciului și un compus al fierului, formarea nanocompozitului realizându-se prin depunere din stare de vapori [15]. Recent, s-a raportat obținerea nanoparticulelor de oxid de fier cu bune rezultate printr-o combinație a celor două metode [16].

Totuși, cea mai accesibilă cale este procesarea sol-gel. Procesul se bazează pe hidroliza unui alcoxid al siliciului cum este tetraoxidul de siliciu și condensarea speciilor polimerice rezultate într-un mediu hidroalcoolic ce conține sărurile metalice precursore. Procesele de polimerizare conduc la formarea unui gel difazic, ce constă într-un schelet solid format din legături siloxanice și dintr-o fază lichidă ce conține acvocationii metalului.

Când faza lichidă, formată în principal din apă și solvent, este îndepărtată, gelul umed se transformă, în condiții atmosferice normale, într-un *xerogel* prin uscare la temperaturi ordinare.

Prin tratament termic ulterior, xerogelurile sunt transformate într-o rețea polisiloxanică și faza metalică oxidică cristalizează în porii matricei.

S-au raportat trei moduri de preparare a compozitelor $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$:

- Dispersia nanoparticulelor de oxid de fier presintetizate precum maghemita [17] sau magnetita [18] într-un sol de silice utilizând trioxid de siliciu [19] sau tetraoxid de siliciu [20];
- *Sinteza in-situ*: aceasta metodă utilizează compuși ferici și feroși dizolvați într-un solvent sau un amestec de solvenți care apoi sunt ușor amestecați cu sursa matricei (alcoxidul de siliciu). Solul omogen rezultat este mai apoi convertit într-un gel, care conține ionii fierului dispersați în interiorul porilor [21-31].
- *Sinteza prin impregnare* cu o sare solubilă feroasă a matricei de silice presintetizate [22], [31].

În toate cazurile, gelurile sunt supuse tratamentului termic la diferite temperaturi în scopul obținerii oxidilor de fier. Rezultatele obținute diferă, probabil datorită sensibilității ridicate a procesului sol-gel la parametrii de lucru (precursori, solvent, concentrație, pH, tratament termic). S-a raportat formarea *hematitei* ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

[21, 22, 31, 32], ori *maghemitei* ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), care ulterior se transformă la temperaturi mai ridicate în hematită [23], [25-30], [33]. Studiul proprietăților structurale și magnetice, realizat prin spectroscopie Mössbauer pentru nanocompozitele sol-gel obținute *in situ*, arată că este posibil ca o altă fază cristalină a fierului, faza epsilon ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$), să fie prezentă. Aceasta ipoteză a fost mai întâi introdusă de Chaneac [18], Viart [34] și Dormann [35]. În anul 1998, este publicat un studiu aprofundat al fazei epsilon în ceea ce privește structura și proprietățile magnetice prin difracție cu raze X și spectroscopie Mössbauer [36]. Alte studii recente realizate de Cannas [30], care utilizează etilenglicol ca solvent în procesul sol-gel arată că maghemita se formează dintr-o fază dezordonată a oxidului de fier – *ferihidrita*, care este o fază intermediară .

Nanocompozitele oxid de fier-silice în forma materialelor monolitice se pot obține ca *aerogeluri* prin uscare supercritică la presiune ridicată, amestecând alcoxizii de siliciu și precursorii Fe(III) în faza *inițială* a procesului sol-gel [37-48].

S-a raportat obținerea prin uscare supercritică a ferihidritei [37-40, 45, 46] oxid de fier amorf [38-41, 47], faze multiple [38],[40] sau $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [49]. Cu toate acestea, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sau $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, pot fi adesea obținute numai prin tratamentul termic al aerogelurilor [37-41], [47].

În această lucrare se prezintă în principal sinteza și caracterizarea materialelor oxidice în sistemul oxid de fier/silice, în scopul obținerii de materiale magnetice în stare nanocristalină.

Metoda de sinteză utilizată este procesul sol-gel, utilizând diferite săruri ale fierului și tetraoxidul de siliciu ca și precursori prin preparare *in situ* sau prin *impregnare* cu săruri de fier a gelurilor de silice preparate în prealabil. Gelurile conținând fier sunt ulterior supuse tratamentelor termice în vid, aer sau atmosferă de azot în scopul obținerii fazei cristaline a oxidului de fier sau prin uscare supercritică în autoclavă în condițiile hipercritice ale etanolului. Sintezele s-au realizat la raport fix de hidroliză prin metoda *in situ* sau prin *impregnare*. S-a studiat influența precursorilor fierului, a sintezei într-o singură etapă sau două, de hidroliză-condensare, și utilizarea catalizatorilor în procesul sol-gel, a concentrației oxidului de fier în matrice de silice, și a condițiilor de tratament termic, asupra proprietăților magnetice ale produsului final.

Rezultatele promițătoare obținute utilizând metoda de *impregnare* a gelurilor de silice în scopul sintezei nanocompozitelor cu proprietăți magnetice au motivat încercările ulterioare de sinteză a nanocompozitelor magnetice bazate pe alte metale (ex. Ni) cu rezultate satisfăcătoare care de asemenea sunt prezentate în teză.

II. CONSIDERAȚII GENERALE

II.1. Particularitățile materialelor oxidice nanostructurate

II.1.1. Nanopulberi și Nanocompozite

Termenul de nanoparticulă este utilizat în general în comunitatea cercetătorilor din domeniul științei materialelor pentru a defini un sistem de particule cu diametre mai mici de 100 nm [50]. Un concept înrudit, “cluster”, desemnează sisteme de nanoparticule, cu un conținut mai mic decât 10^4 molecule sau atomi, a căror dimensiune este de ordinul a câtorva nanometri.

Ordinul de mărime a dimensiunilor nanoparticulelor este cauza proprietăților diferite (electronice, optice, electrice, magnetice și chimice) ale acestora. Având o dimensiune cuprinsă între cea moleculară și microscopică proprie materialelor în stare solidă, nanoparticulele posedă proprietăți hibride, neobișnuite care încă nu au fost complet elucidate [51].

Dezvoltarea unor noi metode de obținere a nanomaterialelor, în care să existe un control efectiv asupra proprietăților morfologice și structurale la scala nanometrică, reprezintă un factor de mare importanță în dezvoltarea nanotehnologiilor, nanoștiinței în general și a cercetării materialelor avansate în particular. Aceasta permite proiectarea unor nanostructuri funcționale cu proprietăți specifice predeterminate.

În acest sens, o importanță semnificativă prezintă implementarea ideilor și metodelor interdisciplinare, care și-au dovedit deja eficacitatea și este recunoscut faptul că tehnicile chimice și fizico-chimice cum sunt procesele de autoasamblare și autoorganizare reprezintă perspective viabile pentru viitorul fabricației nanostructurilor și nanomaterialelor cu funcționalități speciale [52].

Clusterelor și nanoparticulelor sunt considerate în mod curent elementele constructive de bază pentru dezvoltarea de funcționalități în domeniul nanoelectronic și nanotehnologiilor [53], [54], [55], alături de introducerea și perfecționarea unor noi metode de control al structurii și compoziției, necesare organizării acestora la scală nanometrică.

Proprietățile specifice nanomaterialelor sunt atribuite diferențelor de structură ce apar în regiunile de interfață și suprafață comparativ cu cele din interiorul particulei.

În cazul unui material solid cu o densitate ridicată de interfețe este previzibilă și o concentrație ridicată de defecte. Când fracțiunea volumică a defectelor depășește o anumită limită, proprietățile materialului sunt puternic influențate, fapt care poate conduce la schimbări radicale ale acestora.

Luând în considerare faptul că particulele solide interacționează unele cu altele doar la nivelul interfețelor, este evident că proprietățile de suprafață sunt de un mare interes. Efectele de suprafață pot fi explicate în general prin intermediul a doi parametri: tensiunile superficiale a căror origine poate fi găsită în discontinuitățile volum/suprafață și energia de suprafață indusă de apariția unor legături chimice libere sau labile în apropierea suprafeței, care vor altera proprietățile termodinamice ale materialului respectiv.

În scopul sintezei pulberilor nanocristaline au fost utilizate tehnici care includ: condensarea în atmosferă de gaz inert (inert gas-condensation) [56],[57], măcinare (ball milling) [58],[59], conversie prin pulverizare (spray conversion processing) [60], descărcări în gaze (sputtering) [61], electrodepunere (electrodeposition) [62], prelucrări în plasmă (plasma processing) [63], conversie din polimeri precursori (polymer precursor conversion) [64],[65],[66] etc.

Încercările de consolidare a nanopulberilor prin metode clasice de sinterizare au fost împiedicate de imposibilitatea de a păstra dimensiunile ultrafine ale particulelor în materialul sinterizat. Acest inconvenient este provocat de suprafața specifică neobișnuit de mare a nanoparticulelor, generatoare de forțe motrice care favorizează creșterea particulelor.

Este de așteptat să apară proprietăți distincte ale materialelor nanocristaline în compozite mai degrabă decât în materiale monofazice.

Termenul de “materiale nanocompozite” a fost introdus în cazul materialelor ceramice de către Roy, Komarneni și colab. în urmă cu douăzeci de ani [67],[68].

Un material nanocompozit constă, în această accepțiune, din cel puțin o fază ultrafină cu dimensiuni de ordinul a câtorva nm sau zecilor de nm. Fazele de dimensiuni nanometrice pot fi prezente sub diferite forme (particule sferice, lamelare, fibroase etc.) și în general sunt dispersate într-o matrice. Fazele solide coexistente pot fi în stare amorfă, semicristalină sau cristalină.

Abordarea sistemelor nanocompozite este justificată de efectul de optimizare a proprietăților globale (mecanice, chimice, structurale, optice, electrice și magnetice) comparativ cu proprietățile individuale ale fazelor componente.

Tehnica sol-gel oferă posibilități variate de a produce atât materiale ultraomogene cât și materiale nanocompozite heterogene [69].

Numeroase referințe bibliografice raportează utilizarea unor metode neconvenționale, inclusiv sol-gel, în scopul obținerii de materiale nanocompozite:

Metodele non-sol-gel includ:

- (a) metode mecanice [70];
- (b) separarea fazelor dintr-o soluție solidă metastabilă [71];
- (c) precipitarea de nanoparticule într-o matrice prin piroliza fazelor polimerice sau nepolimerice [72];
- (d) depuneri chimice din vapori [73].

Metodele sol-gel includ:

- (a) amestecarea a două soluri de nanoparticule [74];
- (b) infiltrarea unui sol într-o matrice poroasă presintetizată (impregnare) [75];
- (c) gelifierea *in-situ* prin încapsularea unui sol de nanoparticule într-un gel precursor al matricii [76], [77];
- (d) sinteza pornind de la microemulsii [78],[79].

II.1.2. Nanoparticule magnetice

Particulele magnetice cu dimensiuni la scară nanometrică prezintă interes datorită diversității și multitudinii aplicațiilor tehnologice care necesită proprietăți magnetice speciale, proprietăți pe care aceste sisteme le posedă fiind considerabil diferite de cele ale materialelor magnetice clasice.

Spre deosebire de materialele magnetice clasice cu structura multidomenială, particulele magnetice având dimensiuni situate sub o limita critică, au o comportare magnetică monodomenială, manifestând comportări particulare cum ar fi

superparamagnetismul [80], [81] și fenomenul “quantum tunneling of the magnetization” [82]. Nanoparticulele superparamagnetice sunt caracterizate de o remanență magnetică și câmp coercitiv zero sau apropiat de zero, în timp ce păstrează valori semnificative ale magnetizării de saturație având aplicații potențiale în tehnologiile medicale de diagnostic, produse farmaceutice sau în sisteme de bioseparare magnetică a celulelor [83],[84] ori în tehnologiile de refrigerare magnetică [85].

În sistemele de nanoparticule magnetice monodomeniale, spinii magnetici sunt aliniați producând un moment magnetic total în aceeași direcție. În cazul elementelor feromagnetice Fe, Co, Ni s-a raportat un interval de ordinul a câtorva zeci de nanometri care cuprinde dimensiunea critică corespunzătoare structurilor monodomeniale. În plus, s-au raportat valori ale câmpului coercitiv neobișnuit de mari în cazul particulelor magnetice nanoscopice [86]. Aplicațiile bazate pe materiale magnetice de înregistrare cu înaltă densitate necesită câmpuri coercitive foarte ridicate (reprezentând rezistența la demagnetizare) precum și valori ridicate ale magnetizării. S-a arătat că valoarea maximă a coercitivității în cazul materialelor nanocristaline s-a obținut pentru cristalite cu dimensiuni apropiate celor caracteristice particulelor monodomeniale [87]. Scăderea sau creșterea dimensiunii cristalitelor față de cele corespunzătoare monodomeniilor conduce la o scădere bruscă a câmpului coercitiv.

II.1.3. Matrici amorfe

Matricile amorfe poroase joacă un rol activ în determinarea proprietăților nanostructurilor oaspete dezvoltate, oferind un mediu prielnic de dispersie [88].

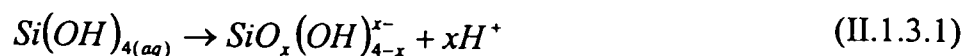
Dintre materialele poroase gazdă raportate, în care s-au dezvoltat faze magnetice nanostructurate se menționează:

- *matrici anorganice*: silice [89], [90] alumină [91], oxid de magneziu [92], carbon mezoporos [93], sticlă poroasă [94];
- *matrici organice*: diferiți polimeri cum ar fi derivați ai polistirenului [2], [95], alcool polivinilic [96], [97], [98], polivinilpiridina [99], poliimina [100] și poliacetat de vinil [101];
- *matrici hibride anorganice/organice*: polimeri de silice legați transversal cu alcool polivinilic [102] ori cu polimetacrilat de metil [103].

Matricile gelice de silice pot fi obținute cu ușurință din precursori alcoxizi, mai frecvent utilizați fiind tetraoxidul de siliciu (TEOS), respectiv tetrametoxidul de siliciu (TMOS), prin metoda sol-gel. Compușii organo-silicici prezintă abilitatea de a forma polimeri siloxanici.

Starea de oxidare (Z) cea mai importantă a siliciului este +4, raza ionică este 0.42 Å, și numărul de coordinare (N) este cel mai adesea 4. Sarcina parțială pozitivă a siliciului $\delta(\text{Si})$ în TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) este +0.32. Electropozitivitatea redusă pune siliciul în poziția de a fi mai puțin susceptibil atacului nucleofilic. Când $N=Z$, creșterea numărului de coordinare nu poate avea loc spontan în prezența reactanților nucleofilici.

Comportamentul ionului de siliciu în soluție apoasă este puternic influențat de pH. Sub pH 7, specia mononucleară predominantă în soluție este $\text{Si}(\text{OH})_4$. La valori ale pH-ului mai mari decât 7, continuarea hidrolizei are ca rezultat specii anionice conform reacției ilustrată de ecuația II.1.3.1:



unde $SiO(OH)_3^-$ este specia mononucleară predominantă la $pH > 7$. Din cauza faptului că specia $SiO(OH)_3^-$ este un acid foarte slab, specia $SiO_2(OH)_2^{2-}$ poate fi observabilă în cantități apreciabile numai la valori ale pH-ului superioare valorii 12.

Aceste specii monomerice polimerizează, prin reacții de condensare, pentru a forma particule primare care în continuare formează agregate și ulterior cresc dezvoltând particule mai mari. Reacțiile de condensare decurg în sensul maximizării numărului legăturilor siloxanice Si-O-Si și minimizării numărului grupărilor terminale de hidroxil prin condensări interne. În acest fel, se formează rapid cicluri cărora li se atașează monomeri, realizându-se particule tridimensionale care joacă rol de nuclee de creștere. În continuare, particulele cresc în dimensiune și în același timp scade numărul lor pe măsură ce particulele mici (mai solubile) se dizolvă și se leagă de nucleele mai mari (mai puțin solubile). Particulele se leagă formând lanțuri din care se dezvoltă rețele tridimensionale care la rândul lor se extind în întreg mediul lichid, în final formând împreună cu acesta gelul de silice, numit în general gel umed [104].

Cea mai evidentă însușire a unui gel uscat de silice (xerogel sau aerogel) este porozitatea, caracteristică care conferă gelurilor proprietăți imposibil de obținut prin metode convenționale (ceramică) cum ar fi indici de refracție scăzuți ai xerogelurilor și foarte scăzuți în cazul aerogelurilor, suprafețe specifice mari, transparență și conductivități scăzute (termică, electrică).

Un gel cu o rețea polimerică “dezordonată” poate fi obținut mult mai ușor pornind de la precursori ai siliciului comparativ cu utilizarea ca precursori a alcoxizilor altor elemente. Diferența între capacitatea de a forma o rețea dezordonată de tipul -(M-O)- între precursorii Si față de cei ai altor elemente M a fost corelată cu diferența între caracterul ionic al legăturilor Si-O și M-O în oxizi.

Fracțiunea ionică ($0 \leq f_{ionica} < 1$) a legăturilor covalente polare a fost estimată de către Pauling, prin formula semiempirică II.1.3.2:

$$f_{ionic} = 1 - e^{-\frac{(\chi_M - \chi_O)^2}{4}} \quad (II.1.3.2)$$

unde χ_M și χ_O sunt electronegativitățile Allred-Rochow ale speciilor M și O.

Fracțiile ionice rezultate sunt ~0.54, 0.64, 0.70, 0.71 și 0.78, pentru oxizii SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , și respectiv Na_2O .

Legătura Si-O în SiO_2 se consideră ca ar avea un caracter covalent în proporție de aproximativ 50%. Acest motiv este deja suficient pentru ca distribuția unghiurilor legăturilor “Si-O-Si” să fie relativ extinsă, existând posibilitatea formării unei “rețele dezordonate” [105].

Structurile dioxidului de siliciu amorf și cristalin au la bază aceeași organizare atomică, doar că în cazul fazei amorfe lipsește ordinea la lungă distanță. Pot fi menționate câteva dintre cele mai importante caracteristici comune: în ambele faze pot fi identificate ca elemente structurale de bază tetraedrele $[SiO_4]$ care sunt legate între ele prin punți de oxigen colț-colț având posibilitatea de a forma rețele infinite.

Trăsătura specifică și remarcabilă a silicei amorfe este însă posibilitatea de a juca rol de gazdă pentru diferiți componenți – oaspeți organici și/sau anorganici. În cazul de față, caracterul izolator și non-magnetic al matricii de silice amorfă reprezintă elementul esențial pentru rolul de separare al fazelor cristaline magnetice păstrându-le în stare de distribuție aleatoare în interiorul porilor cu dimensiuni nanometrice.

II.2. Comportarea magnetică a materialelor

II.2.1. Generalități

Originea magnetismului trebuie căutată în fenomene legate de mișcarea orbitală și de spin a electronilor și modul în care aceștia interacționează.

Comportamentul magnetic al materialelor le clasifică în cinci grupe majore:

- diamagnetice;
- paramagnetice;
- feromagnetice;
- ferimagnetice;
- 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. Diamagnetismul nu poate fi observat însă la toate substanțele. Aceasta se explică prin aceea că, în unele cazuri, efectul diamagnetic este ecranat de efectul paramagnetic.

Materialele paramagnetice prezintă moment magnetic de spin net permanent datorită faptului că structura electronică în atomii, ionii sau moleculele individuale conține 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 diamagnetismului, magnetizarea revine la 0 când câmpul magnetic extern este îndepărtat.

În prezența câmpului magnetic aplicat, apare o aliniere parțială a momentelor magnetice atomice, în direcția câmpului (H), rezultând o magnetizare (M) pozitivă și de asemenea o susceptibilitate (χ) pozitivă (ecuația II.2.1.1):

$$M = \chi \cdot H \quad (\text{II.2.1.1})$$

unde χ este pozitivă și mică ($0 \div 0.01$).

Eficiența alinierii momentelor magnetice în câmp este influențată negativ de creșterea temperaturii prin efectul de dezordonare indus.

Printre exemplele cele mai semnificative, atomii de fier, nichel și cobalt posedă electroni neîmperecheați în învelișul electronic.

Materialele feromagnetice, fac parte din categoria substanțelor cu ordonare magnetică și prezintă susceptibilitate magnetică pozitivă de valoare ridicată. Acestea au proprietatea că momentele magnetice ale atomilor componenți prezintă o aliniere spontană (în absența unui câmp magnetic exterior). Magnetizarea netă rezultată este consecința cuplării momentelor magnetice atomice orientate într-o direcție preferențială. Cuplarea poate avea loc fie direct (schimb direct), fie prin intermediul unui anion – de obicei oxigen (superschimb).

Energia de schimb asociată cuplării momentelor magnetice de spin este mult mai mare decât energia datorată efectelor termice de dezordonare (kT) la temperatura camerei. În cazul în care valoarea energiei termice depășește pe cea a energiei de schimb, cuplarea magnetică este anulată și materialul se comportă ca un paramagnet.

Exemple tipice de materiale feromagnetice sunt elementele Fe, Ni și Co, precum și multe dintre aliajele acestora.

Alături de materialele feromagnetice, pot fi menționate alte tipuri de materiale cu ordonare magnetică :

- materiale antiferomagnetice
- materiale ferimagnetice
- materiale superparamagnetice

În *materialele antiferomagnetice* momentele magnetice de spin sunt egale și antiparalele. Momentul magnetic global este zero. Totuși, materialele antiferomagnetice pot prezenta o magnetizare netă de valoare scăzută datorită unor cauze cum ar fi: devieri de spin (spin canting) și defecte de rețea, la care se adaugă, la scală nanometrică, momentele magnetice de spin ale atomilor aflați la interfețe (Figura II.2.1.1).

În *materialele ferimagnetice*, momentele magnetice de spin sunt antiparalele și inegale în modul. Aceasta situație dă naștere unei magnetizări nete relativ ridicate (comparativ cu magnetizarea materialelor antiferomagnetice).

În consecință, materialele fero- și feri-magnetice pot fi caracterizate prin două însușiri distinctive: *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 magnetic aplicat (H). Reprezentând grafic funcția $M=M(H)$ se obține curba de magnetizare care prezintă fenomenul de *histerezis*, ceea ce înseamnă că magnetizarea M nu se anulează odată cu îndepărtarea câmpului magnetic extern (Figura II.2.1.2).

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 în continuare a intensității câmpului aplicat, momentul magnetic indus rămâne constant.

Temperatura de ordonare magnetică este un parametru specific de material și anume *temperatura Curie* (T_C) pentru substanțele fero- sau feri-magnetice și *temperatura Neel* (T_N) pentru substanțele antiferomagnetice.

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 χ scad dramatic.

Temperaturile Curie sau Neel sunt specifice pentru o structură magnetică dată, după cum s-a mai afirmat, iar evaluarea acestor parametri poate fi realizată prin măsurarea M_s sau χ în funcție de temperatură.

Ciclul de histerezis se caracterizează printr-o serie de alți parametri din care amintim:

- *câmpul coercitiv* (H_c), este câmpul magnetic necesar pentru demagnetizarea materialului (câmpul magnetic la care M_s devine nul);
- *magnetizarea de saturație remanentă* (M_r) este valoarea magnetizării după îndepărtarea câmpului magnetic aplicat.
- Forma curbei de histerezis este caracterizată prin *raportul* M_r/M_s (squareness ratio SQR). Este importantă măsura în care forma geometrică a curbei de histerezis tinde spre cea a unui dreptunghi. În general, valori SQR ridicate sunt adecvate aplicațiilor în domeniul înregistrărilor magnetice [106].

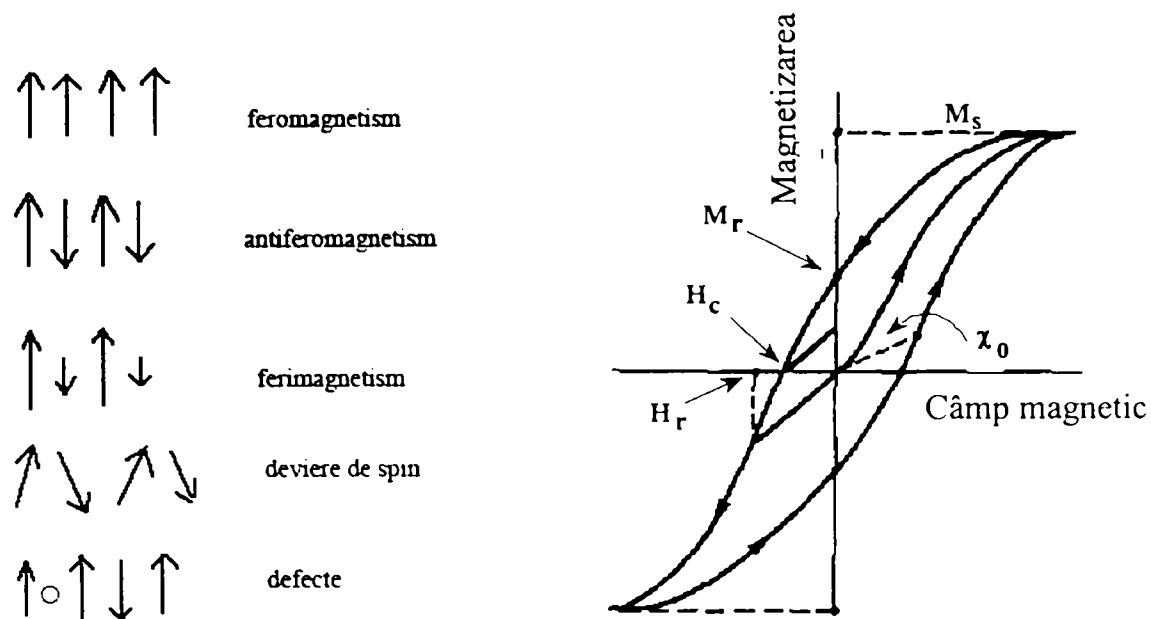


Fig. II.2.1.1. Schema alinierii spinilor. Fig. II.2.1.2. Schema ciclului de histereză.

Intensitatea câmpului de magnetizare care realizează saturarea unei anumite substanțe fero- sau feri-magnetice depinde substanțial de anizotropia magnetică a substanței respective. Saturarea se realizează în prezența unor câmpuri foarte slabe numai atunci când magnetizarea se efectuează în lungul anumitor axe principale de simetrie și anume așa-numitele axe de magnetizare “ușoară”. Axele de magnetizare ușoară și grea apar din interacțiunea momentelor magnetice de spin cu rețeaua cristalină (cuplare spin-orbită).

Momentele magnetice sunt blocate în direcția uneia dintre axele de magnetizare datorită energiei de anizotropie magnetică. O particula tinde să fie magnetizată de-a lungul axei de ușoară magnetizare. Pentru a schimba direcția momentului magnetic spre axa de “grea” magnetizare, trebuie furnizată energie suplimentară, numită energie de anizotropie.

Cantitatea de energie necesară pentru ca magnetizarea unui material să atingă valoarea maximă depinde de trei forme de anizotropie magnetică :

-anizotropia magnetocristalină, responsabilă de orientarea cristalului în câmp magnetic;

-anizotropia de formă, care depinde de morfologia particulei;

-anizotropia magneto-elastică (magnetostricțiune) datorată contracției sau dilatării rețelei la schimbarea stării de magnetizare (nemagnetizată ↔ complet magnetizată) [107].

În cazul oxizilor de fier, ionii Fe^{3+} sunt înconjurați de ioni O^{2-} sau OH^- , astfel încât la cuplarea momentelor magnetice participă și anionii, adică prin cuplare de superschimb. Electronii neîmperecheați ai ionilor ferici interacționează magnetic cu electronii p ai O^{2-} și, datorită faptului că între cationi și anioni distanța este suficient de mică pentru a permite cuplarea electronilor lor, rezultă un efect de cuplare în lanț în structura cristalină (percolație). Efectul este mai mult sau mai puțin pronunțat depinzând de lungimea legăturilor Fe-O și de unghiul dintre legături. Interacțiunile de schimb sunt puternice atunci când unghiurile dintre legăturile Fe-O posedă valori situate în intervalul $120-180^\circ$ și sunt mult mai slabe atunci când aceste unghiuri sunt de 90° (cazul octaedrelor $[FeO_6]$ cu fețe comune).

Interacțiunile de superschimb în oxizii feroși prezintă o dependență similară de unghiul de legătură.

Atunci când ionii Fe^{2+} și Fe^{3+} coexistă, cum este cazul magnetitei, apare fenomenul de delocalizare a electronilor între ionii Fe^{2+} și Fe^{3+} aflați în poziții structurale adiacente [108].

În Anexa I sunt prezentate caracteristicile magnetice ale oxizilor de fier considerați.

II.2.2. Materiale superparamagnetice

Odată cu scăderea dimensiunilor particulelor, proprietățile magnetice se modifică considerabil. Schimbările principale privesc structura de domenii. Formarea structurii de domenii se explică prin aceea că ea conduce la o energie totală minimă a materialului magnetic și deci la o stare stabilă a acestuia. Un material având particule la scală micrometrică și submicrometrică prezintă o structură multidomenială. În interiorul unui domeniu spinii sunt fie paraleli, fie antiparaleli, deci diferitele domenii au diferite orientări de spin. Pentru alinierea spinilor într-o substanță fero-, feri- sau antiferomagnetică trebuie aplicat un câmp magnetic suficient de înalt; pe măsura creșterii intensității câmpului aplicat, spinii în interiorul domeniilor se aliniază în proporție tot mai mare. La valori suficient de ridicate ale câmpului se atinge magnetizarea de saturație și spinii devin paraleli în toate domeniile.

Sub o anumită dimensiune critică, particulele magnetice devin monodomeniale. Această dimensiune critică depinde de constanta de anizotropie K , magnetizarea M și forma particulei.

Energia magnetică a unei particule monodomeniale cu anizotropie uniaxială poate fi scrisă în forma ecuației II.2.2.1:

$$E = KV \sin^2 \theta \quad (\text{II.2.2.1})$$

unde K este constanta de anizotropie, V este volumul particulei și θ este unghiul între direcția de magnetizare și axa de ușoară magnetizare a cristalului. Cele două minime energetice corespunzătoare unghiurilor $\theta=0^\circ$ și $\theta=180^\circ$ sunt separate de o barieră energetică de mărime egală cu produsul KV . Când bariera energetică are o valoare comparabilă sau mai mică decât energia termică, chiar și la temperaturi situate sub temperatura camerei, particulele respective vor prezenta un comportament superparamagnetic.

Materialele superparamagnetice se deosebesc de celelalte tipuri de materiale prin aceea că, deși spinii magnetici sunt cuplați, energia termică este suficientă pentru a produce fluctuația spontană a direcției acestora între cele două minime energetice.

Timpul de relaxare magnetică τ este dat de relația II.2.2.2:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{kT}\right) \quad (\text{II.2.2.2})$$

642.439
369.E

unde τ_0 este de ordinul a 10^{-10} - 10^{-13} s, k este constanta Boltzmann, T este temperatura (K) și K , constanta de anizotropie magnetică, este într-o primă aproximație constantă pentru un material dat, dar pentru particule mici poate depinde de volumul acestora V .

Particulele superparamagnetice vor converge într-o stare ordonată magnetic la temperaturi mai mici decât așa-numita *temperatura de blocare magnetică* definită prin relația II.2.2.3:

$$T_B = KV/25k \quad (\text{II.2.2.3})$$

Temperatura de blocare magnetică, T_B , este definită ca temperatura sub care relaxarea superparamagnetică decurge mai lent comparativ cu timpul de măsurare corespunzător tehnicii experimentale utilizate (10^{-8} - 10^{-9} s în cazul spectroscopiei Mössbauer, respectiv 10^2 s în cazul măsurărilor magnetometrice).

Între materialele cu comportament superparamagnetic și cele cu comportament paramagnetic există asemănări (după îndepărtarea câmpului magnetic aplicat, materialele superparamagnetice nu prezintă remanență magnetică) și deosebiri (momentul magnetic al particulelor superparamagnetice este mult mai mare).

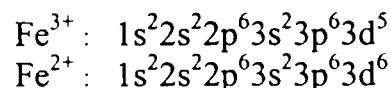
Nanoparticulele superparamagnetice diferă de cele feromagnetice prin lipsa ciclului de histerezis (câmp coercitiv zero) și printr-o magnetizare de valoare mai scăzută decât particulele de dimensiuni mai mari ale aceleiași substanțe [109].

Valorile mai reduse ale magnetizării ce se înregistrează odată cu scăderea dimensiunii particulelor au fost atribuite diferitor factori. Berkowitz și colab.[110] au explicat valorile scăzute ale M_s prin existența unui strat non-magnetic la suprafața particulelor. Mai târziu, Morrish și colab. [111] și Coey [112] au introdus ipoteza devierii de spin la suprafața particulelor. Pankhurst și colab. [113] au introdus mai recent ipoteza unei distribuții aleatoare a particulelor mici cu valori semnificative ale anizotropiei magnetocristaline.

II.3. Oxizi de fier

II. 3.1. Proprietățile electronice ale fierului

Fierul este un element aparținând primei serii a metalelor tranzitionale. Configurațiile electronice ale ionilor liberi Fe^{3+} și Fe^{2+} sunt:



Electronii 3d sunt aceia care determină proprietățile electronice, magnetice și unele proprietăți spectroscopice, deci orbitalii ce îi conțin sunt de interes în cazul oxizilor de fier.

În cazul unui ion liber orbitalii d sunt energetic degenerați. Dacă ionul respectiv este conținut într-o structură cristalină, câmpul electrostatic negativ al liganzilor care formează poliedrul de coordinare, va suprima degenerarea orbitalilor care astfel devin neechivalenți din punct de vedere energetic.

În cazul oxizilor de fier, cationii Fe^{3+} și Fe^{2+} pot fi coordinați octaedric sau tetraedric de către anionii O^{2-} , iar câmpul electrostatic ce ia naștere din interacțiunea ion central-ligand este responsabil de scindarea energetică a orbitalilor 3d ai fierului.

Există 5 orbitali de tip d având diferite orientări în spațiu. Trei orbitali (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}), notați t_{2g} , au cei 4 lobi (densitatea electronică maximă) orientați pe direcții situate între axele de coordonate ale nucleului, iar ceilalți doi orbitali ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) notați e_g sunt direcționați de-a lungul axelor de coordonate.

Orbitalii d pot fi ocupați în diferite moduri. Starea de spin înalt apare atunci când câte un electron (pentru Fe^{3+}) ocupă fiecare orbital, astfel încât fiecare electron este neîmperecheat. În oxizii fierului, Fe^{3+} este în stare de spin înalt atât în coordinare octaedrică cât și tetraedrică.

Prin plasarea unui ion d într-un câmp electrostatic de simetrie octaedrică are loc scindarea energetică a orbitalilor d în modul următor:

- orbitalii e_g , aflându-se spațial pe direcțiile după care se apropie liganzii își vor mări energia cu $3/5\Delta_o$ (Δ_o parametrul de scindare octaedrică), iar orbitalii t_{2g} întrucât sunt mai îndepărtați de liganzi își vor micșora energia cu $2/5\Delta_o$, valoare ce indică *energia de stabilizare în câmp cristalin*.
- în cazul unui ion d aflat într-un câmp de simetrie tetraedrică, orbitalii e_g fiind situați spațial mai departe de liganzi vor fi orbitalii de joasă energie (stabilizați cu o energie de valoare $3/5\Delta_t$), iar orbitalii t_{2g} fiind mai apropiați de liganzi vor fi orbitalii de energie mai înaltă (destabilizați cu o energie de valoare $2/5\Delta_t$).

Parametrul de scindare tetraedric este $\Delta_t \approx 4/9 \Delta_o$.

Configurațiile electronice ale ionilor fierului în stare de spin înalt aflați în câmp de simetrie tetraedrică, respectiv octaedrică sunt prezentate în Figura II.3.1.1:

Simetrie tetraedrică					
Configurație electronică			Configurație electronică		
	e_g	t_{2g}		e_g	t_{2g}
$Fe^{2+} (d^6)$	$\uparrow\downarrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$Fe^{3+} (d^5)$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$
Energia de stabilizare	$3/5\Delta_t$		Energia de stabilizare	0	

Simetrie octaedrică					
Configurație electronică			Configurație electronică		
	e_g	t_{2g}		e_g	t_{2g}
$Fe^{2+} (d^6)$	$\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	$Fe^{3+} (d^5)$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$
Energia de stabilizare	$2/5\Delta_o$		Energia de stabilizare	0	

Fig. II.3.1.1. Configurațiile electronice ale Fe^{2+} , Fe^{3+} în stare de spin înalt.

Preferința ionilor metalici de aranjare în simetrie octaedrică sau tetraedrică este corelată cu energia de stabilizare în câmp cristalin (ESCC).

Spre exemplu, în cazul magnetitei, structura de spinel invers este rezultatul faptului că ESCC a ionului Fe^{2+} este semnificativ mai mare în coordinare octaedrică decât în coordinare tetraedrică și prin urmare Fe^{2+} preferă interstiții octaedrice. Pentru Fe^{3+} , ESCC este zero atât pentru coordonarea tetraedrică cât și pentru cea octaedrică, astfel că acest ion nu are comportament preferențial față de un tip sau altul de coordinare.

II. 3.2. Structura oxizilor de fier

Structura unui oxid simplu poate fi descrisă pornind de la o împachetare compactă a anionilor de oxigen, cationii plasându-se în interstiții tetraedrice și octaedrice.

Similar, în cazul oxizilor de fier, aranjamentul anionilor (O^{2-}) guvernează dezvoltarea unei structuri cristaline datorită volumului mult mai mare al anionilor comparativ cu cel al cationilor (raza anionului O^{2-} este 0.14 nm, pe când cele ale cationilor Fe^{3+} și Fe^{2+} sunt 0.065 nm și respectiv 0.082 nm).

Structura majorității oxizilor de fier poate fi descrisă ca o împachetare compactă a unor plane de atomi de oxigen, în care fierul ocupă cu precădere pozițiile octaedrice (în unele cazuri, și cele tetraedrice). O secvență de împachetare a planelor de oxigen poate fi de tip hexagonal compactă (hcp) ABAB (forme α) sau cubic compactă (ccp) ABCABC (forme γ).

În cazul oxizilor de Fe(III), electroneutralitatea structurii este realizată prin ocuparea parțială a interstițiilor, ceea ce dă naștere la diferite aranjamente ale cationilor. Diferențele între structurile oxizilor de fier apar ca rezultat al variațiilor în aranjarea cationilor în interstiții și, într-o măsură mai mică, se datorează împachetării diferite a planelor de anioni.

Straturile de anioni sunt împachetate de-a lungul unei anumite direcții cristalografice cu o distanță medie între straturi de 0.23-0.25 nm, caracteristică comună tuturor oxizilor de fier. În principal diferența între diferiți oxizi ai fierului rezidă în modul de dispunere în spațiu a unităților structurale de tipul $[\text{FeO}_6]$ sau $[\text{FeO}_4]$. În unele cazuri, unii anioni (Cl^- , SO_4^{2-}) participă în aceste structuri [108].

În Tabelul II.3.2.1 sunt prezentate date cristalografice proprii oxizilor de fier de interes.

Tabelul II.3.2.1. Caracteristici cristalografice ale unor oxizi de fier.

Oxid de fier	Formula	Sistem cristalin	Tip structural	Parametrii celulei elementare (nm)
Hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_2O_3	Hexagonal sau	Corindon	$a=0.5034$; $c=1.3752$
		Romboedral		$a = 0.5427$ nm $\alpha=55.3^\circ$
Magnetita	Fe_3O_4	Cubic	Spinel invers	$a=0.839$;
Maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_2O_3	Cubic sau tetragonal	Spinel defect	$a=0.834$;
				$a=0.8338$; $c=2.501$
$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_2O_3	Ortorombic	GaFeO_3	$a=0.5095$; $b=0.8789$ $c=0.9437$

II.3.2.1. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – hematita

Hematita este un oxid al fierului aflat în starea de oxidare (III) simbolizat prin formula $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cu structura cristalină aparținând grupului spațial R3c. Structura cristalină a hematitei (Figura II.3.2.1) este similară cu structura corindonului $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ și în mod esențial constă într-o împachetare densă a cationilor Fe^{3+} în coordinare octaedrică față de oxigen care la rândul său formează o rețea hexagonală compactă (hexagonal closest-packed, hcp). Straturile formate de anionii de oxigen în hematită sunt dispuse în direcția [001]. Anionii urmează un model regulat de împachetare paralel acestei direcții cu două interstiții ocupate de Fe(III) urmate de un al treilea interstițiu vacant. Acest aranjament conferă structurii rezultate electroneutralitate. Straturile Fe-O sunt menținute împreună prin legături puternice covalente, fapt ce conduce la o structură caracterizată prin densitate și duritate relativ ridicate. Celula elementară este hexagonală și conține 6 unități stoechiometrice. Hematita poate fi grupată și într-o celulă elementară romboedrică, caz în care celula conține două unități stoechiometrice.

Octaedrele $[\text{FeO}_6]$ prezintă muchii comune cu alte trei octaedre în același plan precum și o față comună cu un al patrulea octaedru într-un plan adiacent. Fața comună este situată de-a lungul axei c . Această față comună este răspunzătoare pentru distorsiunile subrețelei cationice față de poziția corespunzătoare împachetării ideale. Distanța anionică O - O aparținând feței comune este mai scurtă decât distanța anionică O - O de pe o muchie necomună fapt care contribuie la distorsiunea trigonală a structurii.

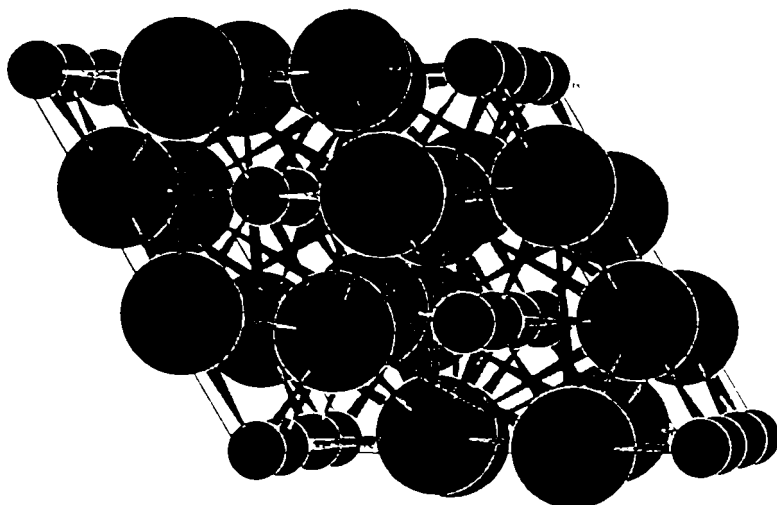


Fig. II.3.2.1. Reprezentarea structurală a hematitei (cu sfere mari sunt reprezentați ionii O^{2-} , iar cu sfere mici ionii Fe^{3+}).

II.3.2.2. Fe_3O_4 - magnetita

Magnetita, Fe_3O_4 , este un oxid ferroferic care poate fi scris și în forma $FeO \cdot Fe_2O_3$. Structura cristalină a magnetitei (Figura II.3.2.2) face parte din sistemul cubic izometric cu opt unități stoechiometrice în celula elementară ($32O^{2-}$, $16 Fe^{3+}$ și $8 Fe^{2+}$). Structura cristalină a magnetitei poate fi încadrată în grupul spațial $Fd\bar{3}m$, iar parametrul de rețea a a fost evaluat la valoarea de 0.839 nm [114].

Formula structurală a magnetitei este de tipul $(B)[AB]O_4$ respectiv $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$, corespunzătoare structurii spinelice inverse, unde A reprezintă cationii bivalenți, iar B cationii trivalenți ai fierului. Celula elementară este cubică cu fețe centrate conținând 32 de anioni O^{2-} împachetați cubic compact de-a lungul direcției [111]. Interstițiile octaedrice, simbolizate [], fiind superioare dimensional celor tetraedrice () prezintă o fracțiune ocupată de către cationi [16] de două ori mai mare decât numărul pozițiilor tetraedrice ocupate (8). Având structura spinelică inversă, interstițiile tetraedrice sunt ocupate de către jumătate din numărul de cationi trivalenți adică $8 Fe^{3+}$, în timp ce 8 cationi bivalenți împreună cu cealaltă jumătate a cationilor trivalenți sunt distribuiți întâmplător în 16 interstiții octaedrice. Formarea rețelei spinelice inverse poate fi pusă pe seama unor factori care reglează repartiția cationilor între pozițiile A și B dintre care menționăm:

- *razele ionice*: pozițiile tetraedrice () sunt mai mici în volum decât cele octaedrice [] conform relațiilor (II.3.2.1) și (II.3.2.2):

$$r_{()} = \frac{\sqrt{3}}{8}a - r = 0.297 \text{ \AA}, \quad (\text{II.3.2.1})$$

$$r_{[]} = \frac{1}{4}a - r = 0.546 \text{ \AA}, \quad (\text{II.3.2.2})$$

unde $r_{()}$ și $r_{[]}$ reprezintă raza interstițiului tetraedric, respectiv octaedric, a parametrul celulei elementare spinelice, iar r raza ionului de oxigen;

Raza cationului feric este mai mică decât a cationului feros, în consecință Fe^{3+} va putea ocupa un interstițiu tetraedric, cu un consum de energie mai mic decât Fe^{2+} ;

- *configurația electronică*: unii cationi manifestă o preferință specifică pentru o anumită coordinare (tetraedrică sau octaedrică) ca o consecință a configurației lor

electronice. Din acest punct de vedere, ionul Fe^{3+} nu prezintă o asemenea preferință. Cationul Fe^{2+} manifestă o preferință pentru coordonarea octaedrică;

▪ *energia Madelung*: energia electrostatică interionică (cation-anion) a rețelilor (energia Madelung) E_1 depinde de sarcina electrică a ionului și de constanta rețelei a prin relația (II.3.2.3):

$$E_1 = M \frac{e^2}{a}, \quad (\text{II.3.2.3})$$

unde M este constanta lui Madelung ($\sim 1.6 \div 1.8$), iar e - sarcina ionului considerat. Luând în considerare acest criteriu de distribuire a cationilor Fe^{2+} și Fe^{3+} în rețeaua spinelică rezultă că ionii Fe^{3+} vor prefera interstițiile octaedrice înconjurați de 6 ioni O^{2-} , iar cationii cu sarcină mai mică preferă interstițiile tetraedrice înconjurați de patru ioni O^{2-} .

Ponderea relativă a criteriilor va regla repartiția unui anumit cation într-un interstițiu octaedric sau tetraedric [115].

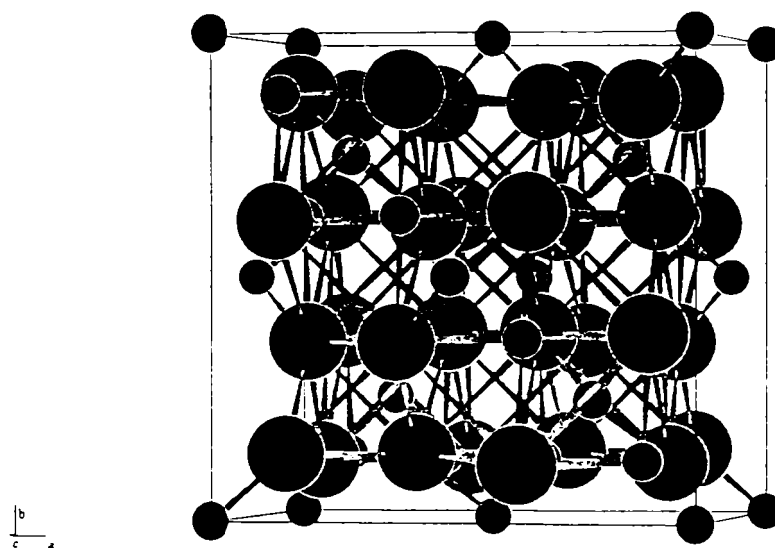


Fig. II.3.2.2. Reprezentarea structurală a magnetitei (cu sfere mari sunt reprezentați ionii O^{2-} , iar cu sfere mici cationii fierului).

II.3.2.3. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – maghemita

În figura II.3.2.3 este prezentată structura maghemitei.

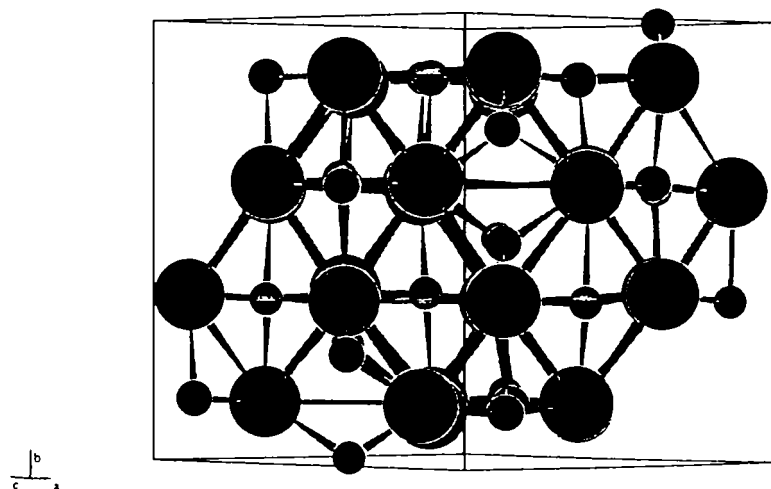


Fig. II.3.2.3. Reprezentarea structurală a maghemitei (cu sfere mari sunt reprezentați ionii O^{2-} , iar cu sfere mici cationii fierului).

Maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, forma cubică a oxidului feric prezintă o structură similară spinelului invers Fe_3O_4 , dar diferă de aceasta prin prezența exclusivă a ionilor Fe^{3+} și prin modul de distribuire a vacanțelor în subrețelele cationice necesare asigurării electroneutralității.

Formula structurală a maghemitei poate fi scrisă în forma $(\text{Fe}^{3+})_{\left[\text{Fe}_{5/3}\langle \rangle\right]}\text{O}_4$, unde () și [] au semnificațiile cunoscute, iar $\langle \rangle$ desemnează vacanțele cationice. Celula unitară a maghemitei conține 32 anioni de O^{2-} , $21\frac{1}{3}$ cationi Fe^{3+} și $2\frac{1}{3}$ vacanțe.

S-a sugerat că vacanțele pot fi distribuite aleator (grupul spațial $Fd3m$) sau ordonate ca și în cazul cationilor de litiu în ferita LiFe_5O_8 [108].

Maghemita prezintă o celula cubică cu parametrul de rețea $a=0.834$ nm, dar a poate lua valori în intervalul $0.8338 \div 0.8389$ nm, probabil ca rezultat al posibilității formării unei soluții solide continue între magnetită și maghemită.

Simetria structurală a maghemitei poate varia în funcție de gradul de ordonare al vacanțelor. Maghemita cu vacanțe ordonate prezintă simetrie tetragonală; altfel are o simetrie cubică. Deoarece maghemita și hematita au aceeași compoziție, pot fi considerate forme polimorfe ale oxidului feric [108].

II.3.2.4. $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Forma polimorfă ε a oxidului feric este o formă rară comparativ cu alți oxizi de fier.

Obținerea $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a fost semnalată pentru prima dată în 1934 de către Forestier și Guiot-Guillan [116], fiind raportată din nou în 1963 de către Schrader și Buttner [117] care au propus încadrarea acestei faze în sistemul monoclinic, în urma studiilor de difracție cu raze X. Trautmann și Forestier [118] publică doi ani mai târziu o metodă de preparare a oxidului $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pur, iar pe baza acestei metode de preparare Deysi și Coey [119] au raportat o difractogramă de raze X simplificată atribuită dezordinii structurale.

Tronc și colab. au prezentat prima descriere structurală sistematică a sistemului de nanoparticule $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ în silice. Nanocompozitul studiat a fost obținut prin metoda sol-gel pornind de la o suspensie de nanoparticule de maghemită (preparate prin coprecipitare) care a fost amestecată cu un alcoxid al siliciului, iar gelul obținut a fost ulterior tratat termic la 1400°C [36]. Compoziția fazală indică prezența în sistem a unei cantități semnificative de hematită (circa 20%). Structura $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ determinată de Tronc prin metode de difracție a razelor X și a electronilor este ortorombică (grup spațial $\text{Pna}2_1$). Structura determinată constă în lanțuri triple de octaedre cu muchii comune și lanțuri simple de tetraedre cu colțuri comune. Lanțurile triple sunt conectate prin colțuri comune formând cavități ocupate de lanțurile tetraedrice. În Figura II.3.2.4. este prezentată schematic structura idealizată a $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ construită pe baza parametrilor structurali introduși de Tronc și colab.

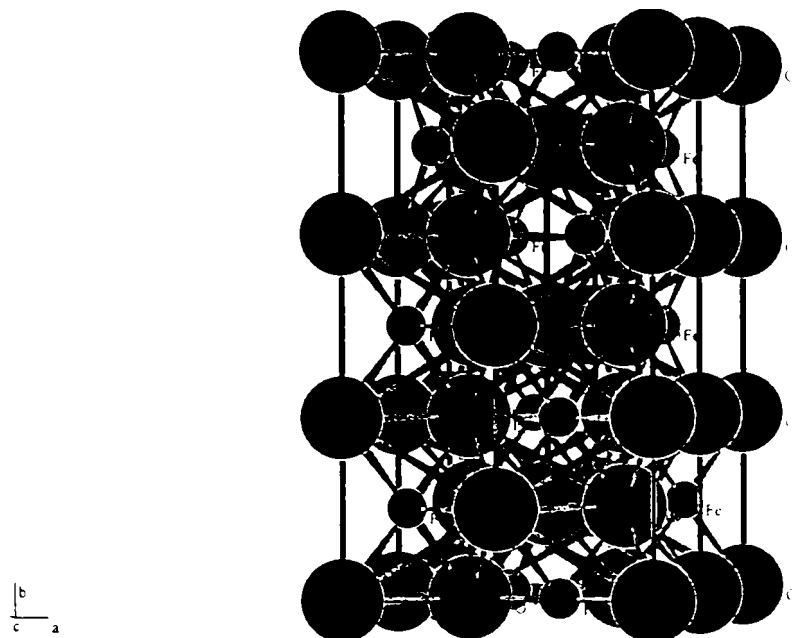


Fig. II.3.2.4. Reprezentarea structurală a ϵ - Fe_2O_3 (cu sfere mari sunt reprezentați anionii O^{2-} , iar cu sfere mici cationii Fe^{3+}).

II.3.3. Proprietățile magnetice ale oxizilor de fier

II.3.3.1. Proprietățile magnetice ale hematitei

Hematita este paramagnetică la temperaturi mai mari de 956 K (T_C). Momentele magnetice ale ionilor Fe^{3+} sunt cuplate feromagnetic în planele c și antiferomagnetic între plane. La temperatura camerei prezintă un comportament slab feromagnetic datorită devierii de spin în interiorul planului c ($M_s = 0.4 \text{ Am}^2/\text{kg}$) și la temperatura de 260 K (temperatura Morin), suferă o tranziție către starea antiferomagnetică când spinii sunt paraleli). Fenomenul de modificare a direcției spinilor este numit tranziție Morin.

Comportarea magnetică a hematitei este influențată și de relația cristalinitate – dimensiunea particulelor. O cristalinitate redusă înseamnă o temperatura Morin mai scăzută. În esență, tranziția Morin este suprimată pentru particule cu dimensiuni inferioare valorii de 20 nm. S-a observat că particulele mai mici de 8 nm prezintă relaxare superparamagnetică la temperatura camerei.

II.3.3.2. Proprietățile magnetice ale magnetitei

Magnetita este ferimagnetică la temperatura camerei având temperatura Curie de 850 K. Pozițiile tetraedrice și octaedrice formează două subrețele magnetice ocupate fiind de ionii Fe^{3+} și respectiv de ioni Fe^{2+} și Fe^{3+} . Sub temperatura Curie T_C , spinii cationilor sunt paraleli între ei în interiorul subrețelilor și antiparaleli între cele două subrețele tetraedrică, respectiv octaedrică. Faptul că modulul momentului magnetic de spin rezultat al subrețelei tetraedrice este diferit de cel al subrețelei octaedrice conduce la un moment magnetic global constituind originea comportării ferimagnetice a magnetitei.

În subrețeaua cationică octaedrică electronii sunt delocalizați termic între speciile Fe^{2+} și Fe^{3+} . Acest fenomen de delocalizare este împiedicat la scăderea temperaturii sub punctul critic situat aproximativ la 119K (temperatura de tranziție

Verwey) când ionii ferici și feroși se ordonează într-o structură de simetrie mai scăzută, posibil ortorombică ($a_0=5.912 \text{ \AA}$, $b_0=5.945 \text{ \AA}$, $c_0=8.388 \text{ \AA}$) [120]. Ca o consecință a tranziției poate fi menționată scăderea bruscă a conductivității electrice.

II.3.3.3. Proprietățile magnetice ale maghemitei

Maghemita prezintă comportament ferimagnetic la temperatura camerei. S-a estimat că punctul Curie al maghemitei se situează într-un interval cuprins între 820 K și 986 K. Ionii ferici sunt distribuiți atât în subrețeaua octaedrică cât și în cea tetraedrică. Momentele magnetice de spin sunt paralele în interiorul fiecărei subrețele, dar momentele de spin sunt antiparalele între cele două subrețele similar magnetitei. Diferența constă în aceea că momentul magnetic global este mai mic în cazul maghemitei (Anexa 1).

Particulele mai mari decât o valoare critică ($\sim 10 \text{ nm}$) sunt ordonate magnetic la temperatura camerei, în timp ce particulele de dimensiuni mai mici au un comportament superparamagnetic. Fără îndoială, influența efectelor de suprafață asupra proprietăților magnetice ale particulelor ultrafine de maghemită este cu atât mai semnificativă cu cât dimensiunea particulelor scade. Coordinarea incompletă a atomilor de suprafață condiționează tendința spre o configurație necolinară a spinilor.

Grosimea acestui strat superficial caracterizat prin devieri de spin a fost estimată la $\sim 1 \text{ nm}$ și poate fi considerat principalul responsabil pentru scăderea magnetizării în cazul nanoparticulelor, cu atât mai mult cu cât particulele sunt mai mici.

II.3.3.4. Proprietățile magnetice ale $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$

În prima referință asupra preparării $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Forestier și Guiot-Guillain au menționat faptul ca acest compus este magnetic [116]. Trautman și Forestier prezintă magnetismul acestei faze ca fiind o suprapunere de proprietăți ferimagnetice și paramagnetice [118].

Dezsi și Coey au studiat $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ din punct de vedere magnetic [119], atribuindu-i o comportare antiferomagnetică cu temperatura Neel situată la 480K. S-a conchis că proprietățile magnetice ar fi datorate dezordinii structurale a cristalitelor de dimensiuni mici cu un număr ridicat de vacanțe (10%).

În 1998, este menționată pentru prima dată comportarea ferimagnetică a $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dedusă pe baza investigațiilor prin spectroscopie Mössbauer de către Dormann [35] și Tronc [36]. În urma studiului realizat de Tronc și colab. [36] prin spectroscopie Mössbauer la temperaturi joase (9K) și în câmp magnetic înalt (6T), precum și difracție de raze X, Tronc și colab. [36] au estimat o valoare de trei ori mai mică a magnetizării fazei epsilon comparativ cu faza gama a oxidului feric.

Un studiu sistematic al proprietăților magnetice ale $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, prin metode magnetice specifice nu a fost raportat până în prezent, datorită probabil faptului că aceasta fază nu a fost obținută în stare pură.

II. 3.4. Transformări de fază ale oxizilor de fier

II.3.4.1. Tipuri de transformări structurale

Transformările care au loc într-un solid oarecare prin modificări structurale pot fi clasificate astfel:

1. Transformări în prima sferă de coordinație

La acest tip se modifică numărul atomilor vecini adiacenți, urmat de modificarea numărului de coordinare. Acest tip de transformare poate avea loc prin două mecanisme diferite:

- reconstructiv, când legăturile din prima sferă de coordinație sunt rupte și reformate. Astfel de transformări implică energii ridicate de activare și sunt lente. Transformările reconstructive duc la importante modificări ale dimensiunilor celulei elementare, simetrie, energie internă, căldura specifică.
- dilatațional, când modificarea cifrei de coordinare are loc prin dilatarea rețelei după o anumită direcție. Acest tip de transformare are loc rapid în comparație cu transformarea reconstructivă.

2. Transformări în a doua sferă de coordinație

Cel mai adesea în transformările polimorfe cifra de coordinare rămâne aceeași și se modifică coordinația vecinului următor. Deoarece cea mai mare parte a energiei de structură este dată de forțele de legătură între ionii care constituie rețeaua gazdă și vecinii lor, diferența de energie dintre cele două modifi cații, în cazul de față, este mică, prin urmare transformările decurg rapid.

Dintre mecanismele de transformare amintim:

- de deplasare, când are loc o deformare a rețelei fără ruperea legăturilor. Se desfășoară rapid, iar forma de temperatură înaltă este de obicei mai deschisă și are volum specific, căldură specifică și simetrie ridicate;
- reconstructive, cu schimbări în sfere de coordinație mai îndepărtate prin ruperea legăturilor primare similar transformărilor reconstructive din prima sferă de coordinație;

3. Transformări ordine-dezordine

Ordinea implică o periodicitate sau o simetrie a aranjamentelor fie la mică distanță, fie la mare distanță. Structurile ordonate sunt stabile la temperaturi joase și devin dezordonate la temperaturi înalte.

Mecanisme propuse:

- orientational, când are loc rotația unor grupe de atomi;
- substitutiv, de exemplu în soluțiile solide care la temperaturi ridicate prezintă o ocupare statistică a pozițiilor în rețea, iar prin răcire (sub punctul Curie al transformării) se dispun alternativ ordonat în spațiu creând așa-numita suprastructură cu proprietăți termice, electrice și mecanice mult diferite de cele ale structurii dezordonate. Deoarece acest proces este limitat de difuzia atomilor, viteza de transformare este mică [121].

Transformările ordine-dezordine pot implica tranziții magnetice, un exemplu fiind transformarea Verwey ce are loc în cazul magnetitei la temperaturi joase [120].

4. Transformări prin modificarea caracterului legăturii

Se produc la o anumită temperatură și sunt transformări lente. Din această categorie fac parte transformările de fază numite martensitice care se realizează printr-un mecanism care implică mici deplasări cooperative ale atomilor de la pozițiile de echilibru cu viteze apreciabile. Sunt alterate atât forma cât și volumul, iar deformația este o combinație a unei forfecări cu o contracție sau cu o dilatare.

Pentru transformarea de fază $\gamma \rightarrow \alpha$ a oxidului feric a fost propus un mecanism martensitic sau de deplasare constând în rearanjarea straturilor compacte de ioni de oxigen și deplasarea sincronă a ionilor ferici localizați în interstiții.

În spinelul $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, anionii au secvența de împachetare ABCABCABCA, iar cationii formează o rețea trigonală bidimensională.

Structura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ este o structură hexagonal compactă în raport cu anionii, secvența de împachetare fiind ACACACA, iar cationii formează o rețea de tip fagure [122].

S-a observat că presiunile ridicate au ca efect modificări în starea de spin a ionilor metalici tranziționali, modificări reflectate în schimbările care se observă în proprietățile electrice, optice sau magnetice. Efectul primar al compresiunii este mărirea domeniului de suprapunere a orbitalilor electronici adiacenți. În consecință are loc diferențierea energiei celor doi orbitali și inducerea unei noi stări fundamentale a sistemului. Aceste tranziții electronice, care au loc discontinuu la o anumită presiune sau într-un domeniu de presiuni, pot fi reversibile, prezintă histerezis la inversarea sensului transformării sau pot duce la formarea unui nou compus stabil. Modificarea unei poziții în rețea poate fi cauzată de o deformare mecanică și/sau o polarizare electrică indusă cu efecte de accelerare sau inhibare a transformărilor pozițiilor adiacente [123].

II.3.4.2. Modalități de realizare a transformărilor de fază între oxizii de fier

O trăsătură caracteristică a oxizilor de fier constă în varietatea tranzițiilor posibile între diferite faze cristaline. În condiții favorabile, aproape oricare dintre speciile oxidului de fier poate fi convertită în cel puțin alte două faze.

Procesele de transformare fie implică rearanjări atomice interne (topotactice), fie sunt transformări reconstructive (implică dizolvări/reprecipitări). În general, acolo unde există diferențe între structura precursorului și a oxidului final, este mai probabil să aibă loc transformări reconstructive, dar pot avea loc și rearanjări interne în decursul oxidării într-o nouă fază.

Factori precum dimensiunea particulelor, eventuala lor acoperire cu straturi inerte, prezența unui mediu suport, afectează stabilitatea oxizilor de fier. Deoarece unele transformări implică o modificare a aranjamentului anionilor de tip ccp către un aranjament de tip hcp, este necesară o cantitate de energie ridicată pentru rearanjarea ionilor și respectiv o temperatură ridicată.

Transformările de faze care în mod normal au loc prin tratament termic pot fi de asemenea induse prin măcinare mecanică [124].

În stare solidă, magnetita este ușor oxidată la maghemită în aer. Cristalele ultrafine de magnetită își schimbă în decursul anilor culoarea de la negru la culoarea maro specifică maghemitei. Oxidarea rapidă a magnetitei la maghemită se realizează la temperaturi cuprinse între 200-250°C [125]. Oxidarea este progresivă și da naștere unei serii continue de faze intermediare între Fe_3O_4 și $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

În stare uscată, maghemita se transformă în hematită (culoare roșu-cărămiziu) la temperaturi variind între 300 - 600°C în funcție de condițiile de preparare și de viteza de încălzire folosită [126]. Stabilitatea acestor forme polimorfe ale oxidului feric este influențată de dimensiunea particulelor și de includerea acestora într-un material suport. Prezența mediilor suport stabilizează fazele spinelice ale oxidului de fier la temperaturi ridicate. S-au raportat temperaturi de 900 °C pentru suport de SiO₂ atât la concentrații minoritare în oxid de fier [127], cât și majoritare [128]. Multul a fost folosit cu succes ca fază suport a particulelor spinelice de oxid de fier la temperaturi de 1400 °C [129].

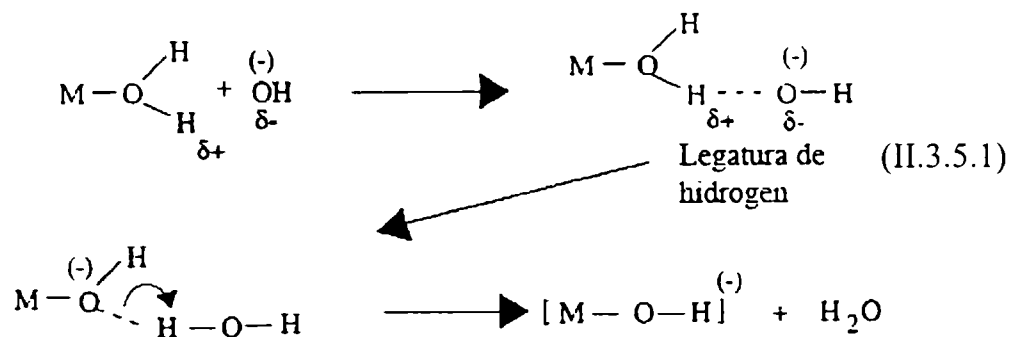
Unii autori susțin faptul că atunci când dimensiunea particulelor este mai mare de 30 nm, cea mai stabilă fază este hematita, între 5-30 nm, maghemita, iar reducerea dimensiunii particulelor sub 5 nm duce la formarea particulelor amorfe [130], în acest caz având de a face probabil cu cazul în care faza cristalină nu poate fi pusă în evidență prin metoda de difracție cu raze X.

Hematita poate fi convertită prin măcinare mecanică în magnetită [131], [132] sau maghemită [130].

În cazul transformării $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ au fost raportate temperaturi de 460 °C [133], 500 °C [117] și 750 °C [118]. Pentru nanoparticule de fază $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dispersate în matrice suport de silice, temperatura de transformare în hematită variază în funcție de tratamentul termic aplicat, fiind raportate temperaturi cuprinse între 800-1100 °C [134] sau 1000-1100°C [135].

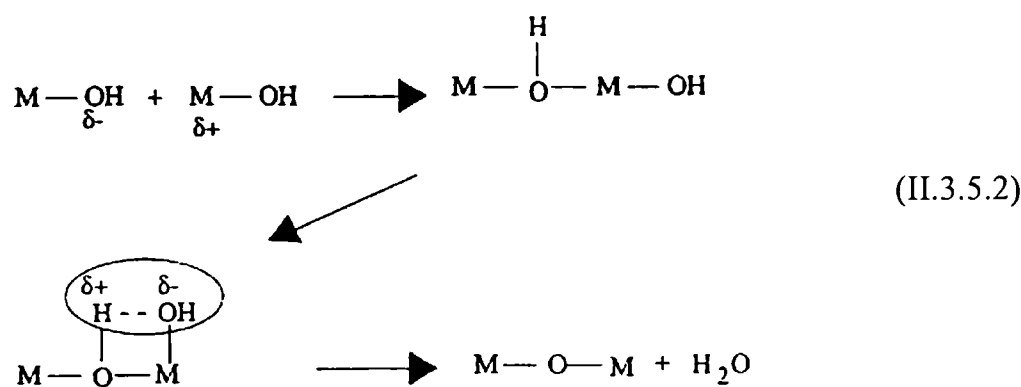
II. 3.5. Chimia soluțiilor precursorilor oxidului fierului

Sărurile metalice MX_n în care metalul M este coordonat cu număr n de anioni X sunt precursorii uzual folosiți în sinteza nanoparticulelor de oxizi metalici pe calea sol-gel. În soluții apoase, acești precursori sunt prezenți în forma unor specii ionice în care ionii metalici există ca și cationi solvatați $M[H_2O]_N^{Z+}$. Reacțiile de formare a particulelor de sol și apoi a gelurilor cuprind reacții de hidroliză prin care sunt înlocuite grupările H_2O prin grupări OH ca urmare a pierderii protonilor și reacții de condensare conducând la construcția punților "ol" M-OH-M sau "oxo" M-O-M însoțite de eliminarea moleculelor de apă. Câteva mecanisme concurente au fost propuse pentru aceste reacții [105]. De exemplu un ligand H_2O poate fi într-o primă ipoteză înlocuit



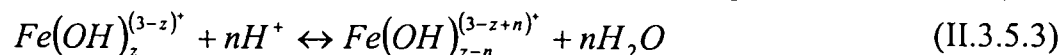
printr-un OH^- prin substituție directă. Un mecanism de schimb de protoni prin tranziția legăturilor de hidrogen în concordanță cu ecuația II.3.5.1 similar cu ceea ce are loc prin ionizarea apei însăși este de asemenea posibil.

În continuare, diferite reacții de condensare pot conduce la formarea punților ol sau oxo, ca și în mecanismul de condensare din ecuația II.3.5.2 [105].



În cazul sărurilor de Fe(III), speciile predominante la pH foarte mic sunt $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. La valori de pH mai ridicate, pot fi găsite diferite specii.

Echilibrul între diferite specii la fiecare valoare de pH este dat de reacția (II.3.5.3):



Interacțiunile ce au loc ulterior între speciile hidrolizate de masa moleculară mică produc oxo-hidroxo-polimeri, $Fe_p^{III}O_r(OH)_s^{(3p-(2r+s))^+}$ prin legături hidroxo -Fe-

OH-Fe- și de asemenea legături oxo -Fe-O-Fe-. Polimerizarea rapidă poate fi indusă prin creșterea raportului OH/Fe al sistemului la o valoare suficient de ridicată.

Hidroliza soluțiilor sărurilor de Fe(III) va conduce în final la formarea oxizilor și a oxi-hidroxizilor de fier.

Printre acestea se numără goetita α -FeOOH, lepidocrocita γ -FeOOH, akaganeita β -FeOOH și hematita sau un amestec al acestora. Timpul necesar pentru precipitare, care variază de la minute la ani și oxidul format depinde de factori cum ar fi temperatura, raportul OH/Fe, concentrația $[\text{Fe}^{3+}]$ și natura anionului sării. Prezența germenilor de cristalizare și prezența aditivilor poate avea efect direct asupra produsului. O reprezentare schematică a formării și a căilor de transformare a oxizilor de fier comuni este dată în Figura II.3.5.1 [108].

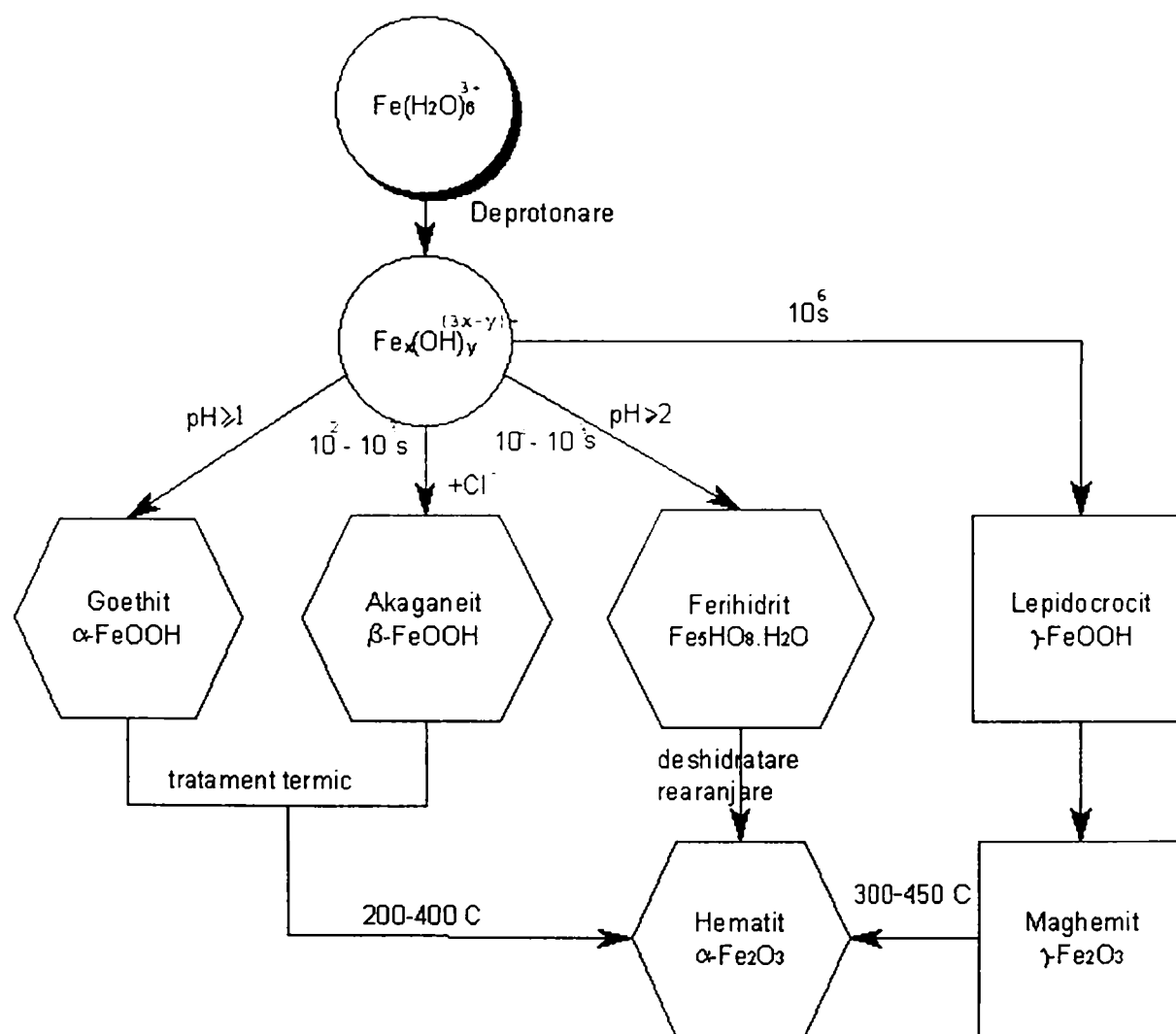


Fig. II.3.5.1. Formarea oxizilor de fier plecând de la speciile Fe^{3+} în soluție.

Un studiu aprofundat al hidrolizei soluției de clorură de Fe(III) arată de asemenea efectul remarcabil al Cl^- asupra nucleației, creșterii și agregării speciilor polinucleare [136].

Atât viteza reacțiilor de formare a complexelor polinucleari cât și a celor de descompunere acidă a acestora sunt considerabil mărite de către ionul Cl^- [137]. Această modificare a vitezei reacției de hidroliză este unul din motivele pentru care reacția de hidroliză forțată a $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$ dă naștere diferitor tipuri de particule de hematită cu morfologii caracteristice.

Bottero et al. au observat faptul că ionii Cl^- sunt încorporați în structura oxihidroxizilor de Fe (III) și sunt ușor înlocuiți prin ioni OH^- [138], influențând structura produșilor finali - de obicei particule de hematită, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și akaganeită, $\beta\text{-FeOOH}$ [139]. Hidroliza forțată a soluției de azotat de fier arată că cel mai probabil produșii de polimerizare sunt dimerii [140].

Reacțiile chimice posibile în sistem sunt:

- dehidratarea (pierderea apei);
- dehidroxilare (pierderea OH^-);
- oxidare/reducere (cedare/acceptare de electroni).

Majoritatea oxizilor și oxi-hidroxizilor de fier, printre ei găsindu-se maghemita și magnetita, pot fi produși din soluțiile Fe(II) prin oxidare urmată de hidroliză [108].

Oxidarea magnetitei. Delocalizarea electronilor cationilor aflați în interstiții octaedrice dau naștere reacțiilor redox la suprafața particulelor care continuă implicând întreg volumul particulelor de magnetită. Atât în stare solidă cât și în soluție, inițierea acestor reacții duce la posibilitatea obținerii fazei spinelice non-stoichiometrice într-un domeniu larg.

În soluție, transformarea $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ este ușor indusă de:

- a) adsorbția oxigenului sau speciilor oxigenate fără desorbția fierului;
- b) adsorbția protonilor în condiții acide ($\text{pH} \sim 2$) însoțită de desorbția Fe(II) ;
- c) adsorbția ionilor Fe(III) slab hidroxilați ($\text{pH} \sim 2$) cu desorbția corelată a Fe(II)

Prin chemisorpția grupărilor hidroxil la suprafața particulelor, $\text{Fe}^{2,5+}\text{-OH}$, are loc scăderea potențialului energetic a ionilor de fier care captează un electron mobil. Specia Fe^{2+} rezultată este foarte reactivă și suferă fie oxidare *in situ* (a), fie este extrasă în soluție în formă de specii $\text{Fe(H}_2\text{O)}^{2+}$ (b, c), în funcție de condițiile de aciditate ale mediului de soluție. Ca urmare a acestor situații, un exces de sarcină pozitivă apare în rețea, care va fi compensat local prin crearea unor vacanțe octaedrice și prin migrarea cationilor corespunzători la suprafața particulelor. Electronii furnizați din interior mențin reacția, cu crearea corelativă de vacanțe și difuzia cationilor în exces către suprafață. Astfel electronii mobili sunt expulzați succesiv afară din particulele de Fe_3O_4 realizându-se treptat conversia acestei faze în $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [141].

Precursorii utilizați în partea experimentală a tezei sunt:

- Clorura de fier (III) hexahidratată;
- Azotat de fier (III) nonahidratată;
- Acetat de fier (II);
- Acetilacetonat de fier (II).

Toți precursorii fierului sunt solubili în etanol și apă.

Oxizii de fier nanocristalini sunt obținuți după tratament termic la temperaturi ridicate (ruta xerogel) sau prin uscare supercritică (ruta aerogel).

II.4. Metoda sol-gel, o rută neconvențională de obținere a materialelor oxidice

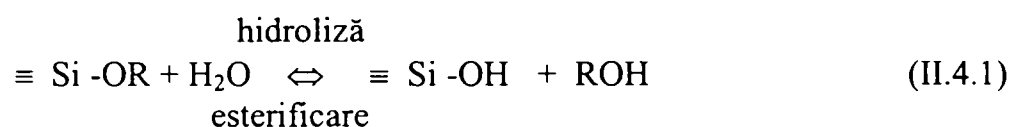
II.4.1. Procesul sol-gel. Reacții de hidroliză și condensare

Prin procesare sol-gel se înțelege sinteza unor materiale solide pe cale umedă, la temperaturi relativ joase, (de obicei $t < 100^\circ\text{C}$).

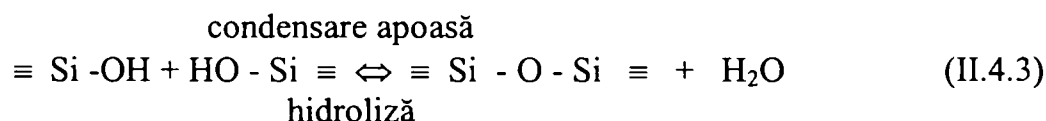
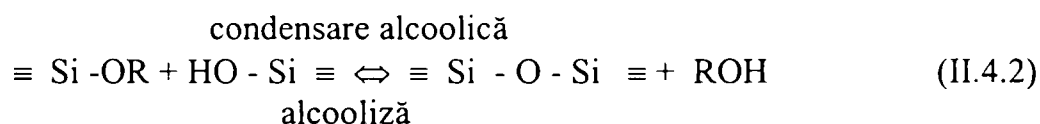
Această metodă de sinteză implică tranziția unei faze lichide numită "sol", (cel mai adesea, o soluție coloidală) într-un gel (o rețea capilară solidă și continuă care conține în pori lichidul din sistem).

Pentru a realiza acest proces, este nevoie de un agent formator de gel, cum ar fi un alcoxid de siliciu care suferă unele transformări :

- *Reacții de hidroliză*, în care un grup alcoxidic Si -OR (R este o grupare alchil) reacționează cu apa și rezultă grupări Si -OH.



- *Reacții de condensare* care au ca rezultat formarea unităților Si-O-Si , produșii reziduali fiind apă sau alcooli.



În unele cazuri reacțiile de condensare (ecuația II.4.2 și ecuația II.4.3) încep înainte ca hidroliza să fie completă (ecuația II.4.1).

În același timp, reacțiile inverse (ecuația II.4.2 și ecuația II.4.3), respectiv alcoholiza și hidroliza legăturilor siloxanice, pot avea loc în anumite condiții, promovând astfel ruperea unor legături, care sunt susceptibile a fi reformate, în final obținându-se o structură diferită de cea care ar fi fost formată inițial, fără ca aceste reacții inverse să se producă.

Din cauza faptului că alcoxizii și apa nu sunt miscibili se impune necesitatea utilizării unui solvent comun, în scopul omogenizării sistemului. Alcoolul însă nu este doar un simplu solvent, ci este și un reactant întrucât poate participa la reacțiile de esterificare sau alcoholiză.

Alcoxidul de siliciu utilizat în toate cazurile în lucrarea de față este tetraetoxidul de siliciu, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, notat în mod uzual TEOS.

Catalizatori

Hidroliza poate fi accelerată și tinde spre a fi completă atunci când în sistem este introdus un catalizator. În general, catalizatorii utilizați sunt acizi sau baze și eficiența acestora depinde atât de tăria lor cât și de concentrația în sistem.

Acizii și bazele tari se comportă similar în timp ce acizii slabi necesită timp de reacție mai îndelungați pentru a obține aceeași extindere a reacției. În mediu bazic viteza reacției de hidroliză a TEOS depinde de concentrația catalizatorului [104].

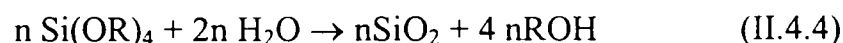
O comportare specială a sistemului hidrolizat s-a observat în cazul utilizării acidului fluorhidric. Datorită dimensiunii comparabile cu a OH⁻, ionul F⁻ are capacitatea de a induce creșterea coordonării și peste 4. Confirmarea similarității celor doi catalizatori, hidroxil și fluorură rezultă și din faptul că multe din proprietățile gelurilor realizate în mediu bazic sunt similare cu ale celor obținute utilizând HF [104].

S-a observat că, în sistemele sol-gel, complexii bis(acetilacetona) –acac– ai metalelor din prima serie tranzițională M(II)(acac)₂ joacă rol de catalizatori a căror eficiență este comparabilă cu a acizilor și bazelor Broensted [142].

Catalizatorii utilizați au fost HNO₃, HCl, HF, CH₃COOH și NH₃.

Raportul de hidroliză sau raportul molar (r), H₂O : Si

Pentru ca apa este un produs secundar al reacției de condensare, din calcule stoechiometrice reiese că valoarea $r = 2$ este teoretic suficientă pentru o hidroliză și condensare completă, și pentru a obține dioxid de siliciu anhidru, conform reacției II.4.4:



În general, în condiții substoechiometrice ($r \ll 2$) este favorizat mecanismul de condensare alcoolică, în timp ce la rapoarte $r \gg 2$ condensarea apoasă este favorizată. Chiar dacă apa este în exces ($r \gg 2$), s-a observat ca reacția nu este complet deplasată spre stânga. În schimb sunt generate o serie de specii intermediare ([SiO_x(OH)_y(OR)_z] unde $2x + y + z = 4$). În general când r crește se observă un efect de accelerare a reacțiilor de hidroliză, deși cu creșterea lui r și menținerea constantă a raportului solvent: Si, concentrația speciilor siliciului scade.

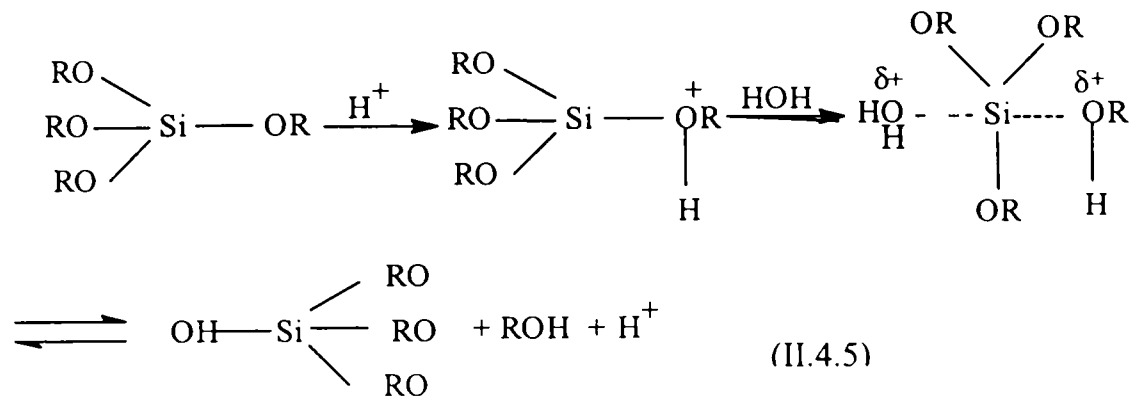
Efectul solventului

Solventul, este necesar în sistemul sol-gel, în principiu, pentru a conduce la omogenizarea celor doi componenți principali, apa și alcoxidul precursor, imiscibili între ei, prin solubilizare. Solventul are rolul de a evita separarea fazelor în stadiile incipiente ale hidrolizei și de a controla concentrația speciilor siliciului și apei, factor care influențează cineticile gelifierii. Solvenții polari (apa, alcoolii, formamida etc.) sunt utilizați pentru a solubiliza specii precursore polare, în particular speciile alcoxizilor tetrafuncionali ai siliciului utilizați frecvent în sinteza sol-gel.

Mecanisme de reacție

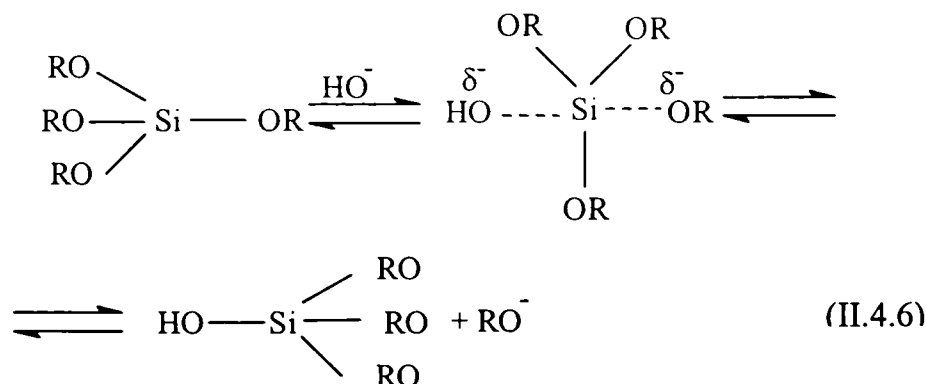
Este general acceptată ideea că reacțiile de hidroliză au loc printr-un mecanism de atac nucleofilic bimolecular de tip S_N-2 ce implică formarea unor specii intermediare pentacoordinate.

La modul general, în condiții acide (ecuația II.4.5) o grupare alcoxidică este protonată rapid într-o primă etapă. Densitatea de electroni în jurul atomului de siliciu scade, acesta devenind mai electrophil și deci mai susceptibil atacului apei. Apare o stare de tranziție cu un caracter de tip S_N2.



În acord cu acest mecanism, reacția de hidroliză este încetinită de substituenții care au ca efect reducerea aglomerării în jurul atomului de siliciu. Substituenții donori de electroni, (de exemplu, grupările alchilice) care favorizează stabilizarea valorii sarcinii pozitive, pot influența favorabil viteza reacției de hidroliză, dar într-un stadiu mai puțin avansat al reacției, pentru că atomul de siliciu dobândește o sarcină relativ mică în starea de tranziție.

În *condiții bazice* (ecuația II.4.6) apa disociază pentru a forma anioni hidroxil, cu caracter nucleofil, tot într-o primă etapă rapidă apoi, în reacția de hidroliză, anionul hidroxil atacă atomul de siliciu. S-a propus un mecanism $\text{SN}_2\text{-Si}$, care presupune substituarea grupărilor RO^- de către grupări OH^- :



Mecanismul *reacției de condensare*, în *condiții bazice*, presupune un atac nucleofil al unei grupări silanol deprotonate asupra unei specii neutre, conform ecuației II.4.7:



Această reacție poate fi efectivă deasupra punctului izoelectric al silicei ($\text{pH} > 1,5-4,5$ valoarea pH -ului depinzând de gradul de extindere a reacției de condensare) când grupările silanol de suprafață pot fi deprotonate în funcție de aciditatea lor. Aciditatea grupării silanol este influențată de ceilalți substituenți la atomul de siliciu. Când grupările bazice OR și OH sunt substituie cu OSi , densitatea de electroni este redusă și induce o aciditate mărită la protonii legați de grupările silanolicе rămase.

Condensarea în mediu acid (ecuația II.4.8) are loc prin protonarea speciilor mai bazice (grupările alcoxi conținute în monomeri sau în oligomerii mai puțin ramificați). De aceea reacțiile de condensare decurg preferențial între specii neutre și grupări silanolicе protonate aparținând monomerilor, grupări marginale ale catenelor etc.

soluție monomeri nehidrolizați sau parțial hidrolizați și după punctul de gelifiere.

Probabil acești factori combinați contribuie la existența unei mari concentrații de monomeri observată în condiții neutre sau bazice. Astfel mecanismul de condensare catalizat bazic influențează procesul de creștere spre mecanismul monomer-cluster.

Agregarea monomer-cluster poate apărea atât în *condiții limitate de difuziune (DLMCA)* cât și *de reacție (RLMCA)* (Figura II.4.1.1.).


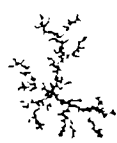
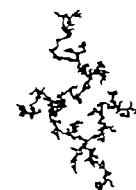
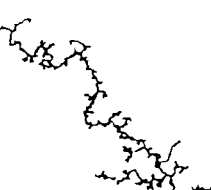
	RLMCA	DLMCA
MONOMER-CLUSTER	EDEN  $D = 3.00$	WITTEN-SANDER  $D = 2.50$
CLUSTER-CLUSTER	RLCA  $D = 2.09$	DLCA  $D = 1.80$

Fig.II.4.1.1. Modele de agregare tip monomer-cluster și cluster-cluster.

Agregarea monomer-cluster limitată de difuziune - (DLMCA) este simulată de modelul Witten și Sander [144]. În acest model monomerii sunt atașați arbitrar într-una dintre poziții departe de un cluster central. Monomerul se deplasează cu pași aleatori și se atașează ireversibil la primul contact cu clusterul în creștere. Datorită traiectoriilor lor browniene, care simulează difuzia, monomerii nu pot penetra adânc în interiorul clusterului fără să intercepteze un „braț” al clusterului. Ramurile exterioare practic ecranează interiorul clusterului față de monomerii care se apropie; prin urmare creșterea apare preferențial în pozițiile externe conducând la dezvoltarea unor structuri cu caracteristici de fractal de masă a căror densitate descrește radial de la centrul masei (în trei dimensiuni, $d_f = 2.45$).

Creșterea monomer-cluster limitată de condițiile de reacție (RLMCA) se distinge de DMLCA prin aceea că aici există o barieră în calea formării legăturilor. Efectul acestei bariere este de a reduce probabilitatea de „atașare” (viteza de condensare), în așa fel încât sunt necesare multe coliziuni între monomer și cluster pentru formarea unei legături. În acest proces toate pozițiile potențial disponibile pentru creștere sunt identificate de monomeri. Probabilitatea atașării la un anumit nod prin ciocnire este dictată de structura locală mai degrabă decât de structura la scală mare, care guvernează probabilitatea ca un monomer va întâlni o poziție dată [104].

În silicați, constanta de viteză a condensării este suficient de mică încât creșterea după modelul monomer-cluster se presupune că apare în condiții limitate de reacție. Astfel condițiile neutre și bazice se poate presupune că vor conduce la structuri compacte și netede ca o consecință a faptului că procesul de creștere este limitat de condițiile de reacție.

Creșterea cluster-cluster [145] este o a doua clasă de modele de agregare (Figura II.4.1.1.) care descriu creșterea rezultată când o multitudine de monomeri

evoluează aleatoriu, formând o colectivitate de clusteri care continuă să crească printr-o condensare a unuia cu altul și cu monomerii care au rămas. În condiții în care difuzia este limitativă (DLCA) clusterii se unesc ireversibil la primul contact, în timp ce în condițiile în care reacția este limitativă (RLCA) probabilitatea unirii, legării este mai mică decât unitatea. Comparativ cu mecanismul de creștere monomer-cluster, ecranarea mutuală puternică a clusterilor care se ciocnesc creează structuri foarte deschise, fractale chiar și în condiții de reacție limitative de viteză [146].

Creșterea cluster-cluster este de așteptat să fie valabilă în cazurile în care nu există o sursă continuă de monomeri și când nu există un mecanism care favorizează predominant condensarea între specii cu masă moleculară mică și mare, condiții care pot exista în medii acide. În condiții puternic acide reacția de hidroliză este completă mult înainte de punctul de gelificare, care indică faptul că viteza de condensare este mică în raport cu viteza de hidroliză.

Condensarea implică cele mai bazice specii silicice, ex. monomeri (Q^0) sau grupuri de capăt al catenei (Q^1). Când monomerii sunt epuizați, condensarea începe preferențial între speciile Q^1 și speciile mai acide Q^2 și Q^3 (capătul catenei reacționează cu mijlocul catenei) conducând la structuri deschise ramificate aleatoriu.

Ținând cont de evoluția structurală, poate ca cea mai importantă trăsătură a mecanismului de creștere catalizat acid este aceea că pentru cele mai multe specii oligomere condensarea este virtual ireversibilă. Structurile fractale solide sunt deci cinetic stabilizate, din cauză că nu există un mecanism de restructurare și de asemenea sunt puțini monomeri disponibili pentru a umple golurile. Spre deosebire de condițiile bazice în care dizolvarea și reprecipitarea precum și procesul de condensare (creștere monomer-cluster) în mod natural decurge printr-o redistribuție inversată a speciilor Q (speciile primare Q^0 și Q^4), condițiile acide cauzează o distribuție a speciilor Q^1 și Q^4 așa cum este de așteptat pentru policondensarea clasică a monomerilor tetrafuncționali. Importanța condensării ireversibile către structurile în dezvoltare ale silicaților a fost prezisă de Iler [143].

Hidroliza decurge cu viteză mai ridicată decât condensarea și gelul rezultat este slab ramificat. În general se poate spune că rețelele siloxanice derivate prin sinteza sol-gel în condiții acide, conduc în prima fază la formarea polimerilor liniari sau ramificați care se întrepătrund și formează ramificații adiționale care conduc la gelificare. Pe de altă parte, în cataliza bazică condensarea decurge cu viteză mai ridicată, iar rețelele siloxanice ce se obțin se prezintă în forma unor clusteri înalt ramificați care nu se întrepătrund înaintea gelifierii și de aceea se comportă ca și clusteri discreți [147].

O caracteristică a gelurilor catalizate acid este concentrația ridicată de molecule de apă adsorbite, grupări silanolice și grupări alcoxi nereacționate comparativ cu gelurile catalizate bazic [148]. Aceste diferențe în microstructura și funcționalitatea suprafețelor, rezultă în obținerea unor structuri diferite după tratament termic. [149].

Punctul de gelificare este considerat a fi momentul în care solul își pierde brusc fluiditatea și ia aspectul unui solid cu proprietăți elastice.

După punctul de gelificare rețeaua este flexibilă și rămâne posibilitatea realizării unor reacții ulterioare de condensare. În plus, în interiorul porilor există încă sol și oligomerii corespondenți continuă să fie atașați la rețea, producând întărirea, rigidizarea și contracția (prin sinereză) a rețelei prin procese de *maturare*. Prin maturare (*aging*) se înțelege procesul de modificare a structurii gelului în timp, după punctul de gelificare, etapă influențată la rândul său de condițiile din sistem, temperatura, solventul, pH etc.

Câteva dintre transformările posibile sunt:

- separarea gelului în regiuni cu densități diferite, joasă și înaltă;

- promovarea unor legături adiționale transversale prin implicarea unor grupări funcționale terminale (OH și OR) nereacționate;
- accelerarea separărilor de faze și crearea unor interfețe lichid-solid;
- transformări cauzate de efectele energetice superficiale (dizolvare-reprecipitare, datorate unor schimbări de temperatură, pH etc.) urmate de generarea unor structuri fibrilare sau poroase.

Nu poate fi neglijat cazul în care datorită unor procese de redizolvare cu viteze mult mai mari decât cele de reprecipitare, rezultă sisteme coloidale.

Modificările majore ce au loc în decursul maturării sunt în rezumat polimerizarea, creșterea particulelor și transformările de fază. Polimerizarea este creșterea conectivității rețelei produsă prin reacții de condensare. Aceste modificări continuă luni de zile la temperatura camerei; viteza reacției este dependentă de temperatură, concentrație și pH-ul soluției. În plus maturarea presupune de asemenea reacții de hidroliză sau reesterificare.

Creșterea particulelor presupune procese de dizolvare și reprecipitare ale particulelor, fiind descrisă prin diferențele de solubilitate s între suprafețe având raze de curbură diferite (ecuația II.4.9):

$$s = s_o \exp(2\gamma_{SL}V_m / RTr) \quad (\text{Ec.II.4.9})$$

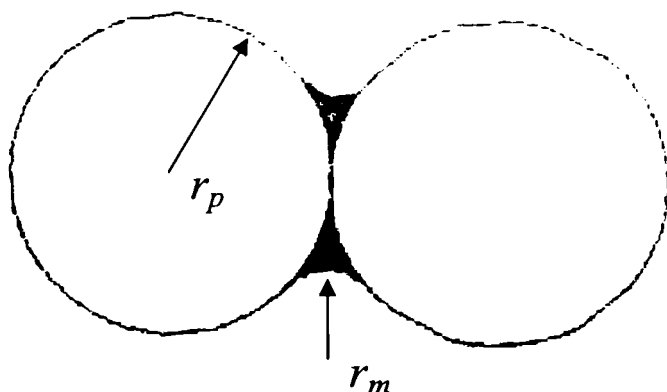


Fig. II.4.2. Creșterea punții între două particule.

unde s_o este solubilitatea fazei solide cu suprafața plană, γ_{SL} este tensiunea superficială (energia interfeței solid-lichid), V_m este volumul molar al solidului, R constanta gazelor și T este temperatura. Particulele sferice au raza de curbură pozitivă ($r_p > 0$), astfel că sunt mai solubile decât o particulă cu suprafețe plane ale aceluiași material; cu cât particula este mai mică, solubilitatea este mai mare. De

aceea, particulele mai mici se dizolvă și solutul se depune la suprafața particulelor mai mari. Punțile dintre particule au rază negativă ($r_m < 0$) astfel că solubilitatea lor este scăzută și materialul se acumulează acolo.

Rezultatul proceselor de dizolvare-reprecipitare este reducerea curburii nete a fazei solide: particulele mici dispar și porii mici sunt umpluți, astfel că aria interfețelor scade și dimensiunea medie a porilor crește. Acest fenomen nu produce contracție ci doar întărirea gelurilor.

II.4.2. Uscarea gelurilor

În mod frecvent structura unui gel umed prezintă caracteristici fractale [150] și constă într-o rețea solidă continuă care încorporează o fază lichidă, care poate ocupa până la 95 - 98% din volumul total [151]. Uscarea este una din etapele cheie în procesul sol-gel, de această etapă depinzând proprietățile gelului uscat. Un regim de uscare adecvat a unui gel umed monolit conduce la menținerea ca monolit a gelului uscat cu proprietăți texturale apropiate față de ale gelului inițial. Metodele cele mai întâlnite de uscare a gelurilor sunt citate în literatură, uscarea prin evaporare în condiții ambiante (xerogeluri) [152], uscarea prin înghețare (criogeluri) [151] și uscarea supercritică (aerogeluri) [153]. În cazul uscării prin înghețare, interfața lichid-vapori dispăre, iar faza lichidă este eliminată prin sublimare, gelul uscat rezultat purtând numele de *criogel* [154]. Celelalte două căi de uscare vor fi descrise mai pe larg, fiind strâns legate de partea experimentală a tezei.

II.4.2.1. Uscare la presiune ambiantă

Gelurile umede sunt obținute la temperatura camerei sau la temperaturi apropiate, iar după gelifiere sunt păstrate în aceleași condiții, în recipiente acoperite. După un anumit timp se observă că acestea încep să se contracte și să se fisureze în bucăți cu aspect foarte apropiat de al sticlei. Pentru definitivarea eliminării fazei lichide reținute în gel se continuă uscarea în etuvă, la $\sim 60^{\circ}\text{C}$ un timp variabil (de ordinul zilelor).

Procesul de uscare în condiții obișnuite, care este cel mai des utilizat, poate fi detaliat în trei etape distincte și succesive. Prima etapă, denumită *perioada de viteză constantă* (constant rate period (CRP)), este urmată de alte 2 etape, *prima și a doua perioadă de cădere a vitezei*, de eliminare a fazei lichide, caracterizate prin scăderea bruscă a vitezei.

În cadrul *primei perioade de viteză constantă* au loc cele mai importante modificări de volum, masă și structură. Această etapă este controlată de către evaporarea de suprafață și se termină atunci când procesul de contracție încetează.

Viteza de evaporare pe unitate de suprafață rămâne constantă atât timp cât rețeaua solidă colapsează în faza lichidă ca rezultat al forțelor de compresiune exercitate de tensiunea superficială (forțele capilare) a lichidului, iar meniscul de separare între faze (lichidă /vapori) se menține la suprafața exterioară a gelului. Forța motrice a compresiunii este tensiunea capilară, P , dezvoltată în lichid de către raza curbării meniscului r_m (ecuația II.4.10):

$$P=2\gamma_{lv}/r_m \quad (\text{II.4.10})$$

unde, γ_{lv} este energia interfețelor lichid-vapori. Considerând forma porilor cilindrică, r_m poate fi corelată cu raza porilor cilindrici r_p prin ecuația II.4.11:

$$r_m = r_p/\cos\theta \quad (\text{II.4.11})$$

unde, θ este unghiul de contact. Combinând ecuațiile II.4.10 și II.4.11 rezultă relația lui Kelvin:

$$P=2\gamma_{lv} \cos\theta / r_p \quad (\text{II.4.12})$$

În cazul fluidelor care udă pereții vasului ($\theta < 90^\circ$), meniscul concav exercită o tensiune asupra lichidului (P pozitivă): ceea ce în principiu înseamnă că datorită volumului redus lichidul trebuie să tindă spre a acoperi suprafața solidă pentru a evita crearea unei suprafețe solid-vapori, bogată energetic. Aceasta tensiune din lichid este transferată rețelei polimerice solide care se contractă. Prin contracție, speciile condensabile sunt aduse în contact astfel că sunt promovate condensări ulterioare. Aceste condensări conduc în continuare la consolidarea scheletului polimeric astfel încât la un moment dat rețeaua nu mai răspunde tensiunilor capilare. Acest moment este definit ca un punct critic de la care contracția încetează, iar tensiunea capilară devine maximă. Evaporarea ulterioară cauzează recesiunea meniscului în interiorul porilor. La acest punct începe a doua etapă a uscării [155], [156].

În acest punct critic sunt stabilite unele din caracteristicile finale ale gelului uscat, respectiv dimensiunile și volumul porilor, suprafața specifică etc.

A doua etapă succesivă a uscării, adică *prima perioadă de cădere a vitezei* începe în momentul în care rețeaua solidă este destul de consolidată încât să poată rezista unei comprimări, iar raza meniscului scade suficient de mult pentru ca meniscul să se formeze în pori, care încep să se golească. Acest stadiu este controlat de curgerea capilară și peliculară pe suprafața porilor, fiind caracterizat de modificări mici ale volumului și masei.

În a treia etapă a uscării, definită ca a *doua perioadă de cădere a vitezei*, drumul lichidului către suprafață este discontinuu, se observă pierderi de masă și volum încă și mai mici față de etapa anterioară, până la echilibru, prin evaporarea în pori și difuzia vaporilor către suprafață [150], [157].

II.4.2.2. Uscarea supercritică

Contracția rețelei polimerice solide, implicit dezavantajele implicate de aceasta, produsă de forțele capilare poate fi evitată prin utilizarea unor metode de uscare, când îndepărtarea lichidului din pori se realizează deasupra punctului critic (temperatura critică (T_c) și presiune critică (P_c) a lichidului respectiv). Când un fluid se găsește în stare supercritică nu se poate face o distincție netă între fazele sale lichidă și de vapori. Condițiile supercritice sunt realizate în așa fel încât interfețele fazelor nu sunt traversate; o dată ce punctul critic este atins, solventul este evaporat la o temperatură constantă situată deasupra temperaturii critice ($T > T_c$).

Condițiile critice depind de natura fluidului conținut în porii gelului umed. Parametrii corespunzători stării critice pentru cele mai utilizate fluide în uscarea supercritică sunt prezentați în Tabelul II.4.1. Uscarea supercritică la temperaturi și presiuni relativ ridicate poate fi încadrată ca parte a procesului de maturare, în timpul căruia fenomene ca dizolvarea, reprecipitarea sau condensarea au loc frecvent [154].

Tabelul II.4.1. Parametrii supercritici ai unor fluide uzuale în uscarea supercritică (după Pierre & Pajonk [105]).

Fluid	Formula	T_c [°C]	P_c [MPa]
Apă	H ₂ O	374.1	22.04
Dioxid de carbon	CO ₂	31.0	7.37
Acetonă	(CH ₃) ₂ O	235.0	4.66
Metanol	CH ₃ OH	239.4	8.09
Etanol	C ₂ H ₅ OH	243.0	6.3

Procesul supercritic de evacuare a fazei lichide are loc conform graficului prezentat în Figura II.4.3 între punctele 1 → 5. Pentru a evita colapsul structurii poroase, este

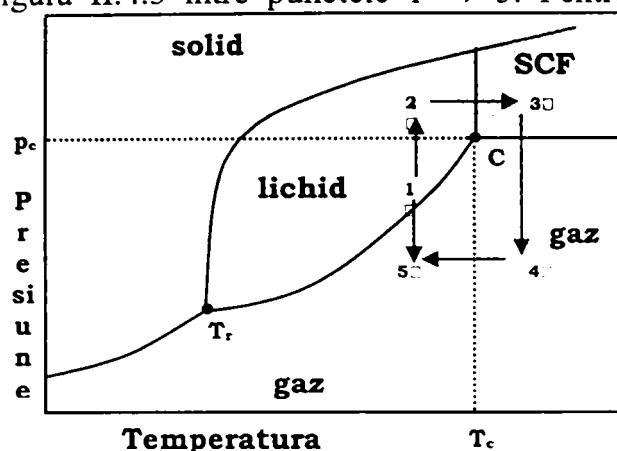


Fig.II.4.3. Ciclul de uscare supercritică.

cată ma întâ presiunea a o temperatura inferioară temperaturii critice T_c) deasupra valorii P_c (1→2). Apoi, în stadiul 2 → 3, temperatura este ridicată astfel încât fluidul să atingă starea supercritică (SCF), unde densitățile devin egale și dispare interfața lichid-vapori precum și presiunea capilară. Evacuarea lichidului are loc între punctele 3→4 când presiunea este ușor micșorată sub valoarea P_c . Abia la final se micșorează cu grijă și temperatura fazei gazoase conținută în porii solidului, (4 →5).

În Figura II.4.4. se prezintă curba de uscare supercritică presiune-temperatură-timp utilizată în scopul preparării aerogelurilor nanocompozite oxid de fier/dioxid de siliciu în condițiile de utilizare a etanolului ca solvent (temperatura maximă: 260°C și presiunea maximă: 131 bari, timp de 4 ore în condiții supercritice).

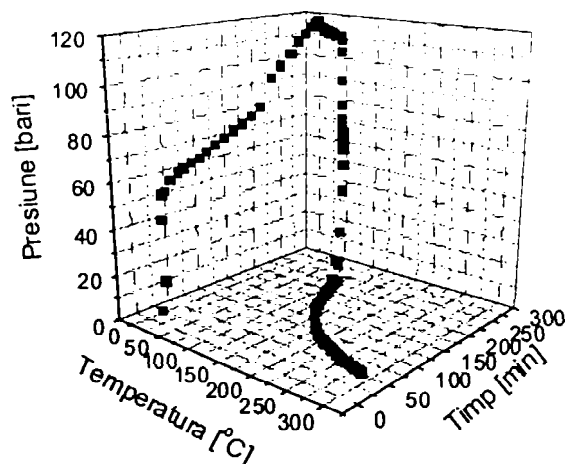


Fig. II.4.4. Uscarea supercritică a aerogelurilor nanocompozite oxid de fier/dioxid de siliciu.

Gelul uscat rezultat după uscarea supercritică este numit *aerogel*.

Deși condițiile supercritice create în timpul uscării, teoretic, presupun eliminarea presiunii capilare din cauza dispariției delimitărilor între faze, se observă totuși că fenomenul de contractare a rețelei polimerice nu este complet eliminat. De fapt, interfețele lichid-vapori care sunt inițiate în stadiul final al uscării prin suprimarea chiar treptată a condițiilor supercritice pot cauza o contracție a gelurilor condensate până la 50%. Gradul de contracție poate depinde de mai mulți parametri dintre care amintim, natura catalizatorului utilizat în procesarea sol-gel care poate condiționa procentul de legături de tip transversal care consolidează și rigidizează rețeaua polimerică de silice.

II.4.2.3. Porozitatea xerogelurilor și aerogelurilor

Gelurile uscate, fie xerogeluri, fie aerogeluri, se disting de alte materiale ceramice crude poroase, prin suprafețele specifice considerabil mai mari și prin dimensiunile mult mai mici ale porilor. Deseori atât porii cât și scheletul solid al polimerilor (din care se compune un gel uscat) au dimensiuni suficient de scăzute astfel încât în ciuda volumului foarte mare al porilor, atât xerogelurile cât și aerogelurile sunt transparente.

Asemenea suprafețe specifice mari și asemenea dimensiuni mici ale porilor sunt rezultatul formării structurilor în domeniul cuprins între scala moleculară și cea coloidală, ca rezultat al reacțiilor de hidroliză și condensare din timpul gelifierii, maturării și uscării gelurilor umede. În schimb evoluția structurală în timpul consolidării gelurilor este, în mare, o consecință a acestor ordine de mărime neobișnuite ale suprafeței specifice și a dimensiunii porilor.

Structura xerogelurilor este corelată cu parametrii reacțiilor de hidroliză și condensare. Cataliza acidă condiționează formarea unor geluri cu structuri condensate și fine construite pe baza unor lanțuri polimerice în mare măsură liniare, slab ramificate și cu puține legături transversale. Gelurile uscate pot conține un număr însemnat de legături chimice cu grupări alcoxidice din cauza posibilității apariției reacțiilor de reesterificare.

Comparativ, procesele sol-gel catalizate bazic au ca rezultat o textură granulară, care reține mult mai puține resturi organice.

Forțele de tensiune superficială care au luat naștere în gel în timpul îndepărtării solvenților sunt cauza curbării suprafeței. Porozitatea se dezvoltă în condițiile în care gelul devine suficient de puternic pentru a rezista forțelor compresive exercitate de tensiunea superficială. În acest fel, structura xerogelului (formată din scheletul solid al polimerului și pori) va fi o reproducere contractată și distorsionată a structurii originale a gelului format din soluție.

Așa cum au menționat Brinker și Scherrer [104], sistemele cele mai puțin ramificate (ex. Gelul de silice derivat dintr-un proces catalizat acid în două trepte), care sunt sintetizate în condițiile în care condensarea este lentă, tind să se suprapună la punctul de gelifiere (Figura II.4.5), iar structura curbată se poate comprima liber ca răspuns la îndepărtarea solventului. Presiunea capilară enormă (~ 200 MPa) atinsă în stadiul final al uscării, datorită porilor cu diametru mic, determină o compactizare ulterioară a structurii.

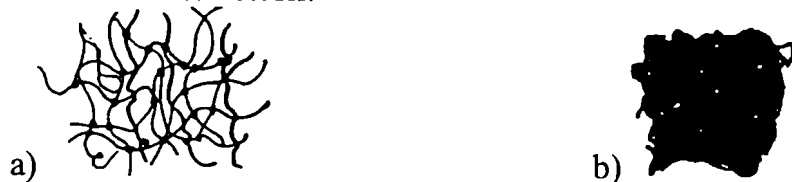


Fig. II.4.5. Schema unui gel catalizat acid, slab ramificat (a) și a xerogelului corespunzător (b) [104].

Cele mai ramificate structuri (ex. gel de silice catalizat în două trepte acid-bază), când solventul este îndepărtat, suferă o contracție și o rearanjare a clusterilor individuali pentru a atinge un număr de coordinare mai mare (Figura II.4.6). Contracția se oprește într-un stadiu timpuriu al uscării datorită rigidității clusterilor care se ciocnesc. Acest fapt rezultă în apariția unor pori mai mari, în acest fel presiunea capilară este redusă comparativ cu exemplul anterior. Deseori porozitatea este caracterizată prin două mărimi de scală: microporozitatea din interiorul clusterilor și mezoporozitatea existentă între clusteri.

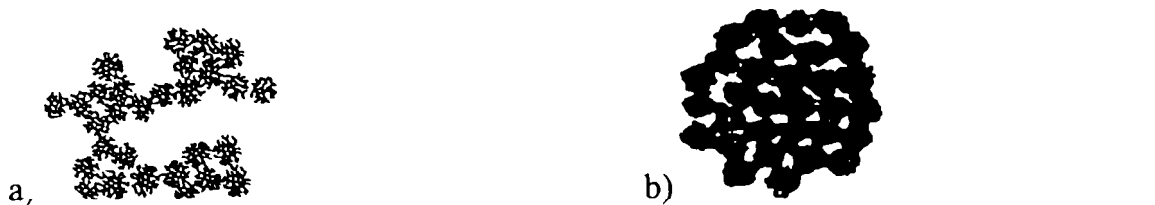


Fig. II.4.6. Schema unui gel catalizat bazic (a) și a xerogelului corespunzător (b) [104].

În cazul aerogelurilor se observă o reducere semnificativă a forței motrice a comprimării, datorită evacuării solventului în condiții situate deasupra punctului critic unde nu există capilaritate. Comparativ cu xerogelurile, aerogelurile sunt structuri expandate (Figura II.4.7) mult mai asemănătoare sau apropiate structurii gelului inițial corespunzător temperaturii de gelificare.

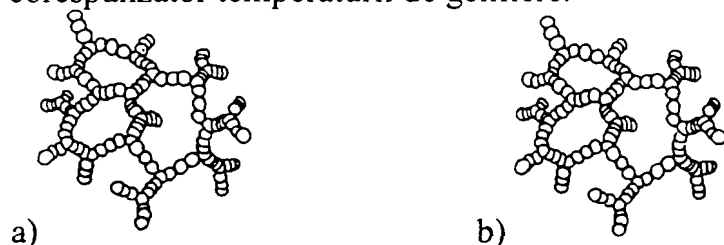


Fig. II.4.7. Reprezentare schematică a gelului (a) și a aerogelului corespunzător (b) [104].

Pentru toate categoriile de geluri, dacă etapa de maturare are loc înainte de extracția solventului, se observă o alterare a porozității produsului uscat. Maturarea gelurilor în condiții în care solubilizarea scheletului de bază este posibilă permite reorganizarea structurii prin fenomene de dizolvare-reprecipitare. Acest fapt are ca efect tipic consolidarea gelului în așa fel încât procesul de comprimare se oprește mai repede în cursul procesului de uscare, generând un volum mai mare al porilor în structura xerogelurilor sau aerogelurilor formate [104].

Dacă xerogelurile suferă fenomene de densificare în decursul evaporării prin distrugerea porilor, porozitatea aerogelurilor este în mare măsură păstrată. Macroporii sunt de obicei prezenți în aerogeluri și absenți în xerogeluri.

II.4.3. Tratamentul termic al xerogelurilor rezultate

Când gelurile rezultate prin procese sol-gel în cataliză acidă sunt supuse acțiunii tratamentului termic, grupările alcoxi- și hidroxi- sunt îndepărtate prin reacții de condensare, însoțite de pierderi termogravimetrice semnificative. Aceste reacții produc noi legături transversale care rigidizează structura. Această comportare a gelurilor este datorată numărului mare de atomi de oxigen nepunțați.

Gelurile catalizate bazic conțin o concentrație redusă a grupărilor hidroxil la suprafață, prin urmare pierderea de masă este mai mică decât în cazul gelurilor catalizate acid.

Corespunzător, xerogelurile catalizate acid prezintă o contracție mai mare în comparație cu gelurile catalizate bazic preparate la aceeași valoare a parametrului r .

Reacțiile de condensare și descompunere care au loc în decursul încălzirii unui xerogel eliberează o mare cantitate de gaz care generează presiune apreciabilă, din cauza permeabilității scăzute a porilor fini în structura silicei. În consecință,

xerogelurile pot fisura când sunt tratate termic la temperaturi situate între temperatura camerei și $\sim 400^{\circ}\text{C}$.

La temperaturi de $450\text{-}550^{\circ}\text{C}$, are loc o contracție bruscă care decurge fără o creștere corespunzătoare a pierderii de masă, însoțită de un efect exoterm. Densificarea corespunzătoare a scheletului este evidența fenomenelor de relaxare structurală.

Relaxarea structurală este mai importantă pentru sistemele catalizate acid preparate cu valori r scăzute. Aceste condiții favorizează de asemenea retenția grupărilor organice în gelul uscat final datorită atât fenomenelor de hidroliză incompletă, cât și de reesterificare.

Densitatea scheletală a gelurilor este de numai 1.99 g/cm^3 după încălzire la 550°C , și nu ajunge la valoarea densității oxidului de siliciu vitros (2.2 g/cm^3) decât la încălzire la temperaturi superioare valorii de 800°C .

Faza solidă se densifică complet numai când este încălzită aproape de temperatura de tranziție, T_g . Densificarea la temperaturi apropiate de T_g este asociată cu o pierdere de masă foarte mică cauzată de ruperea și reformarea legăturilor în rețeaua silicatică.

Un comportament oarecum diferit este așteptat în cazul materialelor compozite, datorită prezenței incluziunilor ce pot influența procesul de sinterizare. S-a arătat că o cantitate mică de particule de Al_2O_3 în matrice de TiO_2 poate întârzia semnificativ densificarea matricei [158]. Acest fapt este pus pe seama inhibării fenomenului de contracție a matricei în jurul fazelor de incluziune.

II.4.4. Rezumarea procesului de sinteză

Silicea amorfă poroasă poate fi preparată în condiții de policondensare acidă, bazică sau neutră din tetraoxid de siliciu prin metoda sol-gel. O schemă generală a procesării sol-gel este indicată în Figura II.4.8 [105].

După gelifiere, gelul umed poate fi maturat în lichidul său mamă (opțional), sau în alt solvent, și de asemenea poate fi spălat prin imersarea într-un solvent.

O observație generală care a rezultat din multe studii asupra alcogelurilor de SiO_2 este aceea că adaosul de acid sau bază catalizează procesul sol-gel și conduc la geluri cu structuri și morfologii mult diferite. Cataliza acidă conduce la formarea polimerilor liniari slab legați transversal. Acești polimeri se întrepătrund și formează lanțuri adiționale concretizate în final prin fenomenul de gelifiere. Prin cataliză bazică se formează clustere mult mai ramificate datorită condensării mai rapide, clustere care prin legare duc la formarea gelului.

Atât hidroliza cât și condensarea pot decurge prin reacții de substituție nucleofilică bimoleculare catalizate acid sau bazic. Mecanismele de cataliza acidă sunt precedate de protonarea rapidă a substituenților OR sau OH legați direct la atomul de Si, pe când în condiții bazice anionii hidroxil sau anionii silanolați atacă direct [159].

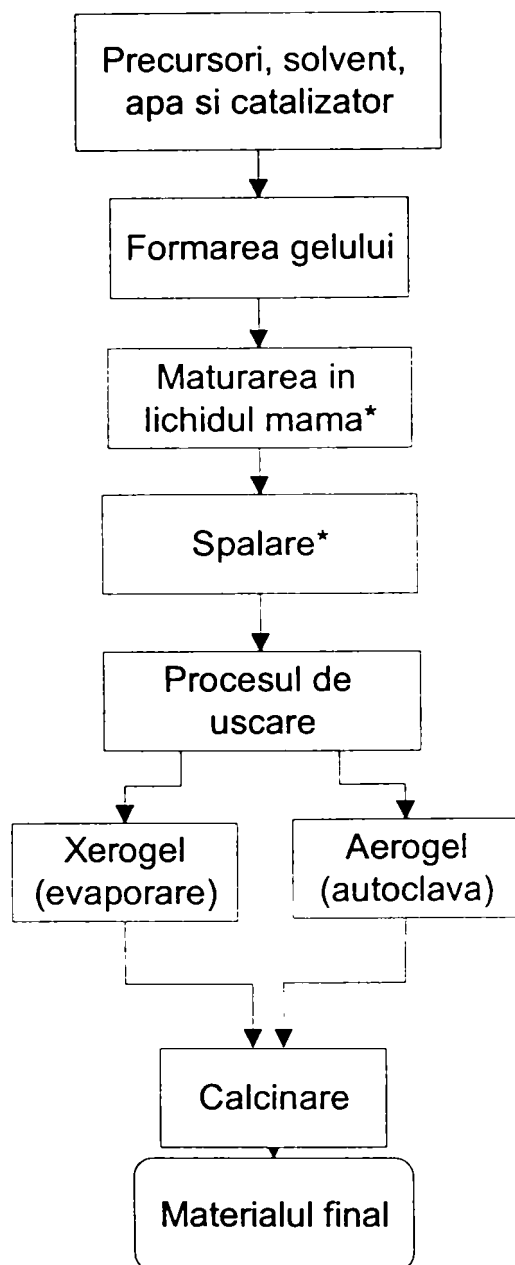


Fig.II.4.8 Procesul sol-gel și tratamentul termic al gelurilor (*) Etapele de maturare și spălare sunt opționale. (După Pajonk [105]).

Evoluția microstructurală a cationilor metalici dispersați în interiorul porilor matricei de silice către o fază cristalină (metal sau oxid metalic) este influențată în mod esențial de materia organică prezentă în sistem, aditivii utilizați, viteza de încălzire, temperatura și atmosfera de tratament termic.

În lucrările experimentale, xerogelurile au fost aduse în stare pulverulentă prin măcinare într-un mojar de agat, iar pulberea fină rezultată a fost calcinată în cuptor în atmosfera de aer, ori în vid la temperaturi cuprinse între 300-1100 °C cu o viteză de 1 °C/min până la 300 °C și 5 °C/min la temperaturi mai ridicate cu palier de 3h la temperaturi mai joase (300 °C, 400 °C sau 500 °C) și cu palier de 1h sau 3h la temperaturi mai ridicate. Prin uscare supercritică realizată la temperatura de 260°C și 131 bari, aerogelurile de silice rezultate conțin fază cristalină dispersată în matricea de silice.

Gelurile rezultate sunt supuse uscării și calcinării în scopul obținerii materialului final. Prin procesul de uscare, se obțin xerogeluri sau aerogeluri.

În scopul obținerii xerogelurilor, gelurile umede sunt uscate în condiții de presiune ambiantă, ceea ce conduce la colapsarea porilor, densificarea structurii oxidice, contracție considerabilă și încapsularea fizică a fazei-oaspete (atunci când este prezentă).

Cea mai mare parte a colapsării fizice a porilor, poate fi suprimată prin aplicarea uscării supercritice a gelurilor în scopul obținerii materialelor numite aerogeluri caracterizate prin aria superficială și porozitate foarte ridicată și densitate scăzută [160].

În general, materialele de dioxid de siliciu preparate în condiții acide sunt microporoase cu o distribuție îngustă a porilor și suprafață superficială ridicată, pe când cele preparate în condiții bazice prezintă o distribuție largă a mezonorilor și arie superficială relativ scăzută [161].

Gelurile de silice joacă rol de gazdă pentru o altă fază (oaspete) cu particule de dimensiuni nanometrice dispersate în porii. Temperaturi termice la temperaturi ridicate ale gelurilor difazice sunt aplicate în scopul inducerii cristalizării fazei de incluziune.

III. METODE DE INVESTIGAȚIE

III. 1. Metode de analiza structurală și texturală utilizate

III.1.1. Analiză termică cuplată cu spectrometrie de masă

Analiza termică cuprinde un grup de metode prin care proprietățile fizice și chimice ale unei substanțe, a unui amestec și/sau amestecuri de reacție sunt determinate în funcție de temperatură sau timp, atunci când proba este supusă unui program de încălzire controlat. Rezultatele în formă grafică sunt curbe de analiză termică.

Analiza termică diferențială (ATD) este o tehnică ce măsoară diferența în comportare a unei probe și a unui material de referință (material inert din punct de vedere termic) ca funcție de timp sau de temperatură, atunci când este supusă încălzirii treptate în atmosferă controlată. Diferențele apar atunci când reacția decurge cu degajare de energie (efect exoterm) sau cu consum de energie (efect endoterm).

Termogravimetria (TG, modificare de masă) este o tehnică prin care modificările de masă ale probei sunt monitorizate în funcție de temperatură sau timp, în timp ce proba este supusă unui program controlat de variație a temperaturii. Variația de masă a probei este fie o pierdere de masă (emisie de vapori), fie un câștig de masă (fixare de gaz). Pierderile de masă pot fi datorate conținutului de umiditate, conținutului de solvent, aditivilor, deshidratării, decarboxilării, oxidării și descompunerii. Termogravimetria derivată DTG reflectă viteza cu care au loc procesele caracteristice de descompunere însoțite de variație de masă.

Spectrometria de masă (MS) este utilizată în scopul identificării produșilor de descompunere din experimente TG. O dificultate majoră ce apare atunci când se utilizează tehnica TG-MS (analiza termogravimetrică cuplată cu spectrometrie de masă) este aceea că nu se poate realiza o separare a gazelor degajate prealabilă detecției. Totuși aceasta tehnică permite distingerea temperaturilor relevante la care specii specifice introduse în program ca date de intrare de către utilizator (exprimate prin numărul de masă m/z) sunt eliberate din probă cu intensitate maximă.

Spectrele MS indică evoluția intensităților curenților ionici ale speciilor m/z cu temperatura. În Tabelul III.1.1 sunt prezentate numerele de masă propuse în această lucrare.

Tabelul III.1.1. Speciile urmărite prin spectre MS.

m/z	Ionii de masă pozitivi urmăriți
18	$[\text{H}_2\text{O}]^+$
12	C^+
28	$\text{CO}^+/\text{N}_2^+/\text{C}_2\text{H}_4^+$
44	CO_2^+
15	CH_3^+
29	C_2H_5^+
30	C_2H_6^+
45	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$
16	O^+
35	Cl^+
30	NO^+
46	NO_2^+

Analizele termice diferențiale și termogravimetrice cuplate cu spectrometrie de masă s-au realizat cu un echipament NETZSCH 409/429-403/QMS. Probele cântărite (~50 mg) au fost plasate în creuzete de alumina. Proba martor utilizată a fost Al_2O_3 de înaltă puritate (Merck). Tratamentul termic s-a realizat în intervalul de temperatură 20-1000°C la diferite viteze de încălzire ($0.2 \div 10$)°C/min. Experimentele au fost realizate în atmosferă de aer sintetic (Messer) sau atmosferă de argon 99.999% în curent de gaz de 75ml/min.

III.1.2. Spectroscopie în infraroșu

Spectroscopia în infraroșu este o tehnică spectroscopică larg utilizată în scopul obținerii de informații asupra tipului de legături prezent în structura materialelor investigate. Spectrele în domeniul infraroșu sunt rezultatul interacțiunii probei cu radiația electromagnetică având lungimea de undă cuprinsă între 1-300 μm . Interacțiunile sunt rezultatul excitării energiei vibraționale sau rotaționale ale moleculelor aflate în stare fundamentală și sunt asociate cu deformații prin întindere ale legăturilor interatomice, respectiv deformații ale unghiurilor inter-legături. Vibrațiile active în domeniul infraroșu sunt acelea care produc o schimbare a momentului de dipol al sistemului.

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 [cm^{-1}].

Hematita are 6 moduri active în infraroșu în care dipolii de moment sunt paraleli, și în altele perpendiculari la axa c. Pozițiile benzilor sunt sensibile la dimensiunea și forma particulelor fiind situate la valori de 645, 525, 440, 300 și 230 cm^{-1} pentru forme alungite ale particulelor și la valori de 548, 471, 397 și 337 cm^{-1} în cazul particulelor sferice.

Maghemita prezintă benzi în spectrul infraroșu (IR) la 700, 640-660, 620, 580, 560, 460, 430, 390 și 305 cm^{-1} .

Spectrul infraroșu al magnetitei are două benzi largi situate la 580 și 400 cm^{-1} [104].

Spectrele în infraroșu s-au înregistrat pe pelete de KBr conținând aproximativ 1mg proba/300 mg KBr. Deoarece echipamentul FT-IR utilizat înregistrează spectre în domeniul 4000-400 cm^{-1} , aceasta tehnică este relativ mai puțin importantă în scopul diferențierii între diferite forme cristaline ale oxidului de fier.

În ceea ce privește oxidul de siliciu, vibrațiile caracteristice legăturilor Si -O-Si sau Si -OH sunt clar evidențiate, alături de benzile datorate apei adsorbite fizic, sau apei de cristalizare.

III.1.3. Difracție cu raze X

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 traversează proba studiată.

Pentru a obține un efect de difracție printr-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, aceasta 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 între atomi, adică de valorile echidistantelor planelor reticulare.

Stabilirea direcțiilor undelor difractate de un cristal permite determinarea dimensiunilor fundamentale ale rețelei respective.

Considerând razele incidente care sunt reflectate de planele de atomi paralele, la ieșirea din cristal cele două raze vor da fenomenul de interferență pozitivă sau negativă în funcție de diferența de drum ce există între ele. Interferența pozitivă se produce numai când diferența de drum între cele două raze ($AB + BC$) este egală cu lungimea de undă a razelor Roentgen sau cu un multiplu de număr întreg n al acestuia.

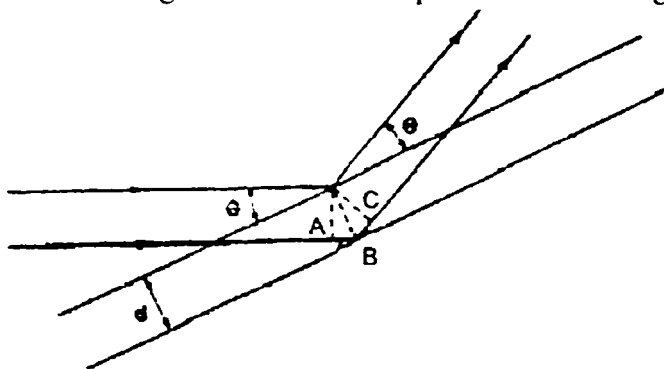


Fig.III.1.3.1. Difracție pe plane cristalografice.

Din Figura III.1.3.1 rezultă că $AB = BC = d \sin \theta$, în care d este distanța între planele reticulare (parametrul rețelei), iar θ este unghiul de incidență a razelor. Se produce o interferență pozitivă, deci un maxim de intensitate a razelor X sau electronice numai atunci când este îndeplinită relația Bragg (III.1.3.1)

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{III.1.3.1})$$

unde

λ este lungimea de undă a razelor X;

d este distanța între diferite plane de atomi în rețeaua cristalină (echidistanța);

θ este unghiul de difracție.

Razele X difractate de către rețeaua cristalului dau naștere unui model unic de picuri ale 'reflexiilor' la unghiuri diferite de difracție 2θ corelate cu echidistanțele d , precum și de diferite intensități.

Cel mai înalt pic înregistrat într-un spectru XRD este definit ca picul de intensitate 100%, iar intensitățile celorlalte picuri sunt măsurate ca procentaje din picul

de intensitate maximă. S-au folosit raze X la incremenți (pași) de 0.1° și respectiv utilizând timpi de măsurare de 15 secunde pentru fiecare pas, în cazul materialelor derivate din xerogeluri, sau la incremenți de 0.02° și 1 secundă pentru fiecare pas în cazul materialelor derivate din aerogeluri. Domeniul unghiular utilizat este cuprins între $20-80$ grade (2θ), domeniu selectat în scopul înregistrării reflexiilor caracteristice oxizilor fierului.

Timpul de numărare selectat este ales astfel încât să dea un raport convenabil între intensitatea semnalului și zgomotul de fond și totodată să permită analizarea probei într-un interval de timp rezonabil. Fiecare compus are setul său propriu de valori (d , intensitate) prin care acesta poate fi identificat.

În Anexa II sunt prezentate date de difracție cu raze X pentru oxizii de fier considerați.

În difractograma, lărgirea picurilor este cauzată de trei factori: tensiuni, defecte de rețea și dimensiunea domeniilor cristaline. Dimensiunea cristalitelor se calculează prin intermediul relației Scherrer [162] (III.1.3.2):

$$L = \frac{0.9\lambda}{\theta \cos \theta_0} \quad (\text{III.1.3.2})$$

unde:

- L – dimensiunea domeniului cristalin (în nm);
- λ – lungimea de undă (în nm);
- θ – semilățimea picului (FWHM - în radian) și
- θ_0 – unghiul de difracție ($^\circ$).

L este considerată dimensiunea medie a cristalitelor perpendiculare la planele de reflexie. Însă, o lărgire experimentală suplimentară este observată fiind 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. Picul standard este înregistrat în condițiile probei analizate.

De aceea, formula Scherrer se poate rescrie în forma (III.1.3.3):

$$L = \frac{0.9\lambda}{\Delta\theta \cos \theta_0} \quad (\text{III.1.3.3})$$

cu

$$\Delta\theta = \left(FWHM_{sample}^2 - FWHM_{standard}^2 \right)^{1/2} \quad (\text{III.1.3.4})$$

Această aproximare simplă este validă atâta timp cât dimensiunea cristalitelor este mai mică de 100 nm [163].

Trebuie subliniat faptul că formula Scherrer măsoară dimensiunea domeniului cristalin și de aceea subestimează adevărata dimensiune a cristalelor multidomeniale.

Probele sintetizate au fost caracterizate prin difracție cu raze X (XRD) cu ajutorul unui difractometru D5000 Siemens pentru măsurare în pulbere prin utilizarea radiației incidente CuK_α ($\lambda=1.5406\text{\AA}$). Estimarea dimensiunii cristalitelor s-a făcut din lărgimea picurilor de difracție utilizând formula Scherrer aplicată picului de maximă intensitate. În concordanță cu procedura standard recomandată de ICDD, am utilizat în calculul $FWHM_{standard}$ corespunzând siliciului SRM 640c ($d=1.638\text{\AA}$) $2\theta=0.064^\circ$.

III.1.4. Microscopie electronică prin transmisie

Un microscop electronic este un dispozitiv 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 specimenului la excitația indusă de fasciculul de electroni este convertit în imagine.

Microscoapele TEM sunt capabile să atingă rezoluții de până la 1 Å. Electronii traversează materialul și furnizează o imagine bidimensională a probei. Datorită faptului că imaginea nu poate fi observată direct de către ochiul uman, este proiectată pe un ecran fluorescent ce permite focalizarea și vizualizarea imaginii. Poziția ecranului în drumul optic poate fi modificată și permite imprimarea imaginii pe o placă fotografică.

Observațiile de microscopie TEM s-au realizat utilizând un microscop Philips CM 30 ce operează la 300 keV. Pentru analize de microscopie probele au fost aduse în stare pulverulentă fină și dispersate în etanol folosind o baie de ultrasunete după care se depun pe microgrilaj de cupru.

Imaginile permit vizualizarea morfologiei particulelor și o estimare a distribuției dimensionale a particulelor prin analiza statistică pe particulele a căror diametre au fost măsurate.

III.1.5. Difracție cu electroni

Analiza prin difracție electronică se bazează pe proprietățile ondulatorii ale fasciculelor de electroni care suferă fenomene de difracție la trecerea prin rețele cristaline. Datorită naturii ondulatorii a electronului, propagarea unui fascicul de electroni este echivalentă cu propagarea undelor asociate, care se pot difracta pe cristale, astfel că rezultatele obținute la difracția razelor X rămân valabile și pentru difracția electronilor, cu unele particularități. Spre deosebire de razele X fasciculul de electroni este împrăștiat atât de electronii atomici cât și de nucleele atomice ale probei.

Un fascicul de electroni ce traversează cristalul va produce un model de difracție echivalent cu cel produs la trecerea fasciculului printr-o serie de monocristale de diferite orientări. Din acest motiv modelul de difracție va arăta ca o suprapunere de puncte derivate prin difracția pe monocristale: o serie de cercuri concentrice “inele” rezultând din mai multe puncte foarte apropiate între ele dispuse pe cercuri cu diametre diferite în jurul fasciculului. Din diametrele cercurilor de difracție se poate determina tipul de structura cristalină și parametrul de rețea.

Electronogramele se obțin în mod normal cu ajutorul microscopului electronic prin transmisie (TEM). Acesta furnizează două tipuri diferite de informații asupra specimenului analizat – o imagine mărită și un model de difracție. O parte din electronii fasciculului incident traversează proba fără a interacționa cu aceasta și lovesc un ecran sau film, la o distanță L de specimen, în punctul zero (spotul central). Alți electroni sunt difracți sub un unghi θ de către planele cristaline separate prin distanțe d , după care acești electroni lovesc ecranul într-un punct situat la distanța R de la punctul zero (Figura III.1.5.2).

Pentru un unghi de difracție mic

$$\frac{R}{L} = 2\theta \quad (\text{III.1.5.1})$$

$$\text{Dar } \frac{\lambda}{d} = 2\vartheta, \quad (\text{III.1.5.2})$$

$$\text{apoi rezultă } \frac{R}{L} = \frac{\lambda}{d} \quad (\text{III.1.5.3})$$

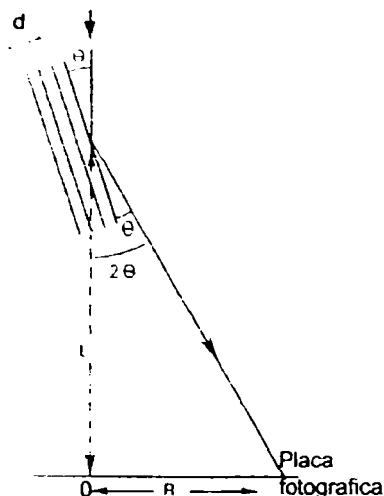


Fig.III.1.5.2. Formarea imaginii prin difracție de electroni.

Deoarece lungimea L și lungimea de undă λ sunt independente de proba analizată și sunt constante de instrument, mărimea $L\lambda$ este constanta aparatului. Se poate observa că distanța de la spotul de difracție la spotul central R , este invers proporțională cu distanța d dintre planele de difracție. Astfel că echidistanțele d se obțin simplu măsurând distanțele R corespunzând razelor inelelor de difracție.

Pentru o structură cristalină cubică,

$$R = \frac{L\lambda}{d} = \frac{Ld}{a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{III.1.5.4})$$

unde h, k, l – reprezintă indicii Miller, iar a – parametrul de rețea cristalină

De aceea considerând toate posibilele seturi de valori hkl , o serie de valori R crescânde se obține în secvența: 100, 110, 111, 200, 210, 211, 220, 311... și parametrul de celulă elementară a se determină ca o valoare medie obținută din formula de mai sus pentru fiecare plan cristalin hkl din diametrele inelelor de difracție corespundente [164].

Calibrarea se realizează cu o substanță etalon la care se cunosc distanțele interplanare.

Prin difracția electronică se pot determina constante de rețea cu o precizie mai bună de 1 %.

III. 1.6. Suprafața specifică BET și izotermele de adsorbție-desorbție ale azotului

Suprafața specifică reprezintă aria totală (exterioară și interioară pentru materiale poroase) pe care o posedă unitatea de masă sau volum a unui material exprimată în m^2/g sau m^2/m^3 .

Creșterea suprafeței specifice la divizarea unui corp solid în fragmente din ce în ce mai mici va fi însoțită de o creștere corespunzătoare a energiei superficiale specifice.

Metodele de determinare a suprafeței specifice se bazează pe adsorbția gazelor (N_2 , Ar, Kr, Xe, O_2 , CO_2) sau a vaporilor (H_2O , benzen, metanol).

Adsorbția gazelor sau vaporilor la suprafața pulberilor este în mod esențial aceeași cu adsorbția pe orice suprafață solidă. Totuși suprafața specifică mare a pulberilor face ca proprietățile superficiale ale acestora să fie foarte importante.

Adsorbția din fază gazoasă poate fi de două feluri:

- adsorbție fizică
- adsorbție chimică

Adsorbția fizică în general rezultă datorită forțelor van der Waals, care apar ca urmare a polarizării suprafețelor. Mărimea adsorbției fizice în general crește cu scăderea temperaturii, iar căldura de adsorbție este similară ca ordin de mărime cu căldura de vaporizare din faza lichidă.

Chemosorbția, pe de altă parte poate crește cu creșterea temperaturii, ceea ce corespunde la o energie de activare chimică pozitivă. Căldurile de adsorbție sunt mai ridicate decât cele corespunzătoare adsorbției fizice, fiind apropiate valoric de cele ale reacțiilor chimice în general.

Scăderea presiunii aproape întotdeauna micșorează adsorbția fizică, dar poate sau nu, să micșoreze adsorbția chimică.

În general gazele chemosorbite sunt mult mai greu de îndepărtat de pe suprafețe decât gazele adsorbite fizic.

III.1.6.1. Modelul BET

Brunauer, Emmett și Teller au dezvoltat câteva modele de adsorbție a gazelor în solide, care au devenit efectiv modele standard pentru măsurători de suprafață specifică. Modelele respective sunt o generalizare a teoriei Langmuir de adsorbție în monostrat pentru cazul multistrat. Ceea ce lipsește în abordarea Langmuir este posibilitatea ca stratul inițial de adsorbat să acționeze el însuși ca un suport de suprafață, și să permită astfel alte straturi adsorbite peste monostratul saturat. Aceasta posibilitate a fost tratată de Brunauer, Emmett și Teller, iar rezultatul se găsește în forma izotermei BET. Această izotermă este utilă atunci când adsorbția multistrat este luată în considerare.

Presupunerile care stau la baza creării izotermei BET sunt:

- gazul este adsorbit pe suprafețe plane, uniforme ale solidului cu o căldură de adsorbție uniformă datorită forțelor van der Waals între gaz și solid;
- nu există interacțiune laterală între moleculele adsorbite;
- după ce suprafața a fost parțial acoperită cu molecula de gaz adsorbite, cantități suplimentare de gaz pot fi adsorbite fie de către suprafața liberă rămasă fie deasupra unui strat deja adsorbit;
- adsorbția unui al doilea strat consecutiv are loc cu o căldură de adsorbție egală cu căldura de lichefiere a azotului;
- nu există limită pentru numărul de straturi ce pot fi adsorbite.

Alte izoterme propuse de către Brunauer, Emmett și Teller s-au bazat pe modele mai complexe, care însă sunt rar utilizate în calculul suprafeței specifice datorită complexității acestora.

Azotul este cel mai utilizat gaz de adsorbție BET datorită inerției acestuia față de interacțiunile chimice cu majoritatea materialelor, precum și datorită ușurinței de a controla temperatura procesului de adsorbție prin intermediul azotului lichid.

III.1.6.2. Izoterma BET

Energia de adsorbție depinde de gradul de acoperire al suprafeței disponibile cu molecule de adsorbat. Acest grad de acoperire se definește prin mărimea θ :

$$\theta = \text{nr. de poziții de adsorbție ocupate/nr. total de poziții posibile}$$

Ecuția izotermei BET, ce dă cantitatea de gaz adsorbită ca funcție de presiunea relativă a gazului adsorbit este:

$$\theta = \frac{n}{n_{mono}} = \frac{V}{V_m} = \frac{c(P/P_0)}{(1 - P/P_0)[1 + (c-1)(P/P_0)]} = \frac{cx}{(1-x)[1 + (c+1)x]} \quad (\text{III.1.6.1})$$

unde:

V = volumul gazului adsorbit la presiunea P

V_m = volumul gazului adsorbit la suprafață în strat monomolecular

n/n_{mono} = raportul molar al cantității adsorbite la cantitatea adsorbită în monostrat

P_0 = presiunea de saturație a gazului (presiune de vapori), adică presiunea gazului în echilibru cu solidul la temperatura de măsurare

$x = P/P_0$ = presiunea relativă

c = constanta gaz/solid.

Constanta c exprimă tăria cu care are loc adsorbția la suprafața relativ la capacitatea de condensare a adsorbatului pur. S-a prezis o valoare aproximativă a acestei constante ca fiind:

$$c \approx \frac{e^{-\Delta H_{ads}/RT}}{e^{\Delta H_{vap}/RT}} \quad (\text{III.1.6.2})$$

sau

$$\Delta H \approx RT \ln c \quad (\text{III.1.6.3})$$

Constanta c este relaționată cu diferența între căldura de adsorbție a primului strat (H_1) și cu căldura de lichiefiere (H_L), unde $H_1 - H_L = \Delta H$, este de asemenea cunoscută ca fiind căldura de adsorbție netă.

R = constanta gazelor ($8.31447 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$).

T = temperatura (K) [165].

III.1.6.3. Utilizarea modelului BET pentru măsurarea suprafeței specifice

Izoterma BET descrie în mod adecvat adsorbția fizică la grade de acoperire intermediare ($\theta=0.8-2.0$), însă nu este capabilă să reprezinte corect gradele joase sau înalte de acoperire. Totuși, izoterma BET este validă la $\theta=1.0$, și acest fapt permite caracterizarea suprafeței adsorbantului. Dacă se determină experimental numărul de moli de adsorbat necesari pentru a da $\theta=1.0$ (ex. un monostrat), se poate afla suprafața specifică a adsorbantului.

$$\bar{A} = \text{aria superficială a adsorbantului} [m^2] / \text{masa adsorbantului} [g]$$

Practic, se măsoară numărul de moli adsorbiți în funcție de presiunea de echilibru, adică nu se măsoară direct θ . Rearanjarea algebrică a izotermei BET este utilizată de obicei în cazul datelor experimentale. Pentru măsurători de suprafață specifică ecuația BET este dată în forma:

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{P(c-1)}{V_m c P_0} \quad (\text{III.1.6.4})$$

$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1}{n_{\text{mono}} c} + \frac{(c-1)}{n_{\text{mono}} c} x \quad (\text{III.1.6.5})$$

În domeniul în care izoterma BET este validă (domeniul $P/P_0=0.05-0.30$), o reprezentare $x/n(1-x)$ vs. x va fi liniară. Panta și ordonata la origine a acestei linii vor permite determinarea lui n_{mono} (sau V_m) și a lui c .

$$V_m = \frac{1}{\text{panta} + Y - \text{ordonata}} \quad (\text{III.1.6.6})$$

și

$$c = \frac{\text{panta}}{Y - \text{ordonata}} + 1 \quad (\text{III.1.6.7})$$

Suprafața specifică BET se calculează din:

$$\bar{A} [m^2/g] = N_A n_{\text{mono}} \sigma / m \quad (\text{III.1.6.8})$$

sau

$$\bar{A} [m^2/g] = 4.3525 V_m \quad (\text{III.1.6.9})$$

unde:

σ este suprafața specifică moleculară, adică suprafața ocupată de o moleculă de adsorbat într-un strat monomolecular compact, adică 16.2 Å pentru N_2 .

N_A este numărul lui Avogadro

m este masa probei

V_m este volumului de gaz în condiții normale de temperatura și presiune (0°C, 1 atm) în cm^3 .

Procesul de adsorbție este în general considerat complet reversibil, dar în anumite condiții izoterma poate prezenta un comportament diferit după desorbție în comparație cu adsorbția, cu alte cuvinte prezintă fenomenul de *histerezis*. Forma ciclului de histerezis oferă informații asupra structurii și dimensiunii porilor adsorbantului. De aceea este utilă înregistrarea atât a fenomenului de adsorbție cât și a celui de desorbție [165].

Clasificarea IUPAC pentru dimensiunea porilor este următoarea:

- i) macropori: când diametrele porilor (ϕ_0) sunt $> 50 \text{ nm}$
- ii) mezopori : când $2 \text{ nm} < \phi_0 < 50 \text{ nm}$
- iii) micropori: când $\phi_0 < 2 \text{ nm}$

Aceasta definiție, derivată din fenomenul adsorbție fizică în pori nu este tocmai exactă, fiind influențată de proprietățile adsorbatului și de interacțiunile adsorbant/adsorbat [166].

III.1.6.4. Probleme care apar cu izoterma BET

Modelul BET a fost adesea criticat ca fiind nerealist din următoarele motive:

- suprafața unui material solid nu este uniformă datorită dislocațiilor, fisurilor, vacante și alte defecte, atomi impuritate la suprafață astfel ca o energie de adsorbție uniformă este improbabilă;
- moleculele de azot adsorbite interacționează cel mai probabil între ele și formează clusteri înainte ca un al doilea strat să fie adsorbit;
- căldura de adsorbție se schimbă probabil gradual odată cu mărirea numărului de straturi adsorbite;
- suprafețele adsorbantului nu sunt în realitate plane, ci conțin pori de dimensiuni diferite, unii dintre ei fiind suficient de mici încât să limiteze numărul de straturi adsorbite posibile.

Toate aceste motive pun sub semnul întrebării unele din ipotezele formulate care stau la baza derivării ecuației BET. Cu toate acestea, izoterma BET permite o evaluare satisfăcătoare a datelor experimentale în cazul multor sisteme și într-un domeniu de presiune larg. S-a sugerat că cel puțin în domeniul $P/P_0 = 0.05-0.3$, unele din obiecțiile prezentate mai sus se anulează reciproc într-o măsură suficientă pentru a îndreptăți izoterma BET ca fiind modelul cel larg utilizabil pentru estimarea suprafeței specifice a solidelor poroase.

La presiuni relative de sub 0.05, neuniformitatea suprafeței datorită dislocațiilor și a altor defecte de suprafață cât și datorită microporilor conduc la o adsorbție mai mare decât cea prezisă prin modelul BET, pe când la presiuni relative mai mari de 0.3 adsorbția observată este redusă deoarece o cantitate apreciabilă de pori de dimensiuni reduse sunt complet umpluți de gaz și prin aceasta reduc suprafața disponibilă pentru adsorbție.

În Figura III.1.6 sunt date cele 6 tipuri ipotetice ale izotermelor de adsorbție a gazului [167].

Aceste izoterme corespund diferitor tipuri de materiale adsorbante și existenței atât adsorbției fizice cât și a celei chimice.

Izoterma de tipul I, este rezultatul adsorbției chimice, adsorbției în micropori, adsorbției în soluție, sau adsorbției fizice pe suprafețe exterioare omogene. Porțiunea aplatizată este în general atribuită prezenței porilor având dimensiuni comparabile ca ordin de mărime cu cele ale moleculelor, creșterea bruscă din partea dreaptă a curbei atunci când apare fiind atribuită condensării capilare în spațiile dintre particule.

Xerogelurile aparțin materialelor solide microporoase și în general fac parte din categoria izotermelor de tip I.

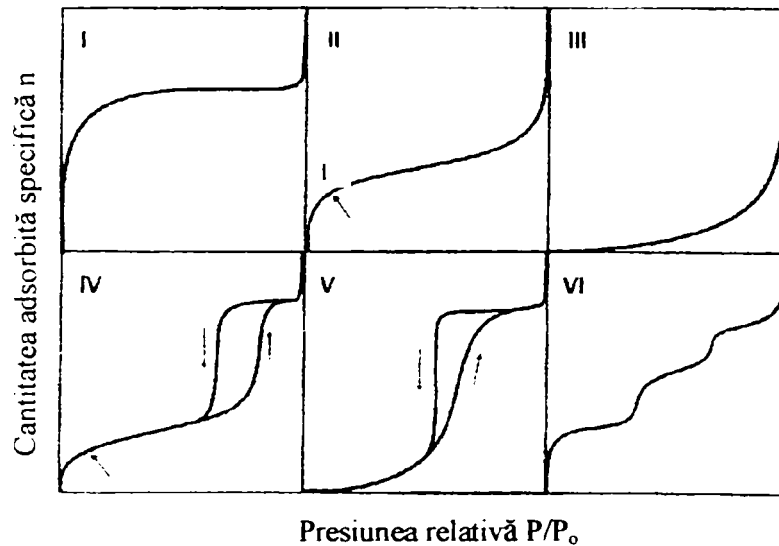


Fig. III.1.6. Izotermele de adsorbție - desorbție a gazelor pe solide [167].

Izotermele de tip II (în forma de litera S) corespund adsorbției multistrat, în solide neporoase sau în macropori, cu suprafețe eterogene. La acest tip de date experimentale teoria BET poate fi aplicată.

Se admite în general că porțiunea curbei pornind de la origine până la primul punct de inflexiune reprezintă formarea unui strat de grosimea unei singure molecule (monomolecular) pe când în rest se formează un strat multimolecular. Porțiunea în care p/p_0 se apropie de valoarea 1 reprezintă condensarea vaporilor care ocupă porii interparticule.

Izotermele de tip III sunt rar întâlnite și apar acolo unde există o interacțiune slabă adsorbat/ adsorbant, mai slabă decât cea existentă între moleculele de adsorbat.

Izotermele de tipul IV sunt similare celor de tipul II în porțiunea de joasă sau medie presiune, modelul BET fiind aplicabil și acestora. Aceste izoterme se caracterizează prin bucle de histererezis, ramura superioară a curbei corespunzând desorbției.

Materialele adsorbante cu structuri mezoporoase, precum majoritatea gelurilor de silice și alte materiale oxidice poroase dau izoterme de adsorbție de tip IV.

Aerogelurile sunt materiale mezoporoase dar și macroporoase, izoterma caracteristică aparținând tipului IV.

Izotermele de tip V prezintă o adsorbție slabă într-o prima etapă, urmată apoi de condensare capilară. Este similară izotermei de tip III.

Izoterma de tip VI corespunde adsorbției multimoleculare în trepte pentru suprafețe solide neporoase omogene.

III.1.6.5. Adsorbția fizică în adsorbantii mezoporosi

Alura caracteristică a izotermelor de tip IV este rezultatul acoperirii pereților mezoporilor urmată de umplerea acestora. Începutul condensării capilare (procesul de umplere a porilor) este indicat printr-o creștere spre valori superioare ale cantității de adsorbat în comparație cu izoterma de tip II multistrat pentru același sistem gaz-solid. La rapoarte p/p^0 mai mari, palierul este atins când umplerea mezoporilor este completă.

Dimensiunile și forma buclei pot oferi indicații utile referitoare la mecanismul predominant de umplere – golire a porilor. Astfel o buclă îngustă de tip H1, cu ramuri aproape verticale și paralele, este în general asociată cu o condensare întârziată și implică o distribuție îngustă a unor pori uniformi în timp ce o buclă de tip H2 mai largită (cu ramura de desorbție foarte abruptă) indică o structură complexă realizată prin interconectarea rețelelor cu diferite forme și dimensiuni ale porilor.

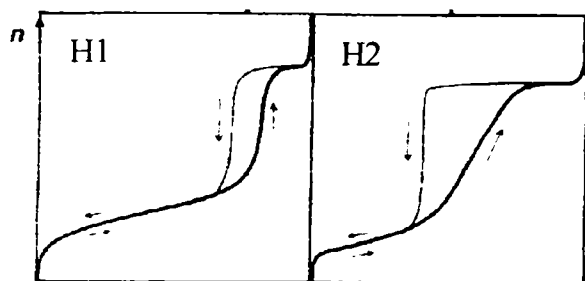


Fig. III.1.7. Adsorption-desorption isotherms IV type.

În cazul izotermei de tip IV se poate calcula distribuția dimensională a mezoporilor din ramura de desorbție prin metoda BJH [168].

III.1.6.6. Determinarea distribuției volumului porilor prin metoda BJH

În general, ramura de desorbție a unei izoterme este utilă pentru a evalua cantitatea de adsorbat eliminat în etapa de desorbție în raport cu dimensiunea medie a porilor goliți în această etapă. Un por pierde lichidul adsorbit, cunoscut sub numele de miezul porului, la o anumită presiune relativă raportată la raza miezului prin ecuația Kelvin.

Barret, Joyner și Halenda au dezvoltat metoda BJH în scopul calculării distribuției volumului și suprafeței porilor.

Un por plin cu azot lichid prezintă trei zone:

a) miezul, care se evaporă instantaneu atunci când este atinsă presiunea critică corespunzătoare razei; relația între raza miezului și presiunea critică este definită de către ecuația Kelvin.

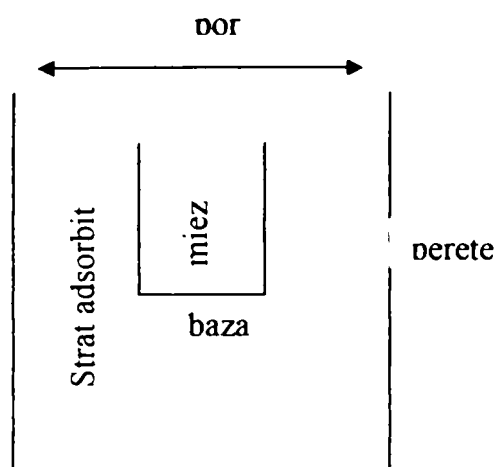


Fig.III.1.8. Umplere por.

b) stratul adsorbit, compus din gazul adsorbit care este eliminat puțin câte puțin la fiecare valoare a presiunii; relația între grosimea stratului și presiunea relativă este definită de către ecuația grosimii;

c) pereții unui por cilindric: este necesară cunoașterea diametrului unui por gol pentru determinarea volumului și aria acestuia.

Volumul total al porilor V_p , este obținut din cantitatea de vapori adsorbită la o presiune relativă apropiată de unitate considerând că porii sunt umpluți ulterior cu adsorbatul aflat în stare lichidă.

Distribuția dimensională a porilor se obține din distribuția volumului porilor raportată la dimensiunea porilor. Calculul distribuției dimensiunii porilor pornește de la un număr de considerații (forma porului, mecanismul de umplere a porului, validitatea ecuației Kelvin).

$$r_K = \frac{2\sigma\nu}{RT \ln(p^0/p)} \quad (1.6.10)$$

unde ,

r_K - este raza Kelvin;

p/p^0 - presiunea relativă la care are loc condensarea;

σ - tensiunea superficială al condensatului;

ν - volumul molar al condensatului.

Daca raza unui por cilindric este r_p și se realizează o corecție care ia în considerare grosimea stratului deja adsorbit pe pereții porului, de ex. pentru o grosime multistrat, t , atunci

$$r_p = r_K + t \quad (1.6.11)$$

Corespunzător, pentru o fisură cu fețe paralele, lărgimea fisurii, d_p , este dată de relația:

$$d_p = r_K + 2t \quad (1.6.12)$$

Valorile lui t sunt obținute din date de adsorbție ale aceluiași adsorbat pe o probă neporoasă care are o suprafață similară cu cea a probei investigate.

Distribuția dimensiunii porilor se calculează prin diferențierea (derivata) volumului adsorbit de pori în funcție de dimensiunea porului (în funcție de presiunea relativă prin ecuația Kelvin).

Următoarele calcule sunt realizate pentru fiecare interval de presiune relativă pe baza incrementului de volum desorbit în timpul intervalului considerat. Variabila l desemnează numărul intervalului.

1) Volumul incremental al porilor V_{P_l} [cm³/g]

$$V_{P_l} = \pi L_{P_l} \left(\frac{D_{P_l}}{2} \right)^2 \quad (I.6.13)$$

2) Derivata volumului porilor dV/dD_l [cm³/g Å]

$$\frac{dV}{dD_l} = \frac{V_{P_l}}{D_{P_l} - D_{P_{l-1}}} \quad (I.6.14)$$

unde,

D_{P_l} - diametrul porului corespunzător presiunii considerate (Å);

L_{P_l} - lungimea porului (cm/g).

Utilizarea metodei de adsorbție fizică în scopul determinării distribuției dimensiunii mezoporilor este subiectul unor incertitudini care apar în considerațiile făcute și datorită complexității structurilor poroase reale.

Trebuie recunoscut faptul că reprezentarea grafică a distribuției dimensiunii porilor deseori oferă o imagine inexactă a structurii poroase. Pe de altă parte, există anumite trăsături ale izotermelor de adsorbție fizică (și deci a curbelor de distribuție a porilor) care prezintă caracteristici foarte apropiate pentru anumite tipuri de structuri poroase [169], [170].

III.1.6.7. Procedura experimentală

Măsurătorile de adsorbție au fost realizate cu ajutorul unui aparat ASAP 2000, (Micromeritics Instrument Corporation). Analizorul este complet automatizat. Pentru măsurători, proba se degazează la 180°C în vid pentru 24 h în scopul îndepărtării speciilor adsorbite, se cântărește după răcire, după care se introduce gazul inert (N₂) în recipientul ce conține proba, recipient aflat la temperatura azotului lichid. Se obțin seturi de date: presiune relativă - cantitate de gaz adsorbit, respectiv desorbit, din care se obțin izotermele de adsorbție-desorbție, suprafața specifică BET, distribuția dimensională a porilor BJH, și alte mărimi specifice.

III.2. Caracterizarea proprietăților magnetice

III.2.1. Măsurători magnetice

Scopul principal al magnetometriei este măsurarea magnetizării unui material. Prin magnetometrie se înregistrează momentul total al unui sistem, variația sa cu câmpul magnetic aplicat și cu temperatura. Magnetizarea unei probe se realizează prin metode inductive: magnetometrie VSM (Vibrating Sample Magnetometer) și magnetometrie SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)

III.2.1.1. Magnetometrie VSM

Magnetometria VSM utilizează fenomenul de inducție magnetică și este adesea folosită în studiul materialelor cu proprietăți magnetice. Când proba studiată este introdusă într-un câmp magnetic uniform produs de un electromagnet și este supusă unei mișcări sinusoidale (vibrație mecanică) au loc modificări ale fluxului magnetic. Un magnetometru VSM măsoară diferența între inducția magnetică între o regiune din spațiu conținând sau nu proba. De aceea este o metodă directă și absolută de determinare a magnetizării. Variația temperaturii în sistem se poate realiza cu ajutorul unui ansamblu ce conține un criostat și /sau un cuptor.

Magnetometrele VSM măsoară cu ușurință momentele magnetice permanente și ciclurile de histerezis ale materialelor feromagnetice, precum și sărurile puternic paramagnetice. Totuși, sensibilitatea acestor echipamente nu este tocmai adecvată pentru sistemele magnetice slabe sau pentru probele foarte mici. VSM-urile necesită timpi scurți de măsurare, fiind destinate măsurătorile primare în cazul unor probe necunoscute. Din acest motiv sunt echipamente ideale pentru cercetarea de laborator.

III.2.1.2. Magnetometrie SQUID

Într-un magnetometru SQUID, câmpul magnetic este furnizat de către un electromagnet superconductor. În esență un magnetometru SQUID este un tip special de VSM care lucrează în curent continuu. Echipamentul se caracterizează printr-o sensibilitate ridicată, având o precizie excelentă și reproductibilitate ceea ce este important pentru realizarea de comparații între probe sau pentru urmărirea variațiilor mici cu temperatura.

În studiile magnetizare - câmp aplicat datele se înregistrează punctual în pași discreți, spre deosebire de VSM care furnizează o serie continuă de valori.

Sistemele SQUID sunt în general mai complexe și mai scumpe decât alte tipuri, și destinate măsurării unor valori mici ale magnetizării [171].

III.2.1.3. Măsurători de caracterizare magnetică

1) *Magnetizarea unei probe în funcție de câmpul magnetic aplicat* (1T sau 2T cu magnetometru VSM și 5 T cu magnetometru SQUID).

Aceste tipuri de măsurători permit estimarea magnetizării de saturație per gram de faza magnetică și de asemenea permit diferențierea între un comportament ferimagnetic și unul superparamagnetic.

Măsurătorile magnetice au fost realizate cu un magnetometru PAR 4500 la temperatura camerei în câmp magnetic de 1 sau 2 T sau cu un magnetometru SQUID Quantum Design MPMS5 în domeniul de temperatură 5 – 300 K și câmp magnetic de 5 T.

III. 2.2. Spectroscopie Mössbauer

Spectroscopia Mössbauer este o tehnică utilizată în scopul caracterizării materialelor având la baza fenomene de absorbție/emisie de energie.

Efectul Mössbauer implică interacțiunea radiației gamma (emisa de o sursă radioactivă ^{57}Co) cu nuclee ale unor atomi (^{57}Fe în cazul oxizilor de fier) într-un solid. Absorbția și emisia rezonantă a fotonilor unei radiații gamma (cu energii între 10 și 100 keV) are loc ca rezultat al tranzițiilor nucleare între nivelele energetice nucleare $I=1/2$ și $I=3/2$. Efectul Mössbauer poate fi utilizat în scopul caracterizării materialelor datorită faptului ca tranzițiile între o stare fundamentală și una excitată din interiorul nucleului sunt corelate cu proprietățile structurale și magnetice ale solidului.

Experimentul Mössbauer se realizează pentru a stabili poziția exactă a tranziției nucleare (de la $I=1/2$ la $I=3/2$) care este specifică pentru fiecare compus în parte. Monitorizând modificările relative în cadrul nivelelor energetice nucleare ale aceluiași izotop prin utilizarea unei surse (^{57}Co pentru compușii fierului) aflată în mișcare modulată, poate fi observată o absorbție rezonantă corespunzătoare anumitor viteze, adică energii.

Un spectru Mössbauer constă în reprezentarea grafică a transmisiei razelor gamma în funcție de viteza (mm/s) sursei. Viteza zero corespunde energiei de 14.4 keV și fiecare unitate (mm/s) corespunde unei deplasări de $4.8 \cdot 10^{-8}$ keV. Pozițiile și numărul maximelor de absorbție sunt determinate de către interacțiunile hiperfine între nucleele rezonante și electronii care le înconjoară. În esență, spectroscopia Mössbauer implică studiul interacțiunilor hiperfine între nucleu și câmpurile magnetice și electrice din afara nucleului [172].

Spectroscopia Mössbauer este una dintre tehnicile cele mai utilizate pentru a studia proprietățile magnetice ale particulelor ultrafine [173]. Aceasta tehnică este extrem de sensibilă pentru măsurarea relaxării superparamagnetice, caz în care timpul de relaxare este de ordinul a 10^{-7} - 10^{-10} s. Pentru $\tau \geq 10^{-8}$ s spectrele Mössbauer ale Fe^{57} constau în șase linii înguste. Pentru $10^{-9} \leq \tau \leq 10^{-8}$ s, spectrele conțin linii foarte largi și despicarea magnetică hiperfină este mai mult sau mai puțin evidentă. Un timp de relaxare foarte mic ($\tau \leq 10^{-10}$ s) este oglindit în spectre fără despicare magnetică hiperfină, adică având una sau două linii de absorbție depinzând de interacțiunea cvadripolară.

În practică, o probă formată din particule ultrafine va prezenta o distribuție a dimensiunii particulelor și prin urmare spectrul Mössbauer va fi constituit din contribuțiile particulelor caracterizate prin timpi diferiți de relaxare superparamagnetică [174].

III.2.2.1. Deplasarea chimică (izomeră) (δ_{Fe})

Aceasta este o interacțiune electrică de tip monopol, care apare datorită interacțiunii între sarcina pozitivă nucleară și câmpul electric al electronilor înconjurători. Aceasta interacțiune conduce la o deplasare a nivelelor energetice nucleare. Mărimea acestei deplasări este o funcție a câmpului electric la nucleu, mai specific distribuția densității de sarcină care este sensibilă la detaliile structurii electronice locale. Astfel același nucleu aflat în diferite înconjurări electronice va avea nivelele energetice deplasate în mod diferit în funcție de particularitățile înconjurării electronice a nucleului. În rezonanța Mössbauer, sunt comparate nivelele energetice relative între nucleele aflate într-o sursă (emițător) și în probă (absorbant) ceea ce

reprezintă diferența în modificările relative ale nivelelor energetice fundamentale și excitate atât în sursă cât și în probă. Această diferență de energie este definită ca deplasare chimică sau izomeră, δ (Figura III.2.2.1). În termenii spectrului înregistrat, deplasarea izomeră este viteza la care absorbția este maximă.

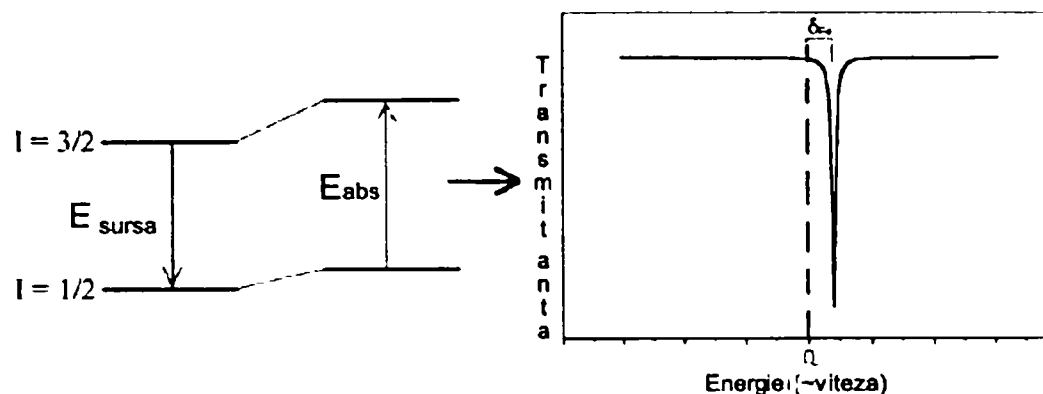


Fig. III.2.2.1. Deplasarea izomeră (δ_{Fe}) [172].

Pentru compararea diferitelor valori ale deplasării izomere fără a fi influențate de natura sursei radioactive, deplasarea izomeră este dată utilizând o referință standard (α -Fe la temperatura camerei) (Ecuația III.2.2.1)

$$\delta_{Fe} = \delta - \delta_{(\alpha-Fe)} \quad (III.2.2.1)$$

Deplasarea izomeră furnizează informații referitoare la numărul de coordinare, valența și starea de spin a fierului în compusul investigat. Valorile deplasării izomere pentru speciile neutre și ionice ale fierului sunt date în Tabelul III.2.2.1.

Tabelul III.2.2.1. Deplasarea izomeră a Fe, Fe²⁺, Fe³⁺.

Atom/Ion	Configurație electronică	Deplasare izomeră δ_{Fe} [mm/s]
Fe	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	0
Fe ²⁺	[Ar]3d ⁶	0.75-1.5
Fe ³⁺	[Ar] 3d ⁵	0.1-0.5

Valoarea relativ scăzută a deplasării izomere corespunzând ionului Fe³⁺ este atribuită caracterului mai covalent datorat unui număr mai mic de electroni în stratul 3d. Electronii 3d manifestă un efect de ecranare a influenței electronilor aflați în stratul 3s. Întrucât ionul Fe²⁺ prezintă un electron în plus în stratul 3d, efectul suplimentar de ecranare se concretizează în valoarea mai ridicată a deplasării izomere.

III.2.2.2. Scindare cvadripolară (ΔE_Q)

Când numărul cuantic de spin nuclear $I > 1$, distribuția sarcinii nucleare nu mai este sferică, fapt care generează un moment cvadripol. În prezența unui câmp electric asimetric (produs de o distribuție de sarcină asimetrică sau un aranjament al liganzilor) nivelele energetice nucleare se scindează, având ca efect scindarea cvadripolară. Acest parametru Mössbauer oferă informații asupra distorsiunilor pozițiilor cationice. Un cristal cu structură cubică are o simetrie înaltă și de aceea va avea o scindare cvadripolară apropiată de zero.

În cazul unui izotop cu o stare excitată $I=3/2$, cum este ^{57}Fe , starea excitată este scindată în două substări $m_I=\pm 1/2$ și $m_I=\pm 3/2$. În Figura III.2.2.2 este prezentat acest caz care are ca rezultat apariția în spectru a unui dublet.

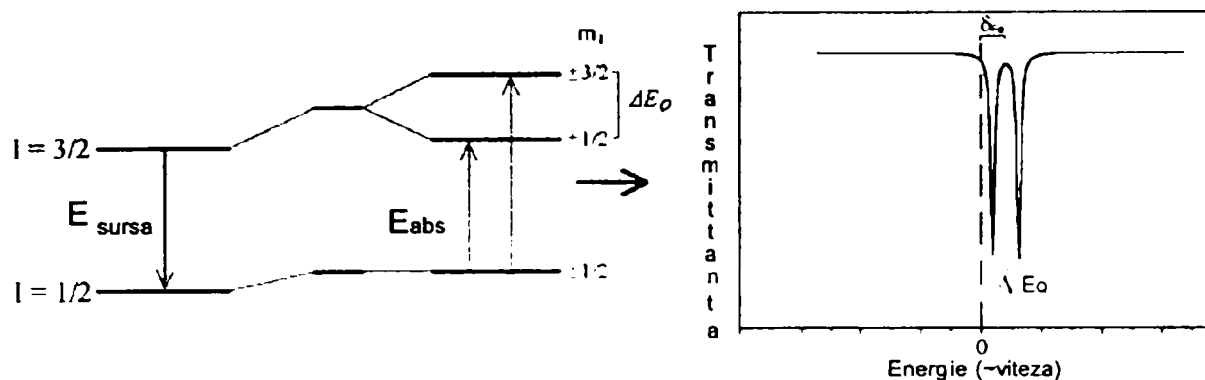


Fig. III.2.2.2. Scindare cvadripolară (ΔE_Q) [172]

III.2.2.3. Câmpul magnetic hiperfin (H_{hf})

Interacțiunea dintre momentul magnetic nuclear și câmpul magnetic indus de către electronii înconjurători despice nivelele nucleare în $2I+1$ subnivele, efect cunoscut sub numele de scindare Zeeman. Câmpul magnetic la nucleu poate fi intrinsec datorită electronilor impari sau poate fi un câmp magnetic aplicat din exterior. Exemplificarea acestui caz este arătată în Figura III.2.2.3 pentru ^{57}Fe . Tranzițiile între starea excitată și cea fundamentală pot apărea numai când m_I se modifică cu 0 sau 1. Acest fapt rezultă în șase tranziții posibile de la nivelul 3/2 la nivelul 1/2, dând unui naștere unui sextet așa cum este ilustrat în Figura III.2.2.3, având distanțele între maximele de absorbție proporționale cu H_{hf} .

Câmpul magnetic necesar pentru a fi capabil să producă o asemenea scindare trebuie să fie extrem de intens. Câmpul magnetic generat de către electronii neîmperecheați ai aceluiași atom este suficient pentru a produce o asemenea scindare, dar se impune necesitatea ca acest câmp să existe într-o direcție specifică un timp care să depășească durata de viață a stării excitate.

Originea câmpului magnetic hiperfin în oxizii de fier constă în polarizarea electronilor interni ai atomului de către electronii $3d$. Contribuții minore sunt aduse și de către polarizarea electronilor s indusă de către electronii $3d$ ai cationilor anturați, precum și de către momentul dipolar de spin ai electronilor $3d$ înșiși.

Sub temperaturile Neel sau Curie, oxizii de fier suferă o polarizare spontană. Câmpul magnetic hiperfin crește rapid atunci când temperatura coboară sub punctul de ordonare magnetică și la temperaturi suficient de joase atinge valoarea de saturație, prin urmare la 0 K se poate obține saturația maximă. Din mărimea câmpului hiperfin de saturație se poate estima gradul de caracter covalent al legăturilor din solid [175]. În stare paramagnetică, câmpul magnetic se modifică normal datorită efectelor de relaxare spin-spin și spin-rețea. Cu cât aceste modificări sunt mai rapide în comparație cu timpul de viață al stării excitate a ^{57}Fe (97,8 nanosecunde), câmpul magnetic mediu la nucleu este zero și nu se observă scindare magnetică. În cazul materialelor feromagnetice, antiferomagnetice și ferimagnetice, interacțiunile cooperative păstrează aliniată momentele magnetice individuale, iar sub temperaturile Neel și Curie se observă apariția spectrelor scindate magnetic.

Rapoartele intensităților pentru materiale magnetice orientate aleator sunt 3:2:1:1:2:3.

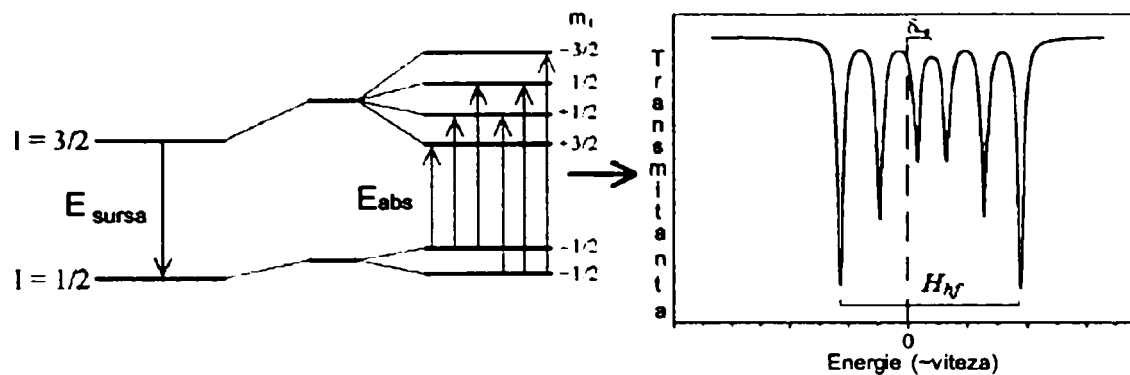


Fig. III.2.2.3. Câmpul magnetic hiperfin (H_{hf})[172]

Datele de absorbție sunt fitate în mod obișnuit cu unul sau mai multe dublete și/sau sextete fiecare având propriul set de parametri (δ_{Fe} , ΔE_Q , H_{hf}).

În practică, cele mai multe materiale cunoscute prezintă mai mult decât un tip de interacțiune hiperfină, astfel că nivelele energetice nucleare precum și spectrul rezultat sunt în mod corespunzător mai complicate.

Spectroscopia Mössbauer poate face distincție între structurile magnetice comune. Un material cu comportare ferimagnetică are de obicei cel puțin două subspectre magnetice diferite în spectrul său global, înregistrat sub temperatura de ordonare magnetică, prezentând valori diferite ale câmpului magnetic hiperfin.

Celelalte materiale magnetice obișnuite prezintă doar un singur spectru în aceste condiții. Materialele feromagnetice și antiferomagnetice pot fi diferențiate prin spectrele Mössbauer a monocristalelor într-un câmp magnetic aplicat, care se adaugă câmpului hiperfin. Într-un material feromagnetic, câmpurile sunt paralele pentru a da o singură valoare câmpului hiperfin efectiv, astfel în acest caz nu are loc o scindare suplimentară a spectrului. Într-un material antiferomagnetic, liniile spectrului magnetic sunt scindate în două de către componenta câmpului magnetic aplicat de-a lungul axelor feromagnetice. Materialele feromagnetice și antiferomagnetice pot de asemenea să fie diferențiate și prin spectrele pulberilor lor înregistrate într-un câmp magnetic aplicat. Într-un material feromagnetic, câmpul aplicat în mod normal poate alinia sistemul spinilor feromagnetici paralel cu el însuși și spectrul este alcătuit din linii înguste. Într-un material antiferomagnetic câmpul aplicat este mult mai puțin capabil să alinieze spinii, astfel câmpul magnetic hiperfin intern este orientat aleator față de câmpul aplicat, și prin urmare liniile spectrului vor fi lărgite.

III.2.2.4. Calibrare

În spectroscopia Mössbauer, pozițiile picurilor nu sunt măsurate corespunzător energiilor proprii, ci în relație cu punctul de energie zero și cu o scală de energie derivată dintr-un spectru de absorbție standard. În mod obișnuit, se folosește o foiță de fier care are spectrul alcătuit din șase linii cu poziții binecunoscute.

Cele patru linii interioare sunt utilizate de obicei pentru calibrarea substanțelor paramagnetice. Se reprezintă valorile cunoscute ale pozițiilor picurilor în funcție de pozițiile observate. Panta liniei de regresie rezultată dă incrementul vitezei per canal și pozițiile de viteză zero sunt considerate centrele celor 4 (sau 6) picuri.

III.2.2.5. Rafinarea spectrului

Forma ideală a liniei este de tip Lorentzian, pe când un spectru experimental constă într-o serie de linii de tip Lorentzian. Numărul și caracteristicile liniilor sunt dependente de structura cristalină a probei. Mărimile relative ale semilățimii, deplasării izomere și a scindării cvadripolare conduc adesea la o suprapunere complexă a liniilor, și extragerea unor informații cantitative din asemenea spectre (poziția, semilățimile și suprafețele picurilor) necesită proceduri de fitare numerică a spectrului. În orice caz, există un număr de factori care rezultă într-o componentă de tip Gauss a formei liniei. Aceasta poate fi luată în considerare în procedura de fitare introducând componenta gaussiană într-o ecuație de formă a liniei.

III.2.2.6. Spectrul Mössbauer al hematitei

Spectrul la temperatura camerei constă într-un sextet având scindarea cvadripolară de $-0,20 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ și un câmp hiperfin de $51,8 \text{ T}$. Relaxarea superparamagnetică duce suprimarea scindării câmpului magnetic hiperfin la temperatura camerei pentru particule mai mici de 8 nm . Spectrele Mössbauer ale hematitei constau într-un dublet a cărui ΔE_Q poate crește cu scăderea dimensiunii particulelor cu până la $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Spectrul Mössbauer al particulelor de hematită cu diametrul de 4 nm a fost fitat cu două dublete având scindarea cvadripolară de $0,52 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ și respectiv $0,88 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ atribuite miezului, respectiv suprafeței particulei. Fituri optimizate ale spectrelor hematitei obținute prin utilizarea unei distribuții gaussiene a funcției de tip Lorentzian (profile Voigt) totuși sugerează o variație continuă a parametrilor hiperfini mai degrabă decât două componente distincte.

În regiunea de feromagnetism slab, care se întinde de la temperaturi cuprinse între temperatura Neel până la cel puțin 260 K , spinii electronilor sunt orientați aproape antiparalel în planul (001). Datorită ușoarei înclinări a spinilor apare o componentă magnetică slabă responsabilă de comportarea feromagnetică. Valoarea ΔE_Q în regiunea de feromagnetism slab va fi de circa $-0,2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. La temperaturi joase de $4,2 \text{ K}$, câmpul hiperfin al hematitei are valoarea de $54,2 \text{ T}$ [175].

III.2.2.7. Spectrele Mössbauer ale magnetitei

Spectrul Mössbauer la temperatura camerei al magnetitei constă în două sextete având raportul ariilor de $1:2$. Un sextet corespunde ionilor Fe^{3+} în stare de spin înalt aflate în poziții tetraedrice și având un câmp hiperfin de $48,8 \text{ T}$ și al doilea sextet corespunde ionilor $\text{Fe}^{2,5+}$ aflați în poziții octaedrice cu câmp hiperfin de $46,0 \text{ T}$. Valoarea medie a valenței (+2,5) ionilor plasați în interstiții octaedrice se datorează delocalizării electronice între ionii Fe^{2+} și Fe^{3+} deasupra punctul de tranziție Verwey. Liniile corespunzătoare pozițiilor octaedrice sunt cu $\sim 50\%$ mai largi decât cele corespunzătoare pozițiilor tetraedrice. Aceasta lărgire a liniilor a fost asociată cu prezența mai multor câmpuri hiperfine datorate pozițiilor octaedrice, cu valori diferite dependente de orientarea spinilor electronilor fierului [176].

III.2.2.8. Spectrele Mössbauer ale maghemitei

Spectrul Mössbauer al maghemitei la temperatura camerei constă în 6 linii largi ceea ce indică existența mai multor poziții. Valoarea scindării cvadripolare este apropiată de zero (0.02 mm/s), iar câmpul magnetic hiperfin având valoarea de ~ 49.9 T este caracteristic ionilor Fe^{3+} în stare de spin înalt. La 4.2 K spectrul a fost descompus în două sextete suprapuse având deplasări izomere diferite, care au fost atribuite ionilor ferici aflați în coordinare octaedrică, respectiv tetraedrică [177].

III.2.2.9. Spectrele Mössbauer ale ϵ - Fe_2O_3

Tronc și colab. [36] au realizat studii detaliate ale spectrelor Mössbauer asupra unui amestec de faze α și ϵ ale Fe_2O_3 . Rezultatele obținute indică formarea unei structuri complexe a spectrului în care pot fi identificate patru subrețele atribuite fazei ϵ - Fe_2O_3 . Valorile deplasării izomere, δ , corespund existenței a trei interstiții octaedrice și una tetraedrică. Acest fapt sugerează posibilitatea atribuirii fiecărui component unei poziții cristalografice definite. Două dintre pozițiile octaedrice sunt caracterizate de valori apropiate ale câmpului hiperfin H_{hf} , (~ 45 T) și de valori diferite ale scindării cvadripolare, ΔE_Q . Al treilea interstițiu octaedric prezintă o valoare mai scăzută a câmpului hiperfin (~ 40 T). Ambele valori corespunzătoare H_{hf} sunt mai mici decât cele observate în cazul hematitei și maghemitei (~ 50 T), dar se situează în marja de valori caracteristice oxizilor ferici. În schimb valoarea dedusă din scindarea magnetică produsă de către componenta tetraedrică este neobișnuit de scăzută (26 T).

III.2.2.10. Procedura experimentală

Spectrele Mössbauer au fost înregistrate la temperatura camerei, la 78 K și 4.2 K. Măsurătorile au fost realizate în transmisie utilizând ^{57}Co dispersat în matrice de Cr ca sursă în mișcare cu accelerație constantă. Spectrometrul a fost calibrat utilizând foiță de fier standard, iar valoarea deplasării izomere a fost exprimată luând ca referință acest standard la temperatura de 293 K. Prelucrarea prin fitare a punctelor experimentale s-a realizat cu ajutorul programului NORMOS [182].

IV. PARTE EXPERIMENTALĂ

În cadrul lucrărilor experimentale s-au abordat sisteme nanocompozite : oxizi de fier în matrice de silice în principal. Metoda de sinteză utilizată a fost sol-gel. În funcție de regimul de uscare a gelurilor pot fi identificate două rute de sinteză a probelor nanocompozite. Prin uscarea gelurilor în condiții de presiune normală s-au obținut xerogeluri, iar prin uscare în condiții supercritice s-au obținut aerogeluri nanocompozite. Pe lângă aerogelurile cu conținut de oxid de fier, s-au obținut și aerogeluri pe bază de nichel metalic și ferită de nichel. Datorită particularităților celor două căi de procesare datele experimentale sunt grupate în două subcapitole pentru oxizi de fier ca fază de incluziune, la care se adaugă un al treilea subcapitol pentru aerogelurile cu conținut de nichel.

IV.1. Nanocompozite oxizi de fier - silice obținute via xerogel

În acest capitol s-a propus investigarea efectelor unor parametri de proces asupra dezvoltării anumitor faze cristaline, ținând cont și de cunoștințele acumulate până în prezent. În acest scop s-a utilizat un proces de sinteză sol - gel, prin reacții de hidroliză a tetraoxidului de siliciu în cataliză acidă. S-a lucrat la diferite rapoarte de hidroliză, iar xerogelurile rezultate au fost tratate termic în condiții diferențiate de temperatură și atmosferă (aer, vid, azot) la anumite concentrații de oxid de fier în matrice. Probele de nanocompozite obținute au fost caracterizate prin următoarele metode:

- difracție cu raze X pe pulbere, cu ajutorul unui difractometru Siemens D 5005, cu radiația $\text{CuK}\alpha$. Difractogramele au fost înregistrate în intervalul unghiular $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$ cu pas de 0.1° și viteza de 15 s per pas ;
- analiza termogravimetrică și termodiferențială cuplată cu spectrometrie de masă s-a realizat cu ajutorul unui aparat NETZSCH 409/429-403/QMS în aer cu viteză de încălzire de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ($20 - 1000^\circ\text{C}$) și în argon cu viteză de încălzire de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ($20-550^\circ\text{C}$);
- microscopie electronică de transmisie (TEM) și difracție cu electroni s-au realizat în principal cu un microscop Philips CM 30 cu operare la 300 keV;
- spectroscopie în infraroșu în domeniul $4000-400\text{ cm}^{-1}$ în principal, în unele cazuri până la 200 cm^{-1} ;
- spectroscopie Mössbauer prin măsurători înregistrate la temperaturile de 300K, 78K și 4.2K;
- măsurători magnetice prin magnetometrie VSM la temperatura camerei și SQUID în intervalul de temperatură 5-300K.

IV.1.1. Nanocompozite sol-gel în sistemul oxid de fier-dioxid de siliciu obținute pornind de la clorură și azotat feric

IV.1.1.1. Introducere

Din experiența acumulată privind sinteza sol-gel și caracterizarea nanocompozitelor de oxizi de fier în matrici poroase de silice s-a constatat că atât natura sărurilor precursore ale oxidului de fier cât și atmosfera de calcinare joacă un rol important în formarea fazelor cristaline ale oxidului de fier.

Flynn semnaleză rezultatele obținute de diferiți autori privind comportamentul la hidroliză a unor soluții apoase ale sărurilor ferice (clorură, perclorat, sulfat, azotat și fosfat). S-a observat comportamentul diferit al sărurilor de azotat față de cloruri care a fost atribuit abilității diferite a acestor anioni de a se coordina la cation. În timp ce NO_3^- nu este reținut în prima sferă de coordonare a acvocomplecșilor Fe (III), anionii clorură au fost identificați alături de apă în acvocomplecșii ferici [178].

Del Monte și colaboratorii [25] au realizat un studiu comparativ privind proprietățile nanocompozitelor de oxid de fier în matrice de silice rezultate din sinteze sol-gel în care s-au utilizat clorura și azotatul feric, în soluții etanolicе, ca surse de ioni ferici. Din azotat s-a obținut faza gama a oxidului feric (maghemita), iar din clorură, faza alfa (hematita)[25].

Alte studii raportează fie formarea hematitei [21-23, 31], [179], fie a maghemitei care, la temperaturi relativ ridicate poate fi convertită în hematită [26-28], [128]. Rezultatele obținute sunt diferite datorită probabil sensibilității procesului sol-gel raportat la parametrii de procesare (precursori, solvenți, concentrații, pH, tratament termic etc.). Nu există studii sistematice care să ia în considerare efectul fiecărei variabile asupra proprietăților materialului sintetizat.

Matricile de silice au un efect stabilizator asupra nanoparticulelor de maghemită cu dimensiuni în general sub 10 nm pentru care s-a raportat un comportament superparamagnetic [127], [128], [180], [181].

În acest capitol sunt prezentate rezultatele obținute, privind sinteza și caracterizarea unor nanocompozite oxid de fier/silice, pornind de la precursori clorură și azotat. S-a urmărit efectul sărurilor de Fe(III) precursore, precum și al tratamentului termic diferențiat (temperatura, atmosfera de calcinare: aer sau vid) aplicat xerogelurilor asupra formei polimorfe a oxidului de fier în compozitul final.

IV.1.1.2. Experimental

Sintezele sol-gel au fost realizate pentru o compoziție calculată de 32 % gr. Fe_2O_3 , pornind de la un amestec de reacție cu valoare moderată a raportului de hidroliză. Solurile au fost preparate prin dizolvarea clorurii ferice hexahidratate (Peking Chemical Works, 99%), respectiv a azotatului feric nonahidratat (Riedel-de Haen, 96%) într-un amestec apă-etanol la care a fost adăugat apoi tetraoxidul de siliciu, TEOS (Fluka, 98%), în picături sub agitare continuă, timp de 20 de minute. pH-ul mediului de reacție a fost situat în jurul valorii de 0.9. Gelurile umede obținute au fost uscate la 60°C timp de 14 ore, după care au fost mojarate și calcinate la anumite temperaturi în intervalul 300-1100°C în aer, cu palier de 3 ore la fiecare 100°C.

Pentru a putea evalua influența atmosferei de ardere asupra fazei cristaline a oxidului de fier formate în sistem, xerogelurile au fost calcinate și în vid până la 400°C.

Simbolizarea probelor sintetizate s-a făcut după cum urmează:

- Probele derivate din clorură: C X (în cazul calcinării în aer) și TC X (în cazul calcinării în vid)
- Probele derivate din azotat: A X (în cazul calcinării în aer) și TA X (în cazul calcinării în vid);

Prin X s-a simbolizat temperatura de calcinare.

După tratamentul termic, probele rezultate au fost măcinate pentru a se obține pulberi fine, cu scopul de a fi caracterizate. Metodele utilizate sunt: analiza termogravimetrică și termodiferențială cuplată cu spectrometrie de masă, difracție de raze X, (XRD) microscopie electronică de transmisie (TEM) și spectroscopie Mössbauer.

IV.1.1.3. Rezultate și Discuții

IV.1.1.3.1. Nanocompozite obținute prin tratament termic în aer (C900 și A900)

Analiza termică

Analiza termogravimetrică și termodiferențială cuplată cu spectrometrie de masă s-a realizat în curent de aer, utilizând un creuzet de alumină; intervalul de încălzire a fost 20-1000°C cu viteza de 10°C/min. Rezultatele analizei termice înregistrate pentru ambele probe, derivate din clorura (C), respectiv azotat (A) sunt prezentate în Fig. IV.1.1.1 și Fig. IV.1.1.2.

Analizele termogravimetrice au arătat că procesul de pierdere de masă majoritar are loc aproape continuu până la 400°C (48.3 % pentru proba C și 28.3 % pentru proba A). Aceste efecte înregistrate pe curba TG pot fi atribuite în primul rând îndepărtării apei, solvenților precum și carbonizării părții organice, fiind însoțite de un însemnat efect endoterm marcat corespunzător pe curba DTA.

Alte informații calitative, mai detaliate pot fi obținute prin examinarea curbelor rezultate din analiza de spectrometrie de masă a speciilor eliberate din probe. Eliminarea apei are loc cu viteză maximă în jurul temperaturii de 191°C pentru proba C, cu 10°C deasupra maximului înregistrat în cazul probei A. În plus, poate fi observat un umăr al curbei la 243°C în cazul probei de clorură. Acest fapt poate fi datorat îndepărtării din sistem a grupărilor hidroxil legate mai puternic în structura xerogelului. Se poate remarca faptul că proba derivată din clorură reține de trei ori mai multă apă în structură (estimarea s-a făcut din aria picurilor MS), ceea ce confirmă observația făcută de către del Monte [25].

Efectele exoterme înregistrate la 439°C (proba C) și 480°C (proba A) sunt probabil rezultatul oxidării carbonului conținut în partea organică, după cum rezultă din spectrele de masă.

Clorura (în cazul probei C) este îndepărtată din sistem începând de la temperatura de 300°C, cu intensitate maximă la 415°C.

Descompunerea azotatului (proba A) și concomitent eliminarea gazelor rezultate începe la temperaturi mai scăzute decât în cazul anterior și anume la 230-240°C (au fost detectate fragmente NO la $m/z=29$ și NO₂ la $m/z=46$). În acest caz pe curba DTA nu apar picuri distincte ci poate fi observat un umăr prelungit, datorat suprapunerii efectelor exoterme ale proceselor oxidative prin care se formează CO₂, NO și NO₂.

O contribuție importantă la efectul exoterm extins observat la temperaturi ce depășesc 600°C, ar putea avea și conversia oxidului feric din stare amorfă în stare cristalină [27].

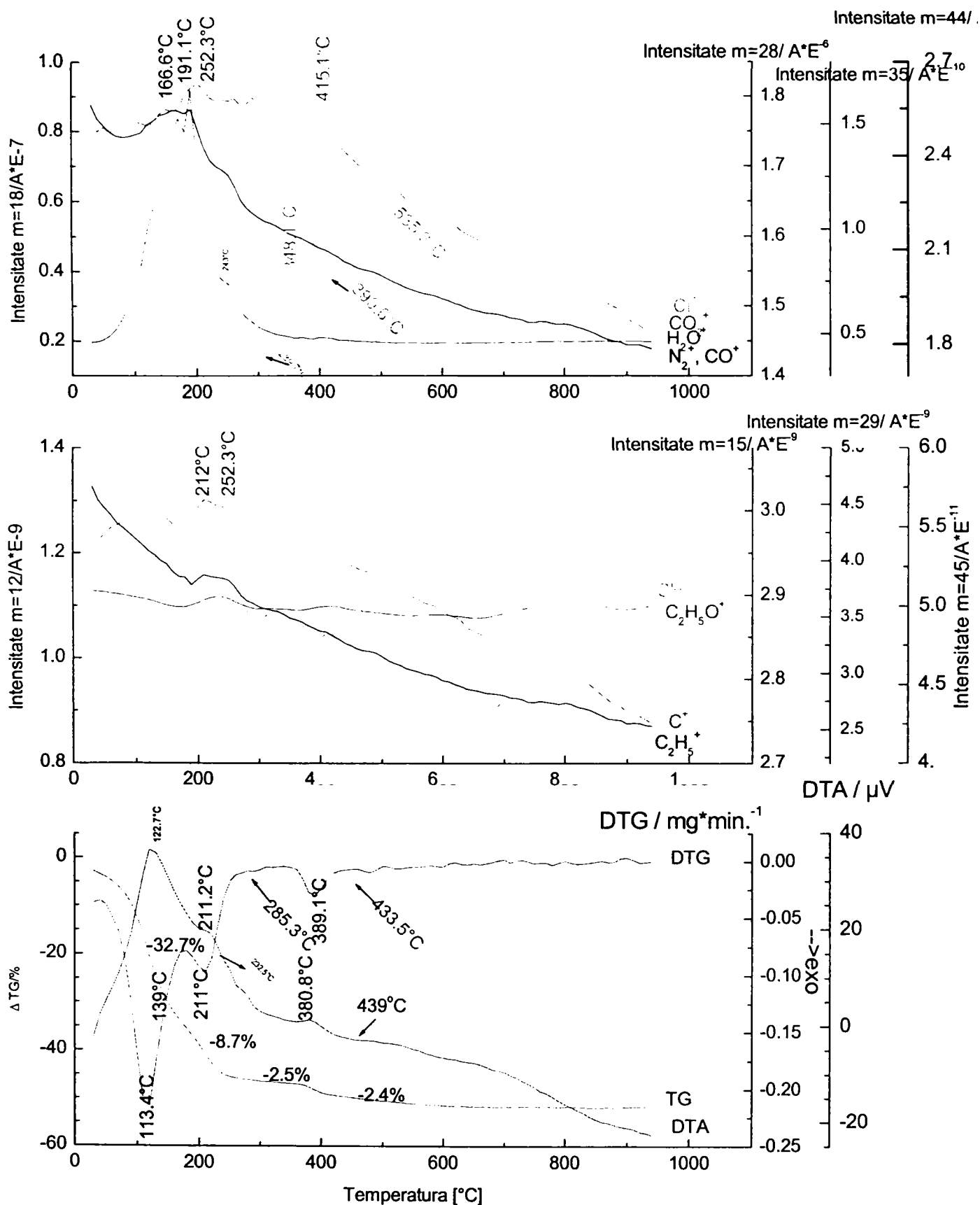


Fig.IV.1.1.1. Evoluția termică a probei C.

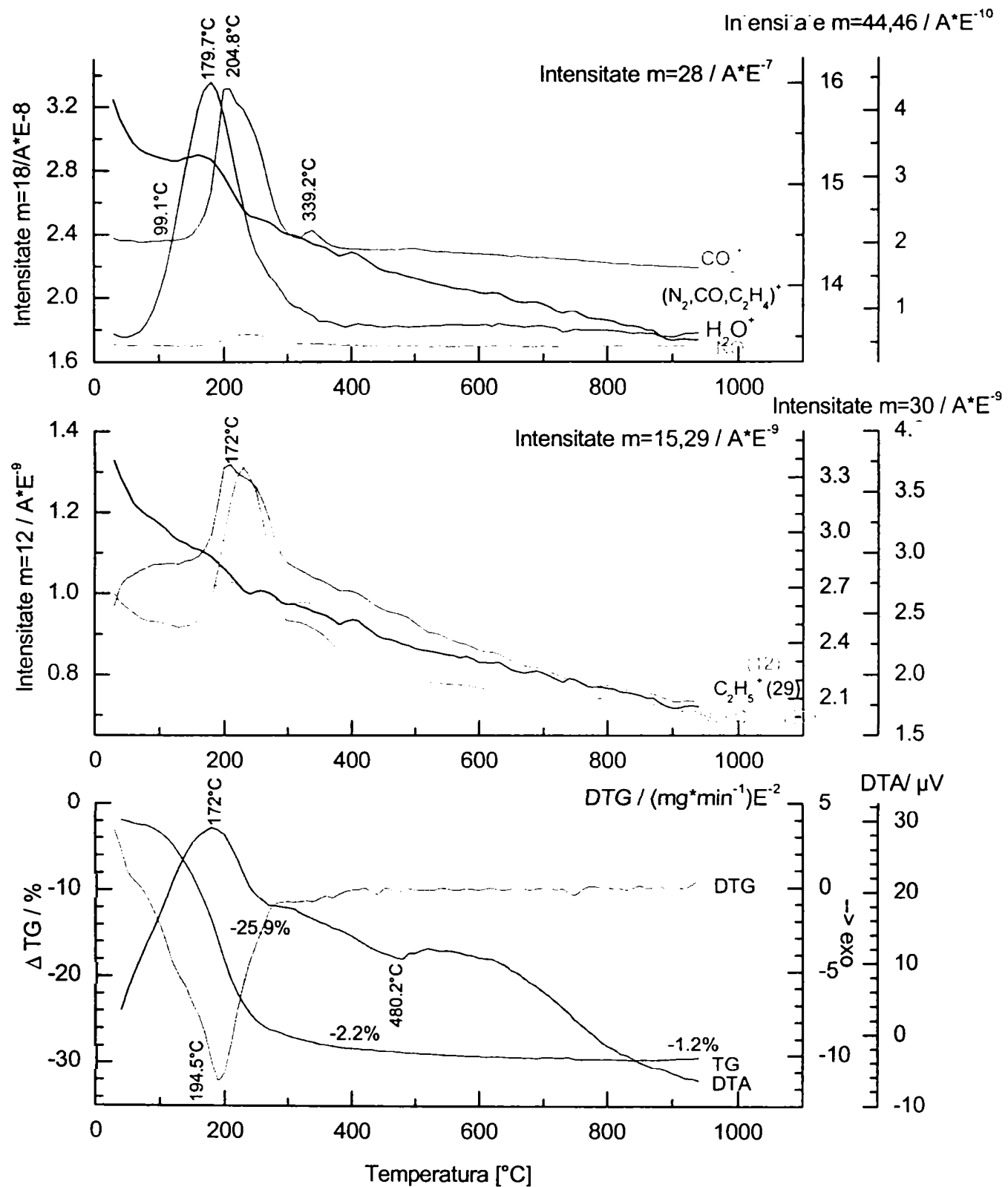


Fig. IV.1.1.2. Evoluția termică a probei A.

Difracție de raze X

Fazele cristaline dezvoltate în matricea de silice au fost identificate prin difracția razelor X. S-a observat că difractogramele probelor tratate în aer până la 600°C nu pun în evidență nici un semnal al vreunei faze cristaline prezente în sistem. Începând cu probele calcinate peste această temperatură, din difractograme se observă apariția unor linii de difracție însă acestea sunt largi datorită cristalinității slabe și/sau dimensiunilor foarte mici a particulelor cristaline.

În ambele diagrame XRD obținute pentru probele calcinate la 900°C (Figura IV.1.1.3) în domeniul de unghiuri 2θ mici (22-27°) apare un maxim de difracție extins, specific caracterului amorf al matricei de silice.

În cazul difractogramei probei C 900 (derivată din clorură și calcinată la 900°C) se observă linii bine definite, care pot fi atribuite fără urmă de îndoială structurii cristaline a hematitei (α -Fe₂O₃). Diametrul mediu al particulelor, estimat din ecuația Scherrer, se situează în jurul valorii de 75 nm.

În cazul probei A 900, (derivată din azotat și calcinată la 900°C) în difractogramă se pot observa maxime de difracție largite și cu intensități scăzute, tipice unui material nanocristalin. Liniile de difracție au fost atribuite structurii cristaline a fazei ϵ -Fe₂O₃, alături de care s-au identificat și liniile caracteristice ale hematitei. Pentru identificarea fazei epsilon, atribuirea liniilor de difracție s-a realizat utilizând mai multe seturi de date, dintre care două standardizate (JCPDS 16-0895, 16-0653) sau cele întâlnite într-o publicație de dată recentă dedicată acestui subiect [36]. Poziția și intensitățile picurilor găsite în difractograma experimentală prezintă unele abateri față de valorile standardizate. S-a constatat însă o bună corespondență între caracteristicile liniilor de difracție experimentale și cele raportate (propuse) pentru faza epsilon de către Tronc și colab. [36]. Diametrul mediu al particulelor de oxid de fier conținute în matricea de silice – proba A 900- (determinat din formula Scherrer, $\lambda=1.5406$ (CuK α) și $K=0.89$) este de aproximativ 21 nm, considerabil diminuat față de dimensiunea medie dedusă pentru proba derivată din clorură.

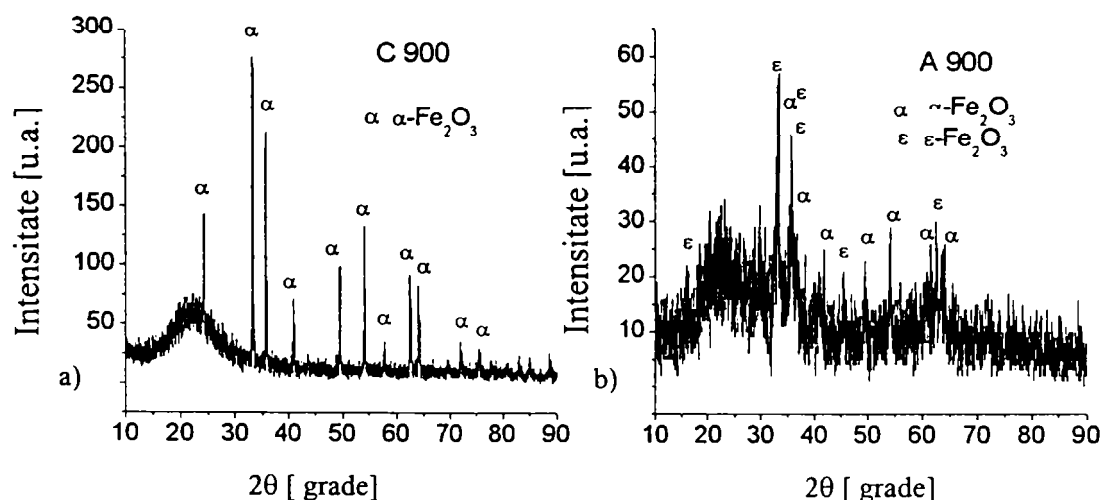


Fig.IV.1.1.3.Difractogramele XRD corespunzătoare probelor C900(a) și A900(b).

Microscopia electronică de transmisie

Imagina TEM pune în evidență, pentru proba C900, o distribuție largă a dimensiunii particulelor de oxid de fier, cu diametre maxime de până la 100-150 nm (Figura IV.1.1.4.a) și minime, situate la 6.9 ± 1.0 nm (Figura IV.1.1.4.b). Proba A900

prezintă o distribuție a particulelor relativ omogenă, diametrul mediu fiind estimat la 20 ± 2.5 nm pentru proba A900 (Figura IV.1.1.5.a.).

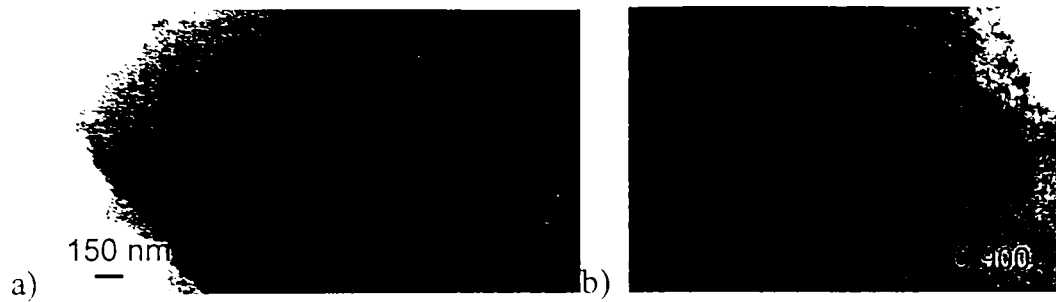


Fig. IV.1.1.4. Imagini TEM ale probei C900.

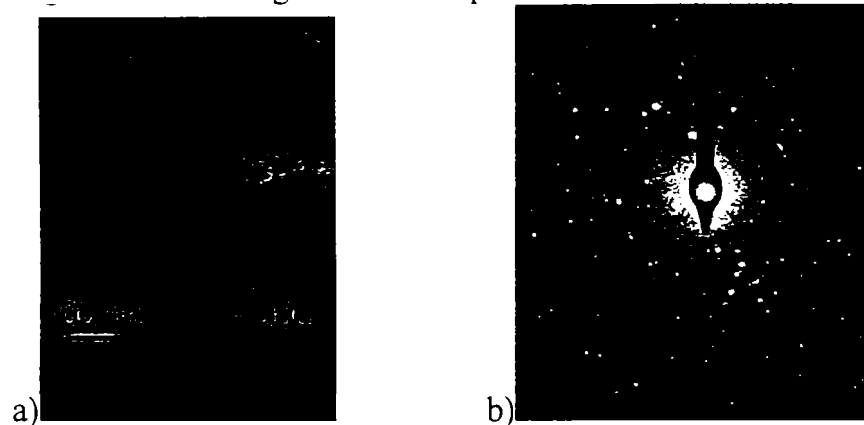


Fig. IV.1.1.5. Imagini TEM a) și ED b) ale probei A900.

Diagrame de difracție electronică

Diagramele de difracție electronică (electronograme) au fost realizate cu scopul de a aduce elemente noi, complementare, informațiilor obținute prin difracția de raze X despre fazele cristaline prezente în sistem. Diagramele de difracție electronică înregistrate pe proba C900 sunt fie caracteristice particulelor mari (puncte caracteristice planelor cristaline) (Figura IV.1.1.6.a), fie alcătuite din inele, fapt ce indică prezența în sistem a unor particule cu dimensiuni foarte mici (Figura IV.1.1.6.b), ambele atribuite hematitei.



Fig. IV.1.1.6. Imagini ED ale probei C900.

În figura IV.1.1.5.b, diagrama de difracție electronică a probei A900, constă în inele care la rândul lor sunt alcătuite din puncte, izolate uneori, fapt ce indică prezența în sistem a unor particule de dimensiuni mici în stare nanocristalină. Semnalele caracteristice diagramei de difracție electronică au fost atribuite fazelor cristaline epsilon și alfa a oxidului de fier.

Spectroscopie Mössbauer

Spectrele Mössbauer au fost înregistrate la temperatura camerei. Deplasările izomere (chimice) corespund valorilor specifice ionului feric, ceea ce înseamnă că în sistem nu au fost identificați ioni feroși.

Probele C 900, C 1000 și C 1100, ale căror spectre Mössbauer sunt prezentate în Figura IV.1.1.7, prezintă clar câte un sextet atribuit hematitei precum și câte un dublet de intensitate redusă atribuit unui conținut mic de fază cu comportament superparamagnetic ori paramagnetic.

Probele A900, A1000 și A1100 sunt caracterizate de spectre mult mai complexe (Figura IV.1.1.8) care pot fi descompuse în 5 sextete (care sunt atribuite fazei epsilon și alfa a oxidului feric) și două dublete. Parametrii spectrali obținuți prin fitare cu ajutorul programului Normos [182] sunt prezentați în Tabelul IV.1.1.1.

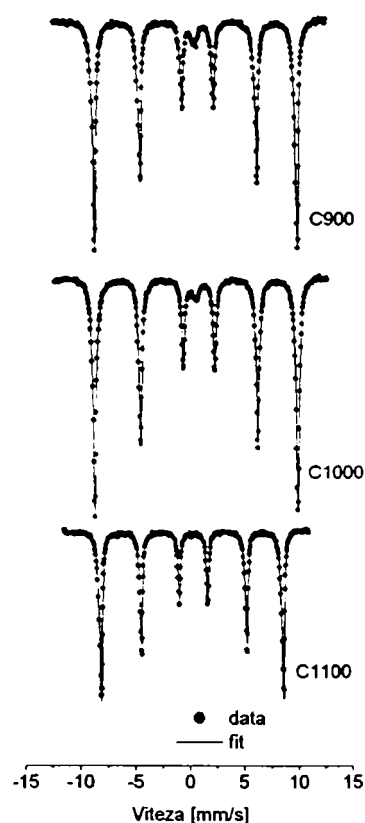


Fig. IV.1.1.7. Spectrele Mössbauer ale probelor C900, C1000 și C1100.

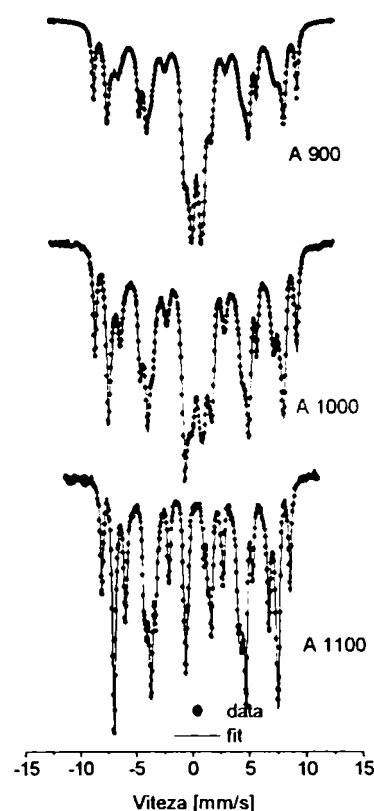


Fig. IV.1.1.8. Spectrele Mössbauer ale probelor A900, A1000, și A1100.

Spectrul Mössbauer al probei C 900 este compus dintr-un sextet cu scindarea cvadripolară -0.21 mm/s având un câmp hiperfin de 51.7 T, ambii parametri spectrali identificați fiind specifici hematitei. Al doilea subspectru de o intensitate redusă ($\sim 4\%$) poate fi atribuit prezenței în sistem a unei cantități mici de oxid feric în stare dezordonată sau care este alcătuită din particule cu dimensiuni de ordinul câtorva nanometri, fapt confirmat de absența scindării magnetice hiperfine.

Fitarea spectrelor Mössbauer, în cazul fazei epsilon a fost realizată prin intermediul sextetelor cu picuri lărgite care se fitează în mod adecvat luând în considerare distribuția Gauss a funcției Lorentziene (profil Voigt).

Pentru proba A 900, spectrul Mössbauer poate fi fitat cu cinci sextete și două dublete. Primul sextet poate fi atribuit hematitei (9%) în baza valorii câmpului hiperfin de 51.6 T. Celelalte patru sextete cu valorile câmpului hiperfin de 44.9 T, 42.9, 39.4 T și respectiv 26.6 T sunt caracteristice fazei ϵ -Fe₂O₃ ($\sim 50\%$). În cazul fazei ϵ -Fe₂O₃ a fost

raportată identificarea a patru poziții interstițiale ocupate de ioni ferici și anume trei poziții în coordonare octaedrică și o poziție coordinată tetraedric. Dintre cele trei poziții octaedrice, se disting două poziții care sunt caracterizate de valori apropiate ale câmpului hiperfin (~ 45 T) și o a treia poziție prezentând un câmp hiperfin de valoare mai mică (~ 40 T). Poziția coordinată tetraedric este caracterizată de un câmp hiperfin de ~ 26 T.

Cele două dublete, din spectrul Mössbauer al probei A 900 pot fi atribuite unei faze paramagnetice (dar și unei faze superparamagnetice). Un argument în plus este absenta constatată a câmpului magnetic hiperfin. Componenta lărgită este asociată fracțiunii de nanoparticule aflată în stare blocată (13 %), cu dimensiuni ale particulelor ușor peste dimensiunea limită corespunzătoare sistemelor de nanoparticule aflate în stare superparamagnetică (27%).

Din spectrele Mössbauer înregistrate pentru probele A 1000 și A 1100, examinând valorile parametrilor specifici, se observă că procentul de hematită rămâne practic constant cu creșterea temperaturii în timp ce fracțiunea superparamagnetică se diminuează până la dispariție (în proba tratată la 1100°C). Se pare că creșterea temperaturii de tratament termic favorizează tranziția fazei superparamagnetice într-o fază aflată în stare blocată, fenomen care se explică prin creșterea dimensiunii particulelor peste dimensiunea critică datorită aglomerării favorizată de asemenea de creșterea temperaturii.

Tabelul IV.1.1.1. Parametrii hiperfini spectrali ai probelor tratate la $900\text{-}1100^{\circ}\text{C}$.

Proba	Nr. Subsp.	Aria relativă [%]	Deplasare izomeră δ [mm/s]	Scindare cvadripolară ΔE_Q [mm/s]	Câmp hiperfin H_{hf} [T]
C 900	1	96	0.36	-0.21	51.7
	2	4	0.24	0.30	-
C 1000	1	96	0.36	-0.21	51.7
	2	4	0.22	0.17	-
C1100	1	96	0.39	-0.19	51.7
	2	4	0.44	Component larg	-
A 900	1	9.8	0.38	-0.21	51.6
	2	13.8	0.37	-0.20	44.9
	3	8.2	0.38	-0.32	42.9
	4	16.6	0.37	-0.01	39.4
	5	11.6	0.19	-0.20	26.7
	6	26.8	0.34	0.81	-
	7	13.2	0.72	Component larg	-
A 1000	1	9	0.37	-0.19	51.5
	2	10.2	0.36	-0.17	45.0
	3	14.0	0.38	-0.27	43.8
	4	14.0	0.37	-0.02	39.1
	5	9.1	0.19	-0.19	26.0
	6	17.1	0.35	0.87	-
	7	26.6	0.47	Component larg	-
A 1100	1	9.7	0.37	-0.21	51.5
	2	8.4	0.36	-0.19	45.3
	3	18.7	0.37	-0.29	44.5
	4	16.6	0.37	-0.02	39.2
	5	13.2	0.21	-0.17	26.0
	6	33.4	0	Component larg	-

IV.1.1.3.2. Nanocompozite obținute prin tratament termic în vid (TC400 și TA400)

Difracție de raze X

Difractogramele de raze X, în cazul probelor de nanocompozite derivate din clorura sau azotat, tratate termic în vid, (Figura IV.1.1.9.) prezintă trăsături distinctive.

Proba TC 400 prezintă linii de difracție mai intense și mai bine definite față de proba TA 400. Deși atribuirea liniilor de difracție este mai dificilă în cazul în care acestea au intensități scăzute, iar zgomotul de fond este semnificativ (specific prezenței în sistem a unor faze amorfe) în cazul probei TC 400 sunt evidente semnalele de difracție specifice hematitei.

Din difractograma corespunzătoare probei de nanocompozit, derivată din azotat, numărul picurilor care pot fi identificate cu certitudine este relativ redus datorită intensităților mici. Se poate sugera atribuirea liniilor de difracție unei faze spinelice a oxidului de fier. Atribuirea însă cu exactitate uneia (maghemita) sau alteia (magnetita) este incertă. În plus nu poate fi exclusă nici posibilitatea prezenței în sistem a unui amestec de faze inclusiv $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Estimarea diametrelor particulelor în cele două probe, s-a realizat utilizând formula Scherrer obținându-se valori medii de 15 nm (TC 400) și 11 nm (TA 400).

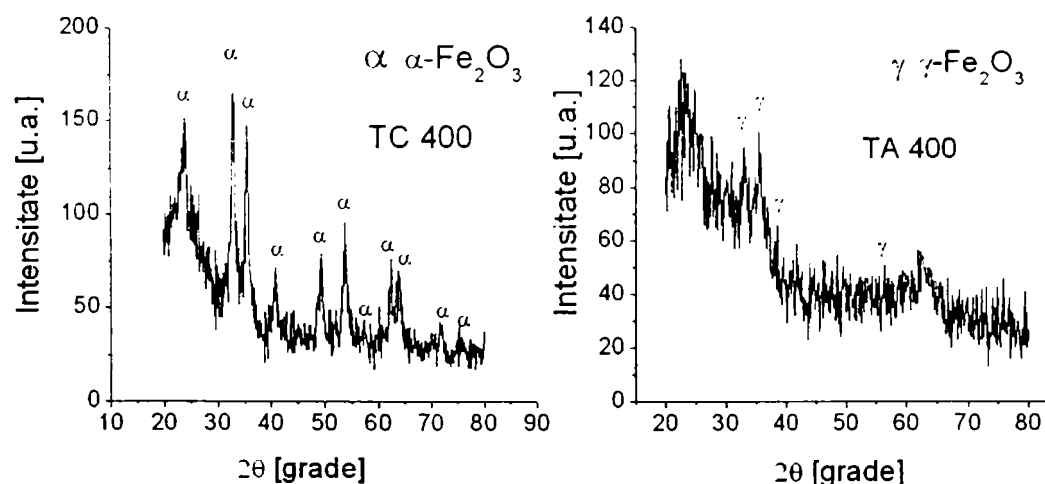


Fig. IV.1.1.9. Difractogramele XRD ale probelor TC 400 și TA400.

Spectroscopie Mössbauer

Spectrul Mössbauer al probei TC 400 (Fig. IV.1.1.10.), obținută prin tratamentul termic al xerogelului în vid, poate fi descompus în două dublete cu valori ale deplasării izomere corespunzătoare Fe^{3+} și patru sextete caracterizate printr-o distribuție asimetrică a câmpului hiperfin, ceea ce poate fi luat ca o indicație asupra distribuției extinse a dimensiunii particulelor de oxid feric aflate în sistem. Pe baza valorilor deplasării izomere, δ , de 0.36-0.38 mm/s și ale momentului cvadripolar $\Delta E_Q \sim 0.20-0.21$ mm/s, sextetele sunt atribuite hematitei. Valorile mai mici ale câmpului hiperfin observate în cazul probei TC 400 în comparație cu cele caracteristice hematitei (cu granulație grosieră) $H_{\text{hf}} \sim 51.7$ T, evidențiază prezența în sistem a unor particule foarte fine de ordin nanometric (Tabelul IV.1.1.2.).

În cazul probei TA 400 (Fig. IV.1.1.10.) prezența a trei dublete sugerează faptul că două dintre acestea corespund ionilor ferici situați în miezul nanoparticulelor de compozit, aflați în poziții interstițiale neechivalente ($\Delta E_Q = 0.54$ mm/s, 0.90 mm/s), iar

al treilea dublet corespunde fierului situat la suprafața nanoparticulelor ($\Delta E_Q = 1.34$ mm/s)[183]. Cele două sextete sunt atribuite unui mic procent (12 %) de ioni de fier ordonați magnetic cu electroni delocalizați, stare exprimată aproximativ prin $Fe^{2.5+}$ ($\delta=0.40$ mm/s) și diferite valori ale câmpului hiperfin, fapt care poate fi atribuit prezenței în sistem a unei mici cantități de faza spinelică (magnetită) probabil distorsionată în raport cu simetria cubică (ΔE_Q apropiat de -0.1 mm/s).

Tabelul IV.1.1.2. Parametrii hiperfini spectrali ai probelor tratate la 400°C

Proba	Nr. Subsp.	Aria relativă [%]	Deplasare izomeră δ [mm/s]	Scindare cvadripolară ΔE_Q [mm/s]	Câmp hiperfin H_{hf} [T]
TC 400	1	4.3	0.36	0.66	-
	2	6.6	0.33	1.04	-
	3	32.4	0.36	-0.21	43.0
	4	18.2	0.37	-0.20	45.8
	5	28.5	0.38	-0.21	48.1
	6	10.0	0.38	-0.20	49.6
TA 400	1	28.8	0.34	0.54	-
	2	38.4	0.34	0.90	-
	3	21.0	0.33	1.34	-
	4	6.5	0.40	-0.14	43.6
	5	5.3	0.40	-0.10	48.1

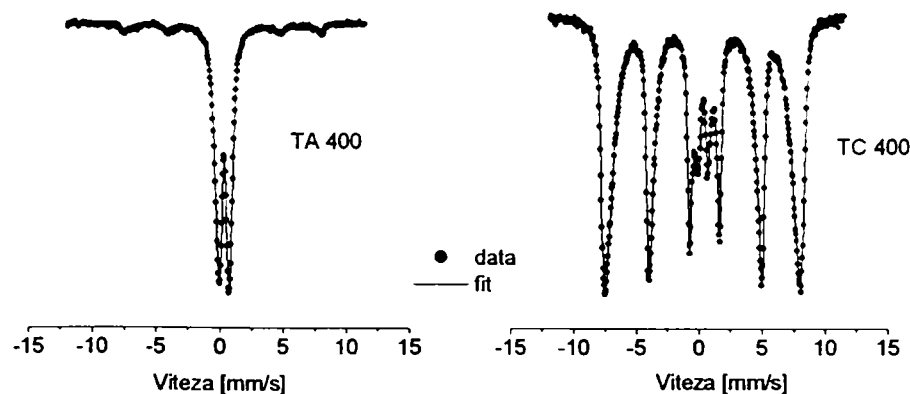


Fig.IV.1.1.10. Spectre Mössbauer la temperatura camerei ale probelor TC 400, TA400.

IV.1.1.4. Concluzii

S-au sintetizat compozite constând în nanoparticule de oxid de fier dispersate într-o matrice de silice. Se constată o evoluție fazală diferită ca urmare a aplicării tratamentelor termice diferențiate: în aer sau în vid. Tratamentul termic în aer duce la obținerea unei faze cristaline la temperaturi mai ridicate (peste 600°C), pe când tratamentul termic în vid favorizează obținerea fazelor cristaline la temperaturi relativ joase (400°C). În ceea ce privește natura fazelor cristaline formate se observă că în cazul probelor derivate din clorură se formează hematita (antiferomagnetică), pe când în cazul probelor derivate din azotat, condițiile sunt favorabile cristalizării unor faze

ferimagnetice: ϵ -Fe₂O₃ (prin tratament termic în aer) sau faze spinelice (maghemita și /sau magnetita, prin tratament termic în vid).

Investigațiile efectuate asupra compozitelor calcinate în aer arată că anionii compușilor de Fe(III) precursori influențează formarea unei anumite faze cristaline α -sau ϵ -. Dimensiunile particulelor cresc cu creșterea temperaturii, în consecință aria sextetelor corespunzând fazei epsilon magnetic ordonate se mărește. Examinarea parametrilor spectrali Mössbauer evidențiază faptul că faza epsilon este stabilă și la temperatura de 1100 °C, cantitatea de hematită formată în sistem (evaluată din aria ocupată de subspectrul fazei urmărite), în condițiile date, rămânând aproximativ constantă în intervalul 900°C-1100°C.

În ceea ce privește modul în care precursorii fierului utilizați influențează sensul de evoluție al structurii fazelor și în timpul tratamentului termic se poate presupune că un rol important joacă procesul de polimerizare a ionilor ferici prin intermediul punților oxo care poate apărea în porii matricei de silice, după cum afirmă unii autori care au studiat comportarea diferitelor săruri de fier în soluții apoase [27].

În cazul soluțiilor de clorură ferică, în stadiile timpurii ale hidrolizei la rapoarte mici de hidroliză, unul sau doi anioni Cl⁻ sunt reținuți în fiecare octaedru de coordinație al acvocomplexilor formați și din această cauză pozițiile de nucleație pentru polimerizarea fierului nu sunt disponibile decât în parte [184].

În cazul soluțiilor de azotat feric, toate pozițiile potențiale de legătură sunt disponibile, din cauza faptului că Fe³⁺ este înconjurat de șase oxigeni (aparținând anionilor hidroxil și/sau ai apei). Din acest motiv, în acest caz, se deschid mai multe posibilități pentru o polimerizare ulterioară a ionilor ferici prin punți oxo.

Pe lângă natura sărurilor precursore, s-a constatat că atmosfera în care are loc tratamentul termic influențează formarea unei faze cristaline specifică a oxidului de fier. Del Monte și colab. [25] au obținut faza gama la temperaturi care nu depășesc 400°C, probabil datorită atmosferei reducătoare generată de descompunerea părții organice din sistem. Asemănător, în cazul de față, prin tratamentul termic al xerogelurilor în vid, la 400°C se obține probabil faza magnetică spinelică (magnetită și/sau maghemită) în cazul azotatului precursor.

Prin tratament termic în aer, procesele de reducere sunt evitate, iar ionii fierului rămân în starea de oxidare inițială +3. Am obținut faze cristaline, prin tratament termic în aer, la temperaturi mai ridicate, peste 700°C, în concordanță cu rezultatele raportate de Cannas și colab. [26], care au menționat în lucrare faptul că nu exclud posibilitatea coexistenței fazei epsilon. Din datele de difracție a razelor X coroborate cu rezultatele experimentale din spectrele Mössbauer, presupunem că în condițiile date faza cristalină epsilon se dezvoltă direct din oxidul de fier aflat în stare amorfă, alături de o mică cantitate de faza alfa (~8-10%).

IV.1.2. Formarea nanoparticulelor ϵ -Fe₂O₃ în matrice de silice într-un domeniu de compoziție larg

IV.1.2.1. Introducere

Dintre formele polimorfe ale oxizilor ferici, maghemita era singura fază ferimagnetică cunoscută. În 1934, Forestier și Guillot-Guillan [116] au raportat prepararea unui oxid magnetic diferit, de stoechiometrie Fe₂O₃, cu un punct Curie de 220°C, obținut prin descompunerea termică a unui oxid mixt Fe₂O₃.4BeO la ~700 °C. Prin difracție cu raze X s-a observat că noua varietate de Fe₂O₃ este o structură romboedrică ușor deformată. Prin prelungirea tratamentului termic la temperaturi mai ridicate de 700°C noua fază magnetică își pierde proprietățile magnetice.

În 1963, Schrader și Buttner raportează formarea aceluiași oxid de fier(III) alături de hematită și maghemită prin vaporizarea fierului în descărcare electrică în curent de oxigen [117]. Autorii au denumit acest compus al fierului ϵ -Fe₂O₃ și au propus o celula elementară monoclinică pe baza studiilor de difracție cu raze X întreprinse. S-a determinat punctul Curie de valoare apropiată (210°C), dar magnetizarea probei nu a fost măsurată. Același compus a fost obținut în amestec cu hematita de către Walter-Levy și Quemeneur prin încălzirea unui sulfat bazic de fier, raportându-se o temperatură de tranziție ϵ -Fe₂O₃ → α -Fe₂O₃ de 500°C [185].

Doi ani mai târziu, Trautmann și Forestier [118] raportează sinteza ϵ -Fe₂O₃ în stare pură prin încălzirea la 400°C a unui precipitat obținut utilizând ca precursori o soluție apoasă de fericianură potasică, hipoclorit de sodiu și hidroxid de potasiu. Curba de magnetizare înregistrată indică o suprapunere de proprietăți ferimagnetice și paramagnetice. Urmând aceeași procedură de lucru, Dezsi și Coey [119] au obținut ϵ -Fe₂O₃ printr-un procedeu similar, caracterizat de o difractogramă cu reflexii de slabă intensitate probabil ca urmare a formării unei structuri dezordonate. Studiarea proprietăților magnetice ale probei a condus la clasificarea acestui material ca fiind antiferomagnetic având o temperatură Neel de 480K.

În 1977, este semnalată din nou prezența fazei ϵ -Fe₂O₃ în amestec cu faza α - și γ -, prin sinteză la temperaturi ridicate (700-1000 °C) ca rezultat al oxidării clorurii feroase în stare de vapori [186].

Alte studii raportează formarea ϵ -Fe₂O₃ alături de alte faze ale fierului prin piroliză asistată de laser pornindu-se de la un amestec gazos ce conține Fe (CO)₅ și N₂O [187], prin iradierea cu radiații gamma a formiatului de Fe(II) [188], sau ca urmare a descompunerii termice a granaților naturali tip almandină în domeniul de temperatură de 750-900°C [189], [190].

Zboril și colab. prezintă obținerea fazei ϵ -Fe₂O₃ prin descompunerea termică a Fe₂(SO₄)₃ în aer la 520 °C, pentru 5 h, alături de oxizii ferici α -, și γ - [191]. În alt studiu, Zboril și colab. [133] au sintetizat nanoparticule de γ -Fe₂O₃, prin oxidarea particulelor micrometrice de FeSO₄ la 370°C, care apoi au fost calcinate la 460°C (20h) în aer. S-a obținut un amestec conținând ϵ -Fe₂O₃ (85 %) și α -Fe₂O₃ (15 %). Autorii consemnează faptul că transformarea γ -Fe₂O₃ → ϵ -Fe₂O₃ decurge foarte rapid, prezența maghemitei nu a mai fost observată via XRD la tratamente termice mai lungi de o oră. Aceiași autori menționează faptul că proba cu conținut maxim de ϵ -Fe₂O₃ (91%) a fost obținută prin încălzirea probei la temperatura de 460°C pentru 75 minute, dar nu sunt prezentate datele experimentale care să susțină această afirmație.

Din datele prezentate s-a observat că ϵ -Fe₂O₃ este stabilă până la temperaturi de 460-750°C când se transformă în hematită, temperatura de conversie variind de la caz la caz în funcție de condițiile de preparare folosite.

Taketomi și colab.[192] au raportat cristalizarea spontană a nanoparticulelor de ϵ -Fe₂O₃ prezent în proporție foarte mică în produsul sintezei particulelor ultrafine de oxid de ytriu amorf pornindu-se de la un amestec de alcoxi metalici și în prezența apei în exces. Acest produs de reacție prezintă magnetizare de saturație atribuită nanocristalelor de ϵ -Fe₂O₃. După dispersia particulelor YIG amorfe în porii unei sticle de SiO₂ și prin calcinare la temperaturile de 800, 900 °C, ϵ -Fe₂O₃ a fost identificat alături de silicați cu conținut de Y, cristobalit și oxid de ytriu [193]. Autorii au afirmat că o importantă contribuție la formarea ϵ -Fe₂O₃ poate fi dată de prezența unui număr însemnat de grupări hidroxil legate în produsul primar al procesului de hidroliză a alcoxiilor.

Nižnansky și colab.[194] menționează prezența ϵ -Fe₂O₃ (56% estimat din aria subspectrului Mössbauer corespunzător) ca produs de descompunere a granaților Y-Fe la temperaturi cuprinse între 800-1000 °C prin calcinarea în vid, și apoi în aer (la temperaturi mai ridicate) a xerogelurilor preparate prin metoda sol-gel utilizând ca precursori azotați de fier(III) și ytriu(III). Momentul magnetic al produsului de reacție a fost atribuit de către autori fazei epsilon a oxidului feric, nefiind însă posibilă diferențierea precisă a contribuției fiecărei faze.

Metoda sol-gel este larg utilizată în prepararea nanocompozitelor Fe₂O₃-SiO₂ prin utilizarea ca precursori a sărurilor de fier și a alcoxiilor de siliciu.

Primul raport găsit în literatură privind formarea fazei ϵ -Fe₂O₃ în nanocompozite Fe₂O₃-SiO₂ datează din anul 1995, când Chaneac, Tronc și Jolivet [18] prezintă o tehnică de stabilizare a nanoparticulelor monodomeniale de maghemită (obținute prin coprecipitare) prin imersarea lor într-un alcoxid de siliciu. În urma tratamentului termic al gelurilor rezultate la 1000 și 1400 °C în atmosfera de oxigen a fost detectată formarea ϵ -Fe₂O₃, alături de hematită, maghemită și cristobalit. Particulele au fost de formă sferică și dimensiuni estimate la 30 nm.

Particule fine de ϵ -Fe₂O₃, amestecate cu hematită, s-au obținut de către Viart [34] (1996) prin calcinarea xerogelurilor de silice impregnate cu azotat de fier. În lucrarea lui Dormann și colab. (1998) se raportează caracterizarea prin difracție cu raze X și spectroscopie Mössbauer a unor nanocompozite oxid de fier-dioxid de siliciu, preparate din xerogeluri derivate din azotat de fier(III) și tetrametoxid de siliciu prin metoda sol-gel [35]. Xerogelurile au fost supuse la tratamente termice diferite (vid la temperaturi joase urmat de tratament termic în aer sau doar tratament termic în aer la temperaturi înalte). La temperaturi cuprinse între 700-900 °C (prin calcinare în vid și apoi în aer) rezultă faze spinelice slab cristalizate, dar la 1000°C s-au identificat ϵ -Fe₂O₃ și α -Fe₂O₃, cu diametrul mediu estimat la 8 nm. Din probele tratate termic numai în aer s-a obținut un amestec de faze ϵ - și α - cu diametrul mediu de 9 nm. În această lucrare, alături de cea a lui Tronc și colab. [36] apar primele menționări ale comportamentului ferimagnetic al fazei epsilon în urma investigațiilor prin spectroscopie Mössbauer.

Tronc, Chaneac, și Jolivet au raportat studii XRD și de spectroscopie Mössbauer aprofundate asupra unor probe preparate conform procedurii descrisă în ref.[18]. Cantitatea de faza epsilon obținută prin tratament termic la 1400°C în atmosfera de oxigen a fost estimată la 79 % (din aria relativă a subspectrelor Mössbauer la temperatura de 9K și câmp magnetic aplicat de 6T.) Prin studii de difracție cu raze X și difracție cu electroni autorii au conchis că ϵ -Fe₂O₃ prezintă o

structură ortorombică (grup spațial $Pna2_1$, parametrii celulei elementare: $a=5.5095\text{Å}$, $b=5.8789\text{Å}$, $c=5.9437\text{Å}$) izomorfă cu $AlFeO_3$, $GaFeO_3$, $\kappa-Al_2O_3$, și probabil $\epsilon-Ga_2O_3$. Pe baza studiilor de spectroscopie Mössbauer în câmp magnetic aplicat materialul a fost clasificat ca fiind un material cu comportament ferimagnetic.

Pornind de la azotat de fier și tetraoxid de siliciu, și utilizând metoda sol-gel urmată de tratamentul termic al xerogelurilor în aer, Cannas și colab. [26] au obținut nanoparticule de maghemită în matrice de silice (totuși ei nu exclud prezența altor oxizi de fier cum ar fi forma epsilon) și momentul magnetic scăzut este atribuit efectelor de suprafață ce devin importante la dimensiuni scăzute ale particulelor.

Urmând o procedură similară de lucru, noi am observat formarea unui amestec de faze α -, γ -, și $\epsilon-Fe_2O_3$ cu diametrul mediu al particulelor de 9 nm prin tratamentul termic al xerogelurilor la temperatura de 900 °C cu palier de 3 ore la aceasta temperatură [33]. Prin metoda sol-gel, Ponce-Castaneda și colab. [134], [195] au obținut faza $\epsilon-Fe_2O_3$ alături de akaganeită $\beta-FeOOH$, cristobalit și hematită, în urma calcinării xerogelurilor în intervalul de temperatură 800-1100 °C în aer timp de 30 min la temperatura maximă. Au conchis că faza $\epsilon-Fe_2O_3$ se formează din $\gamma-Fe_2O_3$ și/sau $\beta-FeOOH$ care apar în sistem la temperaturi mai joase de 800 °C.

În sistemul oxid de fier-dioxid de siliciu, prepararea $\epsilon-Fe_2O_3$ ca fază majoritară (min. 98% estimată din aria subspectrelor Mössbauer) a fost raportată de Popovici și colab. pornind de la aceiași precursori azotat de fier(III)-tetraoxid de siliciu prin metoda sol-gel în două trepte în prezența acidului acetic urmată de tratamentul termic în aer al xerogelurilor rezultate la temperatura de 900 °C cu palier de 3 ore la această temperatură [196].

Din sinteza bibliografică prezentată se desprind câteva concluzii:

- ✚ Numărul de referințe bibliografice asupra subiectului este foarte mic;
- ✚ Faza $\epsilon-Fe_2O_3$ a fost citată ca fază secundară, în cadrul unor sinteze chimice sau prin descompunerea termică a unor compuși ce conțin fier, fiind tratată ca atare.
- ✚ În anul 1998, s-a realizat primul studiu sistematic asupra formei cristaline $\epsilon-Fe_2O_3$ din punct de vedere structural (XRD, ED, spectroscopie Mössbauer) propunându-se o structură cu comportament ferimagnetic.
- ✚ În prezent este general acceptat faptul că faza cristalină $\epsilon-Fe_2O_3$ este o stare intermediară între maghemită și hematită atât din punct de vedere al stabilității cât și din punct de vedere structural.
- ✚ Structura cristalină complexă a formei $\epsilon-Fe_2O_3$ a fost descrisă ca aparținând sistemului ortorombic (în stare ordonată) sau celui hexagonal (în stare dezordonată).
- ✚ Setul de echidistanțe caracteristic $\epsilon-Fe_2O_3$ propus de Schrader și Buttner [117](1963) constituie fila JCPDS 16-653 folosită pentru indexarea difractogramelor experimentale. Fila JCPDS 16-895 propusă de Walter-Levy și Quemeneur [185] în prezent este respinsă datorită numărului insuficient de linii de difracție.
- ✚ Modelul propus recent (1998) de Tronc, Chaneac și Jolivet [36] nu a fost încă standardizat din datele care le avem la ora actuală (JCPDS-ICDD (1997)). Evaluările structurale s-au realizat pe probe nanocompozite $Fe_2O_3-SiO_2$ obținute prin dispersia nanoparticulelor de fază $\gamma-Fe_2O_3$ în matrice, ulterior tratate termic.
- ✚ În ceea ce privește comportamentul magnetic al fazei $\epsilon-Fe_2O_3$ referințele bibliografice conțin informații contradictorii. Forestier și Guillot-Guillan

(1934) [116], Schrader și Buttner (1963) [117] și Trautmann și Forestier (1965) [118] au concluzionat din datele experimentale obținute că ϵ -Fe₂O₃ are un comportament ferimagnetic cu temperatura Curie de ~210-225°C. Dezi și Coey (1973) [119] au raportat un comportament antiferomagnetic, interpretare realizată în baza studiilor Mössbauer pe un sistem de particule ultrafine slab cristalizate. Datele prezentate de Dormann [35] și Tronc [36] în 1998 pe baza studiului de spectroscopie Mössbauer contrazic ipoteza lui Dezi și Coey, și confirmă o dată în plus ipotezele primare privind comportamentul ferrimagnetic al ϵ -Fe₂O₃;

Se poate concluziona că o contribuție importantă la formarea ϵ -Fe₂O₃ este adusă de o serie de factori: temperatura (situată în intervalul temperaturilor de tranziție $\gamma \rightarrow \alpha$), durata (variabilă în funcție de condițiile date) și atmosfera tratamentului termic (atmosfera oxidantă: oxigen sau aer). Trebuie menționat faptul că prezența grupărilor OH în sistemele reactante precursore (apă în exces, rapoarte de hidroliză ridicată) are de asemenea o influență favorabilă nucleării fazei ϵ -Fe₂O₃.

Efectul stabilizator al matricii inerte de silice a fost dovedit în toate experimentele realizate prin creșterea temperaturilor de tranziție între fazele γ , ϵ și α ale Fe₂O₃.

În această secțiune este prezentată sinteza unei serii de nanocompozite Fe₂O₃-SiO₂ într-un domeniu extins de compoziții utilizând aceleași condiții experimentale de lucru [135]. Procedura este similară cu cea descrisă într-o lucrare anterioară [33], unde am utilizat compoziții similare la un raport de hidroliză ușor mai scăzut. Efectul concentrației și temperaturii de tratament termic asupra structurii cristaline formate s-a studiat prin difracție de raze X, difracție cu electroni, spectroscopie Mössbauer. Dimensiunea medie a particulelor s-a determinat din date de difracție cu raze X și prin microscopie electronică TEM. Comportamentul magnetic s-a evaluat prin măsurători de magnetometrie VSM.

IV.1.2.2. Experimental

Prepararea nanocompozitelor s-a realizat prin metoda sol-gel utilizând azotat de fier și tetraoxid de siliciu ca precursori. Reacțiile de hidroliză și condensare au avut loc în mediu acid hidroalcoolic la aceiași parametrii de sinteză ca în subcapitolul IV.1.1. Gelifierea s-a realizat la temperatura camerei după 15-20 de zile. Timpii lungi de gelifiere și temperatura joasă de lucru au favorizat formarea nanoparticulelor de oxid metalic de dimensiuni scăzute [197], [198].

S-au luat în calcul următoarele compoziții: 13, 20, 29, 32, 37, 43 % gr. Fe₂O₃. Gelurile umede obținute au fost uscate la temperatura de 60-80°C pentru 14 h. Xerogelurile uscate au un aspect sticlos de culoare maronie. După mojarare, pulberile rezultate sunt supuse tratamentului termic într-un domeniu de temperatură de 300-1100 °C în atmosferă ambiantă. Probele sunt lăsate să se răcească lent la temperatura camerei. Pulberile brune rezultate sunt supuse în continuare caracterizării structurale, texturale și magnetice. Probele au fost notate FX T (unde X reprezintă procentul de greutate Fe₂O₃ și T indică temperatura de tratament termic).

IV.1.2.3. Rezultate și Discuții

Analiza de difracție cu raze X

Difractogramele de raze X au fost înregistrate pe pulberile probelor tratate termic la 1000 °C în scopul determinării tipului de fază cristalină format în nanocompozit.

La unghiuri 2θ mici, difractograma prezintă un maximum larg situat în jurul valorilor de 22-24°, reprezentând semnalul amorf al matricei de silice. Liniile de difracție ale fazei epsilon sunt prezente în toate difractogramele probelor calcinate la 1000°C (Figura IV.1.2.1). Indexarea s-a realizat utilizând fișa JCPDS 16-0653 [117] și modelul de difracție propus de Tronc și colab. [36] pentru faza ϵ -Fe₂O₃. Prezența hematitei este clar evidențiată la conținut de fier mai mare de 29 % oxid de fier și la temperaturi de tratament termic mai ridicate, picurile fiind mai bine dezvoltate. Prezența ϵ -Fe₂O₃ este vizibilă chiar la temperaturi de 1100°C (Fig.IV.1.2.2) alături de reflexiile specifice hematitei, α -Fe₂O₃. Dimensiunea medie a cristalitelor s-a determinat prin aplicarea formulei Scherrer din semilățimea liniei de difracție (122) a ϵ -Fe₂O₃.

Rezultatele sunt prezentate în Tabelul IV.1.2.1. Dimensiunile particulelor iau valori cuprinse între cele caracteristice monodomeniilor (<15-20 nm) și cele corespunzând clusterelor de atomi superparamagnetice (~1 nm). La aceeași temperatură de tratament termic (1000°C), dimensiunea medie a cristalitelor crește odată cu creșterea conținutului de fier atingând un maximum situat probabil în intervalul 25-30% gr. În mecanismul de formare al particulelor propus de del Monte și colab.[25], se arată că după atingerea unei valori maxime a volumului ocupat de o particulă într-un por, la concentrații mai ridicate de oxid de fier în matrice, în interiorul unui por se vor forma mai multe nuclee, responsabile pentru formarea câtorva particule de dimensiuni mai mici, dar diametrul acestora crescând de asemenea cu concentrația. Așa cum este de așteptat dimensiunea cristalitelor crește cu temperatura de tratament termic pentru aceeași concentrație de oxid de fier în matrice (de la ~11 nm la ~ 22 nm în cazul probei corespunzând la 29 % gr.).

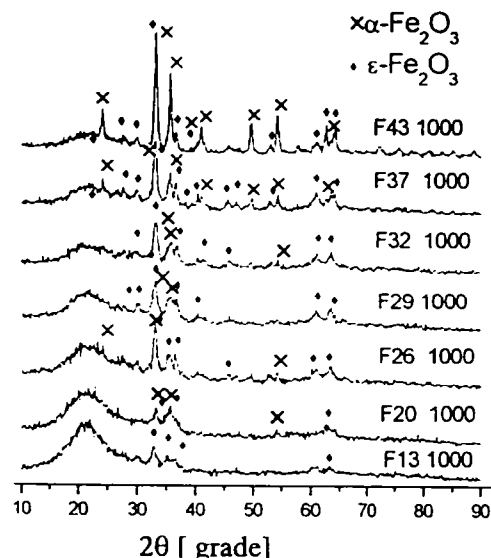


Fig.IV.1.2.1. Difractograma XRD a probelor tratate la 1000°C.

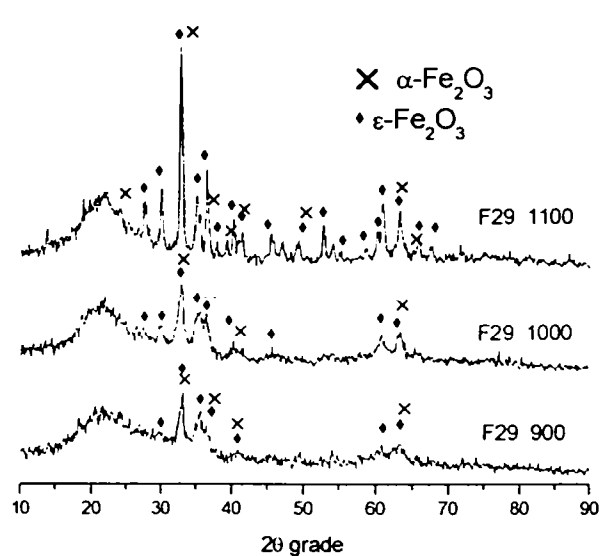


Fig.IV.1.2.2. Difractograma XRD a probelor F29 900, F29 1000 și F29 1100.

Cu ajutorul unui program bazat pe rafinare Rietveld [199] se pot afla informații structurale pe baza difractogramei XRD. Analiza Rietveld s-a realizat în cazul probei

F13 1100, care pare să conțină oxid de fier numai în formă polimorfă ϵ -Fe₂O₃. Parametrii celulei elementare rezultate ($a=5.0210$ Å, $b=8.8672$ Å, $c=9.4565$ Å) sunt apropiați de cei raportați de către Tronc și colab. [36] ($a=5.095$ Å, $b=8.789$ Å, $c=9.437$ Å) pentru ϵ -Fe₂O₃.

Tabelul IV.1.2.1 Diametrul mediu a cristalitelor rezultat din semilățimea reflexiei(122)

<i>Proba</i>	<i>d_{Scherrer} [nm]</i>
F13 1000	10
F20 1000	14
F26 1000	15
F29 1000	11
F32 1000	11
F37 1000	13
F43 1000	17
F29 1100	22

Microscopie electronică și difracție cu electroni

Probele F13 1100 (Figura IV.1.2.3) și F29 1100 (Figura IV.1.2.4) au fost examinate prin microscopie electronică de transmisie. Forma particulelor este aproape sferică, iar distribuția dimensională a particulelor este de tip log-normal. Un diametru mediu de 11.6 ± 1.6 nm s-a obținut în cazul probei F13 1100 și de 25.5 ± 3.3 nm în cazul probei F29 1100.



Fig.IV1.2.3. Imaginea TEM a probei F13 1100.



Fig.IV1.2.4. Imaginea TEM a probei F29 1100.

Analiza rezultatelor de difracție cu electroni a arătat prezența numai a fazei ϵ -Fe₂O₃ (Fig.IV.1.2.5).

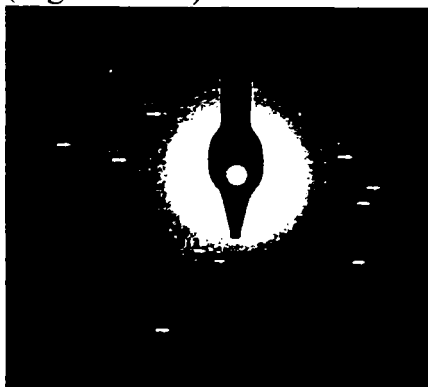


Fig.IV.1.2.5. Difracție cu electroni a probei F13 1100.

În Tabelul IV.1.2.2 sunt datele echidistanțele d rezultate prin măsurarea diametrelor inelelor de difracție și indicii Miller corespunzători. Toate echidistanțele d corespund structurii ϵ -Fe₂O₃ [36].

Tabelul IV.1.2.2. Echidistanțe d observate în proba F13 1100.

d	Ref. [36]	hkl
2.965	2.962	013
2.718	2.718	122
2.565	2.561	113
2.455	2.451	131
2.283	2.285	123
2.238	2.237	132
2.020	2.018	140
1.985	1.980	203
1.730	1.732	204
1.532	1.534	053, 144
1.522	1.518	205
1.473	1.469	060
1.418	1.415	323

Spectroscopie Mössbauer

Modificările ce apar în cazul spectrelor Mössbauer odată cu creșterea temperaturii de tratament termic au fost urmărite în cazul probei având un conținut de 29 % gr. oxid de fier în matrice de silice (Figura IV.1.2.6). Începând cu temperatura de 700°C, se poate evidenția o scindare de joasă intensitate a spectrului, corespunzând unui câmp hiperfin de 51.7 T. Aceste observații indică faptul că la această temperatură de tratament termic o cantitate mică de hematită este prezentă în forma unor particule cu structură ordonată magnetic. La temperaturi mai ridicate de tratament termic, se observă o scindare suplimentară a spectrelor de intensitate tot mai ridicată.

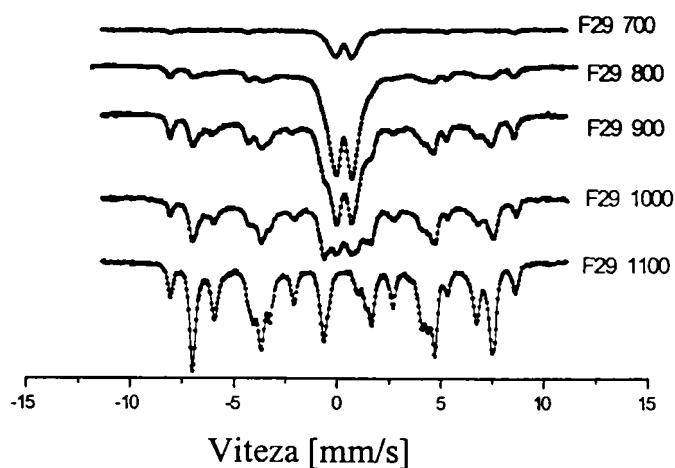


Fig.IV.1.2.6. Evoluția fazei ϵ -Fe₂O₃ cu temperatura de tratament termic (700-1100 °C).

Pe lângă sextetul având parametrii hiperfini caracteristici hematitei și dubletele corespunzătoare fierului în stare dezordonată magnetic, spectrele nanocompozitelor obținute la temperaturi mai ridicate pot fi descompuse în trei sau patru sextete

suplimentare, caracteristice fazei epsilon a oxidului de fier. Valorile deplasării izomere indică prezența ionilor Fe^{3+} plasați în trei înconjurări de tip octaedric (~ 0.38 mm/s) și într-o înconjurare de tip tetraedric (deplasare izomeră de valoare mai scăzută). Ionii de fier situați în două interstii octaedrice prezintă valori similare ale câmpului hiperfin (44-45 T) și valori diferite ale scindării cvadripolare. În cazul celui de-al treilea interstițiu octaedric, valoarea câmpului hiperfin este mai mică (~ 40 T). Câmpul hiperfin de ~ 26 T corespunde componentei de tip tetraedric a spectrului.

În Figura IV.1.2.7 este reprezentată variația cantității de fază epsilon, respectiv de fază alfa în stare ordonată magnetic (evaluate din ariile relative ale subspectrelor Mössbauer corespunzătoare) în funcție de temperatura de tratament termic pentru proba F29. Din valorile ariilor corespunzătoare subspectrelor, se deduce faptul că faza $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ în stare ordonată magnetic (sextete) crește cantitativ odată cu mărirea temperaturii de tratament termic de la 800°C la 1100°C , ca rezultat al creșterii dimensiunii particulelor, pe seama fierului aflat în stare superparamagnetică sau paramagnetică.

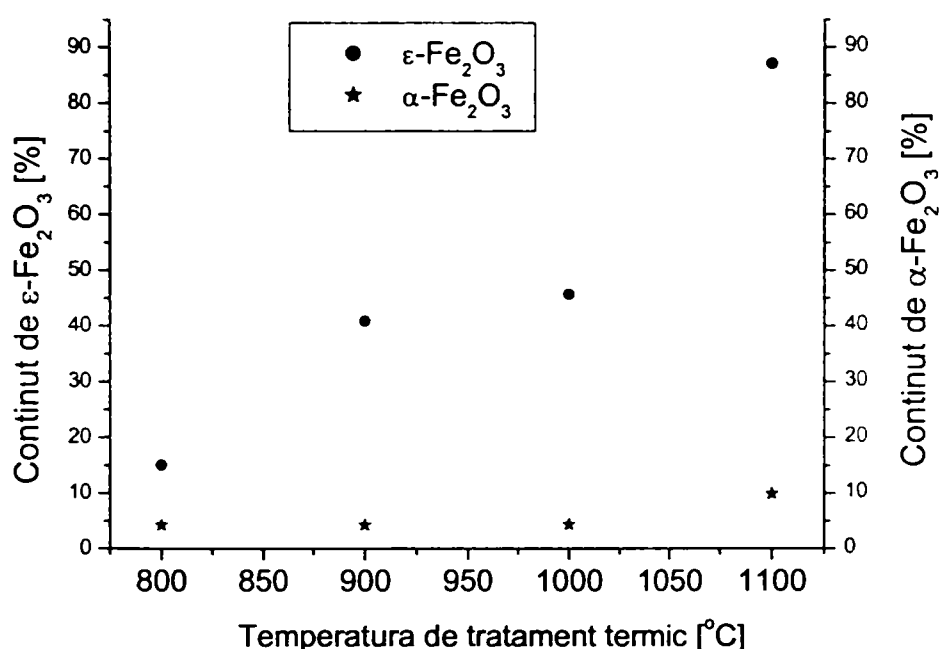


Fig. IV.1.2.7. Evoluția comparativă a fazelor epsilon și alfa ale oxidului de fier cu creșterea temperaturii de tratament termic în proba F29.

Cantitatea de hematită ($\sim 4.5\%$) rămâne practic constantă până la 1100°C , când crește către 10% , probabil ca rezultat al transformării fazei ϵ - în faza α - a oxidului de fier.

În cele ce urmează, se prezintă studiul spectrelor Mössbauer ale probelor având concentrații diferite de oxid de fier pentru aceeași temperatură de tratament (1000°C).

Spectrele Mössbauer (Figura IV.1.2.8) au fost înregistrate la temperatura camerei pentru probele F13 1000, F 29 1000, F32 1000 și F43 1000. Cele patru componente caracteristice ale fazei $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pot fi întâlnite în toate spectrele (Tabelul IV.1.2.3), alături de spectrul de joasă intensitate al hematitei și o cantitate variabilă de fier în stare para- și /sau superpara-magnetică. Ca o excepție de la regulă, proba având conținutul de fier cel mai scăzut (F13 1100) conține exclusiv $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ca fază ordonată magnetic. Însă, în acest caz o cantitate importantă de oxid de fier este încă fie slab cristalizat, fie constă în particule foarte mici de tip superparamagnetic, așa cum se poate vedea din procentul ridicat de componentă dezordonată magnetic (dublete).

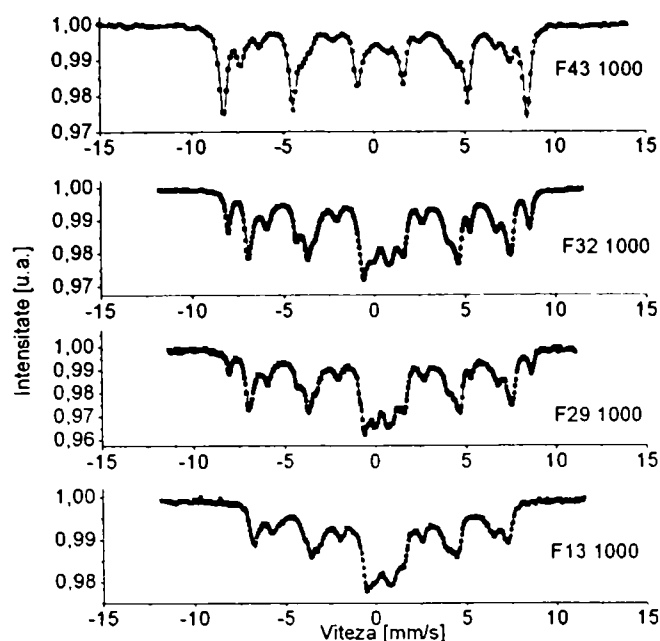


Fig. IV.1.2.8. Spectrele Mössbauer (puncte experimentale + fit) la 293K ale probelor F13 1000, F29 1000, F32 1000 și F43 1000.

Tabelul IV.1.2.3. Parametrii spectrali hiperfini ai unor probe la temperatura de 300K.

Proba/Temp. de măsurare	Nr. Subsp.	Aria relativă [%]	Deplasare izomeră δ [mm/s]	Scindare cvadripolară ΔE_Q [mm/s]	Câmp hiperfin H_{hf} [T]
F13 1000 300K	1	8.2	0.37	-0.23	43.8
	2	6.9	0.40	-0.34	42.1
	3	18.9	0.38	-0.03	37.5
	4	13.4	0.21	-0.14	24.9
	5	32.6	0.29	-	-
	6	18.4	0.36	0.89	-
	7	1.6	0.44	Component larg	-
F29 1000 300K	1	9.2	0.38	-0.19	45.2
	2	14.8	0.39	-0.23	43.9
	3	13.1	0.38	-0.02	39.2
	4	8.6	0.20	-0.20	26.2
	5	21.1	0.36	0.84	-
	6	28.7	0.17	Component larg	-
	7	4.4	0.39	-0.17	51.7
F32 1000 300K	1	13.4	0.37	-0.20	44.9
	2	13.4	0.37	-0.26	43.7
	3	13.4	0.37	-0.04	39.0
	4	13.4	0.18	-0.19	26.0
	5	18.2	0.36	0.88	-
	6	18.9	0.66	Component larg	-
	7	9.3	0.38	-0.20	51.5
F43 1000 300K	1	18.0	0.34	-0.25	45.9
	2	2.5	0.48	-0.97	45.5
	3	10.8	0.29	-0.01	40.2
	4	11.4	0.16	-0.17	27.1
	5	6.0	0.35	0.83	-
	6	2.0	0.50	Component larg	-
	7	49.3	0.32	-0.25	51.9

Cantitatea de hematit crește odată cu creșterea conținutului de oxid de fier, pe când cantitatea de particule dezordonate magnetic scade. Scăderea conținutului de fier în stare dezordonată magnetic (dublet) și creșterea corespunzătoare a cantității de particule având dimensiuni apropiate de valoarea critică caracteristică tranziției către starea ordonată magnetic (componenta largă) cresc continuu cu creșterea conținutului total de fier în probă.

Pornind de la aceste date obținute se propune următorul mecanism de formare a fazelor epsilon și alfa.

Cel mai probabil, hematita prezentă în sistem în cantitate mică se găsește sub forma unui strat superficial la suprafața particulelor de faza epsilon, aflată în cantitate mai mare. Odată cu creșterea concentrației de oxid de fier la aceeași temperatură de tratament termic, peste o anumită valoare situată în intervalul 25-30% gr. Fe_2O_3 vor exista mai multe particule de faza epsilon și corespunzător va crește cantitatea de fază alfa aflată la suprafața acestora. Rezultatele sunt confirmate de datele de difracție cu raze X, liniile corespunzătoare celor două faze ale oxidului de fier crescând cu creșterea conținutului acestora.

În scopul de a stabili natura fierului prezent în particulele dezordonate magnetic la temperatura ambiantă, s-au înregistrat spectrele Mössbauer ale probelor F29 1000 și F43 1000 la temperatura de 4.2K, temperatura la care particulele de oxid de fier ar trebui să fie în stare blocată magnetic. Într-adevăr, la această temperatură spectrele sunt complet scindate în sextete, ceea ce confirmă faptul că fierul se găsește într-o structură cristalină, adică în formă de oxid de fier (Figura IV.1.2.9).

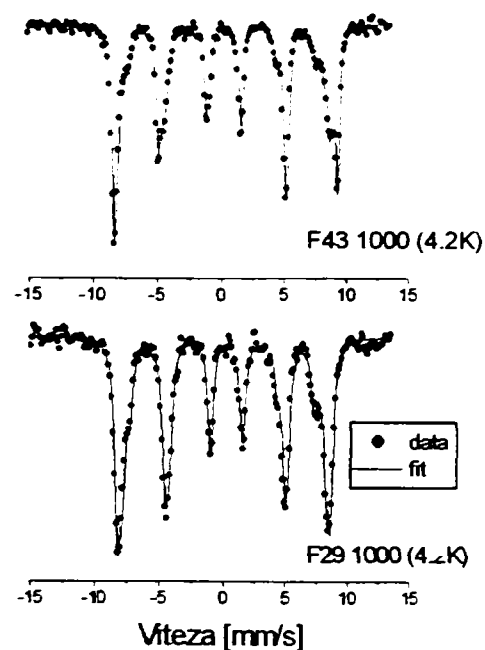


Fig.IV.1.2.9. Spectrele Mössbauer (puncte experimentale + fit) la 4.2K ale probelor F29 1000 și F43 1000.

În Tabelul IV.1.2.4 sunt date valorile parametrilor hiperfini ai probelor F29 1000 (4.2K) și F43 1000 (4.2K). Faza $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ prezintă un câmp hiperfin de 54-55T, pe când valorile câmpurilor hiperfine ale celorlalte 4 subspectre corespund fazei $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (45.8-52.3 T).

Proba conținând 13 % gr. Fe_2O_3 caracterizată prin prezența $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ca unică fază ordonată magnetic la temperatura camerei s-a examinat prin spectroscopie Mössbauer la temperaturile de 80K și 4.2K. În Tabelul IV.1.2.5 sunt prezentate rezultatele obținute prin fitarea punctelor experimentale corespunzând acestor spectre.

Tabelul IV.1.2.4. Parametrii spectrali hiperfina ai probelor F29 1000 și F43 1000 înregistrați la temperatura de 4.2K.

Proba/Temp. de măsurare	Nr. Subsp.	Aria relativă [%]	Deplasare izomeră δ [mm/s]	Scindare cvadripolară ΔE_Q [mm/s]	Câmp hiperfin H_{hf} [T]
F29 1000 4.2K	1	41.1	0.28	-0.08	52.0
	2	9.2	0.58	0.03	51.3
	3	22.1	0.27	-0.16	50.4
	4	25.1	0.22	-0.16	45.8
	5	2.5	0.54	-0.40	54.2
F43 1000 4.2K	1	25.06	0.26	0.01	52.3
	2	6.44	0.54	0.29	51.3
	3	9.13	0.27	-0.21	50.3
	4	12.21	0.23	0.02	45.8
	5	47.17	0.34	0.28	54.8

Tabelul IV.1.2.5. Parametri hiperfina ai probei F13 1100 înregistrați la 80K și 4.2K.

Proba/Temp. de măsurare	Nr. Subsp.	Aria relativă [%]	Deplasare izomeră δ [mm/s]	Scindare cvadripolară ΔE_Q [mm/s]	Câmp hiperfin H_{hf} [T]
F13 1100 80K	1	21.2	0.42	-0.13	50.0
	2	18.5	0.40	-0.09	47.5
	3	31.8	0.32	-0.10	42.0
	4	4.8	0.40	0.25	26.1
	5	11.3	0.39	-	-
	6	11.0	0.32	Component larg	-
F13 1100 4.2K	1	47.9	0.35	-0.10	52.3
	2	14.7	0.64	0.04	51.9
	3	13.1	0.29	-0.23	50.3
	4	24.3	0.27	-0.07	46.2

Din valorile parametrilor hiperfina ai probei F13 1100 se observă tranziția graduală către o stare ordonată magnetic a particulelor de oxid de fier în faza epsilon. Nu a fost observat câmpul hiperfin caracteristic hematitei (~54-55 T), cu alte cuvinte proba este alcătuită numai din $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Măsurători magnetice

Măsurătorile magnetice s-au efectuat prin magnetometrie VSM la temperatura camerei într-un câmp magnetic aplicat de 2T. Se observă un comportament ferimagnetic la temperatura camerei evidențiat de prezența histerezisului. Faptul că probele nu se saturează arată prezența unei componente superparamagnetice.

În cazul probelor F29 se observă o creștere semnificativă a câmpului coercitiv de la proba F29 800 (compusă din particule superparamagnetice) odată cu creșterea temperaturii de tratament termic către proba F29 1100 (compusă din particule monodomeniale) (Figura IV.1.2.10).

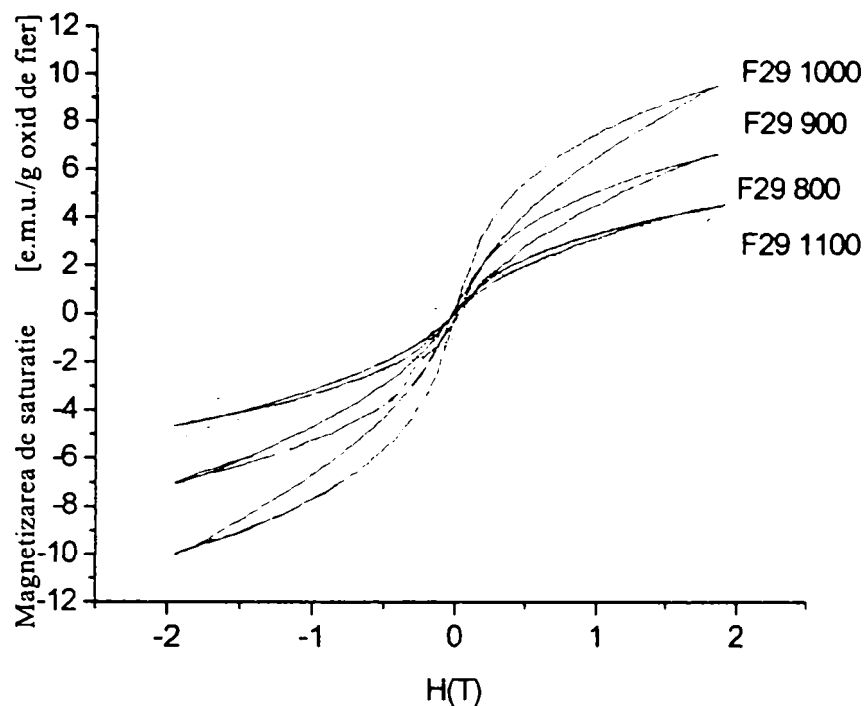


Fig. IV.1.2.10. Curbele de magnetizare ale probelor F29 800, F29 900, F29 1000 și F29 1100 înregistrate la temperatura camerei.

Magnetizarea crește proporțional cu temperatura de tratament termic atingând o valoare maximă la temperatura de 1000 °C, după care se constată o scădere substanțială a magnetizării. Acest fapt este pus pe seama transformării unei părți de fază epsilon ferimagnetică în faza alfa antiferomagnetică.

În cazul probelor cu conținut diferit de oxid de fier, magnetizarea scade odată cu creșterea conținutului de oxid de fier (de la proba F20 1000 către proba F43 1000), datorită probabil cantității crescânde de componentă antiferomagnetică (Figura IV.1.2.11).

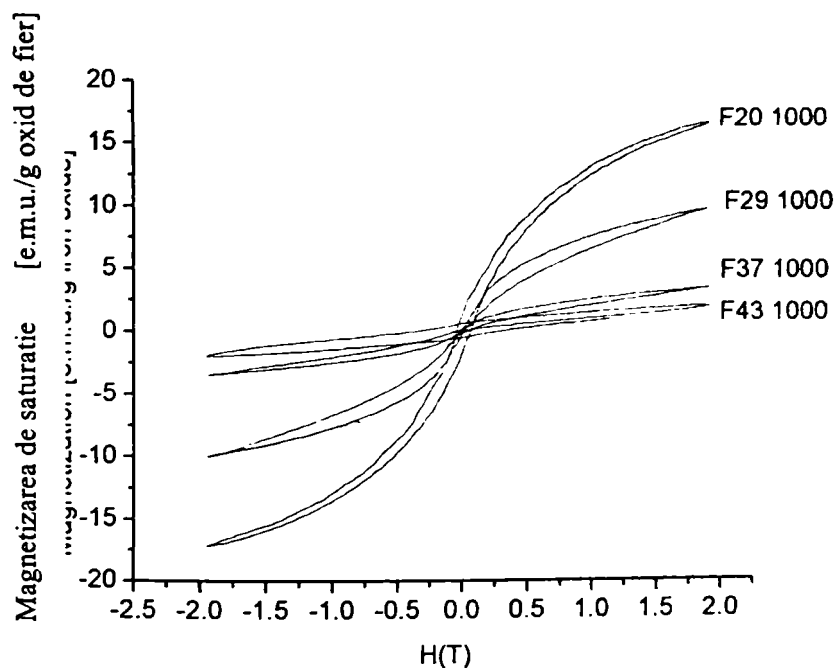


Fig. IV.1.2.11. Curbele de magnetizare ale probelor F20 1000, F29 1000, F37 1000 și F43 1000 înregistrate la temperatura camerei.

Proba F13 1100 a fost măsurată într-un câmp magnetic extern de intensitate ridicată (24 T) la Grenoble High Magnetic Field Laboratory (GHMFL), la temperatura de 4.4K (Figura IV.1.2.12). Se observă că proba nu atinge magnetizarea de saturație nici la această valoare a câmpului magnetic extern.

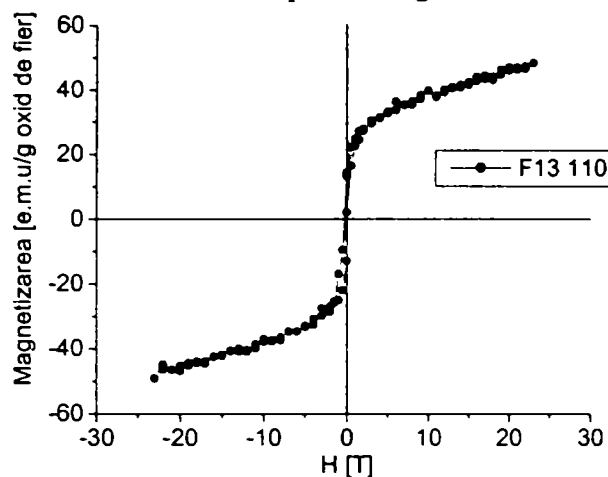


Fig. IV.1.2.12. Curba de magnetizare a probei F13 1100 (4.4K).

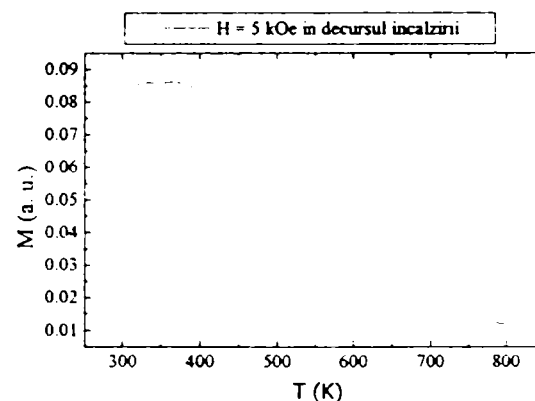


Fig. IV.1.2.13. Variația magnetizării probei F13 1100 cu temperatura.

Prin încălzirea probei în câmp magnetic constant (5T) se observă un punct de tranziție magnetică, situat în intervalul 500-600 K (Figura IV.1.2.13).

Măsurarea probei F29 1100 în câmp magnetic foarte ridicat (24 T) la temperatura camerei indică un comportament ferimagnetic caracterizat de un câmp coercitiv foarte ridicat ($\sim 2T$), unul dintre cele mai mari raportate în literatură (Figura IV.1.2.14).

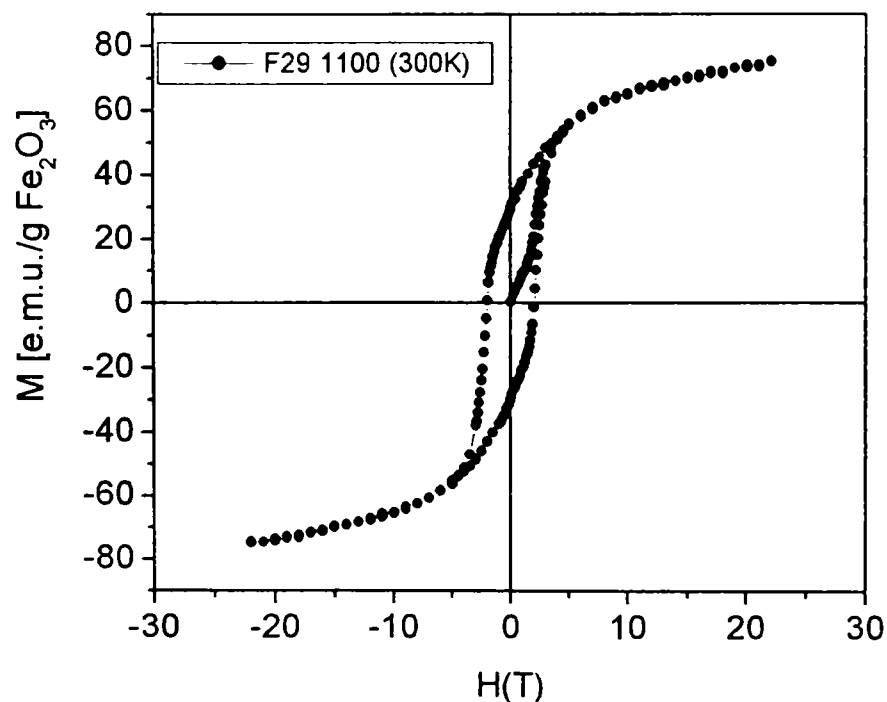


Fig. IV.1.2.14. Curba de magnetizare a probei F29 1100 (300K).

IV.1.2.4. Concluzii

O serie de nanocompozite oxid de fier/dioxid de siliciu în domeniul compozițional 13-43 % gr. Fe₂O₃ au fost sintetizate prin metoda sol-gel în mediu

hidroalcoolic și tratament termic în aer. Studiile Mössbauer s-au realizat la diferite temperaturi de tratament termic. Prezența fazelor ordonate magnetic este sesizată în spectrele Mössbauer la temperaturi de calcinare începând cu temperatura de 700°C.

Cantitatea de fază ϵ -Fe₂O₃, evaluată prin măsurarea ariilor relative corespunzătoare subspectrelor acestuia, este de: 96-98 %, în cazul probei F29 1000 și (100%, în cazul probei F13 1100).

Comportamentul ferimagnetic prezentat de probe în câmp magnetic aplicat este datorat fazei ϵ -Fe₂O₃ majoritare. O valoare foarte ridicată a câmpului coercitiv de ~2T a fost înregistrată în cazul probei F29 1100.

Cantitatea de ϵ -Fe₂O₃, respectiv magnetizarea cresc cu creșterea temperaturii de tratament termic atingând un maxim în jurul valorii de 1000 °C. La temperaturi mai ridicate are loc conversia treptată a fazei epsilon în faza alfa.

În ceea ce privește variația dimensiunii particulelor (evaluate din XRD), a cantității de ϵ -Fe₂O₃ și a mărimii magnetizării odată cu creșterea concentrației, se constată o creștere continuă a acestora până la o anumită dimensiune (situată în intervalul 25-30% gr.) după care are loc o scădere bruscă a dimensiunii particulelor datorită formării mai multor nuclee. La concentrații mai ridicate, dimensiunile particulelor cresc, dar crește și cantitatea de hematită, diminuând magnetizarea totală a compozitelor.

IV.1.3. Formarea nanofazei ϵ -Fe₂O₃ în matrice de SiO₂ prin metoda sol-gel de sinteză în două etape în mediu acid

IV. 1.3.1. Introducere

În această secțiune este prezentată sinteza fazei epsilon a oxidului feric la concentrație de 29 % gr. prin metoda sol-gel utilizând azotat de fier și tetraoxid de siliciu ca și precursori. Reacțiile de hidroliză și condensare acidă au loc în două etape în prezența catalizatorilor de acid azotic, respectiv acid acetic. Nanocompozitele obținute în urma tratamentului termic au fost investigate din punct de vedere structural (XRD, ED, spectroscopie Mössbauer), morfologic (TEM) și magnetic (SQUID).

IV.1.3.2. Experimental

Sintezele sol-gel s-au realizat păstrând constant raportul de hidroliză pentru o compoziție în oxid de fier de 29 % greutate. Într-o primă etapă s-a preparat un sol de tetraoxid de siliciu într-un amestec de apă, etanol și catalizator acid azotic la raport HNO₃/TEOS=0.2. Într-o a doua etapă soluția etanolică de azotat de fier și acidul acetic sunt adăugate probelor de sol notate AF4a și AF4b în diferite rapoarte (0,1% vol. și respectiv 0,6% vol.). Gelifierea are loc la temperatura camerei după 14 zile. Gelurile umede sunt uscate la temperatura de 60 °C pentru 14 h și apoi supuse tratamentului termic la temperaturile de 300, 600 și 900°C cu palier de trei ore la fiecare temperatură.

IV.1.3.3. Rezultate și Discuții

Prin înregistrarea difractogramelor de raze X ale probelor AF4a 900 și AF4b 900 (Figura IV.1.3.1) au fost puse în evidență liniile de difracție ale ϵ -Fe₂O₃ în ambele probe. Reflexiile caracteristice hematitei, α -Fe₂O₃, sunt posibil prezente, datorită faptului că echidistanțele d în cazul acestor doi oxizi au valori apropiate, distincția între cele două faze este dificilă în cazul materialelor nanocristaline, cu picuri largi și de intensități scăzute. În Tabelul IV.1.3.1 sunt indicate familiile de echidistanțe d observate împreună cu setul de echidistanțe corespunzătoare fisei JCPDS 16-0653 [117] și cel propus recent de către Tronc și colab. [36] pentru faza ϵ -Fe₂O₃.

Dimensiunea medie a particulelor a fost estimată la 12 nm și 7 nm pentru probele AF4a 900, respectiv AF4b 900 din semilățimea liniei de difracție (122) prin aplicarea formulei Scherrer. Parametrii celulei elementare obținuți prin analiza Rietveld au fost estimați la: $a = 5.1028 \text{ \AA}$, $b = 8.7641 \text{ \AA}$, $c = 9.4379 \text{ \AA}$, valori apropiate de cele raportate de către Tronc: $a = 5.095 \text{ \AA}$, $b = 8.789 \text{ \AA}$, $c = 9.437 \text{ \AA}$ [36].

Din imaginea TEM a probei AF4b 900 (Figura IV.1.3.2a) se observă o distribuție relativ omogenă a particulelor de tip log-normal (Figura IV.1.3.2b). Particulele au formă apropiată de cea sferică având un diametru mediu de $7,0 \pm 1,2 \text{ nm}$.

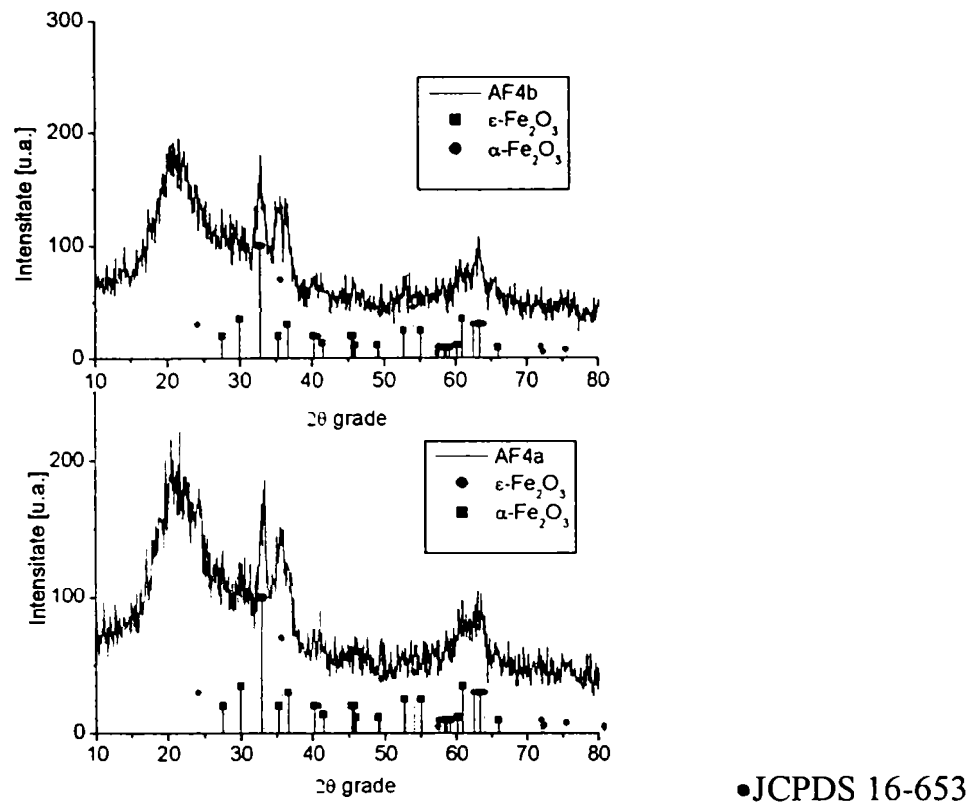


Fig.IV.1.3.1. Difractogramele de raze X ale probelor AF4a 900 și AF4b 900.

Tabelul IV.1.3.1. Datele XRD pentru ϵ -Fe₂O₃: observate experimental, Ref. [36], și JCPDS 16-653 [117].

Echidistante d (Å), ϵ -Fe ₂ O ₃		
Observate experimental	Ref. [36] Forma ortorombică	JCPDS 16-653 Forma monoclinică
3.233	3.216	3.240
2.989	2.962	2.981
2.723	2.718	2.728
2.572	2.561	2.573
2.543	2.541	2.548
2.454	2.451	2.458
2.240	2.237	2.243
1.984	1.992	1.983
1.976	1.977	1.973
1.735	1.732	1.735
1.523	1.518	1.520
1.471	1.469	1.469
1.383	1.383	1.383

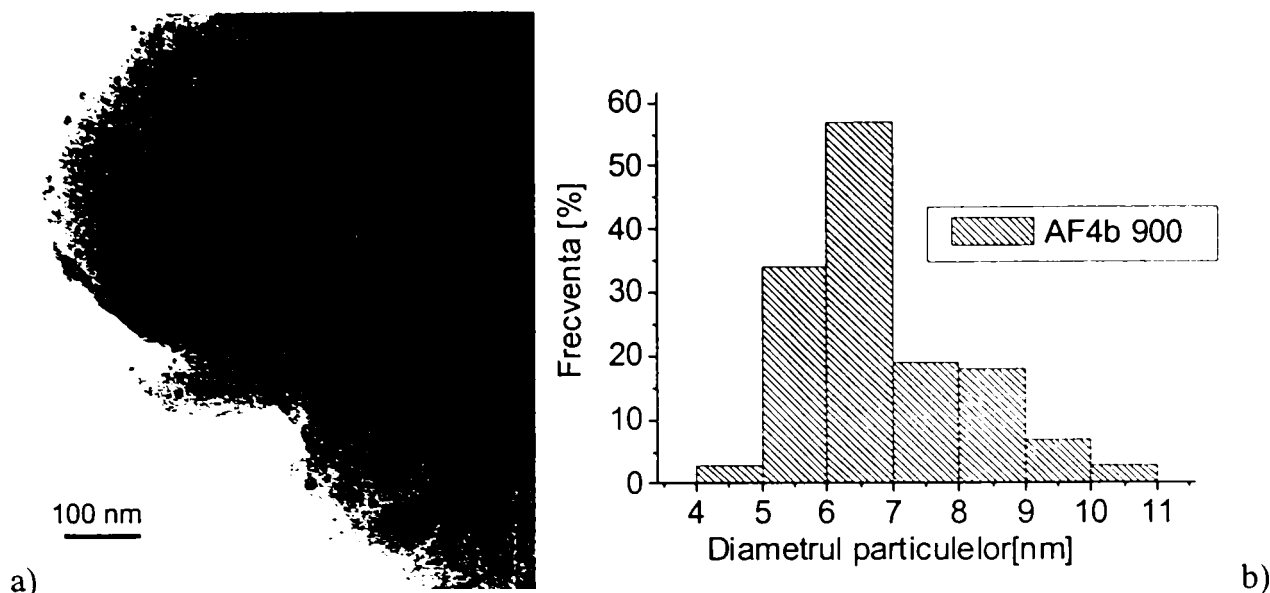


Fig.IV.1.3.2. Imagine TEM (a) și distribuția dimensională a particulelor (b) pentru proba AF4b.

Spectrele Mössbauer înregistrate la temperatura camerei în cazul probelor AF4a și AF4b tratate termic la 900°C sunt prezentate în Figura IV.1.3.3. Spectrele de formă mai degrabă complexă au fost fitate cu câte 5 (proba AF4a), respectiv 4 ((proba AF4b) sextete cu linii largi și cu câte două dublete. Parametrii hiperfini sunt prezentați în Tabelul IV.1.3.2. Valorile deplasărilor izomere δ indică faptul că ionii de fier sunt prezenți în structură exclusiv în stare trivalentă.

Sextetul suplimentar, prezent exclusiv în proba AF4a, are parametrii caracteristici hematitei ($H_{hf} = 51.7$ T, $\delta = 0.39$ mm/s și $\Delta E_Q = -0.23$ mm/s). Celelalte patru sextete comune ambelor probe au fost atribuite, pe baza ipotezei introdusă de Tronc și colab., celor patru poziții diferite ale ionilor Fe^{3+} în rețeaua cristalină a ϵ - Fe_2O_3 [36]. Ionii ferici sunt distribuiți în trei tipuri de poziții non-echivalente cu cifra de coordinație egală cu 6, respectiv într-o locație de tip tetraedric. Valorile deplasării δ , de ~ 0.37 mm/s și ~ 0.20 mm/s, corespund $Fe(III)$ în coordinare octaedrică, respectiv tetraedrică. Corespunzător, valorile câmpului hiperfin H_{hf} al $Fe(III)$ octaedric, au valori foarte apropiate ($\sim 44-45$ T) pentru două dintre aceste înconjurări octaedrice, iar cea de-a treia are o valoare mai scăzută (39-40 T). Cationii $Fe(III)$ în anturare tetraedrică dau un câmp hiperfin H_{hf} în jur de 25-26 T. Aceste rezultate sunt în acord cu cele raportate de către Tronc [36].

În același timp, spectrele Mössbauer conțin câte două dublete posibil de atribuit fie oxidului de fier amorf (comportare paramagnetică), fie unei faze cristaline având particule mai mici de o dimensiune critică corespunzând temperaturii lor de blocare (comportament superparamagnetic). Pe baza valorilor parametrului de scindare cvadripolară ΔE_Q , dubletele (proba AF4a 900) pot fi atribuite atomilor de fier situați în poziții mai puțin distorsionate ($\Delta E_Q \sim 0.70$ mm/s) și atomilor de fier, în poziții distorsionate, situate la suprafața nanoparticulelor ($\Delta E_Q \sim 1.55$ mm/s) [183]. În cazul probei AF4b 900, apare o situație ușor diferită. Dubletul având ΔE_Q de circa 0.80 mm/s corespunde unei fracțiuni de nanoparticule în stare (super-)paramagnetică (35 %, prin evaluare din aria relativă a subspectrului corespunzător). Componenta largă de intensitate semnificativă este atribuită unei fracțiuni de nanoparticule având dimensiuni ceva mai mari asociate tranziției către starea de blocare magnetică (33 %).

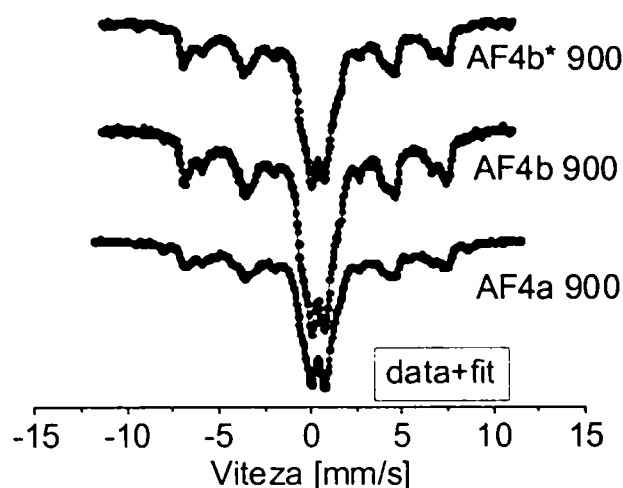


Fig. IV.1.3.3. Spectrele Mössbauer la temperatura camerei corespunzătoare probelor AF4a 900 și AF4b 900.

Conținutul total evaluat de fază ordonată magnetic în cazul probei AF4a 900 constă în circa 50 % ϵ - Fe_2O_3 și 2 % α - Fe_2O_3 . Proba AF4b 900 conține exclusiv fază ϵ - Fe_2O_3 (32 %) în stare ordonată magnetic, în cantitate mai mică decât cea corespunzătoare probei AF4a, observație în acord cu dimensiunea medie a particulelor celor două probe.

Table IV.1.3.2. Parametrii hiperfini la temperatura camerei pentru probele AF4a 900, AF4b 900 și AF4b* 900.

Proba/Temp de măsurare	Nr. Subsp.	Aria relativă [%]	Deplasare izomeră δ [mm/s]	Scindare cvadripolară ΔE_Q [mm/s]	Câmp hiperfin H_{hf} [T]
AF4a 900 300K	1	32.0	0.35	0.70	-
	2	15.5	0.28	1.55	-
	3	17.0	0.21	-0.21	25.2
	4	19.5	0.40	0.01	39.0
	5	5.7	0.37	-0.76	40.1
	6	8.2	0.37	-0.22	44.2
	7	2.0	0.39	-0.23	51.7
AF4b 900 300K	1	34.7	0.35	0.80	-
	2	32.7	0.50	-	-
	3	6.4	0.17	-0.22	25.9
	4	10.7	0.35	-0.04	38.6
	5	9.2	0.37	0.26	43.0
	6	6.4	0.36	-0.19	44.7
AF4b* 900 300K	1	29.7	0.35	0.74	-
	2	19.2	0.29	-0.01	-
	3	13.5	0.22	-0.22	25.9
	4	16.7	0.36	-0.01	38.5
	5	12.3	0.38	-0.33	42.5
	6	8.6	0.35	-0.21	44.7

Procesul de cristalizare a probei AF4b a fost îmbunătățit prin tratamentul termic ulterior la temperatura de 800°C pentru 24h. Astfel, proba rezultată, numită AF4b*, a fost îmbogățită în faza epsilon magnetic ordonată până la 51 % datorită proceselor ulterioare de creștere a particulelor aflate în stare cristalină (Tabelul IV.1.3.2).

Spectrele Mössbauer ale probei AF4b 900 au fost înregistrate suplimentar la temperaturile de 78 K și 4.2K (Figura IV.1.3.4). Chiar și la temperatura de 78 K, câmpul hiperfin H_{hf} caracteristic hematitei nu a fost observat. Spectrul s-a fitat cu trei subspectre având valorile H_{hf} de 49.2 T și 43.2 T, atribuite cationilor Fe^{3+} situați în poziții octaedrice, iar valoarea 26.3 T s-a atribuit ionilor ferici ai $\epsilon-Fe_2O_3$ coordinați tetraedric.

La temperatura de 4.2K, spectrul Mössbauer al probei AF4b 900 arată că spinii fierului sunt complet ordonați din punct de vedere magnetic. Valorile deplasării izomere variază între 0.41 și 0.49 mm/s confirmând în plus existența numai a fierului trivalent. Deoarece spectrul total este complet scindat în 6 picuri, prezența atomilor de fier paramagnetici este exclusă. În consecință, putem presupune că la temperatura camerei proba AF4b este alcătuită din nanoparticule superparamagnetice și ferimagnetice, distribuite dimensional într-un domeniu ce cuprinde diametrul critic corespunzător tranziției în stare blocată magnetică. Spectrul Mössbauer înregistrat la 4.2K a fost fitat cu 4 sextete având parametrii hiperfini cuprinși în domeniul 46.0-52.8 T (Tabelul IV.1.3.3), atribuiți fazei epsilon. Totuși, prezența urmelor de hematită nu poate fi complet ignorată, deoarece valorile de câmp hiperfin ale fierului coordonat octaedric în faza epsilon (cea mai mare valoare fiind de 52.8 T) și câmpul hiperfin H_{hf} corespunzător hematitei cu particule de dimensiune foarte mică ar putea fi suprapuse.

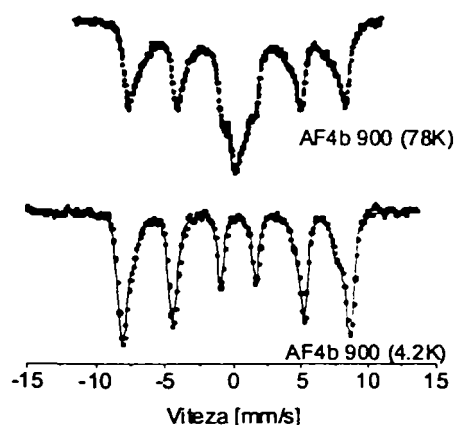


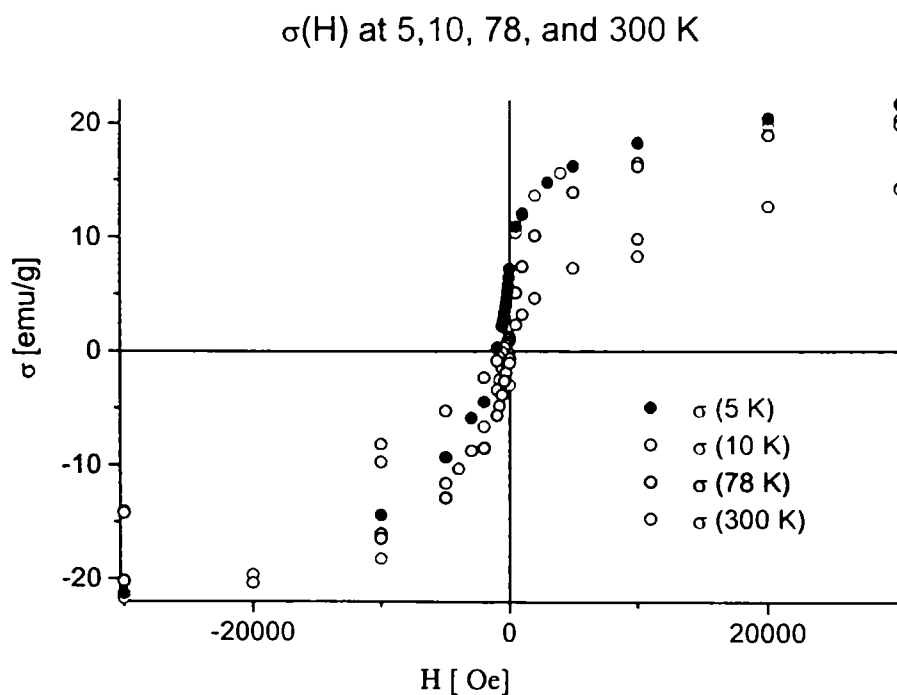
Fig. IV.1.3.4. Spectrele Mössbauer la temperaturile de 78 K și 4.2K, corespunzătoare probei AF4b 900.

Proprietățile magnetice ale $\epsilon-Fe_2O_3$ sunt raportate în [119], dar materialul a fost clasificat antiferomagnetic cu o temperatură de tranziție magnetică $T_N = 480$ K. Pe de altă parte, prin studii Mössbauer efectuate de către Tronc a rezultat că faza epsilon este un ferimagnet, cu un moment magnetic de circa trei ori mai scăzut decât cel corespunzător fazei $\gamma-Fe_2O_3$ [36].

Tabelul IV.1.3.3. Parametrii hiperfini ai probei AF4b 900 la 78 K și 4.2K.

Proba/Temp. de măsurare	Nr. Subsp.	Aria relativă [%]	Deplasare izomeră δ [mm/s]	Scindare cvadripolară ΔE_Q [mm/s]	Câmp hiperfin H_{hf} [T]
AF4b 900 78K	1	7.9	0.04	-	-
	2	12.9	0.66	0.55	-
	3	5.1	0.49	2.30	-
	4	11.0	0.53	0.13	26.3
	5	33.2	0.39	-0.01	43.2
	6	29.9	0.48	-0.09	49.2
AF4b 900 4.2K	1	38.7	0.49	-0.10	52.8
	2	30.1	0.48	-0.01	50.5
	3	7.5	0.41	-0.51	49.9
	4	23.7	0.41	-0.10	46.0

Din curbele de magnetizare, măsurate prin intermediul unui echipament SQUID în domeniul de temperatură cuprins între 5 și 300 K și în câmp magnetic aplicat de 5 T (Figura IV.1.3.5), a rezultat că materialul este cel puțin parțial în stare ordonată magnetic.

**Fig.IV.1.3.5.** Curba de magnetizare a probei AF4b în câmp magnetic de până la 5T.

Magnetizarea spontană a fazei magnetice s-a derivat prin extrapolarea liniară realizată de la regiunea de câmp magnetic ridicat către regiunea de câmp magnetic nul. Din dependența de temperatură a acestei mărimi, magnetizarea de saturație la temperatura de 0 K a fost estimată la 19.0 ± 0.5 emu/g (de oxid de fier) (Figura IV.1.3.6).

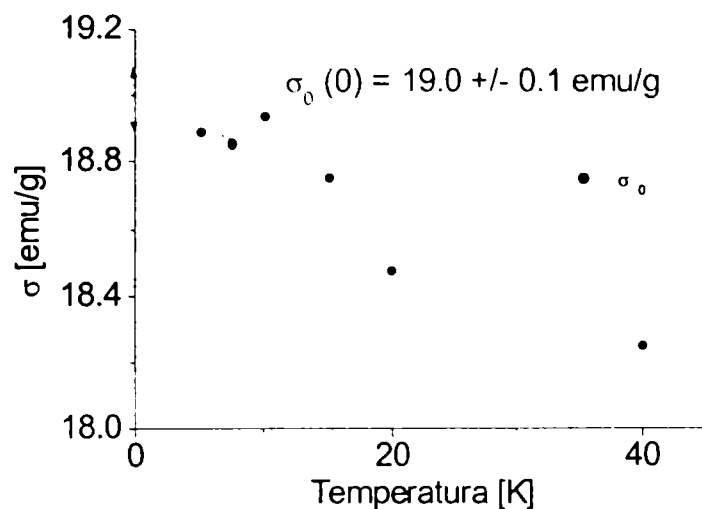


Fig.IV.1.3.6. Estimarea magnetizării de saturație specifice la 0 K.

În Figura IV.1.3.7 se prezintă o aproximare grosieră a temperaturii de tranziție Curie T_C prin extrapolarea punctelor experimentale ale magnetizării înregistrate în intervalul 5-300K spre temperaturi ridicate. Rezultă valoarea de 650K ca limită superioară posibilă a stării ordonate magnetic.

Din mărimea atât a T_C cât și a magnetizării de saturație σ_0 (mult mai scăzute decât cele corespunzătoare nanoparticulelor de maghemită de dimensiuni similare) rezultă că această fază ferimagnetică este diferită de γ - Fe_2O_3 .

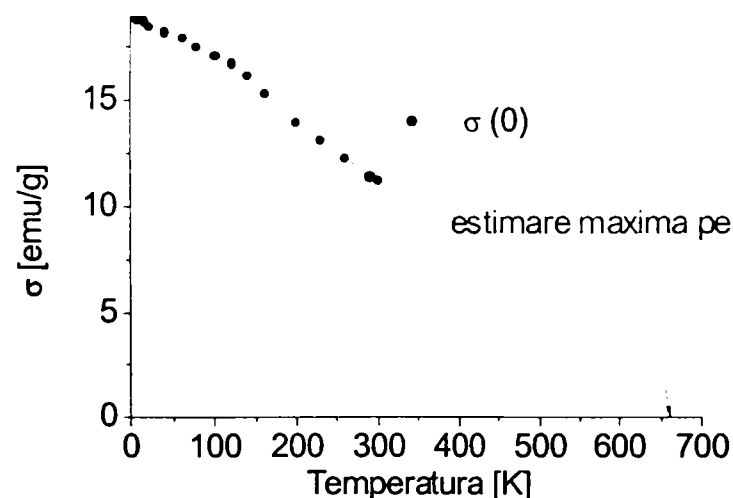


Fig.IV.1.3.7. Estimarea temperaturii Curie din dependența de temperatură a magnetizării.

IV.1.3.4. Concluzii

Creșterea cantității de acid acetic (de circa 6 ori) în sistem utilizat ca și catalizator în cursul tranziției sol-la-gel pare să aibă un efect favorabil asupra formării fazei ϵ - Fe_2O_3 ca fază majoritară fără a fi impurificată cu hematită. O cantitate însemnată de fază cristalină se află în stare superparamagnetică. Se poate presupune că, prin tratament termic adecvat, dimensiunea particulelor poate să crească corespunzător mărind componenta ferimagnetică. Din măsurători magnetice s-a estimat magnetizarea de saturație a fazei epsilon la ~ 19 emu/g.

IV.1.4. Prepararea sol-gel a nanocompozitelor cu conținut de 29 % Fe₂O₃ în diferite condiții umede și tratament termic în aer

IV.1.4.1. Introducere

În cele ce urmează sunt prezentate condițiile de obținere și caracterizarea nanocompozitelor în sistemul Fe₂O₃ – SiO₂, la compoziție calculată de 29 % Fe₂O₃. S-a realizat sinteza sol-gel în cataliză acidă, la temperatura camerei. Condițiile de sinteză au fost menținute constante conform celor descrise în secțiunea IV.1.2., cu mențiunea ca s-au utilizat aditivi diferiți și anume: acid acetic, respectiv hidrazină.

IV.1.4.2. Experimental

Proba G4

- precursori: azotat feric nonahidratat (Riedel-de Haen, 96%) și tetraoxid de siliciu, TEOS, (Fluka, 98%);
- mediul de reacție: apă+etanol;
- CH₃COOH 0.01% vol.

Proba Gh3

- precursori: azotat feric nonahidratat (Riedel-de Haen, 96%) și tetraoxid de siliciu, TEOS, (Fluka, 98%);
- mediul de reacție: apă+etanol;
- hidrazina/Fe=0.1 raport molar.

Tratamentul termic al probelor G4 și Gh3

Gelurile umede au fost obținute la temperatura camerei și uscate la 60°C timp de 14 ore, după care au fost mojarate și calcinate în aer, în intervalul de temperatura 300-900°C cu pași de 100°C până la 900°C, cu palier de 3 ore la 300 și 900°C.

Metode de investigație

- Spectroscopie Mössbauer la temperatura camerei;
- Difracție de raze X.

IV.1.4.3. Rezultate și Discuții

În cazul probei G4 900 preparată utilizând acid acetic ca aditiv, se observă formarea hematitei bine cristalizate (~92 %), după cum se observă din parametrii spectrali hiperfini (deplasare izomeră - 0.37 mm/s, scindare cvadripolară - 0.20 mm/s și câmp hiperfin - 51.8 T), alături de o cantitate mică de componentă magnetic dezordonată la temperatura camerei (~8 %) (Figura IV.1.4.1).

Proba preparată cu aditiv hidrazină Gh3 900 prezintă o structură cristalină formată din două faze, ε-Fe₂O₃ și α-Fe₂O₃, după cum rezultă din difractograma de raze X prezentată (Figura IV.1.4.2a). Ca o consecință, spectrul Mössbauer al probei Gh3 900 (Figura IV.1.4.2b) este mai complex, prezentând 4 subspectre specifice fazei ε-Fe₂O₃ ordonate magnetic (cu valori ale câmpului hiperfin de 45,5 T, 44,7 T, 39,5 T și respectiv 26,3 T) cu intensitatea relativă de 68 %. În spectrul total al probei au fost

identificate alte 4 subspectre. Unul este atribuit hematitei (24 %) (câmpul hiperfin 51.4T), iar celelalte trei subspectre sunt specifice fierului în stare superparamagnetică și/sau paramagnetică. Valoarea experimentală mai scăzută a câmpului hiperfin pentru hematită este o indicație clară a faptului că particulele au dimensiuni foarte mici. În total spectrul Mössbauer global al probei Gh3 900 este alcătuit din 8 subspectre.

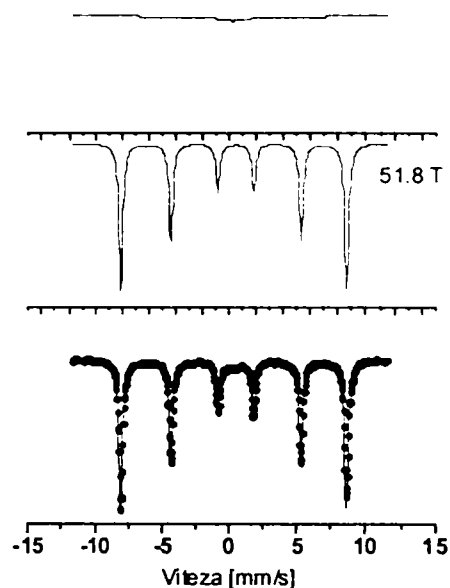


Fig.IV.1.4.1. Spectrul Mössbauer al probei G4 900 înregistrat la 300K.

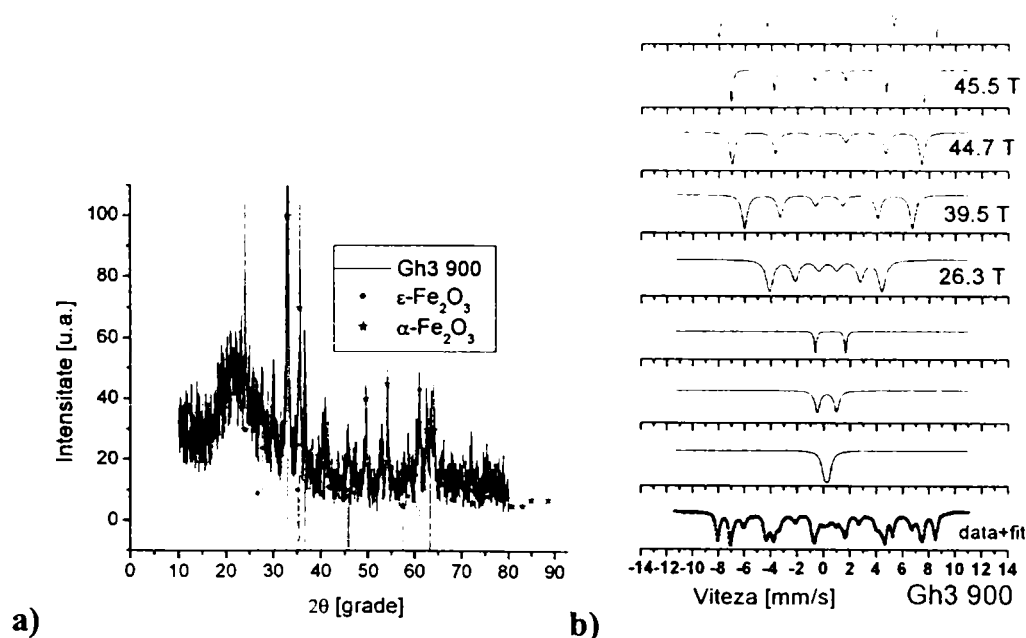


Fig. IV.1.4.2. Difractograma XRD (a) și spectrul Mössbauer la temperatura camerei pentru proba Gh3 900 (b).

IV.1.4.4. Concluzii

După cum rezultă din investigațiile efectuate, în condițiile date, prezența acidului acetic în mediul de reacție în cantitate foarte mică (0.01% vol.) favorizează net formarea fazei cristaline α -Fe₂O₃, hematita, bine cristalizată, iar spectrul Mössbauer

experimental pune în evidență prezența unui mic procent de oxid de fier amorf sau având particule foarte mici.

Utilizarea ca aditiv a hidrazinei, în comparație cu cazul anterior, schimbă rezultatele obținute prin apariția în sistem a fazei cristaline ϵ -Fe₂O₃ alături de hematită. Din parametrii hiperfini rezultați prin aproximarea numerică (fit) a spectrului Mössbauer s-au identificat aceleași faze cristaline observate și în difractograma cu raze X. În plus, abaterile valorilor experimentale ale câmpului hiperfin al hematitei (valori mai scăzute), de la valorile normale, pun în evidență starea de dispersie avansată, la scala nanometrică, a particulelor de oxid de fier în matricea de silice.

IV.1.5. Sinteza sol-gel, în două etape, prin utilizarea unor precursori feroși

IV.1.5.1. Introducere

În secțiunea de față sunt prezentate sinteza și caracterizarea unor nanocompozite de oxid de fier în matrice de silice preparate prin metoda sol-gel pornind de la precursori feroși. Tratamentul termic a fost condus în condiții diferite și anume în vid și în atmosferă de azot. Motivația abordării acestor sisteme are la bază observațiile asupra faptului că precursorii feroși favorizează formarea fazei spinelice [108].

IV.1.5.2. Experimental

Sintezele sol-gel s-au realizat în două etape de hidroliză-condensare urmând procedura descrisă în subcapitolul 1.3.

Proba AAC2a

- precursori: acetilacetonat de fier(II) (Aldrich, 99.95%) și tetraoxid de siliciu, TEOS, (Fluka, 98%);
- mediul de reacție: apă+etanol;
- concentrația oxidului de fier în compozit: 26 %.

Proba AC2a

- precursori: acetat de fier(II) (Aldrich, 95%) și tetraoxid de siliciu, TEOS, (Fluka, 98%);
- mediul de reacție: apă+etanol;
- concentrația oxidului de fier în compozit: 26 %.

Într-o primă etapă s-a realizat amestecul reactanților, timp de 20 de minute, după care solul a fost lăsat în repaos la temperatura camerei. În a doua etapă, decalată în timp, pentru ca procesul de hidroliză a alcoxidului de siliciu să se amorseze, proba de sol de silice a fost împărțită în două și fiecărei părți prehidrolizate i s-a adăugat soluția etanolică corespunzătoare, respectiv acetilacetonat de fier (proba AAC2a) și acetat de fier (proba AC2a).

Gelurile au fost obținute în decurs de două zile datorită efectului catalitic suplimentar exercitat de grupările acetilacetonat și acetat [142].

După uscarea la 60°C timp de 48 de ore, xerogelurile au fost măcinate fin și tratate termic în vid la 300°C (palier de 3 ore). Într-o a doua etapă probele rezultate după prima calcinare în vid, au fost tratate în continuare la 400°C în curent de azot timp de 3 ore.

Metode de investigație

- Analiza termică cuplată cu spectrometrie de masă;
- Spectroscopie IR;
- Difracție de raze X;
- Microscopie electronică de transmisie;
- Spectroscopie Mössbauer la temperatura camerei și 77K;
- Magnetometrie VSM.

IV.1.5.3. Rezultate și Discuții

Analiza termică cuplată cu spectrometrie de masă

Pentru a urmări evoluția termică a probelor de xerogel (AC2a și AAC2a) acestea au fost investigate prin analiza termică cuplată la spectrometrie de masă. Încălzirea probelor s-a realizat în intervalul 20-550°C la o viteză de 5°C/min în curent de argon (proba AC2a Figura IV.1.5.1 și proba AAC2a Figura IV.1.5.2).

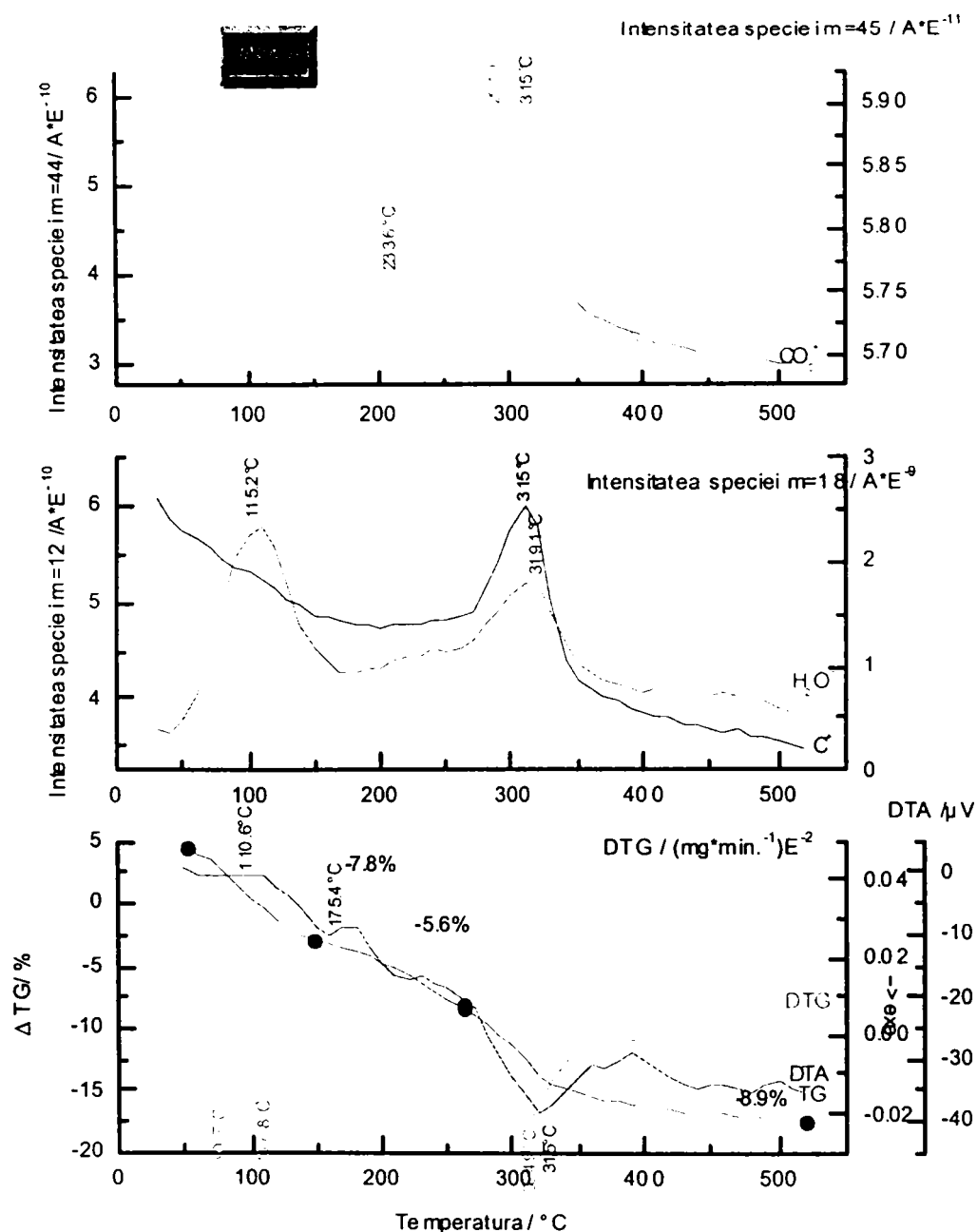


Fig.IV.1.5.1. Evoluția termică a probei AC2a.

Proba derivată din acetat prezintă o pierdere de masă, pe întreg intervalul termic de 22,3%, mai mică decât proba derivată din acetilacetonat, respectiv 48.3%. În cazul probei AC2a eliminarea din sistem a apei, etanolului și speciilor care conțin carbon s-a realizat treptat. Efectul exoterm cu maximum situat în jurul temperaturii de 315°C, când sunt eliminate cu intensitate maximă speciile cu conținut de carbon, poate fi asociat procesului de cristalizare a magnetitei, posibil la această temperatură [108].

Proba de xerogel AAC2a suferă o pierdere ponderală semnificativă, înregistrată pe curba TG, la temperatura de 180°C. Procentual, partea organică (cu conținut de carbon) în acest caz este mai însemnată. În consecință efectul mediului reducător generat de acestea este de așteptat să fie de asemenea mai pronunțat decât în primul caz. Procesul de formare a magnetitei este asociat picului exoterm situat pe ATD la aproximativ 360°C.

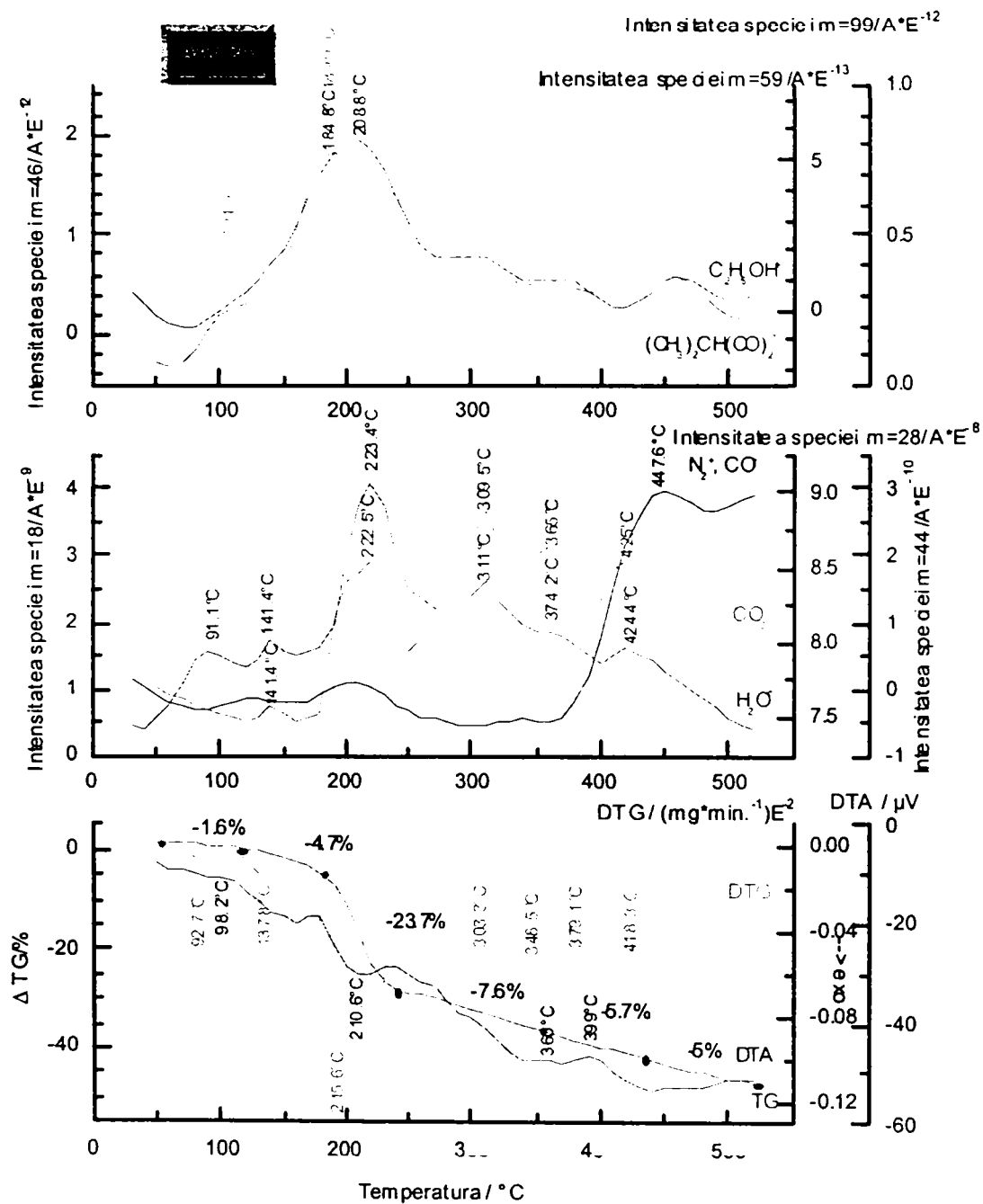


Fig.IV.1.5.2. Evoluția termică a probei AC2a.

Spectroscopie în infraroșu

Spectrele în domeniu infraroșu, măsurate în domeniul $4000-200\text{ cm}^{-1}$, pe pulberile rezultate după tratamentul termic în condițiile analizei termice, (probele AAC2a 550 și AC2a 550) sunt prezentate în Figura IV.1.5.3. Prezența apei și grupărilor hidroxil de suprafață este semnalată prin benzile extinse din intervalele $3400-3500\text{ cm}^{-1}$ și $1620-1640\text{ cm}^{-1}$. Benzile corespunzătoare vibrațiilor de alungire ale legăturilor C-H situate la $\sim 2300-2500\text{ cm}^{-1}$, iar cele de deformare la $\sim 1375\text{ cm}^{-1}$ în proba derivată din acetat dovedesc faptul că aceste compozite mai conțin urme organice reziduale. Vibrațiile simetrice caracteristice legăturilor siloxanice Si-O-Si sunt reprezentate prin banda de la 790 cm^{-1} [148]. Benzile atribuite vibrațiilor de alungire antisimetrice (1100 cm^{-1}) ale acelorași legături, în spectrul experimental sunt deplasate spre numere de undă mai mici (1078 cm^{-1} – AC2a 550, respectiv 1060 cm^{-1} – AAC2a 550), deplasare care poate fi considerată ca o dovadă a prezenței în sistem a magnetitei (având o bandă caracteristică la 1024 cm^{-1}). Caracteristicile spectrale corespunzătoare vibrațiilor de deformare ale - Si –O–Si - (normal situate la 460 cm^{-1}) sunt de asemenea deplasate în același sens, situându-se la aproximativ 452 cm^{-1} , în cazul ambelor probe fapt ce poate fi pus pe seama influenței vibrațiilor legăturilor Fe-O-Fe ale oxidului de fier, în acest interval de numere de undă [200]. Proba AAC2a 550 prezintă o bandă bine dezvoltată la 528 cm^{-1} , specifică legăturilor Fe-O-Fe în magnetită [108].

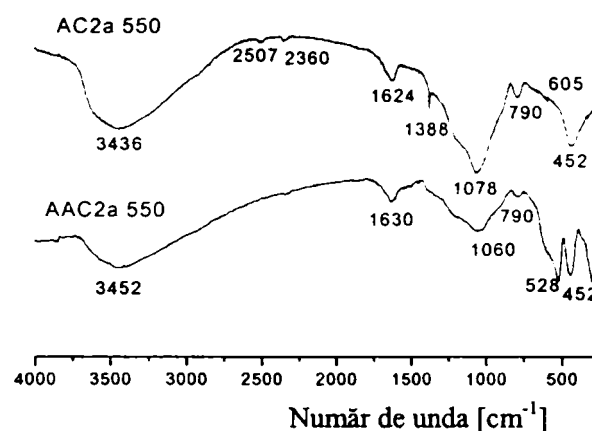


Fig. IV.1.5.3. Spectrul în infraroșu al probelor AC2a, respectiv AAC2a calcinate la temperatura de 550°C .

Difracție de raze X

Diagramele de difracție au fost înregistrate pentru probele calcinate la 400°C (AC2a 400 și AAC2a 400) și sunt prezentate în Figura IV.1.5.4.

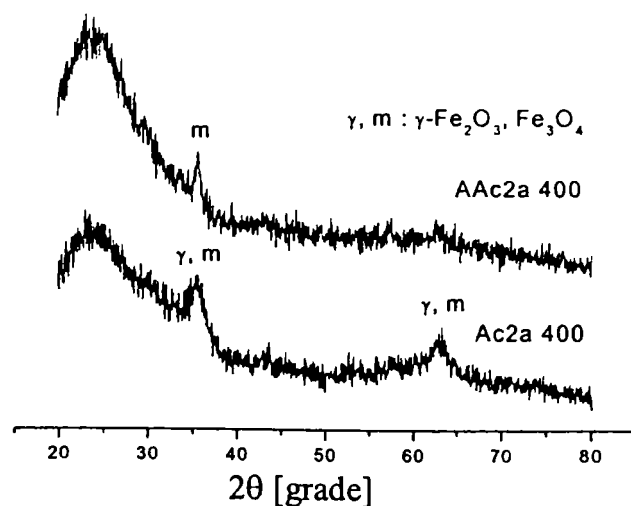


Fig. IV.1.5.4. Difractograme XRD ale probelor AC2a400, și AAC2a 400.

Deși zgomotul de fond prezintă o amplitudine însemnată, (datorită stării amorfe și de dispersie avansată nanometrică a fazei cristaline) totuși se observă clar apariția liniilor de difracție caracteristice unei faze spinelice, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și/sau magnetită. Nu este exclusă posibilitatea existenței unei fracțiuni de oxid de fier în stare amorfă.

Microscopia electronică de transmisie TEM

Imaginile de microscopie TEM (Figura IV.1.5.5.) evidențiază caracterul majoritar amorf al compozitelor obținute. În același timp se observă clar distribuția uniformă și forma particulelor de oxid de fier în matricea de silice.

Atât prin aplicarea relației Scherrer (XRD) cât și din analiză statistică (TEM), a rezultat că domeniul de dispersie al dimensiunilor particulelor este sub 4-5 nm.

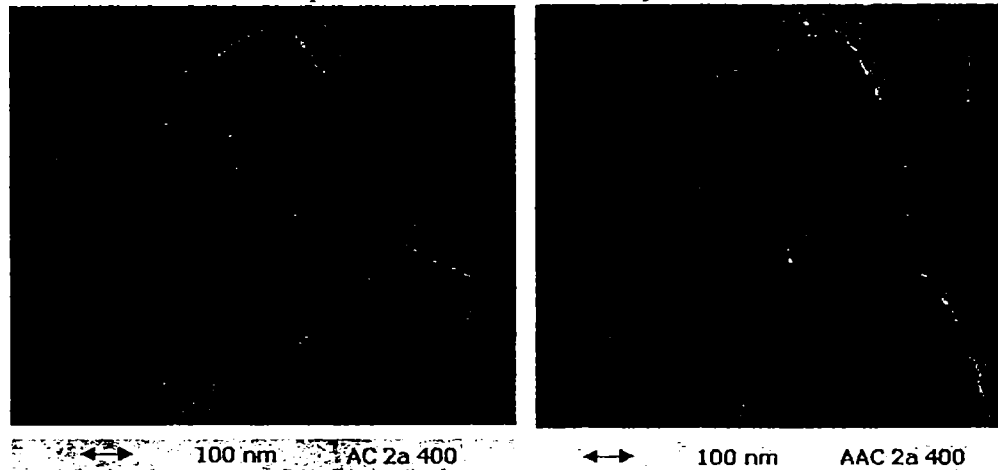


Fig. IV.1.5.5. Imagini TEM ale probelor AC2a 400, respectiv AAC2a 400.

Spectroscopia Mössbauer

Spectroscopia Mössbauer oferă informații noi și complementare pentru ambele probe, investigate prin XRD, AC2a 400 și respectiv AAC2a 400 (spectre Mössbauer la 293 și 77K).

Spectrul Mössbauer realizat la temperatura camerei (293K) al probei AC2a 400 poate fi descompus în trei dublete, probabil datorate pozițiilor neechivalente ocupate de ionii ferici în structura dezvoltată. Parametrii de scindare cvadripolară, $\Delta E_Q = 0.54$ mm/s și $\Delta E_Q = 0.91$ mm/s pot fi atribuiți speciilor ionice aflate în miezul particulelor de oxid de fier, iar valoarea $\Delta E_Q = 1.37$ mm/s poate fi asociată atomilor fierului situați în poziții distorsionate de la suprafața nanoparticulelor [183]. Toate valorile observate ale deplasărilor izomere (chimice) corespund cationului feric.

Prin răcirea avansată a sistemului de nanoparticule este de așteptat ca acesta să tindă spre o stare magnetică ordonată [175] ceea ce se și întâmplă, fapt observat din spectrul Mössbauer experimental, măsurat la 77 K, prin modificarea structurii spectrului. Apariția unui sextet cu câmpul hiperfin de 45.7 T, deplasarea izomeră de 0.46 mm/s și scindarea cvadripolară tinzând spre zero sugerează faptul că faza cristalină, ordonată magnetic la această temperatură, este maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) cu particule extrem de fine (Figura IV.1.5.6.).

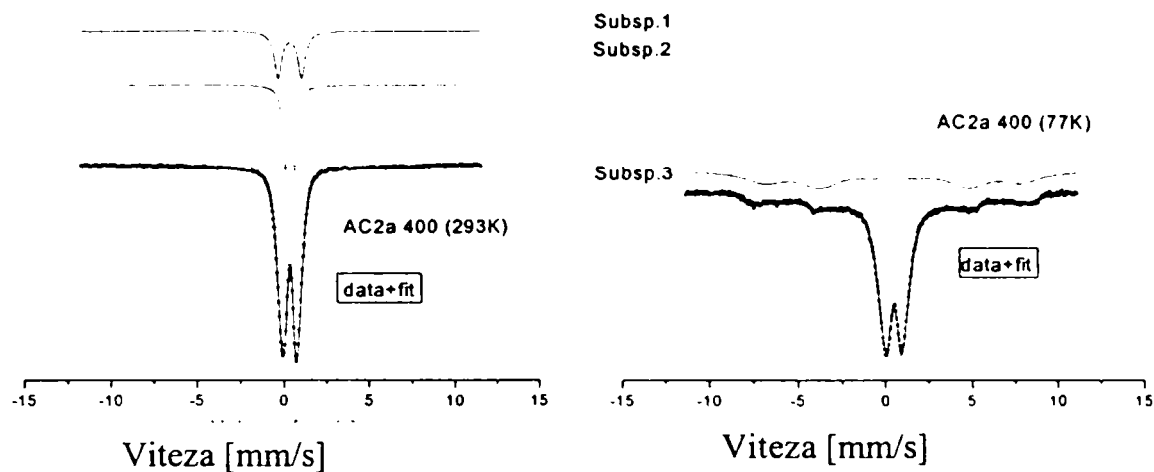


Fig. IV.1.5.6. Spectrele ale probei AC2a 400 înregistrate la 293K, respectiv 77K.

Spectrul Mössbauer realizat la temperatura camerei (293K) al probei derivată din acetilacetonat de fier (AAC2a 400) constă în două dublete, atribuite fierului cu comportament (super-)paramagnetic (Figura IV.1.5.6). O mică fracțiune (8.7%) din aria totală a spectrului (singlet) corespunde procentului de oxid de fier în stare amorfă. Un procent de 27.8 % oxid de fier se ordonează magnetic prin răcirea sistemului de nanoparticule, fracțiune care a fost estimată din aria spectrului Mössbauer (sextete) la temperatura de 77K. Parametrii hiperfini ai spectrului Mössbauer la temperatura azotului lichid realizat pentru proba AAC2a 400 sunt în acord cu valorile raportate de Lakamp și colab. [201], privind ionii de fier distribuiți în cele două subrețele (octaedrică și tetraedrică) ale fazei spinelice a magnetitei (Tabelul IV.1.5.1).

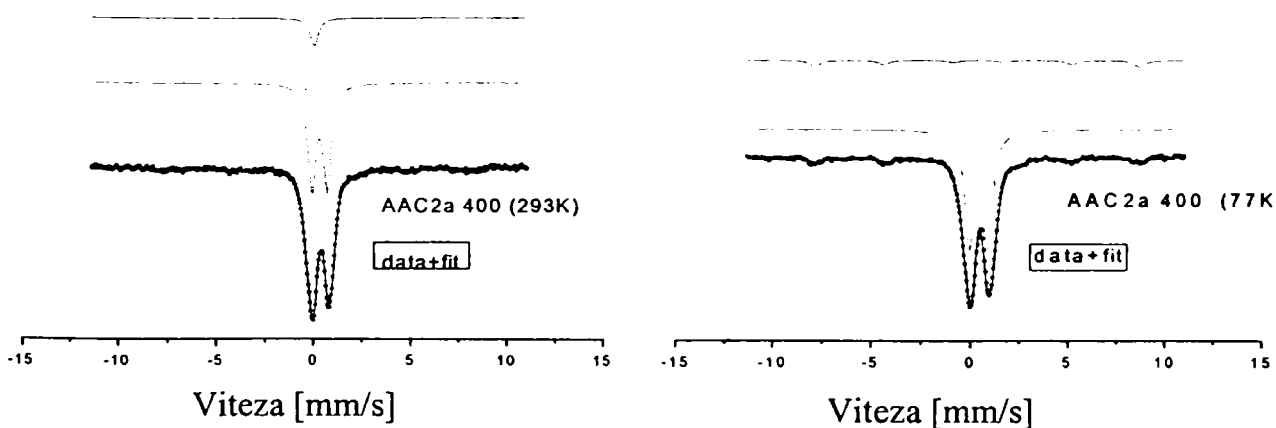


Fig. IV.1.5.6. Spectrele Mössbauer ale probei AAC2a 400 înregistrate la 293K, respectiv 77K.

Tabelul IV.1.5.1. Parametrii hiperfini ai probelor AC2a 400 și AAC2a 400 înregistrați la 293K, respectiv 77K.

Proba/Temp. de măsurare	Deplasare izomeră δ [mm/s]	Scindare cvadrupolară $2E_Q$ [mm/s]	Câmp hiperfin H_{hf} [T]	Aria relativă [%]
AC2a 400 293K	0.35	0.54	-	27.9
	0.33	1.37	-	23.7
	0.34	0.91	-	48.4
AC2a 400 77K	0.47	0.74	-	7.2
	0.45	1.14	-	56.3
	0.46	-0.01	45.7	36.5
AAC2a 400 293K	0.12	-	-	8.7
	0.36	0.78	-	62.4
	0.35	1.31	-	29.0
AAC2a 400 77K	0.40	0.94	-	51.1
	0.64	0.94	-	11.1
	0.43	-0.01	51.5	6.4
	1.13	-0.09	57.8	21.4

Magnetometrie VSM

Măsurătorile magnetice au fost realizate prin magnetometrie VSM, la temperatura camerei, utilizând un câmp magnetic de 2T, asupra probelor AC2a 400 și AAC2a 400 (Figura IV.1.5.7). Ambele probe prezintă o comportare superparamagnetică chiar la temperatura obișnuită. Acestea prezintă un moment magnetic net, iar câmpul coercitiv este zero. Se observă că probele nu se saturează magnetic la creșterea câmpului aplicat dovedind odată în plus caracterul lor superparamagnetic.

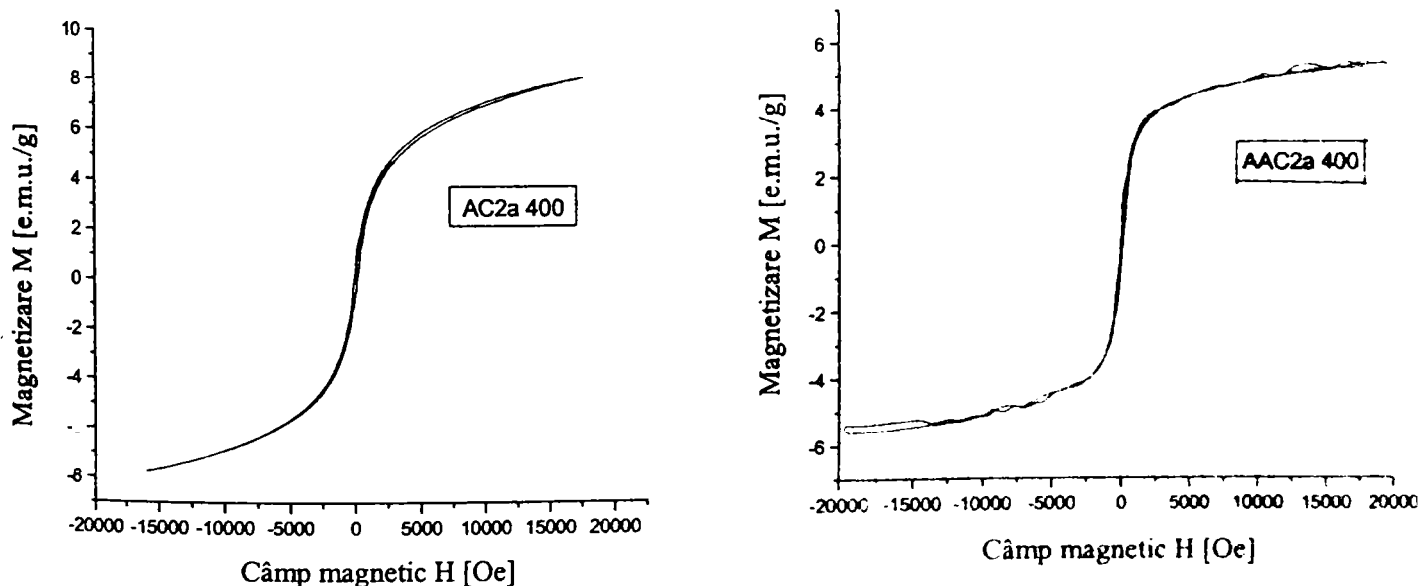


Fig. IV.1.5.7. Curbele de magnetizare ale probelor AC2a 400 și AAC2a 400 înregistrate la 293K în câmp magnetic de 2T.

IV.1.5.4. Concluzii

Strategia adoptată pentru obținerea unor nanocompozite cu proprietăți magnetice neobișnuite, prin conducerea tratamentului termic în două etape succesive, la 300 °C și 400 °C schimbând atmosfera de ardere de la vid la azot a dat rezultate foarte apropiate de cele scontate. Prin utilizarea unor săruri feroase, acetat și acetilacetonat, ca precursori s-au obținut sisteme de nanoparticule de oxid de fier de dimensiuni extrem de mici (estimate sub 4-5 nm). Faza cristalină obținută are o structură predominant spinelică și poate fi atribuită maghemitei ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (proba AC2a 400) sau magnetitei (Fe_3O_4) (proba AAC2a 400), neexcluzând posibilitatea ca aceste două specii cristaline să se afle în amestec. Global, ambele probe de nanocompozit, obținute prin sinteza sol-gel, la temperaturi relativ joase (300 °C și 400 °C) prezintă o comportare superparamagnetică la temperatura obișnuită.

IV.1.6. Prepararea nanocompozitelor $Fe_2O_3-SiO_2$ cu conținut de maghemită și /sau magnetită în intervalul de concentrații 5-100 % Fe_2O_3

IV.1.6.1. Introducere

Influența Si^{4+} asupra procesului de cristalizare a oxizilor sau oxi-hidroxizilor de fier, cu alte cuvinte asupra compoziției fazale care se dezvoltă prin procese umede și/sau prin tratament termic s-a aflat în atenția cercetătorilor, iar unele rezultate sunt raportate în literatura de specialitate [202], [203], [204]. Prezența Si^{4+} în soluțiile care conțin ioni de fier pare să influențeze profund evoluția sistemului, constatându-se implicații în natura, forma și dimensiunea speciilor precipitate ale fierului chiar la un conținut scăzut al cationilor de siliciu [205].

Din punct de vedere compozițional, influența Si^{4+} s-a evaluat în domenii restrânse, (până la o concentrație maximă de 50 %) asociate unor sisteme particulare studiate din diferite motive. Nu s-a găsit un studiu sistematic, pe un domeniu extins de concentrații ale fierului în sistemul $Fe_2O_3-SiO_2$.

În secțiunea de față s-au luat în considerare rapoarte ale componentilor din sistem în care concentrația Fe_2O_3 depășește 50%. Pentru a avea o referință adecvată, obținută în condiții cât mai apropiate s-a sintetizat o proba fără SiO_2 , altfel spus, proba cu concentrația calculată de 100 % Fe_2O_3 . Unul din principiile care a fost respectat în cursul proiectării experimentului a fost acela de a menține raportul Fe/parte organică constant, pe baza informațiilor culese din literatură și a experienței proprii. Raportul Fe/parte organică este considerat responsabil în procesul de reducere a cationilor Fe^{3+} la Fe^{2+} [25] și în ultimă instanță pentru favorizarea nucleării și dezvoltării fazei cubice spinelice.

În experimentul realizat, sinteza probelor de nanocompozit s-a realizat prin sol-gel, urmat de două etape succesive de calcinare în vid, respectiv în atmosferă de azot. Efectul atmosferei în care are loc tratamentul termic s-a dovedit remarcabil în formarea magnetitei.

IV.1.6.2. Experimental

Sinteza sol-gel

- precursori: azotat feric (Riedel-de Haen, 96%) și tetraoxid de siliciu, TEOS, (Fluka, 98%);
- mediul de reacție: apă+ etanol (EtOH) și izopropanol ($iPrOH$);
- catalizator: acidul acetic (CH_3COOH) la raport $CH_3COOH/TEOS = 2$;
- Concentrațiile au fost alese în intervalul 5% -100% gr. Fe_2O_3 .

Probele xerogel au fost obținute prin metoda sol-gel dintr-un sol conținând azotat feric și TEOS, în prezența unui amestec de alcooli, etanol și izopropanol, și de asemenea apă. Catalizatorul utilizat a fost acidul acetic. Raportul de hidroliză a fost menținut constant pe tot parcursul experimentului, în schimb s-a variat concentrația fierului într-un domeniu extins de compoziții, după cum este prezentat în Figura IV.1.6.1.

Notarea probelor s-a făcut pornind de la un simbol generic, SX T, în care X reprezintă conținutul procentual țintă de Fe_2O_3 , iar T este temperatura de tratament termic. S-au sintetizat în total zece probe xerogel, S1-S10, din care proba S10 este o

excepție pentru ca nu este o probă de nanocompozit, concentrația SiO_2 în aceasta probă fiind nulă, iar concentrația calculată este 100% gr. Fe_2O_3 . Cele 9 probe, S1-S9 pot la rândul lor să fie grupate în 2 categorii. Probele S1-S6 practic sunt probe de nanocompozit în care oxidul de fier este dispersat în matrice de silice. Probele S7-S9 însă pot fi privite și ca nanocompozite în care nanoparticulele de oxid de fier sunt acoperite cu silice.

Gelifierea probelor a avut loc la temperatura de 30°C iar probele de gel S1-S6 obținute au fost transparente, clare, omogene spre deosebire de probele S7-S10 care sunt opace datorită conținutului scăzut de silice, dar omogene. Totuși, trebuie remarcat faptul că gelifierea a fost completă, la aceasta temperatură pentru toate probele pe întregul domeniu de concentrații.

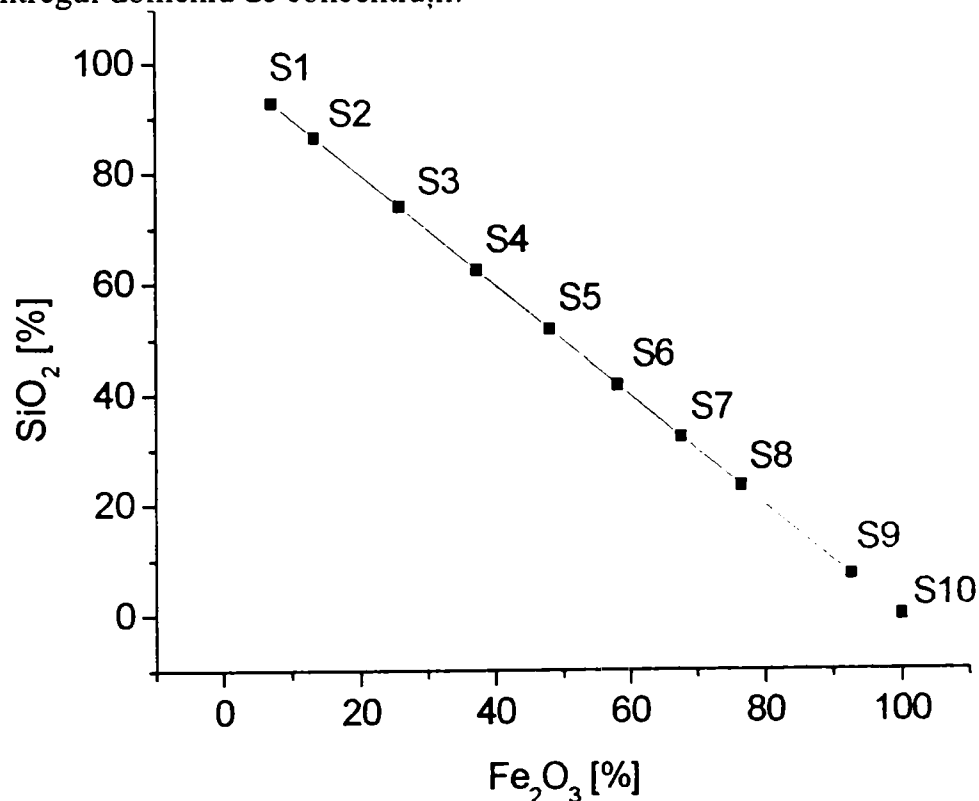


Fig. IV.1.6.1. Reprezentarea grafică a compozițiilor calculate [gr.%] în sistemul Fe_2O_3 - SiO_2 .

După uscarea probelor la 60°C timp de 48 h, xerogelurile au fost mojarate într-un mojar de agat și tratate termic în vid la 300°C (palier de 3 ore). Ulterior s-a realizat a doua etapă de tratament termic în intervalul de temperaturi de 400 - 600°C în aer sau în curent de azot cu palier de 3 ore.

IV.1.6.3. Rezultate și Discuții

Evoluția termică a probei de referință S10 (100% oxid feric) (Figura IV.1.6.2) a fost evaluată prin analiza termică cuplată cu spectrometrie de masă, în curent de argon utilizând un creuzet de alumină; încălzirea s-a realizat în intervalul de temperatură 20 - 550°C , cu viteza de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Pierderea ponderală cea mai importantă are loc în domeniul de temperaturi 230 - 240°C . În primul stadiu, între temperatura camerei și 150°C , pierderea de masă de 10.8 % corespunde în primul rând eliminării resturilor de etanol (solvent) în jur de 60 - 70°C (rezultând din curba MS). Apoi apa adsorbită fizic părăsește sistemul cu viteză maximă la 114°C (din curba MS plus efectul endoterm

asociat de pe curba ATD la $\sim 122^\circ\text{C}$), specii ușor de îndepărtat întrucât nu prezintă legături puternice cu suprafața solidă. Pierderea de masă mai poate fi atribuită descompunerii și eliminării azotaților din sistem sub formă de oxizi de azot (NO și NO_2).

Carbonizarea părții organice începe la temperaturi mai ridicate de 100°C . În intervalul $170\text{--}235^\circ\text{C}$ sunt eliminați solvenții rămași sau mai puțin volatili, continuă eliminarea oxizilor de azot și are loc îndepărtarea din sistem a apei legate a grupărilor hidroxil de suprafață și are loc oxidarea carbonului (în graficele MS apare un semnal caracteristic CO_2). Pierderea de masă în acest interval este de 22.5%.

Al treilea stadiu al evoluției termice, până la 400°C (pierdere de masă 7.3%), constă în continuarea eliminării, cu o intensitate mai scăzută, a resturilor organice prin oxidare, fenomen care are loc pe seama reducerii speciilor chimice din vecinătate, inclusiv ionii Fe^{3+} , contribuind la favorizarea procesului de formare a magnetitei. Efectul exoterm marcat pe curba ATD în intervalul $280\text{--}310^\circ\text{C}$ pare să confirme această supoziție.

La temperaturi mai mari decât 400°C , pe curba TG se înregistrează o scădere a masei probei doar de 0.3%, ceea ce indică faptul că în sistem se regăsesc doar faze oxidice, mai mult sau mai puțin cristalizate, depinzând de durata tratamentului termic.

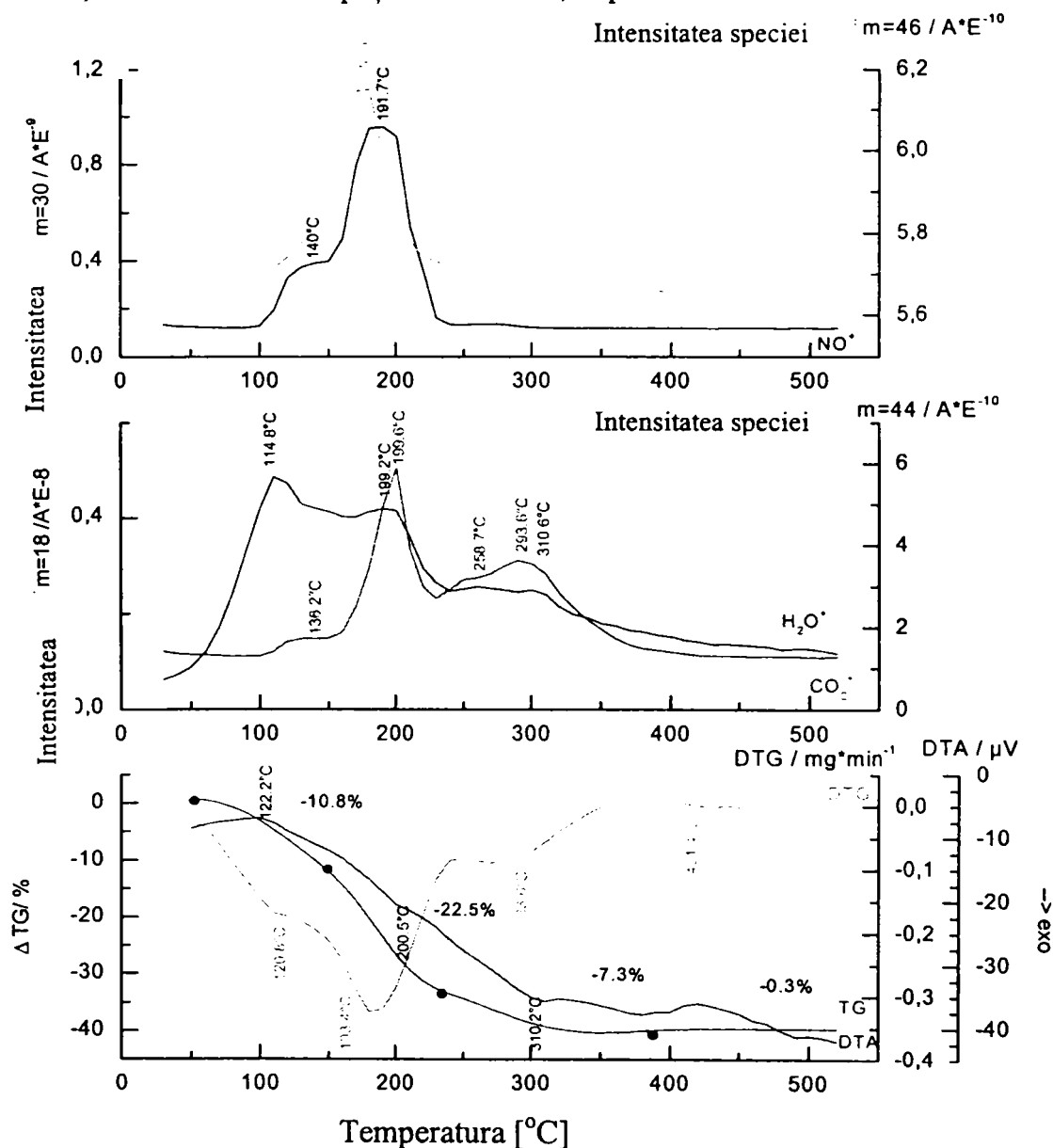


Fig.IV.1.6.2. Evoluția termică a probei S10 (analize TG, ATD, DTG și MS).

Investigații structurale și magnetice asupra seriei de probe S1-S10 tratate termic diferentiat

Tratament termic în vid la 300°C

Difractia de raze X

Difractogramele probelor S1 300 și S2 300 (Figura IV.1.6.3) nu prezintă linii de difracție nete. În cazul probei S3 300 principalele linii de difracție observate sunt atribuite structurii spinelice a maghemitei. Probele S4 300, S5 300 și S6 300 prezintă maxime de difracție largite, cu intensități modeste, greu de atribuit cu precizie unei anumite faze. Această trăsătură a caracteristicilor de difracție, ale probelor calcinate la 300°C poate fi pusă fie pe seama faptului ca o mare parte a sistemului oxidic este în stare amorfă fie datorită faptului că, deși în mare parte cristalizați, oxizii de fier se găsesc sub formă de particule de dimensiuni extrem de reduse. În cazul probelor și mai concentrate în oxizi de fier S6 300, S7 300, S8 300, S9 300 și S10 300 se remarcă prezența unor maxime de difracție mai intense, dar destul de largite, fapt ce dovedește că oxidul de fier se găsește în stare cristalină, dar dimensiunile particulelor nanometrice sunt de asemenea destul de scăzute, la această temperatură.

Faza cristalină predominantă, identificată în difractogramele probelor S6 300-S10 300, este cubică spinelică (care ar putea fi atribuită maghemitei și/sau magnetitei). Pe lângă faza spinelică, în cazul probelor S6 300 și S7 300 pot fi identificate și reflexiile caracteristice hematitei.

Tratament termic în aer sau în curent de azot în intervalul 300°C-600°C

Din analiza termică rezultă că la 300°C este posibil să nu se elimine din sistem întreaga parte organică. În plus din difractogramele de raze X s-a observat lipsa liniilor de difracție la unele probe mai diluate în fier. De aceea s-au realizat ulterior alte tratamente termice diferențiate ale unor probe din seria obținută la 300°C în vid. Astfel s-au calcinat în atmosferă obișnuită, la 400°C două probe (S3 400 și S10 400). Pentru a obține o conversie mai bună din stare amorfă în stare cristalizată a oxizilor și în același timp pentru a evita oxidarea, o altă parte din probele calcinate în vid la 300 °C au fost tratate termic în azot la diferite temperaturi în intervalul 300°C - 600°C: S1 600 N, S4 600 N, S6 400 N, S8 300 N, S9 300 N. Difractogramele obținute prin investigații cu raze X ale probelor tratate termic în condițiile menționate sunt prezentate în Figura IV.1.6.3.

Tratament termic în aer la 400°C

Prin metoda Rietveld s-a obținut valoarea constantei de rețea în cazul probei S3 300 de 8.339Å, ceea ce înseamnă că faza cristalină spinelică este mai degrabă maghemita decât magnetita.

Spectrul XRD al probei S10 prezintă linii definite, bine dezvoltate ale maghemitei și magnetitei la 300 °C ($d_{Scherrer}=16$ nm), iar la 400 °C ($d_{Scherrer}=20$ nm) apar în plus linii de difracție ale hematitei.

Rezultatele analizei difractografice sunt confirmate prin spectroscopie Mössbauer și măsurători magnetometrice, la temperatura camerei (Fig. IV.1.6.4. și Fig. IV.1.6.5.). Magnetizarea este exprimată în unități convenționale: e.m.u./g de oxid de fier

În cazul probelor S1 300, S2 300, S3 300, S4 300, S5 300 și S6 300 spectrele Mössbauer înregistrate la temperatura camerei pot fi descompuse în dublete atribuite prezenței în sistem a oxidului de fier în stare para- ori superpara-magnetică. Cu creșterea concentrației oxidului de fier în matrice, ordonarea magnetică este evidențiată chiar la temperatura camerei prin scindarea spectrelor în sextete.

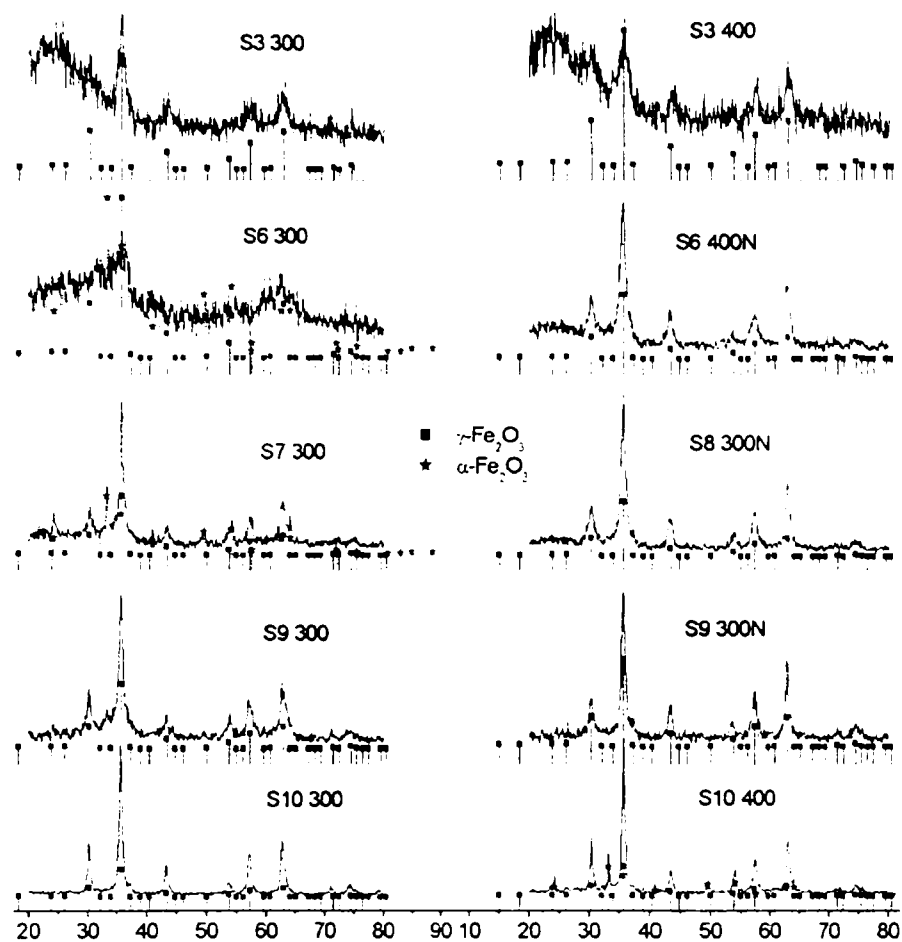


Fig.IV.1.6.3. Difractogramele probelor S3 300, S6 300, S7300, S9300, S10 300 și S6 400N, S8 300N, S9 300N și S10 400.

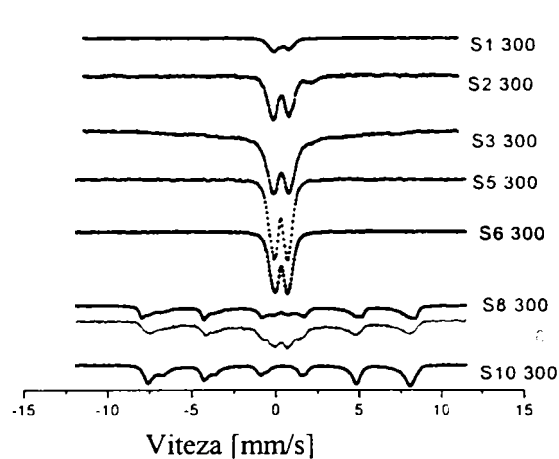


Fig.IV.1.6.4. Spectre Mossbauer ale probelor S 300.

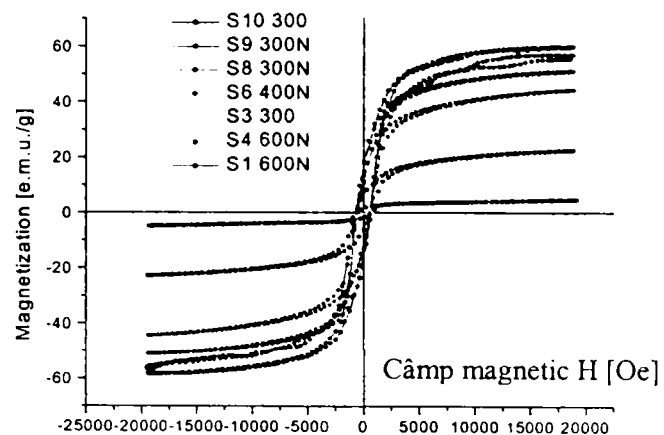


Fig.IV.1.6.5. Curbe de magnetizare ale unor probe din seria S.

Caracterul superparamagnetic al sistemelor de nanoparticule este evident în cazul probei S3 300, al căror spectre Mössbauer au fost înregistrate atât la 293K cât și la 78K și sunt prezentate în Figura IV.1.6.6, respectiv Figura IV.1.6.7. Parametrii hiperfini obținuți prin fitarea spectrelor Mössbauer sunt prezentați în Tabelul IV.1.6.1. Parametrii spectrali hiperfini ale tuturor probelor calcinate în vid la 300°C sunt dați în Tabelul IV.1.6.2.

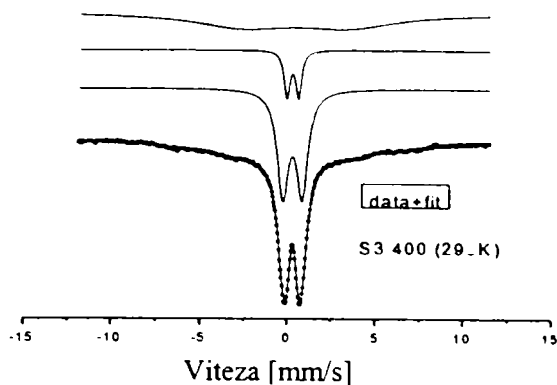


Fig.IV.1.6.6. Spectrul Mössbauer al S3 400 înregistrat la 293K.

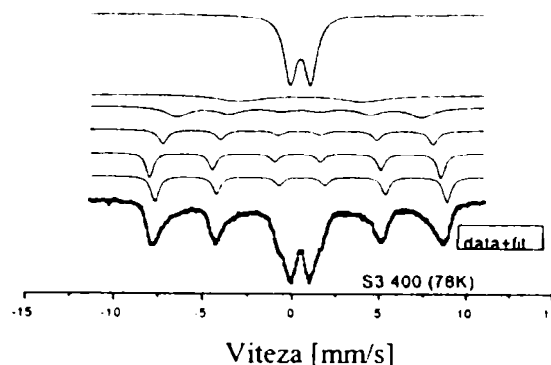


Fig.IV.1.6.7. Spectrul Mössbauer al S3 400 înregistrat la 78 K.

Spectrul Mössbauer, înregistrat la temperatura camerei, al probei S3 400 constă în două dublete corespunzând cationilor ferici Fe^{3+} situați în miezul nanoparticulelor ($\Delta E_Q = 0.68 \text{ mm/s}$), respectiv la suprafața acestora ($\Delta E_Q = 1.14 \text{ mm/s}$) [183]. O fracțiune importantă de particule (~55 %) prezintă dimensiuni corespunzătoare dimensiunii critice, dimensiune limită care marchează tranziția din starea superparamagnetică la starea magnetic ordonată.

Această constatare este confirmată de rezultatele obținute la 78 K, când ~56 % din aria spectrului Mössbauer este scindată în sextete. Toate sextetele au valori de scindare cvadripolară apropiate de zero. Sextetul având valoarea lui δ situată la 0.58 mm/s și câmpul hiperfin de 51.3 T poate fi atribuit maghemitei. Particulele de hematită, care se așteaptă să fie deja formate la 400°C, nu au fost observate a fi într-o stare magnetică ordonată, probabil din cauză că hematita este conținută într-o fracțiune de particule din cele mai mici cu comportament superparamagnetic. Celelalte trei sextete sunt atribuite magnetitei. Cationul Fe^{3+} coordonat tetraedric este caracterizat prin valori mai mici ale deplasării izomere, $\delta = 0.29 \text{ mm/s}$ cu un câmp hiperfin de 51.1 T. Două dintre pozițiile octaedrice ocupate prezintă valori ale deplasării izomere (chimice) (0.43 și 0.47 mm/s) și câmpului hiperfin (47.4 T, respectiv 42.9 T) apropiate. Luând în considerare aria spectrului corespunzătoare fracțiunii de nanoparticule aflate în stare blocată la temperaturi situate în jur de 293 K, se constată că această suprafață este aproximativ congruentă cu cea corespunzătoare fazei în stare de ordonare magnetică dedusă din spectrul Mössbauer la 78 K. Faptul că restul fazei nu este ordonată nici la această temperatură joasă (a azotului lichid) sugerează ideea că sistemul de nanoparticule al probei de compozit obținută în aceste condiții are o distribuție dimensională bimodală.

Tabelul IV.1.6.1. Parametrii hiperfini ai probei S3 400 la 293K și 78 K.

Proba/Temp. de măsurare	Deplasare izomeră δ [mm/s]	Scindare cvadripolară ΔE_Q [mm/s]	Câmp hiperfin H_{hf} [T]	Aria relativă [%]
S3 400 293K	0.34	0.68	-	11.5
	0.33	1.14	-	33.8
	0.49	Component larg	-	54.7
S3 400 78K	0.44	1.17		32.4
	0.51	Component larg		10.2
	0.29	-0.03	51.1	14.9
	0.43	-0.01	47.4	10.0
	0.47	0.03	42.9	17.3
	0.58	0.04	51.3	15.3

Tabelul 1.6.2. Parametrii Mössbauer ai probelor tratate în vid la 300°C.

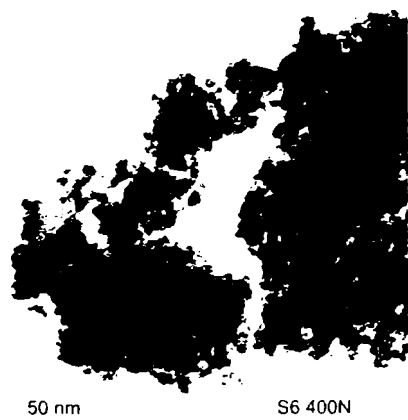
Proba/Temp. de măsurare	Deplasare izomera δ [mm/s]	Scindare cuadripolara ΔE_Q [mm/s]	Câmp hiperfin H_{hf} [T]	Aria relativă [%]
S1 300	0.20	0.27	-	13.0
	0.34	0.67	-	87.0
S2 300	0.36	0.78	-	54.3
	0.38	1.29	-	32.8
	0.92	Component larg	-	12.9
S3 300	0.36	0.74	-	15.5
	0.37	1.27	-	19.1
	0.62	Component larg	-	65.5
S4 300	0.34	0.54	-	36.5
	0.33	0.92	-	35.7
	0.33	1.36	-	24.8
S5 300	0.34	0.52	-	35.7
	0.33	0.92	-	40.9
	0.33	1.37	-	23.4
S6 300	0.34	0.54	-	46.4
	0.33	0.97	-	33.2
	0.33	1.39	-	20.4
S7 300	0.36	0.58	-	5.6
	0.35	0.96	-	21.3
	-0.01	Component larg	-	20.8
	0.28	-0.06	48.1	14.5
	0.44	-0.03	41.3	14.9
	0.55	-0.07	44.6	8.3
	0.56	-0.04	47.5	4.0
	0.38	-0.22	50.6	10.5
S8 300	0.34	0.75	-	4.8
	0.36	1.44	-	12.4
	0.40	Component larg	-	12.4
	0.28	-0.09	48.3	14.3
	0.48	0.03	38.2	12.7
	0.51	-0.05	44.5	24.9
	0.51	-0.05	48.1	4.0
	0.37	-0.22	50.6	14.5
S9 300	0.34	0.63	-	13.2
	0.33	1.22	-	5.3
	0.15	Component larg	-	27.1
	0.17	-0.08	48.6	7.8
	0.32	-0.02	39.5	21.6
	0.41	-0.04	44.8	16.4
	0.55	0.02	48.8	3.6
	0.38	-0.02	48.6	4.8
S10 300	0.92	Component larg	-	12.8
	0.16	-0.03	48.6	12.4
	0.30	-0.04	43.6	17.9
	0.53	0.04	48.7	9.1
	0.62	-0.02	45.1	27.9
	0.32	-0.01	48.7	20.0

Tratament termic în atmosferă de azot (300-600°C)

Tratamentul termic suplimentar s-a realizat în atmosferă de azot, la temperaturi superioare, în special pentru probele cu conținut scăzut de fier, pentru a promova procesul de cristalizare (S6 400 N). În cazul probelor mai concentrate în oxid de fier, tratamentul termic a fost practic repetat la temperatura constantă, schimbând doar atmosfera, și în scopul eliminării resturilor organice (proba S9 300 N). Probele cu concentrații de fier peste 50% și-au schimbat culoarea spre negru, după calcinarea în curent de azot. Aceasta indică orientativ faptul că s-a dezvoltat în sistem o cantitate apreciabilă de magnetită.

Difractogramele de raze X prezentate în Figura IV.1.6.3., evidențiază prin liniile de difracție specifice prezența fazei cubice spinelice maghemită și/sau magnetită ca principala fază cristalină în sistem. Explicația prezenței magnetitei ar putea consta în condițiile create în timpul arderii, lipsite de oxigen, favorabile reducerii ionilor ferici la ioni ferosi, mai ales că în sistem au apărut și gaze reducătoare (CO) rezultate de la descompunerea termică a resturilor organice. În aceleași condiții de calcinare se mai observă și tendința de creștere a dimensiunilor particulelor cu conținutul de oxid de fier. Diametrele medii obținute prin aplicarea formulei lui Scherrer cresc de la 12 nm în cazul probei S6 400N la 14 nm în cazul probei S9 300. Se observă că și tratamentul termic suplimentar, realizat la aceeași temperatură a favorizat creșterea diametrelor medii ale particulelor cristaline (diametrul mediu ~15 nm pentru proba S9 300N).

Particulele de oxid de fier dispersate în matrice prezintă o formă foarte apropiată de cea sferică, fiind parțial aglomerate și relativ omogen distribuite, după cum rezultă din imaginea de microscopie electronică din Figurile IV.1.6.8 și IV.1.6.9. Diametrele medii ale particulelor evaluate din microfotografiile TEM sunt 10.2 ± 1.6 nm și 12.3 ± 2.2 nm, pentru probele S6 400N și respectiv S10 300.



S6 400N



S10 300

Fig. IV.1.6.8. Imagine TEM (S6 400).

Fig. IV.1.6.9. Imagine TEM (S10 300).

Rezultatele difracției razelor X sunt confirmate de concluziile desprinse din investigațiile spectroscopiei Mössbauer și a magnetometriei VSM la temperatura camerei. Magnetizarea este exprimată în unități convenționale, e.m.u./g de oxid de fier, conform uzanțelor din domeniul nanomaterialelor.

Spectrele Mössbauer la temperatura 293K ale probelor S6 300 și S9 300 (în vid) precum și a celor tratate termic suplimentar în curent de azot, respectiv ale probelor S6 400 N și S9 300N sunt prezentate în Figura IV.1.6.10, respectiv Figura IV.1.6.11. În cazul probei S6 300 spectrul Mössbauer înregistrat la temperatura camerei, poate fi descompus numai în dublete, fapt ce dovedește că fierul este în stare para-

superpara-magnetică. La concentrații superioare ale oxidului de fier, în compozite de temperatura mai ridicată, ordonarea magnetică este pusă în evidență la temperatura obișnuită, prin scindarea spectrelor în sextete, care coexistă cu dubletele fazelor aflate în continuare în stare para- și/sau superpara-magnetică, însă în cantitate mică. Fitarea spectrelor arată că proba S6 400N prezintă un conținut de magnetită, care este de fapt faza magnetic ordonată în aceste condiții. Sextetele cu o deplasare izomeră situate la 0.34 mm/s și un câmp hiperfin de 46.3 T au fost atribuite cationilor Fe(III) situați în poziții tetraedrice, iar celelalte două sextete cu un câmp hiperfin de valoare mai redusă și cu deplasarea izomeră la 0.5 mm/s, au fost puse pe seama speciilor Fe(II) și Fe(III) situate în coordonare octaedrică.

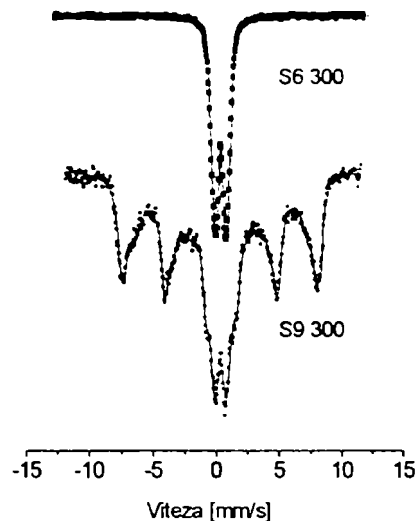


Fig.IV.1.6.10. Spectrele Mössbauer ale probelor S6 300 și S9 300.

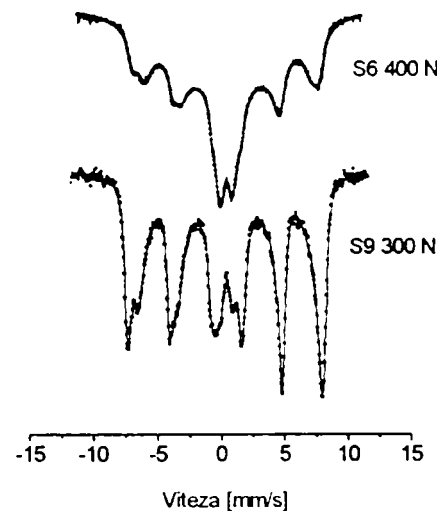


Fig.IV.1.6.11. Spectrele Mössbauer ale probelor S6 300N și S9 300N.

În cazul probei S9 300, pe lângă conținutul de magnetită (~49 %) ca fază ordonată magnetic, mai poate fi observată prezența unui mic procent de maghemită (~5%). Cantitatea de fază para- ori superpara-magnetică a fierului scade prin tratament termic suplimentar în curent de azot (proba S9 300N) datorită fenomenului de aglomerare indus de creșterea temperaturii, care duce la creșterea dimensiunilor particulelor. În plus se observă că faza gama a oxidului de fier se diminuează cantitativ, până la dispariție odată cu progresul reacției de reducere a cationilor Fe^{3+} la Fe^{2+} .

Pentru magnetită, deasupra punctului de tranziție Verwey, interstițiile tetraedrice sunt populate numai cu specii ionice trivalente, interstițiile octaedrice fiind ocupate statistic atât cu cationi Fe^{3+} cât și Fe^{2+} . Totuși tranzițiile electronice între ionii heterovalenți determină o sarcină globală efectivă de +2,5 pentru pozițiile cationice din subrețeaua cationică octaedrică, după cum rezultă din studiile Mössbauer realizate la scala din experiment.

Subspectrele Mössbauer ale magnetitei sunt alcătuite din: un sextet datorat cationilor Fe^{3+} în coordonare tetraedrică și două sau trei sextete corespunzătoare prezenței amestecului de cationi ferici și feroși (Fe^{3+} și Fe^{2+}) coordinați octaedric. Subspectrele având deplasarea izomeră la 0.20-0.34 mm/s și valorile câmpului hiperfin de 46.3-48.3 T sunt atribuiți cationilor Fe^{3+} din subrețeaua tetraedrică. Pozițiile octaedrice non-echivalente ocupate de speciile $\text{Fe}^{2.5+}$ (2,5 este cifra de oxidare medie) sunt caracterizate de valori relativ ridicate ale deplasării izomere (0.40-0.51 mm/s) și câmpuri hiperfine corespunzătoare valorii de 38.0 T. Nivelul scăzut al valorilor câmpului hiperfin comparativ cu magnetita obișnuită cristalizată reprezintă o dovadă în plus a stării de dispersie de ordin nanometric scăzut a particulelor magnetice din

sistem. Toate componentele spectrale (sextete) caracteristice stării magnetice ordonate a speciilor din sistem sunt asociate cu valori ale deplasării izomere mai mici, inferioare valorii 0.1 mm/s, fapt care subliniază simetria cubică tipică structurii fazei spinelice.

Măsurătorile magnetice efectuate la temperatura camerei asupra probei S6 300 indica o comportare superparamagnetică slabă. Aceeași probă calcinată suplimentar în curent de azot S6 400N prezintă curbă de histerezis (Figura IV.1.6.12), din care s-a estimat un moment magnetic de 37.5 e.m.u./g oxid de fier, cu o valoare a câmpului coercitiv de ~ 619 Oe.

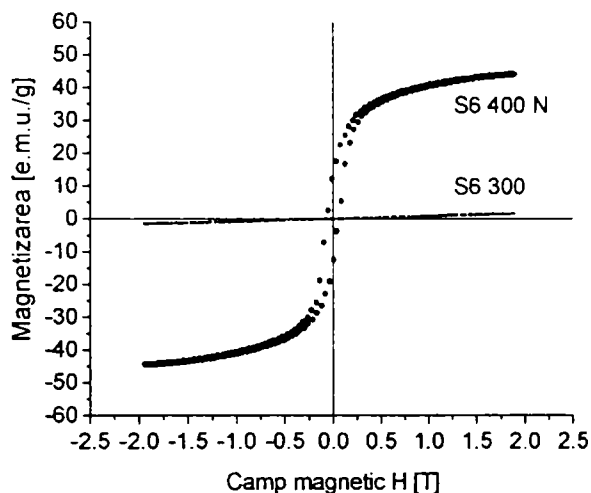


Fig. IV.1.6.12. Curbele de magnetizare ale probelor S6 300 și S6 400N.

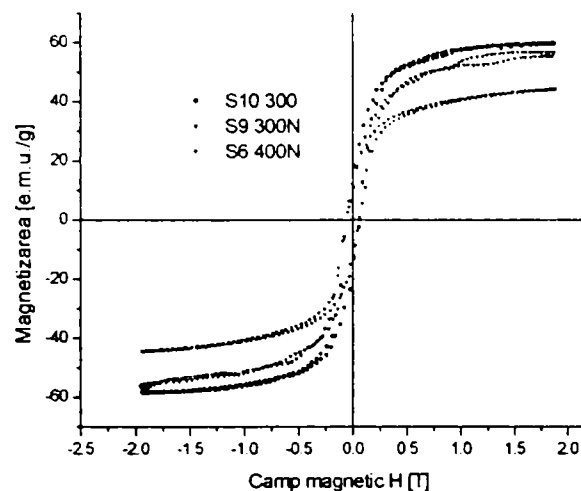


Fig. IV.1.6.13. Curbele de magnetizare ale probelor S6 400N, S9 300N și S10 300.

Proba S9 300N, după cum rezultă din Figura IV.1.6.13, este caracterizată printr-un moment magnetic al sistemului de nanoparticule (dedus prin extrapolarea liniară din domeniul de câmp înalt la câmp de intensitate zero) de 43.3 emu/g.

IV.1.6.4. Concluzii

Probele de nanocompozite de oxid de fier în matrice de silice, au fost sintetizate prin metoda sol-gel în cataliză acidă, într-un domeniu extins de concentrații țintă, între 5% și 100% Fe_2O_3 , proces umed care a fost urmat de calcinări în medii diferite (aer, vid, azot).

Cantitatea semnificativă de componentă organică (etanol, izopropanol) coroborată cu tratamentul termic în vid și curent de azot a condus la formarea unor particule foarte fine de magnetită. Valorile magnetizării scad în sistem odată cu creșterea cantității de dioxid de siliciu, simultan cu scăderea dimensiunii particulelor de oxid de fier magnetic, datorită probabil efectelor de suprafață și devierii de spin. S-au obținut particule în domeniu nanometric cu un diametru mediu cuprins între 10-16 nm și distribuție îngustă a dimensiunii particulelor. Toate probele tratate termic în atmosferă de azot având concentrație ridicată de oxid de fier (peste 50%) prezintă comportament ferimagnetic și magnetizarea crește corespunzător cu cantitatea de oxid de fier. Valoarea maximă s-a obținut în cazul probei ce conține doar oxid de fier 100% în formă de maghemită amestecată cu magnetită (momentul magnetic al particulelor estimat la 56 emu/g).

IV.2. Nanocompozite oxizi de fier-silice obținute în formă de aerogeluri

Materialele nanostructurate numite aerogeluri, obținute prin procesul de uscare supercritică a gelurilor în formă monolitică sunt constituite dintr-o rețea polimerică continuă ce cuprinde pori deschiși cu dimensiuni la scală nanometrică. Aceste materiale prezintă un interes special datorită combinației neobișnuite între un grad înalt de porozitate și dimensiunea scăzută a porilor [206], având proprietăți fizice și chimice greu de obținut prin alte mijloace de sinteză chimică la temperaturi joase. Un sumar al caracteristicilor fizice ale aerogelurilor este prezentat în Tabelul IV.2.1. [207].

Tabelul IV.2.1. Proprietăți fizice ale aerogelurilor [207].

Structura	amorfă
Densități	0.003-0.5 g/cm ³
Porozități	80%-99.8%
Suprafață specifică	400 - 1600 m ² /g
Conductivitate termică λ (în aer, 300K)	17 - 21 mW/m.K
Constantă dielectrică	1.02-2.5
Viteza sunetului	80 - 800 m/s
Modulul Young	0.002 - 400 MPa
Indice de refracție	1.007 - 1.24
Transmitanță	632.8 nm >90%
Impedanță acustică	10 ³ -10 ⁶ kg m ² /s

Datorită porozității extrem de ridicate aerogelurile de silice se pot constitui ca suport pentru nanoparticule de metale sau oxizi metalici conferind acestor materiale compozite nanostructurate rezultate proprietăți multifuncționale electronice [208], magnetice, [209], [210], [211], [37] optice [212], [213] și catalitice [214].

Deși există un interes crescând în sinteza nanoparticulelor magnetice, datorită proprietăților neobișnuite și câmpului larg de aplicații de la medicină până la înregistrări magnetice [215], [216], [217], [218] există relativ puține studii privind proprietățile magnetice ale aerogelurilor nanocompozite [209], [210], [211], [37], [219], [38], [39], [40]. În particular, nanoparticulele de oxid de fier prezintă proprietăți interesante cu aplicații în câteva domenii [24], [25], [26], [220], [221]. Până în prezent, nanocompozitele oxid de fier – dioxid de siliciu au fost investigate în principal datorită potențialului aplicativ în cataliză [41], [42], [43], [44], [45].

Două metode diferite s-au utilizat în acest studiu experimental:

1. **In situ:** prepararea *in situ* a gelurilor oxid de fier-silice prin metoda sol-gel direct din săruri de fier, și precursorul dioxidului de siliciu – tetraoxid de siliciu, urmat de uscare supercritică la temperatura ridicată în condițiile supercritice ale etanolului. Aceasta este metoda cea mai comună utilizată în sinteza sol-gel.
2. **Impregnare:** prepararea matricilor gelice de silice urmată de impregnarea acestora cu precursorul fierului și apoi uscare supercritică la temperatură ridicată în condițiile supercritice ale etanolului. Aceasta metodă a fost utilizată de către autor în scopul obținerii materialelor ultraporoase cu proprietăți magnetice îmbunătățite [222].

Schema de preparare prin metoda impregnării este dată în Figura IV.2.1:

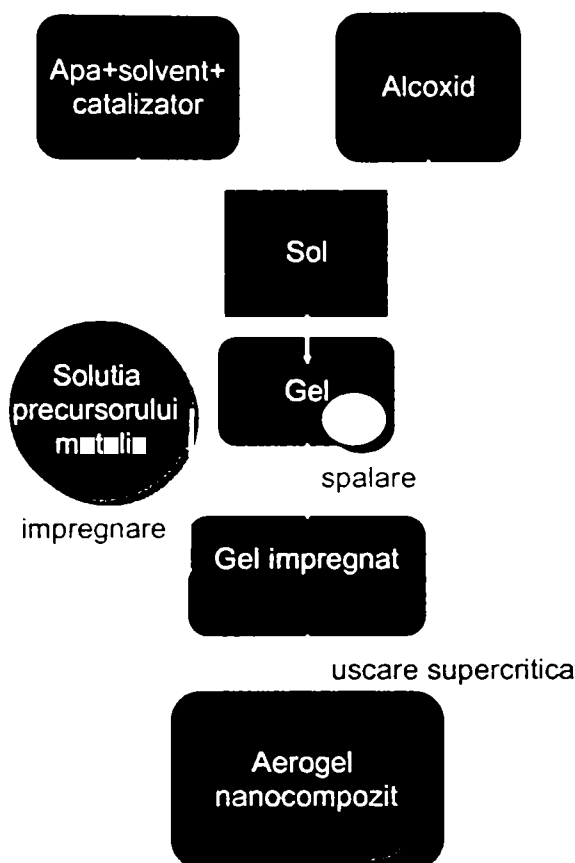


Fig.IV.2.1. Schema procesului de preparare a aerogelurilor nanocompozite prin metoda impregnării.

Metode de investigare

Conținutul în fier al produșilor finali a fost determinat prin analiza chimică prin spectrofotometrie de absorbție atomică în flacără. Probele sintetizate au fost caracterizate prin difracție cu raze X (XRD) cu un difractometru pentru pulbere D5000 Siemens X-Ray powder utilizând radiația incidentă $\text{CuK}\alpha$. O estimare a dimensiunii cristalitelor s-a realizat din lățimea picurilor utilizând formula Scherrer. Microscopia electronică prin transmisie și difracția de electroni s-au realizat cu un microscop Philips CM 30 cu operare la 300 keV. Pentru analize de microscopie probele au fost mojarate fin, dispersate în etanol cu ajutorul unei băi cu ultrasunete și apoi depuse pe microgrilaj de cupru. Datele de adsorbție-desorbție a azotului s-au înregistrat la temperatura de 77 K cu un analizor ASAP 2000 (Micromeritics Instrument Corp.) după încălzirea la 180 °C în vid pentru 24 h în scopul îndepărtării speciilor adsorbite. Determinările de suprafață specifică s-au realizat prin metoda BET. Spectrele Mössbauer s-au obținut cu un spectrometru Mössbauer convențional având o sursă radioactivă $^{57}\text{Co/Rh}$ în care calibrarea s-a realizat cu o foiță de Fe de grosime 25 μm , parametrii Mössbauer fiind dați relativ la acest standard la temperatura camerei. Comportarea magnetică în câmp aplicat s-a înregistrat prin măsurători VSM la temperatura camerei în câmp magnetic extern de 1 T.

IV.2.1. Aerogeluri oxid de fier-silice sintetizate prin metoda sol - gel *in situ*

IV.2.1.1. Introducere

Prin procesare sol-gel *in situ*, reactanții sunt amestecați împreună într-un sol, care mai apoi se transformă prin reacții de hidroliză-condensare într-un gel mixt. În continuare, gelul este supus direct uscării supercritice. Aerogelul rezultat constă într-un amestec de oxizi de fier în formă de particule cu dimensiuni nanometrice dispersate în matrice de silice.

IV.2.1.2. Experimental

Prin utilizarea azotatului de fier ca sursă de fier și a tetraoxidului de siliciu (TEOS) sinteza sol-gel s-a realizat în condiții moderate de hidroliză în prezența unui amestec hidroalcoolic compus din apă + alcool etilic + alcool izopropilic. Catalizatorul utilizat a fost acidul acetic $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{TEOS} = 2$. Domeniul de concentrație ales se situează între 5 - 60 % gr. Fe_2O_3 (vezi Figura IV.2.1.1). Înaintea amestecării cu soluția hidroalcoolică de azotat feric, tetraoxidul de siliciu a fost prehidrolizat cu o parte din cantitatea de apă și etanol pentru 6 ore. Izopropanolul acționează ca modificator al matricei de silice [104]. Gelurile obținute prin amestecarea componentelor la temperatura camerei au fost clare, omogene de culoare maro-roșietică.

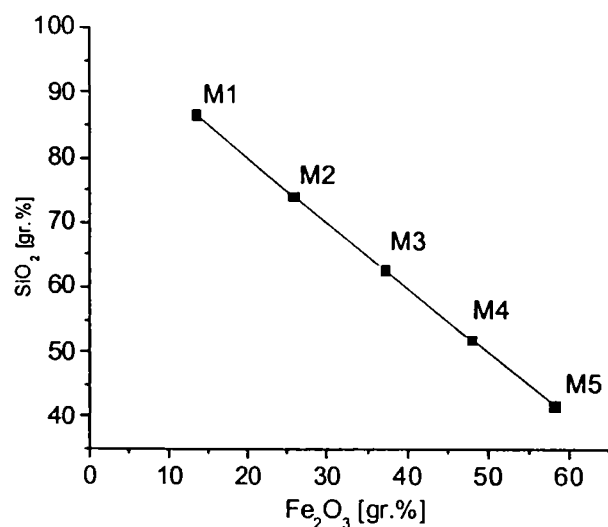


Fig. IV.2.1.1. Reprezentarea compozițiilor calculate [gr.%] în sistemul $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

După maturare timp de 1 săptămână gelurile au fost uscate supercritic în mediu etanolic la temperatura de circa 260 °C și presiune de 131 bari. Aerogelurile obținute sunt ușor contractate, omogene și de culoare maro-închis în interior, acoperite însă de un strat fin eterogen de pulbere de culoare roșietică, probabil hematită. Culoarea aerogelurilor devine tot mai închisă odată cu creșterea conținutului de fier al probei.

IV.2.1.3. Rezultate și Discuții

În figura IV.2.1.2 se prezintă difractograma XRD a seriei de probe M. Intensitatea liniilor de difracție crește cu creșterea concentrației de oxid de fier. Toate probele prezintă liniile principale de difracție corespunzătoare hematitei, α -Fe₂O₃. Pe lângă acestea sunt evidențiate liniile maghemitei γ -Fe₂O₃, și/sau magnetitei Fe₃O₄ și în unele cazuri s-a observat prezența unui silicat de fier, fayalita, Fe₂SiO₄. Ultimul compus nu este unul uzual, formarea fayalitei se poate pune pe seama condițiilor de presiune ridicată impuse de uscarea supercritică care probabil au favorizat interacțiunea matrice de silice-oxid de fier având ca rezultat formarea silicaturii de fier.

Dimensiunile medii ale particulelor, determinate cu formula Scherrer sunt date în Tabelul IV.2.1.1. care rezumă proprietățile texturale și chimice ale aerogelurilor sintetizate.

Tabelul IV.2.1.1. Sumar al proprietăților structurale și texturale ale aerogelurilor.

Aerogel	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	Densitate (g.cm ⁻³)	$d_{Scherrer}$ (nm)	XRD
M1	224	0.42	-	α -Fe ₂ O ₃
M2	171	0.32	-	α -Fe ₂ O ₃
M3	228	0.32	9	α -Fe ₂ O ₃ , γ -Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ SiO ₄
M4	271	-	11	α -Fe ₂ O ₃ , γ -Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ SiO ₄
M5	251	-	19	α -Fe ₂ O ₃ , γ -Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ SiO ₄

Diagrama difracției de electroni realizată pe proba M5 (Figura IV.2.1.3) confirmă prezența unui amestec de oxizi, prin detectarea familiilor de echidistanțe d specifice hematitei, maghemitei, magnetitei și fayalitei.

Spectrul Mössbauer al probei M5 (Figura IV.1.2.4) s-a înregistrat la temperatura de 80K și a fost fitat prin intermediul a două sextete având valorile câmpului hiperfin de 50.1 T și 53.0 T și deplasările izomere de 0.49 și 0.46 mm/s care poate fi atribuit fazei spinelice, respectiv hematitei. Măsurătorile magnetice ale probei M5 la temperatura camerei (Figura IV.1.2.5) indică un comportament superparamagnetic cu o valoare a magnetizării de saturație de circa 5.8 e.m.u./g probă de aerogel.

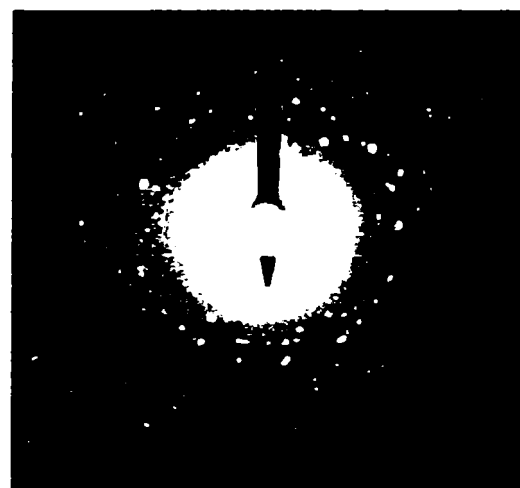
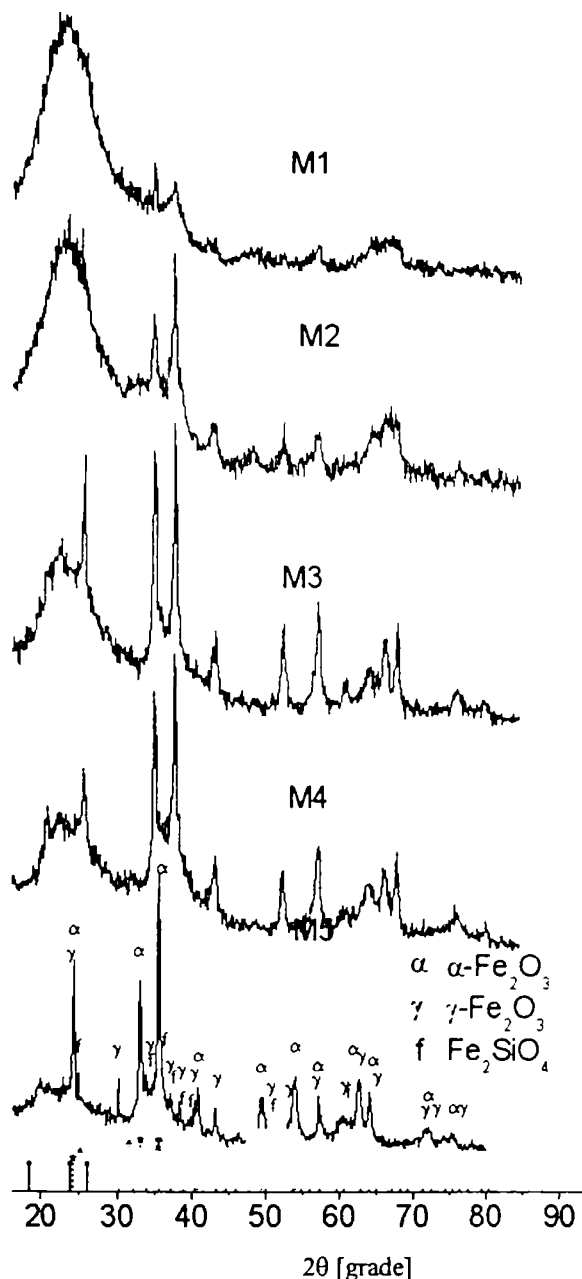


Fig.IV.2.1.2. Difractogramele XRD Fig.IV.2.1.3. Difracție cu electroni pe proba M5.

ale nanocompozitelor (seria M).

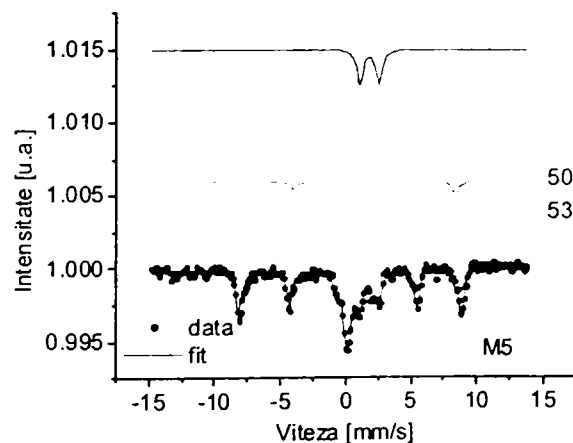


Fig.IV.2.1.4. Spectrul Mössbauer al probei M5 la 80K.

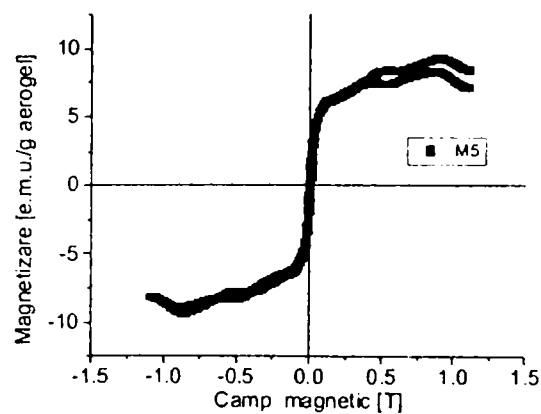


Fig.IV.2.1.5. Curba de magnetizare a probei M5 la temperatura camerei.

IV.2.1.4. Concluzii

Aerogelurile obținute prin metoda *in situ* de preparare a aerogelurilor cu precursor – azotat de fier(III) conțin un amestec de oxizi de fier de dimensiuni nanometrice. Suprafața specifică BET ia valori în domeniul 171-271 m²/g. Apa prezentă în geluri este probabil cauza formării unui amestec de oxizi de fier. În plus, distrugerea parțială a porilor este rezultatul prezenței apei în condiții de uscare supercritică la 260°C, când numai etanolul este în stare supercritică, nu și apa. În scopul evitării formării fazei antiferomagnetice responsabile de scăderea momentului magnetic global al probei și pentru mărirea gradului de porozitate al probei, s-a abordat o nouă metodă de preparare a aerogelurilor, așa cum se va vedea în continuare.

IV.2.2. Prepararea aerogelurilor oxid de fier-dioxid de siliciu prin metoda sol-gel în cataliză acidă și impregnare

IV.2.2.1. Introducere

Sinteza aerogelurilor nanocompozite oxid de fier-dioxid de siliciu s-a realizat în cele ce urmează prin impregnarea unor geluri umede de silice, obținute prin metoda sol-gel, cu doi compuși feroși anhidri. Materialele obținute direct în urma uscării supercritice constau dintr-o singură fază magnetică cristalină, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, distribuită omogen în formă de nanoparticule într-un material de porozitate ridicată (suprafață specifică înaltă) [222].

IV.2.2.2. Experimental

Două nanocompozite diferite au fost sintetizate, utilizând acetat feros anhidru (Aldrich 95%) (proba Ac) și acetilacetonat feros anhidru (Aldrich 99.95%) (proba Aac) ca sursă de fier. În ambele cazuri, tetraoxidul de siliciu (Aldrich 98%) s-a utilizat ca sursă de silice. Gelurile de silice au fost preparate într-o singură etapă sol-gel în mediu acid (cu acid azotic) prin reacții de hidroliză-condensare a TEOS-ului în soluția hidroetanolică la raport de hidroliză scăzut și raport molar $\text{HNO}_3/\text{TEOS} = 0.1$. Utilizarea acidului azotic în scop catalitic a permis obținerea gelurilor în decurs de 24 h. Gelurile rezultate sunt monoliți transparenti, rezistenți mecanic și ușor de manipulat în decursul operațiilor ulterioare. După maturarea și înlocuirea fazei lichide conținute în porii gelurilor cu etanol pur (spălare), gelurile au fost impregnate cu o soluție etanolică suprasaturată de acetat de Fe(II) sau acetilacetonat de Fe(II). Alegerea acestor doi compuși a fost motivată de faptul că pot fi găsiți în formă anhidră evitându-se introducerea apei în gelurile cu conținut de fier. Maturarea și spălarea gelurilor are loc timp de patru zile, iar etapa de impregnare alte patru zile. În etapa finală, uscarea supercritică în condițiile de utilizare a etanolului a fost realizată în autoclavă la temperatura de 260°C și presiunea de 131 bari timp de 4 ore. Presiunea a fost coborâtă apoi lent la presiunea atmosferică, iar aerogelurile au fost lăsate să se răcească în autoclavă la temperatura ambiantă. Întreg ciclul de lucru durează circa 24 de ore.

IV.2.2.3. Rezultate și Discuții

Probele monolitice de aerogel sunt de formă cilindrică, au aproximativ 20 mm în diametru și 5 mm în înălțime, prezentând culoarea maro-închis și suprafață lucioasă, netedă cu aspect sticlos (Figura IV.2.2.1).

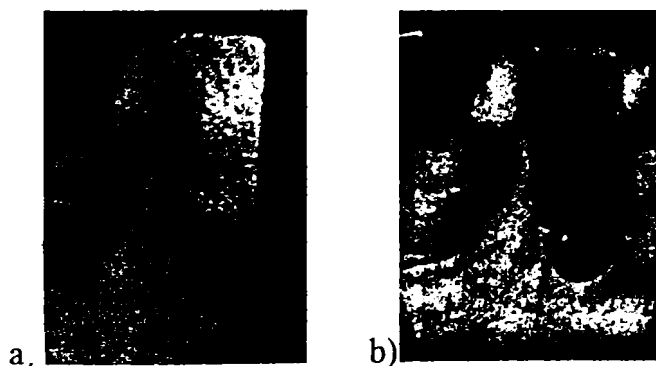


Fig.IV.2.2.1. Imagini foto ale probelor Ac(a) și Aac (b).

Difracție cu raze X

În figura IV.2.2.2. se prezintă difractogramele XRD ale probelor Ac (a) și Aac (b), împreună cu pozițiile standard ale picurilor corespunzătoare maghemitei și magnetitei. În ambele difractograme, reflexiile principale corespunzătoare formei cubice spinelice (maghemită și/sau magnetită) sunt clar evidențiate. Deoarece liniile de difracție ale celor două faze ale oxidului de fier sunt foarte apropiate, o diferențiere precisă nu poate fi făcută numai pe baza datelor de difracție a razelor X. Totuși, se poate aprecia că pozițiile picurilor sunt mai apropiate de pozițiile standard ale $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Prin utilizarea formulei Scherrer, dimensiunea cristalitelor (d_{XRD}) a fost apreciată la circa 6 nm și respectiv 5 nm, pentru proba Ac, respectiv Aac.

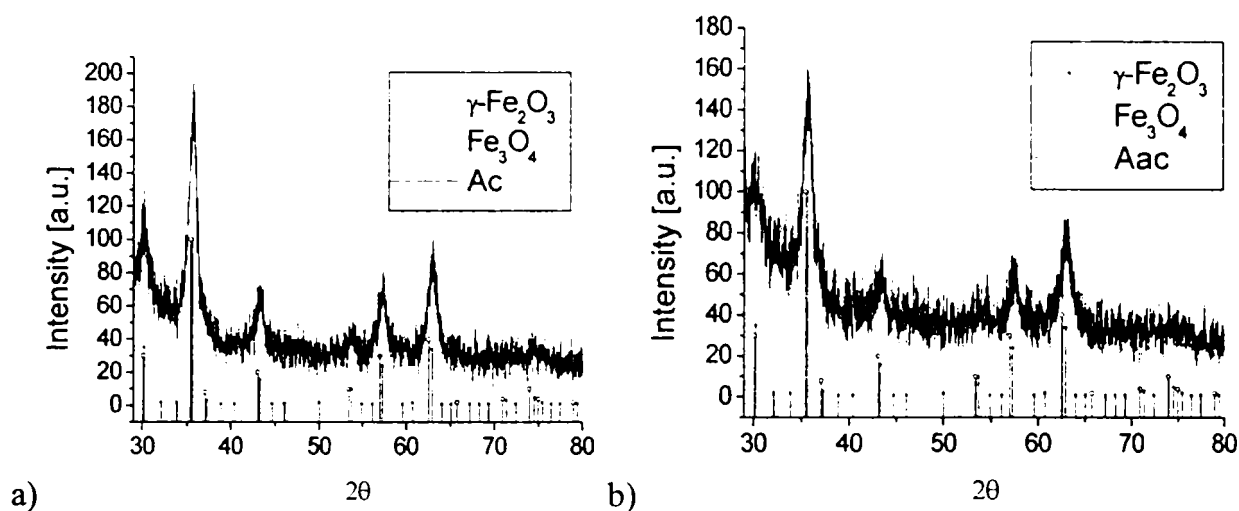


Fig.IV.2.2.2. Diagramele XRD ale probelor (Ac) (a) și (Aac) (b).

Microscopie electronică TEM și difracție de electroni (ED)

În imaginile de microscopie electronică TEM (Figurile IV.2.2.3.a,b) se observă nanoparticule sferice și bine dispersate de faza cristalină, oxid de fier, (de culoare mai închisă) pe fondul matricei amorfe de silice

Prin analiză statistică, s-a determinat distribuția dimensională a particulelor. Așa cum se observă din Figurile IV.2.2.3.c,d, distribuția particulelor poate fi fitată în ambele cazuri printr-o funcție de tip log-normal, iar diametrul mediu al particulelor (d_{TEM}) a fost estimat la valorile de 8.0 ± 1.3 nm (proba Ac), respectiv 7.4 ± 1.2 nm (proba Aac). Se poate menționa faptul că particulele sunt compuse probabil din cristalite primare, întrucât dimensiunea cristalitelor (obținută din date XRD) este similară cu cea derivată din date TEM. Informații suplimentare au fost obținute din diagramele de difracție de electroni pe zone selectate. Ambele probe (Figurile IV.2.2.3.e,f), prezintă inele difuze de difracție a electronilor, ca o consecință a dimensiunii mici a cristalitelor, ce pot fi atribuite reflexiilor caracteristice planurilor cristalografice (220), (311), (400), (511) și (440) ale fazelor cubice spinelice a oxizilor de fier ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sau Fe_3O_4). Prin calcularea parametrului de celulă elementară s-au obținut valorile de 8.34 Å (proba Ac) și 8.33 Å (proba Aac). În consecință, faza oxidică poate fi atribuită mai degrabă $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($a = 8.351$ Å), decât Fe_3O_4 ($a = 8.396$ Å) așa cum a rezultat și din datele XRD.

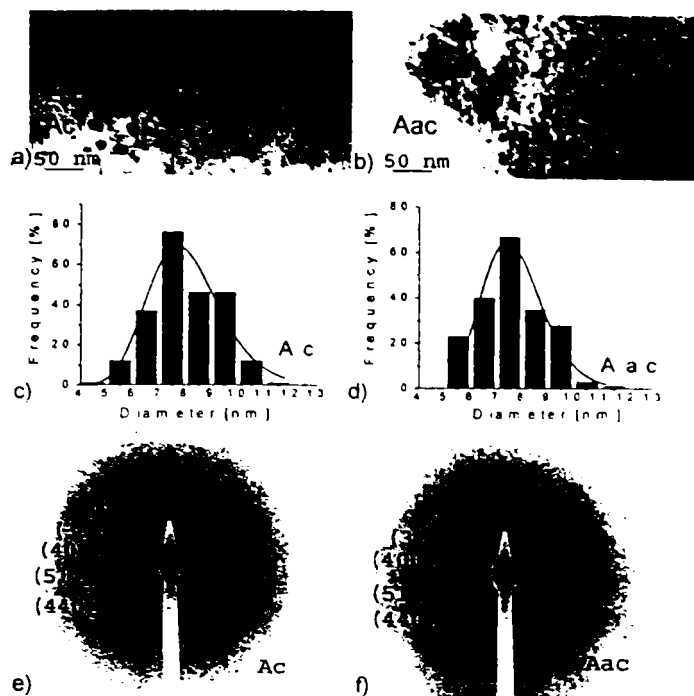


Fig.IV.2.2.3. Imagini TEM (a, b), corespunzătoare distribuției de particule (c, d) și inelele difracției de electroni (e, f) ale probelor Ac și Aac.

Remarcabil este faptul că, în contrast cu majoritatea aerogelurilor de oxid de fier raportați în literatură care conțin nanoparticule de oxihidroxizi de fier sau oxid de fier amorf obținuți după uscarea supercritică [37-41,45-47], am obținut nanoparticule de γ - Fe_2O_3 cristaline fără a mai fi necesar un post-tratament termic. Presupunem că formarea fazei cristaline de oxid de fier la o temperatură atât de joasă se datorează printre altele îndepărtării apei din sistem prin schimbul de solvent efectuat înaintea uscării supercritice și utilizării unor săruri anhidre feroase, formarea oxihidroxizilor fiind evitată. Tabelul IV.2.2.1 sumarizează cele mai importante proprietăți texturale și chimice ale aerogelurilor. Măsurătorile de suprafață specifică ce utilizează metoda BET (S_{BET}) indică faptul că toate probele au suprafețe specifice ridicate (885 - $915 \text{ m}^2/\text{g}$). Aceste valori ale suprafeței specifice sunt printre cele mai mari raportate în literatură pentru aerogelurile de oxid de fier [38, 39, 41, 44], fapt care din nou poate fi atribuit lipsei apei reziduale în porii gelurilor, care ar conduce la colapsarea acestora în decursul uscării. Izotermele de adsorbție/desorbție a N_2 prezintă ciclu de histererezis asociat tipului IV [223], o indicație suplimentară a faptului că structura este în principal mezoporoasă. Densitățile aparente ale ambelor nanocompozite, ρ_b , determinate prin măsurarea dimensiunilor și masei fiecărui monolit, iau valori în jur de 0.6 g/cm^3 .

Tabelul IV.2.2.1. Sumar al caracterizării fizice a aerogelurilor .

Proba	ρ_b ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	d_{XRD} (nm)	d_{TEM} (nm)
Ac	0.66 ± 0.05	885 ± 15	6 ± 2	8.0 ± 1.3
Aac	0.59 ± 0.05	915 ± 15	5 ± 2	7.4 ± 1.2

Spectroscopie Mössbauer

Spectrele Mössbauer (Figura IV.2.2.4.) au fost înregistrate la câteva temperaturi (300 K, 80K și 4.2 K), rezultatele principale obținute la temperatură joasă fiind rezumate în Tabelul IV.2.2.2. La temperatura de 4.2 K spectrele pot fi fitate prin intermediul a două distribuții magnetice hiperfine cu valori diferite ale deplasărilor izomere atribuite ionilor ferici în poziții tetraedrice (A) și octaedrice (B). Valorile deplasării izomere corespund în ambele cazuri ionilor Fe^{3+} 0.35-0.36 mm/s pentru interstiții tetraedrice și 0.57 mm/s pentru interstiții octaedrice. Valorile medii ale câmpului hiperfin, sunt de $\langle H \rangle_{Ac} \sim 52.3-52.5$ T și $\langle H \rangle_{Aac} \sim 50.7-51.7$ T pentru probele Ac, respectiv Aac. Aceste rezultate, împreună cu observația ca spectrele au o alură simetrică [224] confirmă faptul că nanoparticulele corespund mai curând maghemitei decât magnetitei. Corespunzător, valorile medii ale câmpului hiperfin sunt în acord cu valorile raportate pentru această fază [225]. În plus, valoarea $\langle H \rangle$ mai mare pentru proba Ac corespunde dimensiunii mai mari a particulelor acestei probe. La aceste dimensiuni însă valorile câmpului hiperfin sunt mai scăzute, deoarece efectele de suprafață (de ex. comportamentul de spin în sticle sau devierea de spin [226], [112], [227], care tind să reducă câmpul hiperfin, devin importante odată cu scăderea dimensiunii particulelor. Absența dubletului paramagnetic în Mössbauer la temperatura de 4.2 K este o indicație a faptului că întreaga cantitate de fier din sarea precursoră a fost transformată în oxid de fier în decursul uscării supercritice a gelurilor.

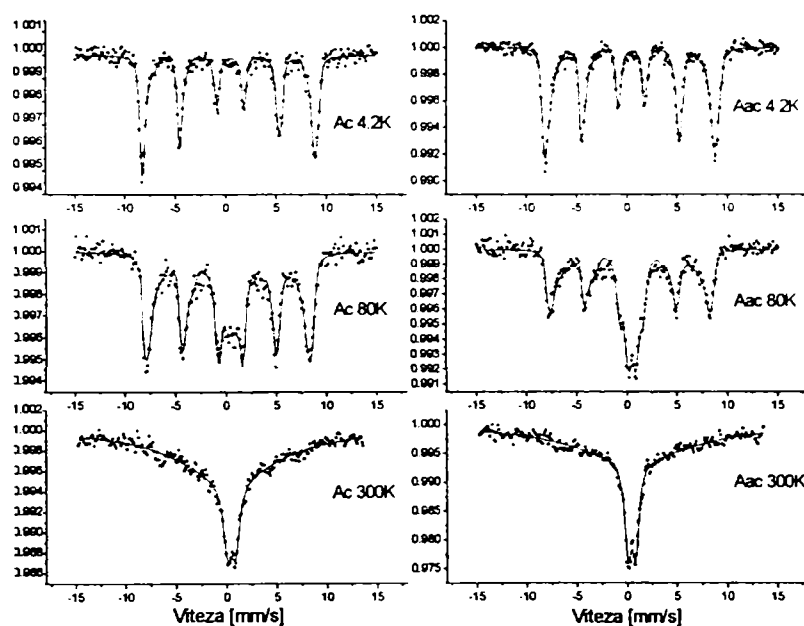


Fig.IV.2.2.4. Spectre Mössbauer ale probelor Ac și Aac la temperaturile 300K, 80K, 4.2K.

Așa cum se poate vedea în Figura IV.2.2.4, la creșterea temperaturii până la $T = 80$ K câte un dublet începe să se dezvolte pe seama sextetului corespunzător. Acest fapt este o indicație că începând de la această temperatură nanoparticulele încep să se comporte superparamagnetic. Ariile relative corespunzătoare dubletelor superparamagnetice la temperatura de 80K, sunt de circa $\sim 31\%$ pentru proba Ac, respectiv 38% pentru proba Aac. Rezultă că proba Aac cu componenta superparamagnetică mai mare are o temperatură de blocare magnetică, T_B , mai joasă așa cum este de așteptat deoarece T_B este proporțională cu volumul particulelor. Trebuie reținut faptul că, din spectre Mössbauer, T_B se definește ca temperatura la care dubletul și sextetul ocupă aceeași arie, în consecință temperatura T_B a ambelor probe este evident situată deasupra valorii

de 80 K, în acord cu rezultatele menționate în literatură pentru nanoparticule de oxid de fier cu dimensiuni similare preparate prin alte metode [228].

Tabelul IV.2.2.2. Rezultatele obținute prin mediere statistică a distribuțiilor parametrilor Mössbauer hiperfini pentru probele de aerogel Ac și Aac înregistrate la 4.2 K.

Proba	Deplasare izomeră $\langle\delta_{Fe}\rangle$ (mm/s)	Scindare cvadripolară $\langle\Delta E_Q\rangle$ (mm/s)	Câmp hiperfin $\langle H_{hf}\rangle$ (T)	Aria (%)
Ac				
A	0.34 ± 0.02	-0.02 ± 0.09	52.5 ± 0.3	53 ± 4
B	0.57 ± 0.02	-0.08 ± 0.03	52.3 ± 0.4	47 ± 4
Aac				
A	0.34 ± 0.02	-0.02 ± 0.04	51.7 ± 0.4	36 ± 4
B	0.56 ± 0.02	-0.08 ± 0.06	50.7 ± 0.4	64 ± 4

Prin mărirea în continuare a temperaturii la $T = 300$ K, se poate observa că dubletul superparamagnetic domină spectrele ambelor probe. Totuși, o componentă magnetic scindată de valoare semnificativă este prezentă în fiecare probă. Această observație este o indicație a faptului că la temperatura camerei unele particule sunt în stare magnetic blocată. Această observație este o consecință a distribuției dimensionale a particulelor, unde cele mai mari particule au volume de până la patru ori mai mari decât volumul mediu și în consecință vor avea de asemenea valori ale temperaturii de blocare magnetică situate peste temperatura camerei.

Conținutul procentual de fier în compozitele aerogel sintetizate s-a determinat prin spectrofotometrie de absorbție atomică în flacără la valoarea de 13.1 % și 11.0 % pentru proba Ac, respectiv Aac. Presupunând că întreg conținutul de fier se găsește în probă în formă de oxid feric (Fe_2O_3), s-a calculat conținutul de γ - Fe_2O_3 de 18.7 % gr. (proba Ac), și 15.7 % gr. (proba Aac).

Curbele de magnetizare la temperatura camerei ale celor două probe sunt arătate în Figura IV.2.2.5. Așa cum se poate observa, ambele probe prezintă câmp coercitiv zero și remanență zero, o condiție necesară pentru un comportament superparamagnetic.

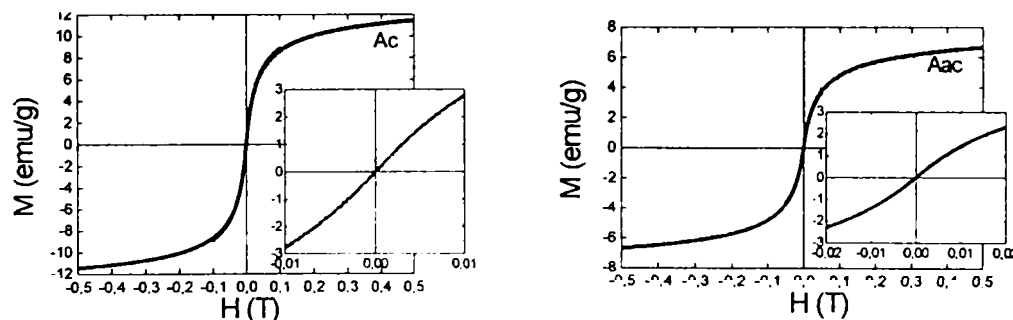


Fig. IV.2.2.5. Curbe de magnetizare la 300K ale probelor Ac și Aac.

Interesant este faptul că măsurătorile magnetometrice nu indică prezența vreunei componente feromagnetice, precum s-a observat din măsurătorile Mössbauer la temperatura camerei. Această aparentă contradicție este consecința timpilor de măsurare diferiți ale celor tehnici (spectroscopie Mössbauer și VSM) [88]. Temperatura de blocare superparamagnetică este definită prin relația IV.2.2.1:

$$T_B = K_I V / (k_B \ln(\tau_m/\tau_0)) \quad (IV.2.2.1)$$

unde: K_1 , V sunt constanta de anizotropie magnetică și volumul mediu al nanoparticulelor; k_B este constanta Boltzman, τ_0 este constanta de timp caracteristică materialului (adică timpul de fluctuație magnetică, care de obicei ia valori în domeniul $10^{-12} - 10^{-9}$ s) și τ_m reprezintă timpul de măsurare caracteristic tehnicii de lucru utilizate. Deoarece $\tau_m \sim 10^{-8}$ s în cazul spectroscopiei Mössbauer și $\tau_m \sim 10^2$ s pentru măsurători magnetometrice, temperatura de blocare magnetică detectată prin măsurători Mössbauer va fi mult mai mare decât cea detectată prin magnetometrie. Prin urmare, deoarece valoarea de 300 K este semnificativ mai mare decât T_B (magnetometrie), iar pentru Mössbauer 300 K este o valoare mult apropiată de T_B (Mössbauer), răspunsul magnetic la temperatura camerei este destul de diferit atunci când este evaluat prin tehnici de măsurare magnetice diferite.

Prin luarea în considerație a conținutului de oxid de fier pentru fiecare nanocompozit și extrapolând liniar valoarea magnetizării din regiunea de câmp înalt în regiunea de câmp zero a fost evaluată magnetizarea de saturație la temperatura camerei a nanoparticulelor de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, M_S (per gram de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la circa 65 emu/g și 45 emu/g pentru proba Ac, respectiv Aac. Rezultă că magnetizarea de saturație a ambelor probe este mai mică de valoarea corespunzătoare maghemitei cu particule grosiere (76 emu/g), la temperatura camerei, dar mai mare decât valorile raportate pentru sisteme de nanoparticule de maghemită de dimensiuni apropiate preparate prin alte tehnici [38], [227], [228], [229]. Cauza scăderii valorii M_S în nanoparticule față de particulele grosiere este încă o problemă controversată. Este evident că scăderea M_S se datorează necolinarității de spin la suprafața particulelor [226], [112], dar au fost propuse și alte mecanisme precum devierea de spin în miezul particulelor cauzate de vacanțe dezordonat distribuite [230].

IV.2.2.4. Concluzii

Nanoparticule de oxid de fier în formă de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ca fază cristalină unică prezentă în formă dispersată în aerogeluri de silice au fost obținute printr-o metodă de lucru neobișnuită până în prezent în cazul aerogelurilor nanocompozite. Metoda implică impregnarea unor geluri de silice presintetizate cu o sare de fier(II) anhidră (acetat sau acetilacetat) și uscare supercritică fără necesitatea aplicării unui tratament termic ulterior. Îndepărtarea apei din porii gelurilor înainte de impregnare favorizează o porozitate ridicată a aerogelurilor magnetice. Nanocompozitele prezintă valori ridicate ale suprafeței specifice (~ 900 m²/g) și particule de oxid de fier în domeniul nanometric ($\sim 7-8$ nm). Ambele probe prezintă comportament superparamagnetic la temperatura camerei și valori ale magnetizării relative înalte. Probele sintetizate din acetilacetat feros prezintă nanoparticule de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de dimensiuni mai mici, ceea ce conduce la un moment magnetic și temperatură de blocare mai scăzute.

IV.2.3. Comparație texturală și structurală a aerogelurilor oxid de fier – dioxid de siliciu sintetizate prin proces sol – gel într-o treaptă, respectiv două trepte acido-bazic și metoda impregnării

IV.2.3.1. Introducere

În această secțiune, au fost preparate aerogeluri magnetice prin metoda impregnării și utilizând acetilacetonat de Fe(II) ca precursor al fierului. Matricea de silice s-a preparat în două trepte (acid-bază) de sinteză sol-gel, prima etapă la raport de hidroliză scăzut, același ca și în cazul probei Aac din secțiunea IV.2.2.

IV.2.3.2. Experimental

Gelurile de silice au fost preparate prin metoda sol-gel în două trepte de sinteză. În prima etapă de cataliză acidă reacțiile de hidroliză-condensare a tetraoxidului de siliciu au loc în mediu hidroetanolic la raport molar scăzut în prezența catalizatorului acid azotic la raport molar $\text{HNO}_3/\text{TEOS}=0.1$ timp de 4 h. În a doua etapă, o soluție apoasă de amoniac a fost adăugată la raport molar $\text{NH}_3/\text{TEOS}=2 \cdot 10^{-3}$. Gelurile monolitice transparente de dioxid de siliciu au fost obținute în decurs de 7 zile. După spălare cu etanol, gelurile de silice au fost impregnate cu o soluție etanolică de acetilacetonat de fier, iar etanolul a fost evacuat în condiții supercritice din porii gelului la temperatura de 260°C și 131 bari (aerogelurile rezultate au fost denumite BFe). Aerogelul B este aerogelul matrice de silice.

IV.2.3.3. Rezultate și Discuții

Probele rezultate sunt monolitice, iar cele impregnate au culoarea maro spre negru și densitatea estimată la valoarea de 0.49 g/cm^3 , mai scăzută decât în cazul probei Aac (0.59 g/cm^3). În Figura IV.2.3.1. sunt date izotermele de adsorbție-desorbție a azotului pentru cazul aerogelurilor B, BFe, iar în Figura IV.2.3.2 pentru proba Aac.

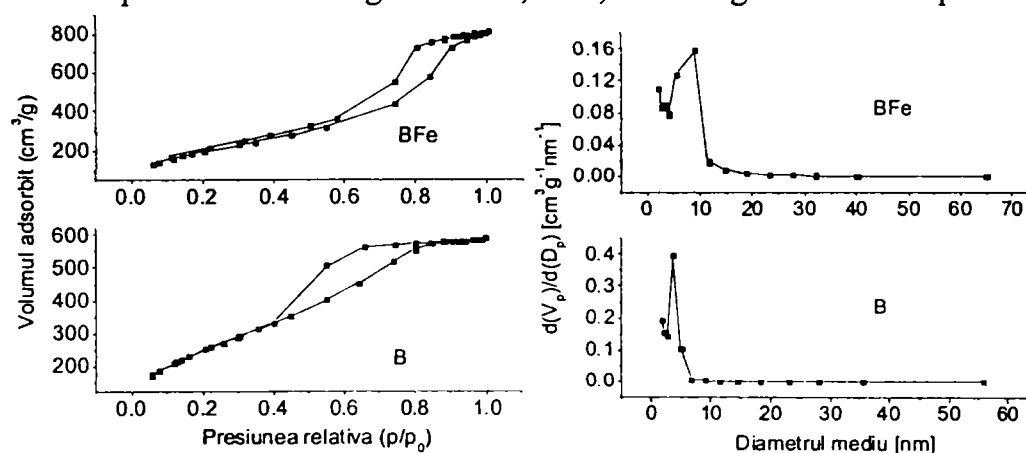


Fig. IV.2.3.1. Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului și distribuția corespunzătoare a porilor.

Suprafețele specifice BET ale aerogelurilor B și BFe iau valori de $937 \text{ m}^2/\text{g}$ și $750 \text{ m}^2/\text{g}$, respectiv diametre medii ale porilor de 3.8 nm, respectiv 6.7 nm. Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului aparțin tipului IV, după cum se observă din forma reprezentărilor grafice și porii au o distribuție de tip mezoporos într-un domeniu îngust. Dimensiunea medie a porilor este mai mare în cazul aerogelurilor de tip BFe în comparație cu matricea corespunzătoare B. Probabil că prin procesul de impregnare o

parte a pereților porilor de dimensiuni mai mici sunt distruși formându-se pori de dimensiuni mai mari. În consecință, această creștere a dimensiunii porilor se reflectă în scăderea suprafeței specifice.

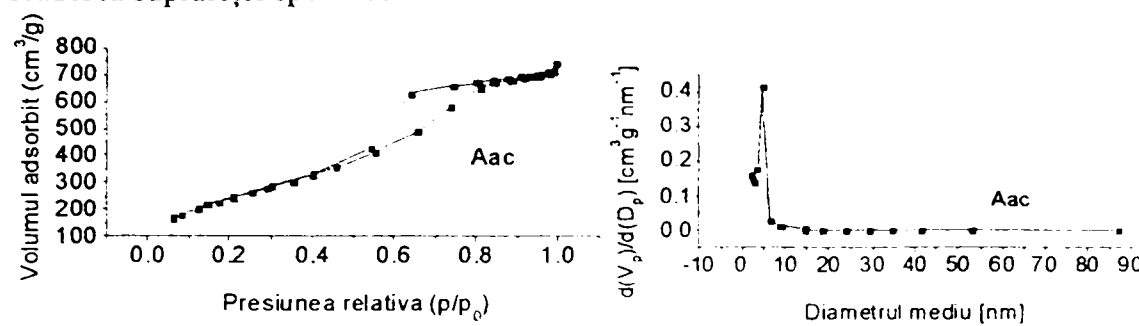


Fig. IV.2.3.2. Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului și distribuția corespunzătoare a porilor (proba Aac).

Prin compararea proprietăților probelor Aac (Figura IV.2.3.2) și BFe, prima prezintă suprafață specifică mai ridicată (915 m²/g) și pori de diametru mediu mai mic (4.8 nm) în comparație cu aerogelurile BFe.

În Figura IV.2.3.3 este dată difractograma XRD a probei BFe împreună cu familiile standard de echidistanțe caracteristice maghemitei și magnetitei. Se observă prezența fazei spinelice având particule de dimensiuni foarte mici (sub 4 - 5 nm).

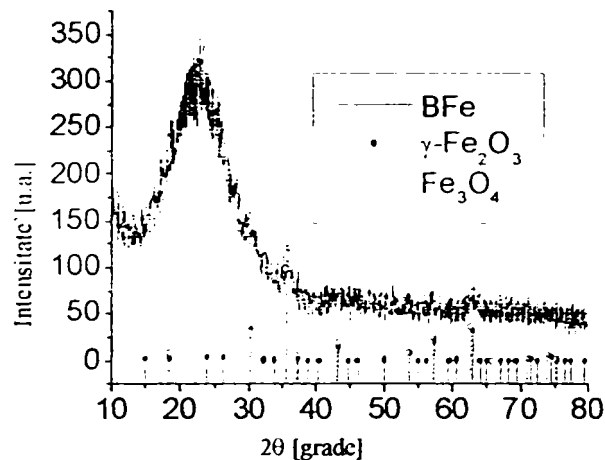


Fig. IV.2.3.3. Difractograma XRD a aerogelului BFe.

Prin comparație cu proba Aac, picurile probei BFe sunt mai slab dezvoltate probabil datorită unui grad de cristalinitate mai scăzut. Proba este ușor atrasă de magnet, dar nu s-au întreprins măsurători magnetice ulterioare.

IV.2.3.4. Concluzii

Prin prepararea aerogelurilor nanocompozite cu oxid de fier în două etape sol-gel, sunt necesari timpi mai lungi de gelificare (7 zile) datorită cantității de solvent suplimentare introduse în a doua etapă. Aerogelurile magnetice cu conținut de fază spinelică slab cristalizată, și particule de dimensiuni foarte mici, prezintă o distribuție mai largă a porozității, cu un diametru mediu mai mare decât a gelurilor catalizate acid, și corespunzător o suprafață specifică mai scăzută. Aceste proprietăți se datorează structurii specifice create în cataliza bazică, ceea ce dovedește că etapa de condensare decurge după mecanisme proprii acestora.

IV.2.4. Prepararea aerogelurilor nanocompozite oxid de fier-dioxid de siliciu prin proces sol-gel în două trepte acido bazice la raport de hidroliză înalt și metoda impregnării

IV.2.4.1. Introducere

Gelurile de silice pot fi preparate la rapoarte EtOH/TEOS și H₂O/TEOS foarte mari în scopul obținerii aerogelurilor ultraușoare cu densități mai mici de 0.1 g/cm³. Acetilacetonatul de fier a fost ales ca agent de impregnare a gelurilor de silice în vederea obținerii materialelor difazice nanocompozite. Comportarea structurală și magnetică a acestor materiale a fost studiată.

IV.2.4.2. Experimental

În sintezele sol-gel în două etape acido-bazice, mai întâi se procedează la prepararea unui sol prehidrolizat în mediu acid (HCl) utilizând TEOS ca sursa de silice.

Solul pre-polimerizat de tetraoxid de siliciu s-a preparat prin încălzirea unei soluții etanolice a acestuia sub refluxare la 60°C, cu o cantitate sub-stoichiometrică de apă și utilizând acidul clorhidric ca și catalizator. Rezultă un lichid vâscos care conține specii polimerice ale siliciului având mase moleculare ridicate. În etapa finală, solul reacționează cu apa în cataliza bazică (NH₃), gelifierea având loc în decurs de 48 h la temperatura camerei.

În scopul eliminării speciilor polimerice nereacționate și apei conținute în porii gelurilor, acestea au fost imersate în baie de etanol absolut pentru înlocuirea lichidului conținut în pori cu solvent pur. În final, gelurile au fost impregnate în soluție alcoolică suprasaturată de acetilacetonat feros anhidru (Aldrich 99.95%). Uscarea supercritică a gelurilor impregnate (TE1ABFe) s-a realizat în autoclavă la presiuni ridicate. O probă de referință – matrice de silice (TE1AB) – a fost uscată de asemenea în condiții supercritice (260°C și 131 bari).

IV.2.4.3. Rezultate și Discuții

Probele monolitice de aerogel sunt de formă cilindrică (diametrul de 2 cm și înălțimea de 0,5 cm) de culoare neagră-maronie și suprafață netedă. Conținutul de fier al probei, determinat prin spectrofotometrie de absorbție atomică în flacără, a fost de 6 % gr. pentru proba TE1ABFe. Densitățile aparente, ρ_b , ale probelor au fost determinate prin măsurarea dimensiunilor probei și cântărirea greutății acestora.

Unele dintre proprietățile fizice ale nanocompozitelor sunt prezentate în Tabelul IV.2.4.1.

Tabelul IV.2.4.1. Sumar al unor caracteristici fizice ale aerogelurilor .

Proba	Catalizator/TEOS [raport molar]	Densitate [g/cm³]	Suprafața specifică [m²/g]
TE1AB aerogel	HCl/TEOS=0.01 NH ₃ /TEOS=0.004	0.05	957
TE1AB Fe aerogel	HCl/TEOS=0.01 NH ₃ /TEOS=0.004	0.06	817

Măsurătorile de suprafață specifică BET indică valori ridicate ale ambelor probe, iar izotermele de adsorbție-desorbție a azotului aparțin tipului IV, după cum se observă din ciclul de histeresis și distribuția dimensională a porilor nanometrici (mezopori) (Figura IV.2.4.1).

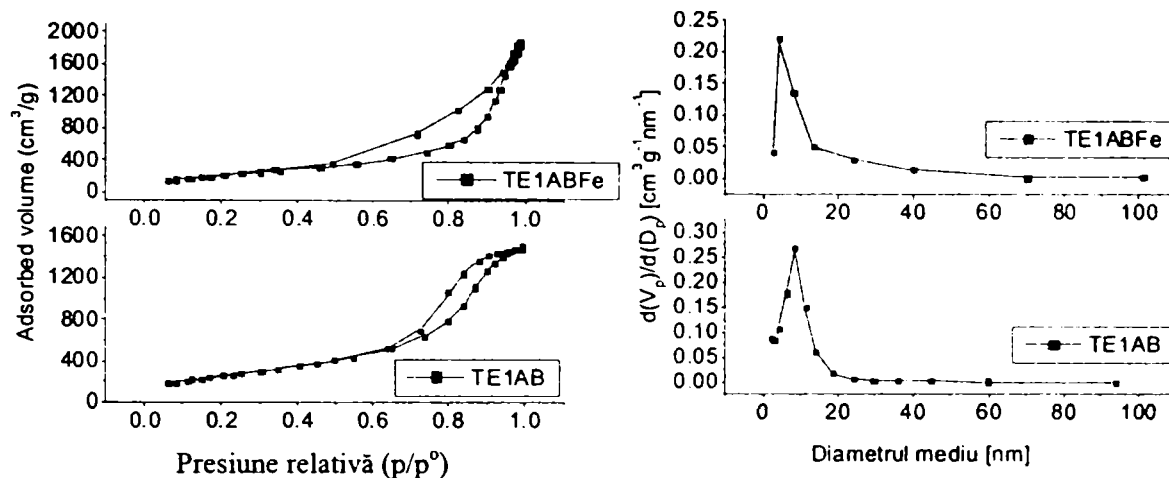


Fig. IV.2.4.1. Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului și distribuția corespunzătoare a porilor (probe TE1AB și TE1ABFe).

Bucula de histeresis își modifică forma de la tipul H1 la tipul H2, ceea ce reprezintă o transformare a porilor de tip cilindric în pori tip „sticlă de cerneală” (“ink-bottled”) [231]. Distribuția porilor indică un diametru mediu al mezoporilor de 9.5 nm (proba TE1AB) și 13.4 nm (proba TE1ABFe). Se constată și în acest caz o distrugere a porilor de dimensiuni mai mici cu formarea altora de dimensiuni mai mari, însoțită de scăderea corespunzătoare a suprafeței specifice, în cazul aerogelurilor nanocompozite de oxid de fier.

Spectrele în domeniul infraroșu ale celor două aerogeluri sunt prezentate în Figura IV.2.4.2.

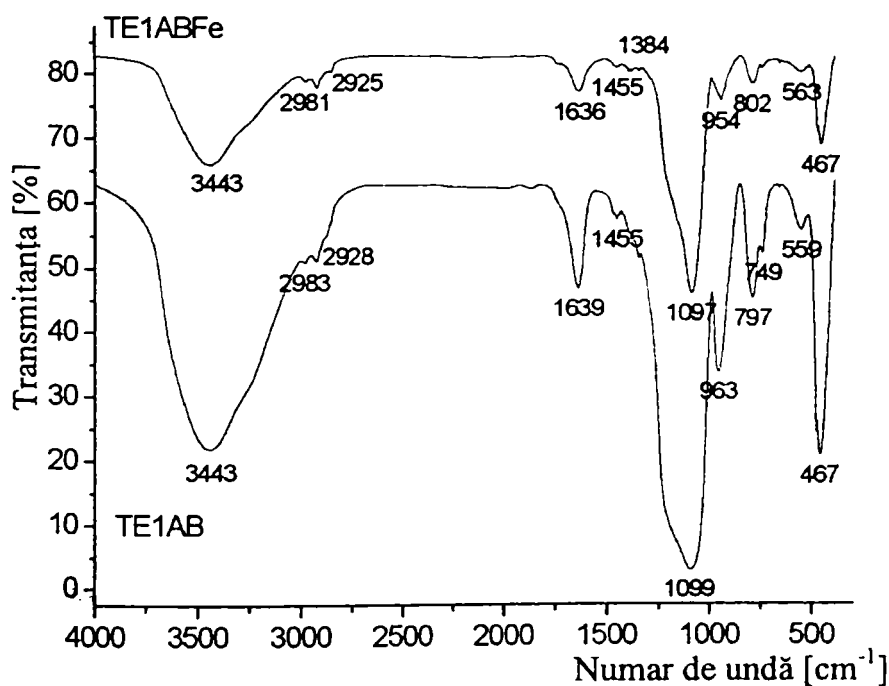


Fig. IV.2.4.2. Spectrele în infraroșu ale aerogelurilor TE1AB și TE1ABFe.

Benzile largi observate în jurul valorii de 3443 cm^{-1} sunt asociate, apei legate prin punți de hidrogen și vibrațiilor de alungire a legăturilor Si-OH izolate sau legate prin legături de hidrogen. Grupările etoxi- rămase în structură sunt indicate prin vibrații de alungire C-H slabe situate în domeniul $2900\text{-}2983\text{ cm}^{-1}$ și prin picul situat în jurul valorii de 1455 cm^{-1} datorat vibrațiilor de deformare a legăturilor C-H. Picul situat în jurul valorii de 1640 cm^{-1} este atribuit vibrațiilor de deformare a legăturilor Si-OH. Picul de intensitate scăzută $\sim 1384\text{ cm}^{-1}$ este asociat vibrațiilor de întindere C=O din materiile reziduale organice derivate din grupările acetilacetonat [200].

Vibrațiile $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ sunt asociate cu vibrațiile asimetrice Si-O-Si. Vibrațiile de întindere simetrice Si-O-Si sau modurile de vibrație ale structurilor în formă de cicluri sunt indicate de către picul situat la $\sim 800\text{ cm}^{-1}$. Banda de la 960 cm^{-1} este asociată cu vibrațiile de întindere Si-OH și picul situat la 467 cm^{-1} este atribuit vibrațiilor de deformare Si-O-Si [148]. Banda situată la circa 560 cm^{-1} poate fi atribuită prezenței tetramerilor ciclici [232].

Vibrațiile de intensitate scăzută din domeniul $620\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ în proba TE1ABFe pot fi atribuite vibrațiilor de alungire ale Fe-O [233].

În diagrama de raze X a probei TE1ABFe, (Figura IV.2.4.3), liniile principale de difracție a fazelor spinelice cubice (maghemita sau magnetita) sunt clar evidențiate. Diametrul mediu Scherrer al particulelor este de circa $\sim 11.5\text{ nm}$.

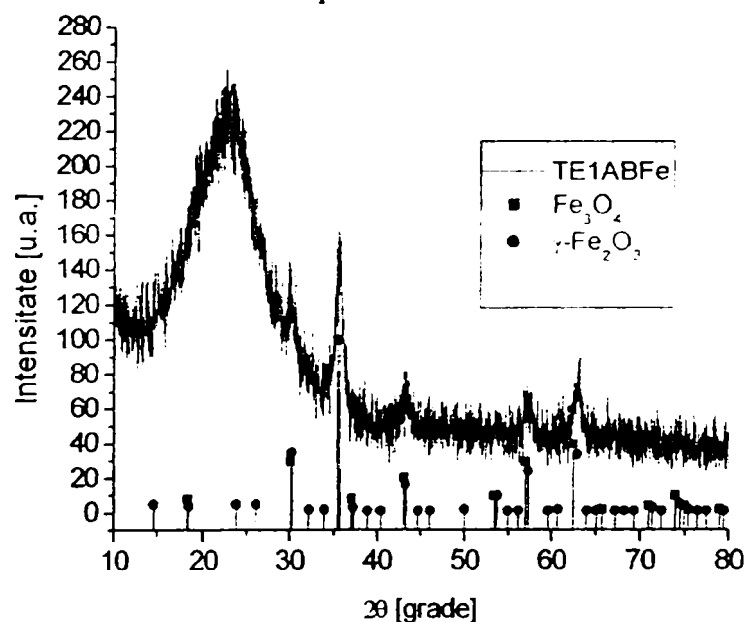


Fig.IV.2.4.3. Difractograma XRD a probei TE1ABFe.

În imaginea TEM (Figura IV.2.4.4.) sunt vizibile particule aproape sferice și omogen dispersate (de culoare mai închisă în figură). Distribuția dimensională a particulelor este de tip log-normal și este caracterizată de un diametru mediu (d_{TEM}) al particulelor de $8.2 \pm 1.2\text{ nm}$.



Fig.IV.2.4.4. Imaginea TEM (a) și difracția de electroni pe arie selecționată (b) a probei TE1ABFe.

Informații suplimentare pot fi obținute din difracția de electroni a nanoparticulelor de oxid de fier, ambele probe prezentând inele de difracție difuze ca o consecință a dimensiunilor mici ale cristalitelor. Inelele de difracție au fost atribuite planelor cristalografice (311), (400), (422), (511) și (440) ale oxidului de fier spinelic de structură cubică. Parametrul de celulă elementară a s-a determinat prin utilizarea

formulei $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$, unde distanțele interplanare au fost calculate prin

măsurarea diametrelor inelelor de difracție, iar h, k, l reprezintă indicii Miller. Valoarea corespunzătoare constantei de rețea a a fost de 8.329 Å ceea ce înseamnă că oxidul de fier este prezent mai degrabă în formă de maghemită.

Spectrul Mössbauer înregistrat la temperatura de 80 K (Figura IV.2.4.5) arată că faza cristalină se găsește aproape complet în stare magnetic ordonată (91.2 %) pe lângă o cantitate foarte mică de nanoparticule în stare para și/sau superpara-magnetică (8.8%). Parametrii spectrali hiperfini sunt prezentați în Tabelul IV.2.4.1.

Din valorile acestor parametri rezultă că în sistem este prezent doar fier în stare trivalentă (deplasare izomeră $\delta=0.44$ mm/s). Faza cristalină prezentă în sistem este o fază cubică (scindare cvadripolară $\Delta E_Q = -0.03$ mm/s) și este atribuită maghemitei (câmp hiperfin $H_{hf} = 49.8$ T). Pe baza acestor informații se poate concluziona că faza spinelică dispersată în matricea de silice este $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ în stare superparamagnetică la temperatura camerei.

Tabelul IV.2.4.1. Parametrii Mössbauer hiperfini înregistrați la 80K.

Deplasare izomeră < δ > (mm/s)	Scindare cvadripolară < ΔE_Q > (mm/s)	Câmp hiperfin < H_{hf} > (T)	Aria relativă (%)
0.34	0.77	-	4.0
0.43	2.30	-	4.8
0.44	-0.03	49.8	91.2

Prin creșterea temperaturii ordonarea magnetică este distrusă, spectrul Mössbauer al probei TE1ABFe apare în forma unui dublet ceea ce înseamnă că nanoparticulele se găsesc în stare superparamagnetică.

Figura IV.2.4.6 prezintă curba de magnetizare la temperatura ambiantă a nanocompozitului TE1ABFe într-un câmp magnetic aplicat de 1 T. Valoarea magnetizării de saturație (per gram de probă) este de 3.8 emu/g și un câmp coercitiv zero, ceea ce confirmă comportamentul superparamagnetic la temperatura camerei. Prin luarea în considerare a conținutului de fier al probei se poate calcula valoarea magnetizării de saturație (per gram de oxid feric), obținându-se o valoare a magnetizării

de saturație a nanoparticulelor de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de 44.3 emu/g, mai ridicată decât cele raportate în literatură în sisteme de nanoparticule de maghemită de dimensiuni similare preparate prin diferite metode [23], [24], probabil datorită unui grad de ordonare mai ridicat al structurii.

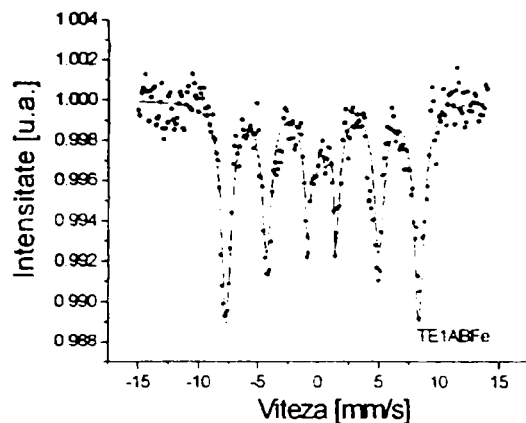


Fig. IV.2.4.5. Spectrul Mössbauer al probei TE1ABFe.

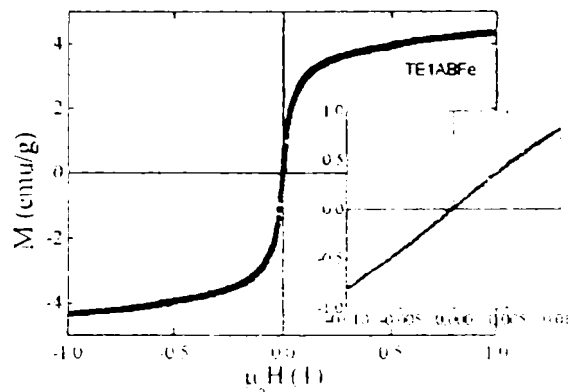


Fig. IV.2.4.6 Curba de magnetizare a probei TE1ABFe.

IV.2.4.4. Concluzii

Prin utilizarea metodei sol-gel și uscare supercritică, s-au preparat aerogeluri magnetice cu suprafețe specifice ridicate ($817 \text{ m}^2/\text{g}$), și dimensiuni mici ale particulelor în domeniul nanometric ($\sim 6\text{-}8 \text{ nm}$). Utilizarea metodei de impregnare s-a dovedit a fi o abordare potrivită pentru obținerea nanocompozitelor magnetice cu conținut de faza spinelică. Temperatura de 260°C necesară evacuării supercritice a solventului conținut în pori în condiții de presiune ridicată, s-a dovedit a fi suficientă pentru nucleația și creșterea particulelor de maghemită. Comportamentul magnetic este superparamagnetic pentru nanoparticulele de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Magnetizarea de saturație prezentată de aceste nanoparticule are o valoare în acord cu dimensiunile particulelor. Valoarea magnetizării de saturație a particulelor de maghemită se încadrează în domeniul de valori raportat pentru sisteme de nanoparticule de dimensiuni similare.

IV.2.5. Aerogeluri oxid de fier-dioxid de siliciu preparate cu diferiți catalizatori acizi

IV.2.5.1. Introducere

S-a stabilit că metoda de impregnare este o cale potrivită de obținere a aerogelurilor monolitice cu fază nanocristalină dispersată în interiorul porilor. Acetilacetonatul feros este utilizat ca agent de impregnare și faza magnetică este obținută direct prin procesul de uscare supercritică. În această secțiune s-a studiat efectul diferiților catalizatori asupra formării aerogelurilor magnetice.

IV.2.5.2. Experimental

Matrici de gel de silice diferite au fost preparate prin sinteză sol-gel în cataliză acidă într-o singură treaptă prin hidroliză și condensarea tetraoxidului de siliciu (Aldrich 98%) în soluție hidroetanolică. S-au utilizat catalizatori acizi protici: HNO₃, HCl, HF și CH₃COOH. Toate gelurile sunt monoliți transparenti care au fost spălați cu etanol absolut de câteva ori pentru îndepărtarea lichidului conținut în pori. Acetilacetonatul de fier anhidru (Aldrich 99.95%) a fost utilizat ca sursă de fier pentru prepararea nanoparticulelor magnetice. Impregnarea gelurilor de silice cu soluția etanolică suprasaturată de acetilacetonat de fier(II) are loc timp de patru zile. În final uscarea supercritică s-a efectuat în autoclavă la 260°C și 131 bari. Presiunea a fost eliberată lent la temperatura aproape constantă, după care aerogelurile sunt lăsate să se răcească liber la temperatura ambiantă. Întreg ciclul de uscare durează 24 ore.

IV.2.5.2. Rezultate și Discuții

În Tabelul IV.2.5.1 sunt prezentate condițiile de preparare pentru probele sol-gel împreună cu unele proprietăți fizice ale aerogelurilor corespunzătoare. Toate gelurile au fost preparate la raport de hidroliză constant de valoare scăzută, cu excepția probei corespunzătoare catalizatorului acid acetic când o cantitate mai mare de etanol este necesară pentru obținerea unui sol omogen.

Tabelul IV.2.5.1. Caracteristici ale aerogelurilor obținute.

Nr. probă	Catalizator	Cat./TEOS Rap.molar	Contractie liniară, %	Supraf. Sp. BET [m ² /g]	Densitate Aparentă [g/cm ³]
TE2N	HNO ₃	0.2	29	998	0.56
TE2NFe	HNO ₃	0.2	23	915	0.59
TE2C	HCl	0.2	32	804	0.58
TE2CFe	HCl	0.2	25	891	0.61
TE3N	HNO ₃	0.3	33	931	0.57
TE3NFe	HNO ₃	0.3	26		0.61
TE2NF1	1HNO ₃ :9HF	0.2	11	919	0.26
TE2NF1Fe	1HNO ₃ :9HF	0.2	8		0.29
TE2A	CH ₃ COOH	0.2	25	975	0.20
TE2AFe	CH ₃ COOH	0.2	23	742	0.32
F0	-	-	4	717	0.19
F0Fe	-	-	1	774	0.21

Ca rezultat, timpul de gelifiere este de asemenea mai mare în acest caz, dar de asemenea pH-ul este mai mare, ceea ce contribuie la o cinetică mai lentă a reacției de condensare. Un gel omogen și transparent de silice poate fi obținut și în condiții neutre (fără catalizator) în 6 zile la temperatura camerei.

Contractia liniară a monoliților (calculată din diametrul gelului inițial raportat la diametrul gelului corespunzător) este mai mică pentru aerogelurile nanocompozite (cu conținut de fier), în comparație cu matricile aerogel corespunzătoare, probabil datorită rezistenței față de contracție creată de către faza inclusă în pori. Densitatea aparentă, pe de altă parte este mai ridicată pentru aerogelurile nanocompozite în comparație cu matricile lor, perfect explicabil ținând cont de faza suplimentară prezentă în porii matricii de silice. Prin compararea contracției liniare a probelor TE2N și TE3N se constată că mărirea conținutului de catalizator (HNO_3) favorizează o contracție mai accentuată a matricii. La aceeași concentrație de catalizator în matrice, HCl are un efect comparabil cu HNO_3 . Prin substituirea a trei părți (vol.) de HNO_3 cu HF , aerogelurile rezultate prezintă o rezistență mecanică îmbunătățită, contracție mai scăzută și densități mai scăzute.

Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului au fost măsurate la temperatura de 77K. Probele adsorbante au fost degazate la 453 K timp de 24 ore înaintea efectuării măsurătorilor. Distribuțiile dimensionale ale porilor au fost obținute din izoterma de desorbție prin metoda BJH, și sunt prezentate împreună cu izotermele de adsorbție-desorbție a azotului corespunzătoare în Figura IV.2.5.1.

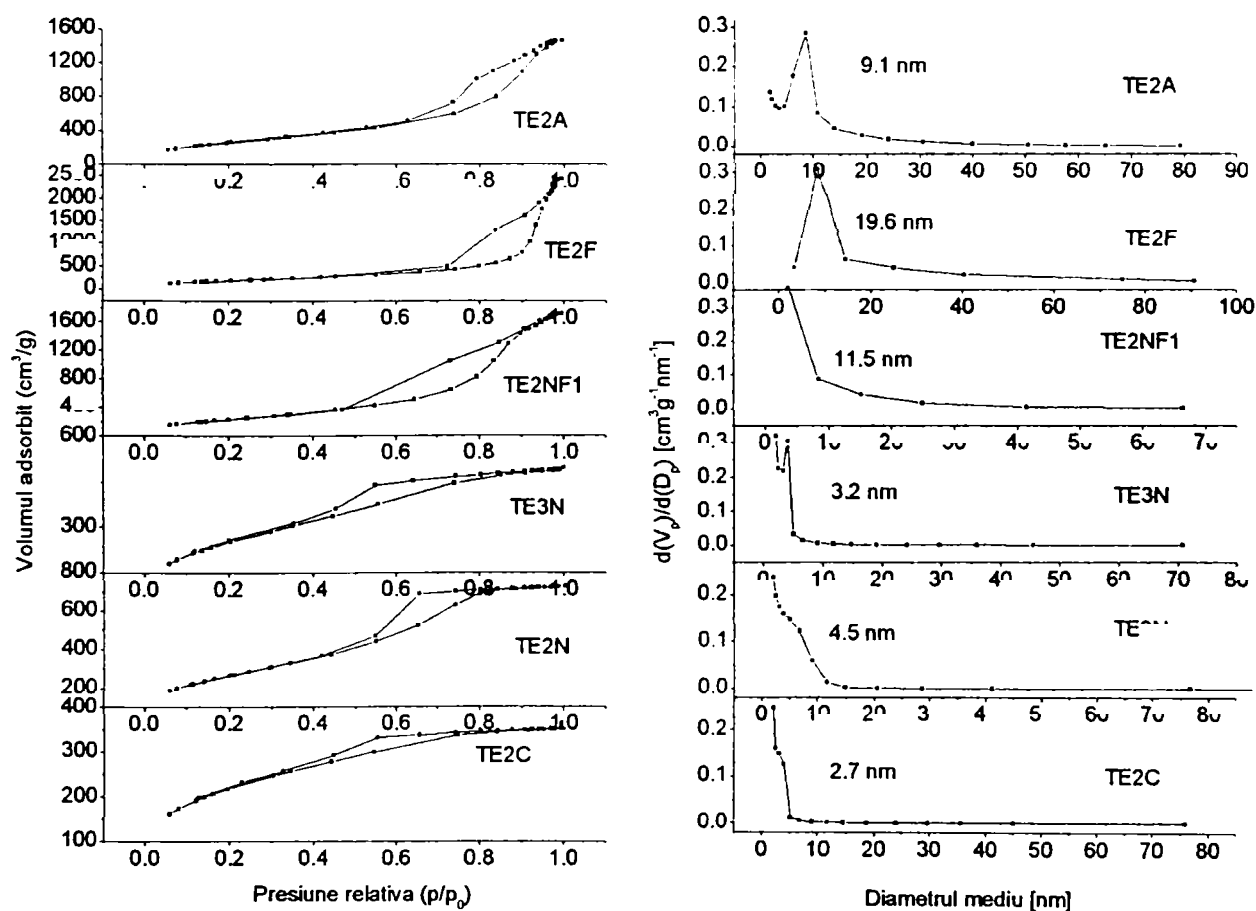


Fig. IV.2.5.1. Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului și distribuția corespunzătoare a porilor (compozițiile obținute în cataliză acidă).

Ciclul mic de histerezis împreună cu cantitatea scăzută de gaz adsorbit este interpretat ca fiind corespunzătoare materialelor cu microporozitate și mezoporozitate în cel mai scăzut domeniu dimensional pentru geluri catalizate cu HCl și HNO_3 (la concentrație

ridicată) (diametrul mediu de 2.7 nm – proba TE2C și 3.2 nm- proba TE3N). Creșterea concentrației de acid conduce la formarea porilor de dimensiune mai scăzută. Rezultatele sunt în acord cu valorile determinate pentru contracția liniară (%) care poate fi corelată cu mărimea contracției matricii. Totuși, în cazul gelurilor catalizate de HNO_3 la $\text{HNO}_3/\text{TEOS} = 0.2$ (raport molar), izoterma de adsorbție-desorbție poate fi privită ca o izoterma de tip IV cu o distribuție dimensională a mezoporilor având diametrul mediu de 4.5 nm (proba TE2N).

Prin substituția parțială (TE2FN1) sau completă (TE2F) a HNO_3 cu HF, cantitatea de gaz adsorbit crește, concomitent cu creșterea diametrului mediu de la ~ 11 nm (TE2FN1) la ~ 20 nm (TE2F).

Ciclul de histerezis al probei TE2A este de asemenea de tip IV, proba prezentând o distribuție dimensională îngustă a mezoporilor (~ 9 nm) și microporozitate absentă.

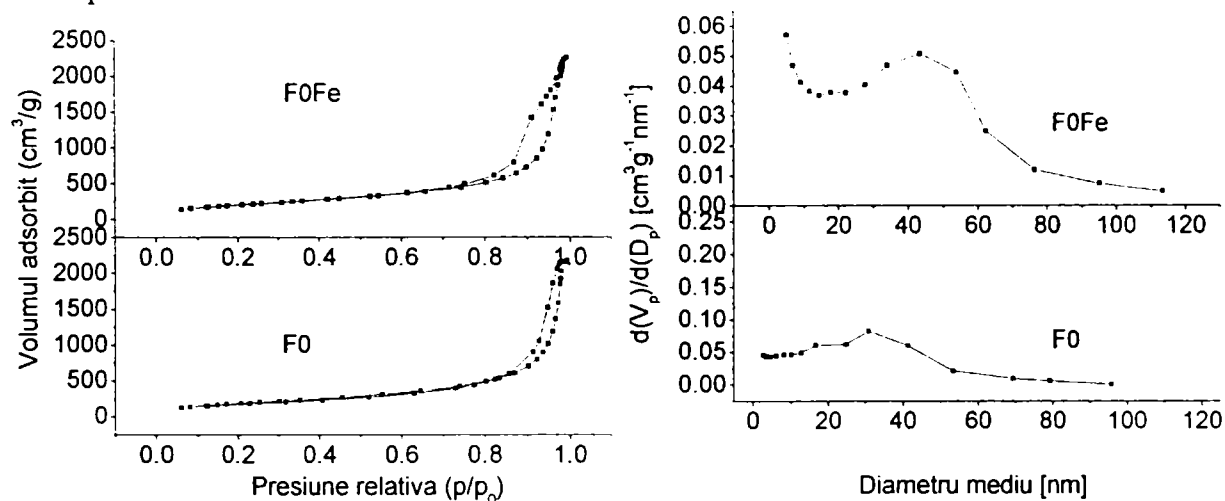


Fig. IV.2.5.2. Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului și distribuția corespunzătoare a porilor (compoziții necatalizate).

Aerogelurile F0 și F0Fe conțin un volum de porozitate ridicat, evident atât din adsorbția azotului care are loc la valori ridicate ale presiunii relative, cât și din distribuția dimensională a porilor într-un domeniu larg.

Diagramele de difracție de raze X ale aerogelurilor impregnate cu fier sunt prezentate în Figura IV.2.5.3.

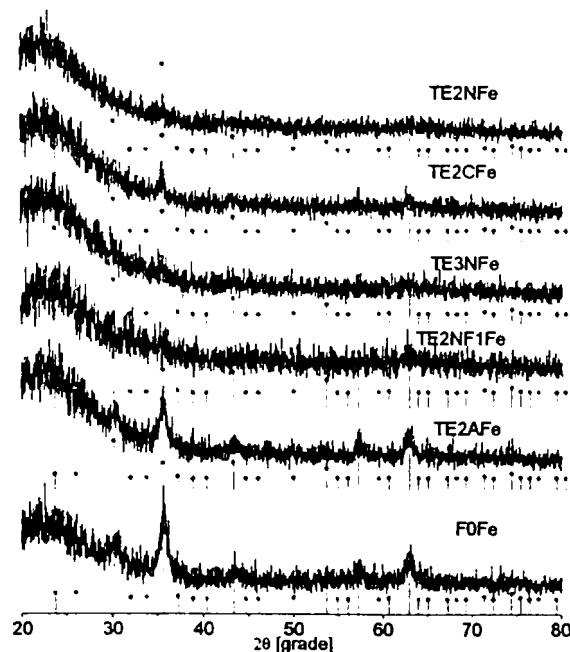


Fig. IV.2.5.3. Difractogramele XRD ale aerogelurilor nanocompozite cu fier.

Diagramele XRD indică prezența fazelor spinelice a oxidului de fier în cazul probelor F0Fe, Te2AFe, și Te2CFe. Alura celorlalte difractograme este specifică fazelor amorfe ceea ce ar putea fi o indicație a faptului că oxidul de fier se găsește în sistem în stare amorfă și/sau sub formă cristalină cu particule mai mici, de 4-5 nm. Prima ipoteză este valabilă cel mai probabil în cazul gelurilor catalizate de HF, care pare să inhibe formarea cristalitelor de oxid de fier. Din acest punct de vedere proba nanocompozit corespunzătoare (TE2NF1Fe) ca structură este mai aproape de starea vitrosă decât nanocristalină.

Imaginea de microscopie electronică prin transmisie a probei TE2CFe evidențiază (Figura IV.2.5.4) particule de dimensiuni extrem de mici cu diametrul mediu de 3.2 ± 0.6 nm care sunt dispersate omogen în matrice, în mare majoritate (tipul de domeniu marcat în figură). În aceeași imagine sunt observate aglomerate cu dimensiuni de circa 15-18 nm, care au constituit zonele pe care s-a efectuat difracția de electroni în scopul identificării fazei cristaline.



Fig.IV.2.5.4 Imagine TEM a probei TE2CFe.

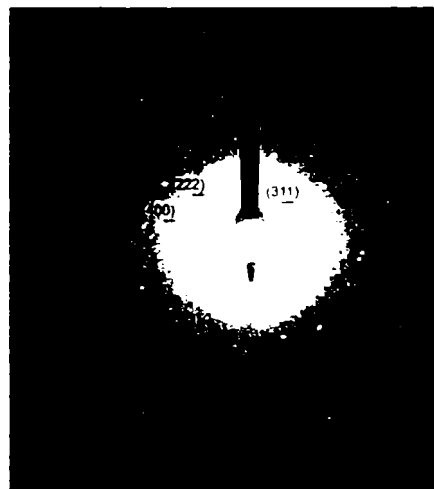


Fig.IV.2.5.5 Difracție de electroni a probei TE2CFe.

Din diametrele inelelor de difracție electronică în cazul probei TE2CFe (Figura IV.2.5.5) s-a calculat parametrul de rețea $a = 8.41$ Å, valoare care indică cel mai probabil magnetita ca faza cristalină prezentă în sistem.

Din micrografiile TEM ale probei TE2AFe (Figura IV.2.5.6) se remarcă distribuția omogenă în matrice și un domeniu dimensional îngust cu valoare medie a diametrului de 5.8 ± 0.8 nm. Din diagrama de difracție electronică a probei TE2AFe (Figura IV.2.5.7) se observă un singur inel foarte difuz corespunzând planului cristalografic (440) al structurii cubice spinelice a oxidului de fier. În Figura IV.2.5.8 este prezentă microfotografia TEM a probei TE3NFe din care rezultă o distribuție omogenă și restrânsă a particulelor cu un diametru mediu de 4.8 ± 0.6 nm.



Fig.IV.2.5.6. Microfotografie TEM. (proba TE2AFe).

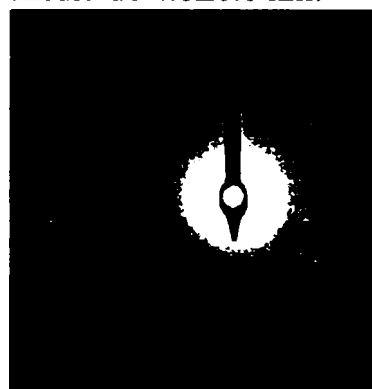


Fig.IV.2.5.7 Difracție de electroni (proba TE2AFe).

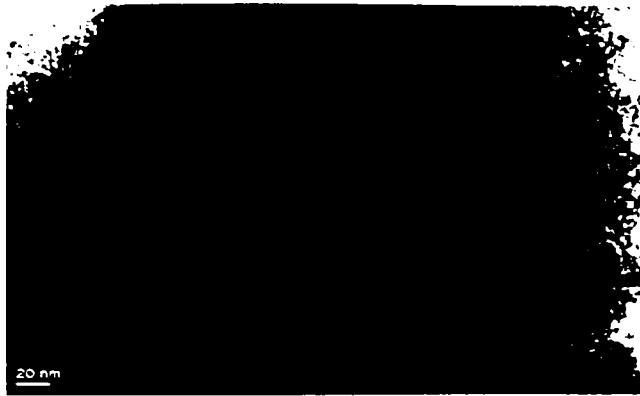


Fig. IV.2.5.8. Microfotografie TEM (proba TE3N Fe).

Prin metoda magnetometrică VSM s-a pus în evidență comportarea superparamagnetică (câmp coercitiv zero) a probelor măsurate (Figura IV.2.5.9) cu excepția probei TE2NF1Fe care este paramagnetică (magnetizare zero), fapt care indică lipsa fazei cristaline a oxidului de fier în cazul acestei probe.

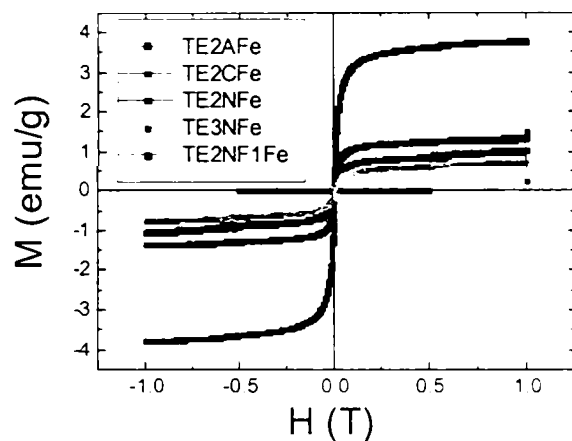


Fig. IV.2.5.9. Curbe de magnetizare VSM ale aerogelurilor obținute în cataliză acidă.

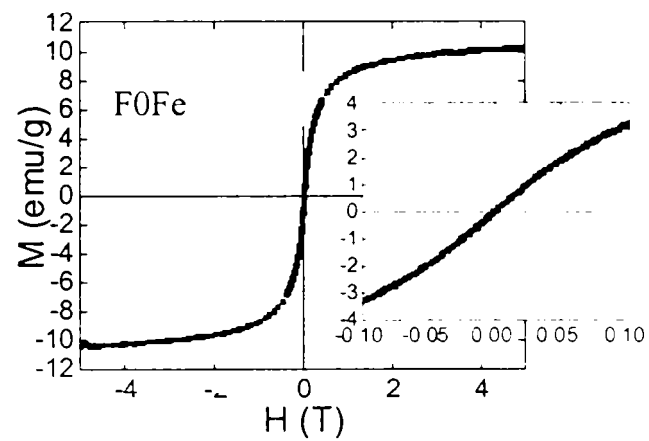


Fig. IV.2.5.10. Curba de magnetizare VSM a aerogelului F0Fe.

Proba TE2AFe derivată din sinteza sol-gel în cataliză acidă prezintă cea mai mare valoare a magnetizării, urmată în ordinea descrescătoare a magnetizării de către probele TE2CFe, TE2NFe, și TE3NFe. Nanocompozitul F0Fe cu o comportare superparamagnetică se apropie de magnetizarea de saturație la câmpuri foarte înalte.

IV.2.5.4. Concluzii

Aerogelurile nanocompozite cu proprietăți superparamagnetice au fost obținute prin metoda sol-gel în cataliză acidă și în absența catalizatorului. Prezența acidului în mediul de reacție accelerează gelifierea însă prezintă dezavantajul că rețeaua polimerică formată suferă o contracție mult mai accentuată comparativ cu gelul necatalizat. Acizii HCl și HNO₃ au o influență asemănătoare, acidul azotic fiind de preferat datorită influenței favorabile în sensul obținerii unei distribuții înguste a dimensiunii particulelor de oxid de fier. În prezența acidului acetic gelul prezintă o valoare a contracției mai scăzută, distribuția dimensiunii particulelor de oxid de fier este îngustă, iar momentul magnetic al sistemului de nanoparticule prezintă valoare mai ridicată comparativ cu sistemele catalizate de acizi minerali. Matricile de silice au fost obținute și în condiții neutre, măbind însă raportul de hidroliză, fapt care a condus la scăderea densității gelului și la o distribuție extinsă a porilor în domeniul nanometric. Structura poroasă obținută s-a dovedit a fi adecvată nucleerii nanoparticulelor de oxid de fier cu structura spinelică și comportament superparamagnetic.

IV.3. Nanocompozite obținute prin metoda aerogel cu conținut de nichel

După cum s-a dovedit în capitolul IV.2, prin impregnarea unor geluri de silice obținute prin metoda sol-gel cu un compus metalic anhidru, pot fi obținute nanocompozite magnetice ultraporoase. În acest capitol se prezintă folosirea a acetilacetonatului de nichel pentru obținerea unor aerogeluri magnetice pe baza de Ni metalic, precum și o dublă impregnare atât cu nichel cât și cu fier, care a condus la formarea feritei de nichel în urma uscării supercritice.

IV.3.1. Nanocompozite nichel metalic - dioxid de siliciu obținute prin metoda aerogel

IV.3.1.1 Introducere

Prepararea, manipularea și prezervarea nanoparticulelor feromagnetice de Ni metalic reprezintă o provocare în domeniul nanomaterialelor. Există referințe bibliografice despre protejarea nanoparticulelor metalice împotriva oxidării în aer prin încapsularea lor în matrici inerte: grafit [234], fullerene [235] sau matrici de tip oxidic precum zeoliții [236], alumina [237], [238], dioxidul de titan [214] sau dioxidul de siliciu [239], [240], [241], [242]. Există de asemenea referințe privind metodele utilizate de dispersare a particulelor de nichel în matrici nemagnetice cum sunt: evaporarea în arc electric [243], câmp ultrasonor [244], măcinare de înaltă energie în mori cu bile [245] și schimbători de ioni [246]. Metoda cea mai utilizată pentru prepararea nanocompozitelor Ni/SiO₂ rămâne însă sol-gel pornind de la săruri de nichel și alcoxi ai siliciului, urmată de uscarea gelurilor umede. Xerogelurile rezultate sunt oxidate în scopul eliminării părții organice, și în mod obișnuit după aceasta sunt reduse în atmosfera de hidrogen la temperaturi relativ ridicate între 500-900°C [247], [239], [240], [241], [242], [248], [249], [250], [251], [252].

În ceea ce privește proprietățile magnetice ale nanocompozitelor Ni/SiO₂ s-au găsit mai puține referințe [242], [250]. Nu s-au găsit rapoartări în literatură privind natura comportamentului magnetic a nanoparticulelor de nichel metalic dispersate în aerogeluri matrice de silice.

Studiul prezent propune o metodă directă de preparare a nanoparticulelor de nichel în matrici cu porozitate ridicată (obținute în condiții de uscare supercritică) [253], evitând în acest fel a doua etapă tehnologică de tratament termic în atmosferă de hidrogen, proces de reducere necesar care prezintă grad înalt de pericolozitate

IV.3.1.2. Experimental

Sintezele sol-gel s-au realizat pornind de la tetraoxid de siliciu, TEOS (Aldrich, 98%) și acetilacetonat de nichel(II), Ni(acac)₂ anhidru (Aldrich, 95 %).

Pentru a obține gelurile umede cu conținut de nichel au fost utilizate două căi de preparare (prin impregnare și *in situ*).

S-au preparat geluri de silice care au fost impregnate cu o soluție etanolică de acetilacetonat de nichel. În cel de-al procedeu de sinteza sol-gel, precursorii au fost amestecați împreună în sistemul reactant inițial.

Gelurile umede de silice au fost sintetizate prin reacții de hidroliză și condensare a tetraoxidului de siliciu în doua trepte de cataliza acido-bazică, în

acidului clorhidric, respectiv amoniacului. Gelifierea s-a realizat în două zile. Gelurile de silice au fost spălate repetat cu etanol după care au fost impregnate cu o soluție etanolică suprasaturată de acetilacetonat de nichel (II). Probele obținute astfel au simbolizate prin notația TE1ABNi01.

Gelurile nichel-silice s-au preparat *in situ* prin metoda sol-gel pentru un conținut calculat de 10% gr. Ni (TE2ABNi10). Gelifierea în decurs 15 ore la 40°C. Gelurile umede obținute atât în situ cât și prin impregnare au fost uscate în condiții supercritice conform curbei temperatura-presiune-timp în condițiile supercritice ale etanolului (Figura IV.3.1.1).

Probele de aerogel rezultate au fost investigate prin difracție de raze X, microscopie electronică TEM, difracție electronică, spectroscopie în infraroșu, metoda BET, magnetometrie VSM.

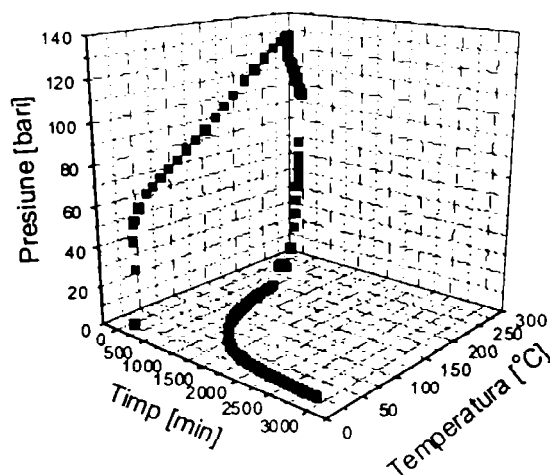


Fig. IV.3.1.1. Diagrama de uscare supercritică.

IV.3.1.3. Rezultate și Discuții

Probele de aerogel obținute prin metoda impregnării (TE1ABNi01) sunt materiale monolitice ultraușoare de culoare gri-negru.

Probele de aerogel obținute prin sinteza *in situ* (TE2ABNi10) sunt colorate în verde. Conținutul de nichel de 6% gr. în proba de aerogel TE1ABNi01 a fost determinat prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără.

Valorile experimentale ale densităților sunt prezentate în Tabelul IV.3.1.1.

Tabelul IV.3.1.1. Sumar al proprietăților texturale ale aerogelurilor.

Proba	Densitate, ρ_b (g·cm ⁻³)	S_{BET} (m ² ·g ⁻¹)	V_{tot} (cm ³ ·g ⁻¹)	D_{mediu} (Å)
TE1ABNi01	0.06	857	1.820	85
TE2ABNi10	0.05	1045	4.596	176

Proprietățile texturale ale probelor de aerogel obținute pe cele două căi prezintă diferențe semnificative. Aceste diferențe sunt oglindite în valorile suprafețelor specifice BET (Tabelul IV.3.1.1), în izotermele de adsorbția-desorbția azotului (Figura IV.3.1.2.), în distribuțiile dimensionale ale porilor (Figura IV.3.1.3.).

Din Figura IV.3.1.2. se poate observa forma ciclurilor de histereză care au fost atribuite tipului IV[165]. Forma izotermei asociate probei TE1ABNi01 este de tip H1 tipică materialelor mezoporoase cu pori cilindrici. Acest material prezintă o suprafață specifică BET de $857 \text{ m}^2/\text{g}$, un volum total al porilor de $1.820 \text{ cm}^3/\text{g}$, și o distribuție dimensională îngustă cu o valoare medie a porilor (metoda BET) de 85 \AA .

Proba TE2ABNi10 prezintă o izotermă diferită cu un ciclu de histerezis larg și ramuri aproape verticale și o distribuție a porilor pe un domeniu larg. Dimensiunea mai mare a porilor și structura dezordonată prezentată de proba TE2ABNi10 poate fi exprimată printr-un proces de condensare rapidă din care cauză rămân în structură multe grupări organice reziduale (grupări etil) ca rezultat al hidrolizei incomplete [254]. Grupările etil nereacționate împiedică interacțiunea clusterelor și conduc la formarea unei structuri dezordonate afânate. Temperatura mai ridicată de gelifiere (40°C) în cazul probei TE2ABNi10 este de asemenea un factor responsabil pentru prepararea unei structuri mai dezordonate cu o distribuție extinsă a porilor [198]. Acest fapt este reflectat de asemenea în valoarea mai scăzută a densității aerogelului TE2ABNi10 în comparație cu aerogelul TE1ABNi01 caracterizat printr-o structură ordonată a silicei, chiar dacă conținutul fazei de incluziune este mai mare în proba TE2ABNi10 (10 gr.% comparat cu 6 gr. %). Proba este caracterizată printr-o valoare foarte ridicată a suprafeței specifice ($1045 \text{ m}^2/\text{g}$) și volumul total al porilor de asemenea mare ($4.596 \text{ cm}^3/\text{g}$).

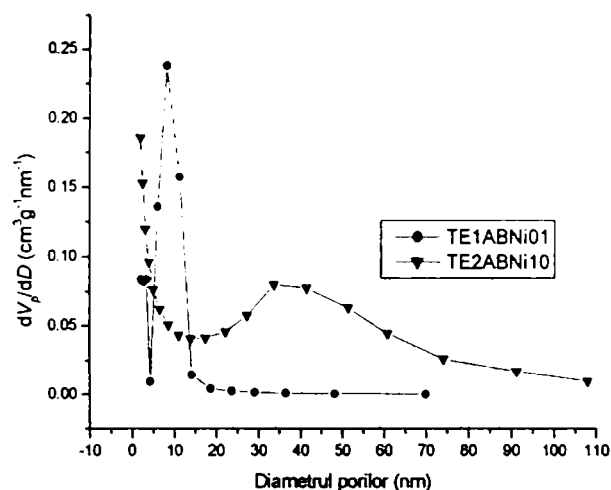
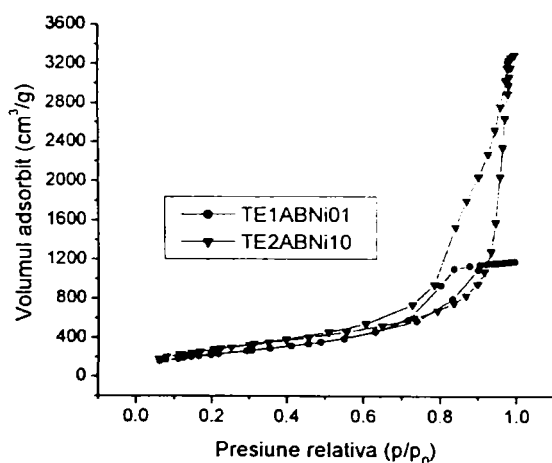


Fig. IV.3.1.2. Izotermele adsorbție-desorbție N₂ (TE1ABNi01 și TE2ABNi10). **Fig. IV.3.1.3.** Distribuția dimensională a porilor (TE1ABNi01 și TE2ABNi10).

Difractograma XRD corespunzătoare probei TE1ABNi01 este prezentată în Figura IV.3.1.4. Cele patru linii de difracție principale observate corespund planurilor cristalografice caracterizate de indicii Miller (111), (200), (220) și (311) ai structurii cubice cu fețe centrate (grup spațial Fm3m) ai nichelului metalic (JCPDS 4-850) [255]. Diametrul Scherrer a fost evaluat prin măsurarea semilățimii FWHM a picului Ni (111) obținându-se o valoare de $14 \pm 2 \text{ nm}$ ($K=0.89$).

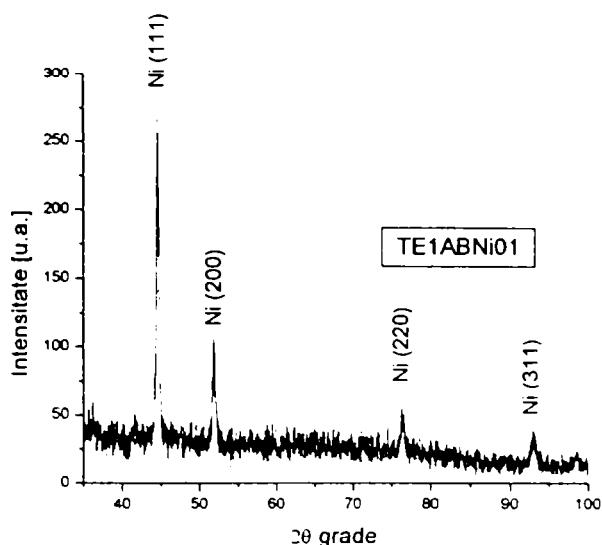


Fig. IV.3.1.4. Diagrama XRD a probei TE1ABNi01.

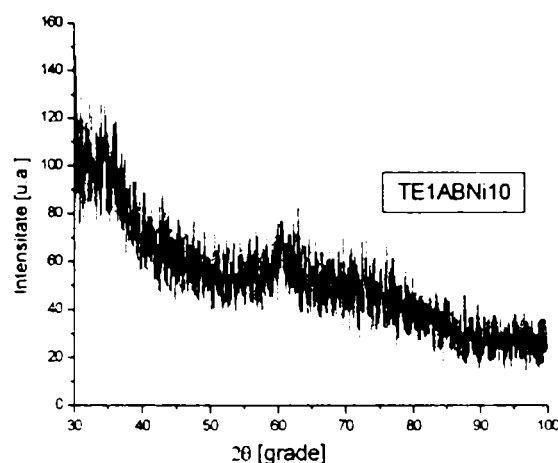


Fig. IV.3.1.5. Diagrama XRD a probei TE1ABNi10.

În cazul aerogelurilor obținute prin sinteza *in situ*, se observă linii slabe de difracție care ar putea fi atribuite NiO (Figura IV.3.1.5).

Imagina de microscopie electronica prin transmisie TEM a probei TE1ABNi01 (Figura IV.3.1.6a) arată particule sferice bine definite, dispersate relativ omogen în matricea de silice. Diametrul mediu al particulelor determinat din imaginea TEM este de 13.2 ± 2.7 nm, apropiat de valoarea calculată prin relația Scherrer.

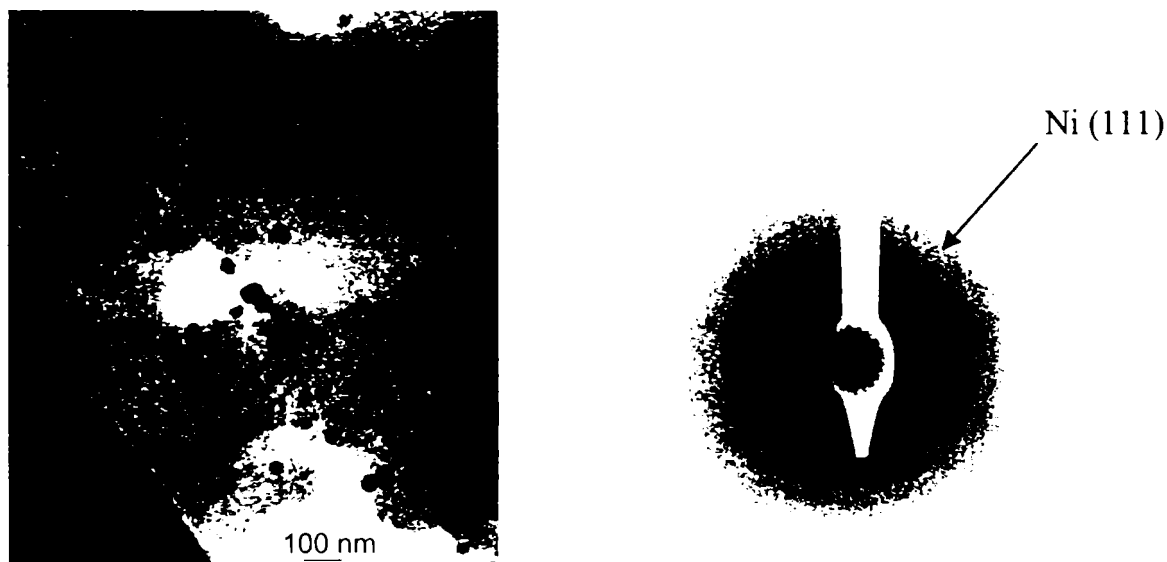


Fig. IV.3.1.6. Imaginea TEM (a) și difracția electronică realizată pe secțiune selectată (b) în cazul probei TE1ABNi01.

Difracția electronică realizată pe arie selectată (Figura IV.3.1.6b) prezintă linii foarte difuze, datorită dimensiunii mici a particulelor. Planul cristalografic (111) ($d=2.03$ Å) corespunzând nichelului metalic poate fi totuși identificat.

În Fig. IV.3.1.7 este prezentat spectrul FT-IR al probei de aerogel TE1ABNi01. Legăturile siloxanice sunt puse în evidență prin picurile situate la 1100 cm^{-1} , 795 cm^{-1} și 470 cm^{-1} corespunzătoare modurilor de vibrație asimetric, simetric și de deformare. Picurile poziționate la 1635 cm^{-1} și 971 cm^{-1} asociate grupărilor și -OH indică natura hidrofilică a aerogelurilor de silice. Banda largă având maximul situat la 3430 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de întindere ale grupelor silanol legate prin legături de hidrogen,

contribuția principală fiind datorată însă moleculelor de apă adsorbite.

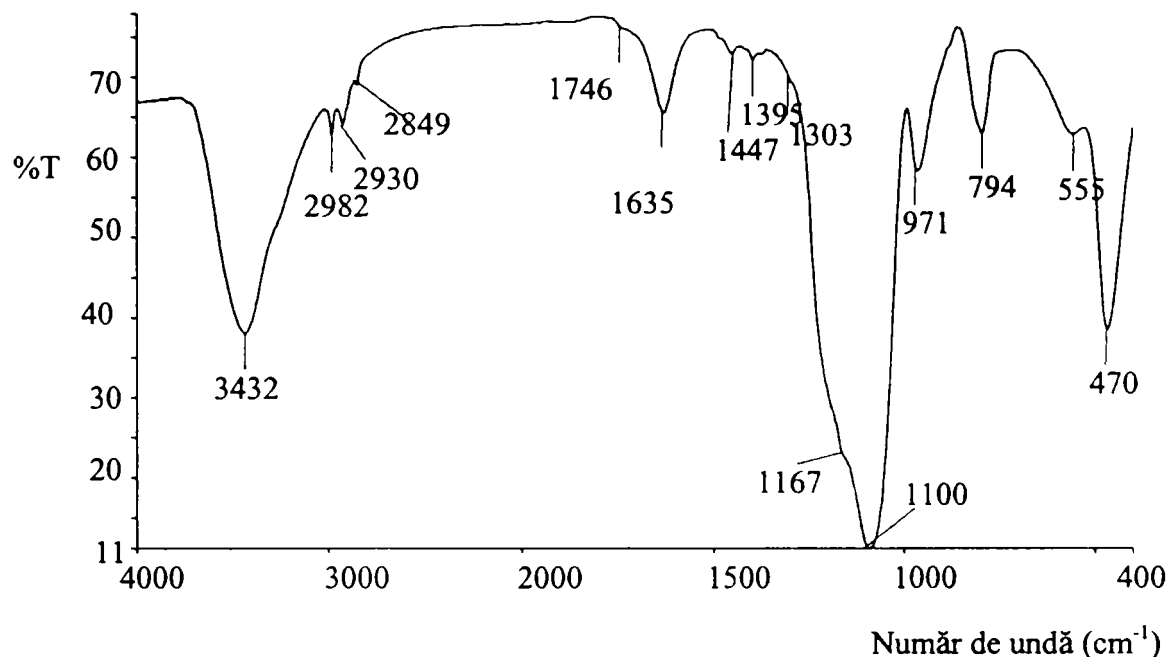


Fig. IV.3.1.7. Spectrul în domeniul infraroșu al aerogelului TE1ABNi01.

Benzile de adsorbție din domeniul $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ se datorează legăturii C-H, prezența lor constituind o dovadă a faptului că materia organică nu a fost complet îndepărtată prin procesul de uscare supercritică. Picul de la 1746 cm^{-1} este asociat grupărilor carbonil din reziduurile de natură organică. Banda situată la 555 cm^{-1} ar putea fi atribuită vibrațiilor de întindere ale Ni [256].

Măsurătorile de magnetometrie VSM la temperatura camerei (Figura IV.3.1.8), indică comportamentul feromagnetic al nanocompozitului TE1ABNi01 cu o valoare a magnetizării de saturație (M_s) estimată la 2.84 emu/g și câmp coercitiv (H_c) de 0.01 Oe . Plecându-se de la conținutul de Ni de 6% al probei se poate estima valoarea magnetizării de saturație a nanoparticulelor de Ni la 47.3 emu/g Ni , în acord cu sisteme de nanoparticule de nichel de dimensiuni similare [257], valoare apropiată de valoarea magnetizării de saturație a Ni metal grosier (55.4 emu/g) [258].

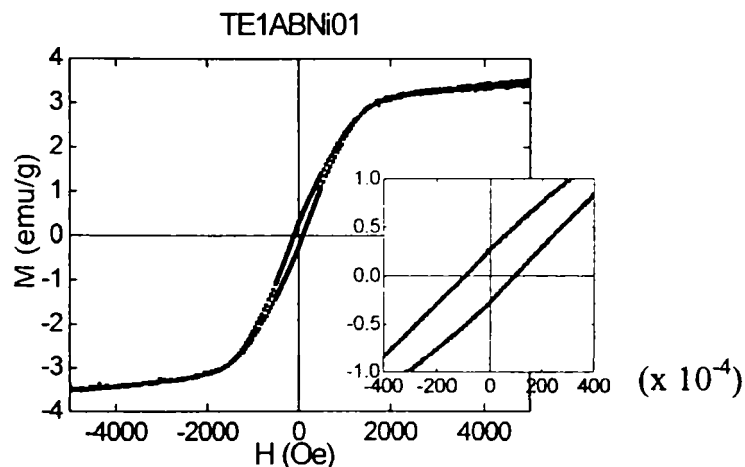


Fig. IV.3.1.8. Magnetizarea (per gram de nanocompozit) versus câmpul magnetic aplicat înregistrată la temperatura camerei pentru proba TE1ABNi01.

IV.3.1.4. Concluzii

Utilizarea metodei de impregnare cu compuși metalici a gelurilor de silice obținute prin metoda sol-gel s-a dovedit a fi o cale adecvată pentru obținerea nanoparticulelor de nichel la temperaturi joase. Acetilacetonatul de Ni(II) s-a ales ca precursor al nichelului atât pentru faptul că este un compus anhidru cât și pentru că se descompune la temperaturi relativ joase.

Tratamentul termic în atmosferă de hidrogen, proces scump și periculos, a fost evitat. Prin metoda impregnării propusă s-au obținute materiale nanocompozite ultraporoase ce conțin particule de Ni feromagnetic având diametre în jur de 13-14 nm. Mărimea magnetizării sistemului de nanoparticule de Ni obținut este similară cu cea raportată în literatură pentru sisteme similare de nanoparticule. După datele raportate în literatură, este prima raportare a preparării nanocompozitelor Ni/SiO₂ în formă de aerogeluri.

Spre deosebire de calea de sinteză prin impregnare, care duce la includerea precursorului metalic doar în porozitatea deschisă a gelurilor, în cazul metodei *in situ* cationii metalici sunt încapsulați în porii închiși ai rețelei siloxanice în formare.

Este probabil ca procesul de reducere a cationilor Ni²⁺ la nichel metalic să aibă loc cu ușurință în cazul gelurilor impregnate prin contact direct cu gazele reducătoare, pe când în cazul gelurilor preparate *in situ*, acest proces să nu fie posibil.

IV.3.2. Nanocompozite de ferita de nichel- dioxid de siliciu tip aerogel

IV.3.2.1. Introducere

Ferita de nichel (NiFe_2O_4) este un material ferimagnetic moale, care cristalizează în structură spinelică inversă. Atunci când dimensiunea particulelor acestui material atinge valoare de 10 nm, s-a observat ca are loc o modificare semnificativă a proprietăților fizice precum dezordinea spinilor de la suprafața particulelor [226], o constantă de anizotropie mărită și o anomalie a raportului cationilor situați în interstiții tetraedrice și octaedrice [259].

Nanocristale de ferită de nichel au fost preparate din topitura unor sticle silicice, dar temperaturile ridicate folosite au condus la o reducere parțială a Fe^{3+} la Fe^{2+} [260].

În ultimii ani, metoda sol-gel a fost aplicată cu succes la prepararea nanocristalelor de ferite [261], [198]. Ferita de nichel a fost sintetizată în matrice de silice amorfă prin amestecarea unor soluții de azotat de nichel și de fier cu tetraoxid de siliciu și tratament termic până la 1000 °C, când particule de ferită de 9 nm au fost obținute [261], [198].

În acest studiu se raportează o altă metodă de lucru: sinteza gelurilor de silice și impregnarea lor ulterioară cu precursori ai $\text{Fe}(\text{II})$ și $\text{Ni}(\text{II})$ urmată de uscarea supercritică în autoclavă.

IV.3.2.2 Experimental

Matricile de gel de silice au fost preparate prin sinteză sol-gel în două trepte acido-bazice la rapoarte $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ și EtOH/TEOS ridicate, aceleași ca și în cazul probelor TE1AB. După spălarea gelurilor în baie de etanol, acestea au fost ulterior impregnate consecutiv în soluții etanolice de acetilacetonat de $\text{Ni}(\text{II})$, respectiv acetilacetonat de $\text{Fe}(\text{II})$. Uscarea supercritică are loc în autoclavă prin îndepărtarea etanolului conținut în pori urmând curba presiune-temperatura-timp utilizată în cazul probelor de nichel (Figura IV.3.1.1.)

Aerogelurile au fost caracterizate prin măsurători XRD, TEM-ED și magnetometrie VSM.

IV.3.2.3. Rezultate și Discuții

Aerogelurile rezultate sunt materiale monolitice ultraușoare de culoare neagră. Densitatea a fost estimată la 0.06 g/cm^3 iar contracția liniară a monolitului a fost de 25%.

În Figura IV.3.2.1. este prezentată diagrama XRD a probei NFM. Liniile principale de difracție ale spinelului ferita de nichel NiFe_2O_4 [262], precum și ale nichelului metalic au fost identificate.

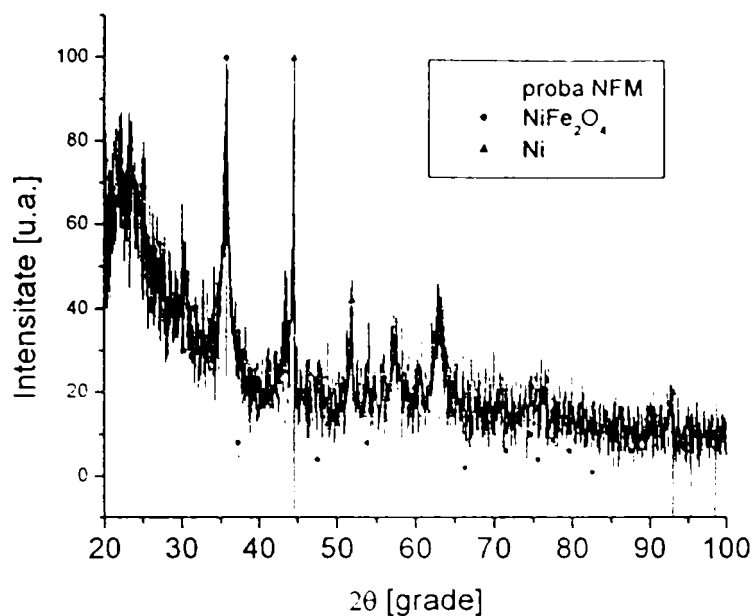


Fig.IV.3.2.1. Diagrama XRD corespunzătoare probei NFM.

Diametrul mediu al particulelor determinat prin formula Scherrer din semilățimea FWHM corespunzătoare liniei de difracție (311) a feritei de nichel ($2\theta = 35.700$; 100% intensitate) are valoarea de 12.8 nm.

Diametrul mediu rezultat prin analiză statistică a diametrelor măsurate ale particulelor din imaginea TEM (Figura IV.3.2.2.) este de 10.5 ± 4.3 nm. În general, se observa o distribuție omogenă a dimensiunii particulelor. Aglomerate izolate cu dimensiuni de cca. 50 nm au fost identificate.

Difracția electronică pe arie selectată (Figura IV.3.2.3) conduce la obținerea unei imagini cu inele de difracție bine conturate atribuite planelor cristalografice (111), (311), (400), (511) și (440) ale fazei NiFe_2O_4 .



Fig. IV.3.2.2. Microfotografie TEM în cazul probei NFM.

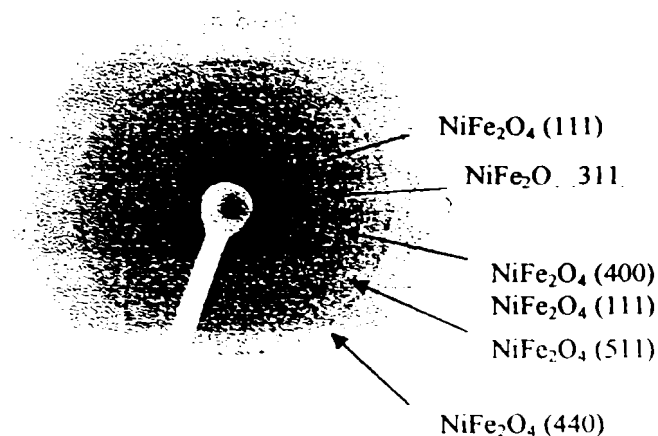


Fig. IV.3.2.3. Difracție de electroni pe arie selectată în cazul probei NFM.

În Figura IV.3.2.4 se prezintă curba de magnetizare înregistrată la temperatura camerei în câmp magnetic extern de 1T.

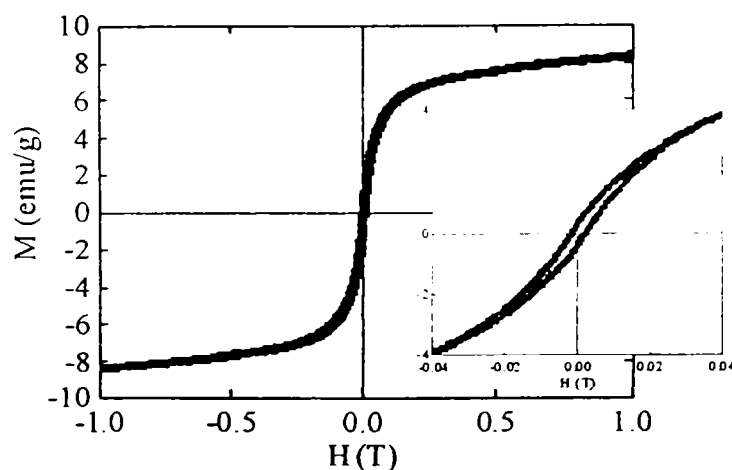


Fig. IV.3.2.3. Curba de magnetizare a probei NFM.

Proba prezintă comportament în principal superparamagnetic cu un câmp coercitiv de 25 Oe.

IV.3.2.4. Concluzii

Au fost sintetizate materiale nanocompozite ultraușoare conținând particule de ferită de nichel și având diametrul mediu în jurul valorilor de 10-12 nm. Nu este exclusă prezența unei soluții solide spinelice între ferita de nichel și magnetită. Mici particule de nichel metalic sunt de asemenea prezente conform analizei de difracție cu raze X. Nanoparticulele de nichel prezintă comportament superparamagnetic cu câmp coercitiv scăzut. Sistemul de nanoparticule de ferită de nichel manifestă comportament superparamagnetic cu câmp coercitiv de valoare nesemnificativă.

V. CONCLUZII FINALE ȘI CONTRIBUȚII

Faptele experimentale acumulate, prin coroborarea unor metode specifice de investigație - termice, structurale și magnetice -, au permis completarea unui tablou privind proiectarea condițiilor de sinteză menite să ducă la obținerea acestor **nanocompozite cu proprietăți speciale**.

Metoda sol-gel, ca primă etapă a procesului de sinteză, este o modalitate adecvată de amestecare a precursorilor la nivel molecular (metoda *in situ*), care conduce la dispersia și omogenitatea avansată a componentilor în gelurile mixte rezultate.

Metoda de impregnare a gelurilor de silice cu precursori metalici s-a dovedit a fi de asemenea o cale adecvată de sinteză permițând obținerea unor nanocompozite cu proprietăți adesea diferite de cele obținute prin aplicarea metodei sol-gel *in situ*.

În cadrul lucrărilor de cercetare, pentru realizarea obiectivelor propuse, s-a pornit de la schema generală utilizată în mod curent pentru sinteza sol-gel. Concluziile etapelor intermediare de lucru au condus la ridicarea unor întrebări și probleme, care au impus adaptarea următorilor pași necesității de a elucida unele aspecte sau a optimiza unele rezultate deja obținute.

Uscarea gelurilor mixte s-a realizat fie în **condiții normale** (uscarea la temperaturi joase și presiune ambiantă), fie în **condițiile supercritice** ale solventului utilizat (temperaturi de 260°C și presiune de 131 bari).

În cazul uscării supercritice condițiile de temperatură și presiune utilizate au fost suficiente pentru obținerea nanocompozitelor finale.

În cazul xerogelurilor a fost necesar tratamentul termic ulterior în scopul obținerii nanocompozitelor finale. În acest caz atmosfera de lucru a fost **aer, vid sau azot**.

Nanocompozitele obținute se încadrează în următoarele sisteme:

- **Fe₂O₃-SiO₂, Fe₃O₄-SiO₂;**
- **Ni-SiO₂;**
- **NiFe₂O₄-SiO₂.**

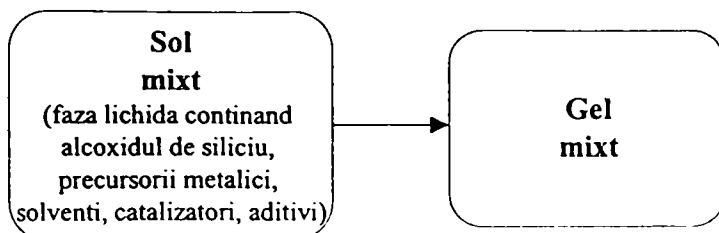
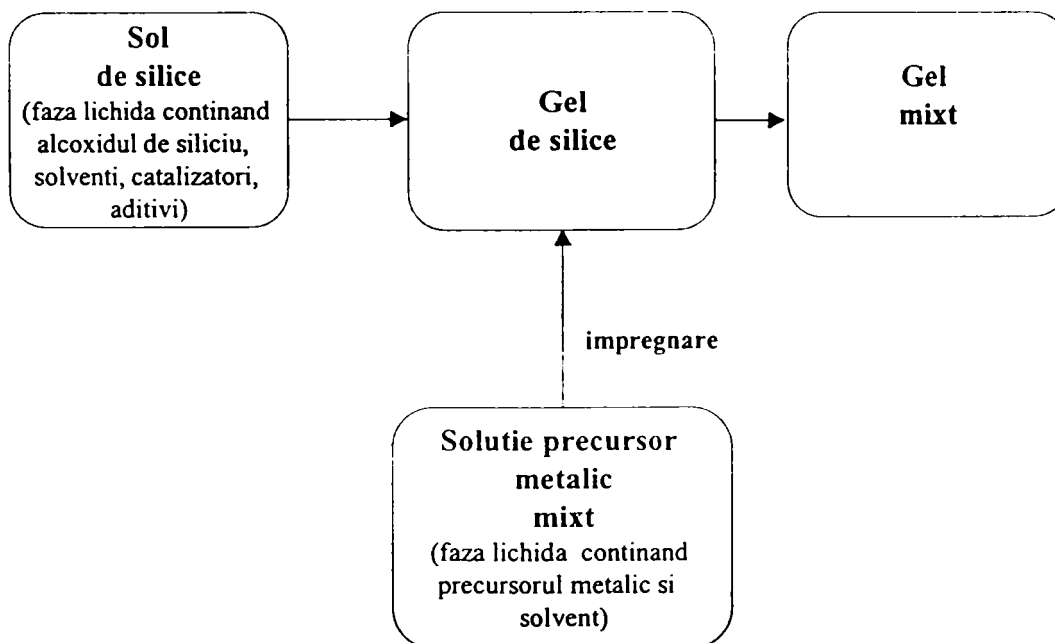
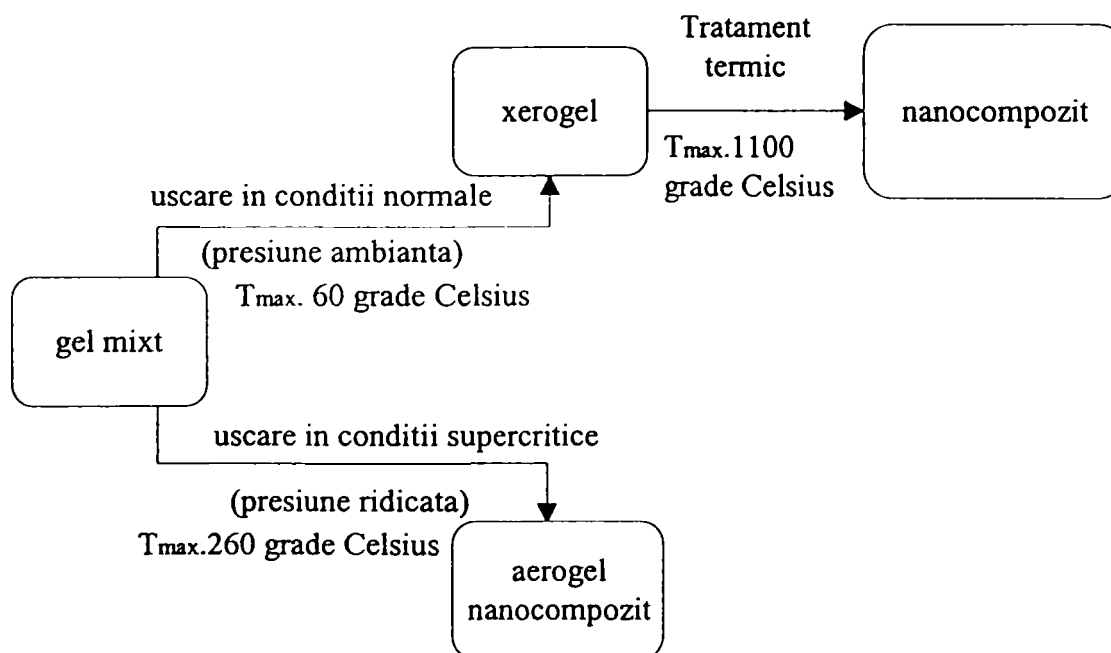
Evoluția modificărilor fizico-chimice ale gelurilor în urma calcinării s-a urmărit prin analiza termogravimetrică și termodiferențială (**DTA, TG**) cuplată cu spectrometrie de masă (**MS**).

Măsurătorile **FT-IR** aduc informații referitoare la prezența anumitor grupări funcționale sau privind modificările structurale în sistemele studiate.

Estimarea suprafeței specifice și a distribuției dimensionale a porilor s-a realizat prin metoda **BET**, respectiv înregistrarea curbelor de adsorbție-desorbție ale azotului.

Identificarea fazelor cristaline prezente s-a realizat prin **difracție cu raze X, difracție cu electroni și spectroscopie Mössbauer**.

Dimensiunea medie a particulelor s-a estimat din date XRD prin aplicarea relației Scherrer și/sau analiză statistică pe microfotografii **TEM**.

Scheme de sinteză utilizate**Metoda in situ****Metoda impregnării****Procesări gel → nanocompozit**

Din date de spectroscopie Mössbauer (aria relativă ocupată de subspectrele corespunzătoare) s-a apreciat conținutul și natura fazei cristaline în stare magnetică ordonată (ferimagnetică sau antiferomagnetică) caracterizată de valori nete ale câmpului hiperfin (sextete). Particulele mai mici aflate în stare para- și/sau superparamagnetică sau având dimensiuni corespunzătoare punctului de tranziție între starea superparamagnetică și starea magnetic ordonată nu prezintă scindare magnetică în sextete. Majoritatea estimărilor prezentate sunt bazate pe măsurători la temperatura camerei. În anumite cazuri s-au realizat măsurători la temperaturi mai joase (78-80K, 4.2K) deoarece gradul de ordonare magnetică crește odată cu scăderea temperaturii.

Comportamentul magnetic al probelor s-a evaluat prin înregistrarea curbelor de magnetizare în câmp magnetic aplicat (magnetometrie VSM și SQUID).

În toate cazurile, dioxidul de siliciu se găsește în formă amorfă evidențiată prin difracție cu raze X în forma unei benzi largi situate în domeniul $2\theta = 22-27^\circ$.

În condițiile descrise s-au obținut și investigat un număr de probe de nanocompozite cu proprietăți speciale, după cum urmează:

În sistemul $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ via xerogel :

Nanocompozite în sistemul $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (32 % Fe_2O_3). Un studiu comparativ al proprietăților nanocompozitelor în funcție de precursorul oxidului de fier utilizat (clorură, respectiv azotat feric) permite o evaluare calitativă a rolului precursorilor, în condițiile date. Este de asemenea studiată influența atmosferei de tratament termic (aer, respectiv vid).

S-au sintetizat compozite constând în nanoparticule de oxid de fier dispersate în matrice de silice, prin metoda sol-gel *in situ* urmată de tratamente termice diferențiate.

Fazele cristaline derivate din clorură ferică:

- la tratament termic în aer (900°C): $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (96 %) în stare ordonată magnetic, la temperatura camerei, având o distribuție dimensională a particulelor largă, cu diametrul mediu ~ 75 nm;
- la tratament termic în vid (400 °C): $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (89 %) în stare ordonată magnetic, la temperatura camerei, având o distribuție dimensională a particulelor de asemenea extinsă, cu diametrul mediu ~ 15 nm.

Fazele cristaline derivate din azotat feric:

- la tratament termic în aer (900°C): $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (50%), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (10%) în stare ordonată magnetic, la temperatura camerei, având o distribuție dimensională a particulelor îngustă, cu diametrul mediu ~ 20 nm;
- la tratament termic în vid (400 °C): Fe_3O_4 (12%) în stare ordonată magnetic, la temperatura camerei, cu diametrul mediu ~ 11 nm.

Anionii compușilor de Fe(III) precursori influențează formarea unei anumite faze cristaline a oxidului de fier α - sau ϵ -. Natura anionului sării de fier influențează sensul de evoluție a structurii fazelor ca urmare a modului diferit de formare a acvocomplecșilor prin coordinarea (Cl^-) sau nu (NO_3^-) a anionului la ionii Fe^{3+} .

Dimensiunile particulelor cresc cu temperatura (de la 900 la 1100 °C). Faza epsilon este stabilă și la 1100 °C, cantitatea de hematită formată în sistem, în condițiile date, rămânând aproximativ constantă până la 1100°C.

S-au constatat evoluții diferite ale compoziției fazale ca urmare a aplicării tratamentelor termice diferențiate: în aer sau în vid. Tratamentul termic în aer duce la

obținerea unei faze cristaline la temperaturi mai ridicate (peste 600°C), pe când tratamentul termic în vid favorizează obținerea fazelor cristaline la temperaturi mai joase (400°C).

În cazul precursorului clorură ferică, temperatura și atmosfera de tratament termic influențează doar gradul de cristalinitate al fazei α -Fe₂O₃.

În cazul precursorului azotat feric, prin tratamentul termic în vid, la 400°C se obține faza magnetică spinelică (magnetită) datorită atmosferei reducătoare generată de descompunerea părții organice din sistem. Prin tratament termic în aer, procesele de reducere sunt evitate, iar ionii fierului rămân în starea de oxidare inițială +3, faza majoritară fiind ϵ -Fe₂O₃ alături de un procent mai scăzut de α -Fe₂O₃.

- ❖ **În concluzie, rezultatele prezentate în acest capitol contribuie la evaluarea influenței unor condiții de lucru (precursori, atmosfera și temperatura de tratament termic) asupra procesului de sinteză și asupra proprietăților structurale, texturale și magnetice ale oxidului de fier (32% Fe₂O₃) dispersat în matrice de silice.**

Nanocompozite în sistemul Fe₂O₃-SiO₂ (13 - 43 % Fe₂O₃). Întrucât, în secțiunea anterioară, s-a constatat că la o anumită concentrație a fierului în matricea de silice, pornind de la azotat de fier, prin calcinarea în aer a xerogelurilor s-a obținut o fază rară ϵ -Fe₂O₃, s-a studiat influența variației conținutului de oxid de fier în matrice asupra formării fazei ϵ -, la temperaturi de calcinare de până la 1100°C.

La temperatura de 1000°C în toate probele există fază ϵ -Fe₂O₃, ca fază unică sau alături de α -Fe₂O₃.

Dimensiunea particulelor crește cu concentrația oxidului de fier până la ~26%, după care are loc o scădere a dimensiunii particulelor, până la concentrații de ~30% urmată de o nouă creștere a dimensiunii cu concentrația. Această modificare a dimensiunii particulelor s-a pus pe seama schimbării mecanismului de nucleație a cristalitelor de oxid de fier. Se presupune că la concentrații mai reduse (<26%) dimensiunea particulei primare de oxid de fier formată crește în interiorul porului matricei, după care în interiorul unui por se formează mai multe particule de dimensiuni mai mici, care își măresc volumul odată cu creșterea concentrației de oxid de fier. Prezența mai multor germeni de cristalizare este favorabilă formării unei cantități mai mari de hematită.

La concentrațiile de 13% și 29% Fe₂O₃ conținutul de fază epsilon este cel mai ridicat, prezența hematitei fiind de 0%, respectiv ~4% ca fază magnetic ordonată (confirmat prin măsurători Mössbauer la 4.2K). Valorile câmpului magnetic hiperfin pun în evidență prezența fazei unice epsilon în proba cu conținut de 13% Fe₂O₃. În cazul probei cu 29% Fe₂O₃ faza epsilon este însoțită de un procent modest (2-3%) de hematită.

Prezența exclusivă a fazei ϵ -Fe₂O₃ în proba cu 13% Fe₂O₃ a fost probată prin alte două metode de investigație, difracția cu raze X și difracția cu electroni. Parametrii celulei elementare ai fazei ϵ - au fost evaluați din date XRD, prin analiză Rietveld, obținându-se valorile: $a=5.095 \text{ \AA}$, $b=8.789 \text{ \AA}$, $c=9.437 \text{ \AA}$, pentru o structura cu simetrie ortorombică. Valorile sunt apropiate de cele raportate de Tronc și colab. care au studiat probe cu conținut de ~80% fază epsilon, care au fost obținute pe o altă cale.

Prin spectroscopie Mössbauer s-a constatat că probele cu 29% Fe₂O₃, calcinate în intervalul de temperaturi 800-1100°C, conțin faza epsilon în stare ordonată magnetic, gradul de ordonare magnetică crescând cu temperatura. Din aceeași sursă rezultă că, în condițiile date, faza cristalină epsilon se dezvoltă direct din oxidul de fier amorf,

gradul de ordonare magnetică crescând cu temperatura. Din aceeași sursă rezultă că, în condițiile date, faza cristalină epsilon se dezvoltă direct din oxidul de fier amorf, coexistând cu o mică cantitate de fază α -Fe₂O₃ (2-4 %), a cărei proporție rămâne constantă pana la temperatura de 1100 °C, când are loc tranziția de fază $\epsilon \rightarrow \alpha$.

Corespunzător, curbele de magnetizare, pentru proba conținând 29 % Fe₂O₃, arată un comportament ferimagnetic, valorile câmpului coercitiv crescând cu temperatura. **Maximul de coercitivitate**, la temperatura camerei, s-a obținut pentru proba tratată la 1100 °C și anume o valoare de ~ 2T, în câmp magnetic extern de 24 T. Valoarea obținută a câmpului coercitiv se situează printre cele mai mari valori raportate în literatură. **Valoarea maximă a magnetizării** a fost atinsă în cazul probei (29% Fe₂O₃) tratată la 1000 °C. Scăderea bruscă a magnetizării probei calcinată la 1100 °C poate fi pusă pe seama creșterii conținutului de hematită în sistem concomitent cu scăderea cantității de fază epsilon.

Curba de magnetizare, tipic superparamagnetică a probei cu 13% Fe₂O₃, a fost înregistrată la temperatura de 4.4K, în câmp magnetic extern de 24 T. Se observă că proba **nu atinge magnetizarea de saturație** nici la aceasta valoare foarte mare a câmpului magnetic extern.

Comparând rezultatele obținute în acest studiu cu cele de literatură rezultă că nanocompozitele obținute prezintă **cel mai mare conținut, ajungând până la 100%, de fază ϵ -Fe₂O₃** (la 13% Fe₂O₃) dispersată în matrice de silice.

Matricea de silice amorfă promovează stabilitatea fazei ϵ -Fe₂O₃ până la temperaturi de 1100°C, spre deosebire de domeniul de stabilitate cunoscut, presupunând temperaturi de tranziție $\epsilon \rightarrow \alpha$ în domeniul 500-750°C în cazul fazei singulare ϵ -Fe₂O₃.

Contribuțiile subliniate în acest context sunt:

- ❖ **utilizarea unei metode originale pentru sinteza unor nanocompozite conținând ϵ -Fe₂O₃;**
- ❖ **evaluarea parametrilor celulei elementare a fazei ϵ -Fe₂O₃ obținute, care sunt în acord cu valorile raportate în literatură;**
- ❖ **obținerea fazei unice ϵ -Fe₂O₃ dispersată în matrice de silice (proba cu 13% Fe₂O₃) în formă de particule superparamagnetice;**
- ❖ **obținerea celui mai înalt conținut (96-98%) de fază ϵ -Fe₂O₃ în formă de particule monodomeniale, cu diametrul mediu de ~ 22 nm), cu comportament ferimagnetic caracterizat de valori foarte ridicate ale câmpului coercitiv (2T);**
- ❖ **obținerea unor nanocompozite cu proprietăți magnetice neobișnuite, cu o stabilitate remarcabilă având temperatura de tranziție de fază $\epsilon \rightarrow \alpha$ determinată (1100 °C).**

Nanocompozite în sistemul Fe₂O₃-SiO₂ la concentrație fixă (29 % Fe₂O₃) și temperatura de tratament termic de 900°C. S-au realizat trei tipuri diferite de sinteză:

1. sinteză sol-gel în cataliză acidă în două trepte (HNO₃, CH₃COOH: 0.1% și 0.6%). Fazele oxidice identificate sunt:

- Proba derivată din gelul catalizat cu 0.1% CH₃COOH: ϵ -Fe₂O₃ (50%), α -Fe₂O₃ (2%) în stare ordonată magnetic, la temperatura camerei, având o distribuție dimensională a particulelor îngustă, cu diametrul mediu ~ 12 nm;
- Proba derivată din gelul catalizat cu 0.6% CH₃COOH: ϵ -Fe₂O₃ (32%), ca **unica fază ordonată magnetic**, la temperatura camerei, (confirmat de spectrul Mössbauer la 4.2K) având o distribuție dimensională a particulelor îngustă, cu diametrul mediu ~ 7-9 nm. Parametrii celulei elementare obținuți prin analiza Rietveld: **a = 5.1028 Å, b = 8.7641 Å, c = 9.4379 Å.**

Din măsurători magnetice s-a estimat **magnetizarea de saturație a fazei epsilon la ~19 emu/g**.

Creșterea cantității de acid acetic în sistem are un efect favorabil asupra formării fazei ϵ -Fe₂O₃ ca fază majoritară.

O cantitate însemnată de fază cristalină se află în stare superparamagnetică. S-a dovedit că prin prelungirea tratamentului termic, dimensiunea medie a particulelor crește mărind corespunzător fracțiunea ferimagnetică, fără ca hematita să apară în sistem ceea ce dovedește stabilitatea deosebită formei epsilon.

2. *Sinteză sol-gel în cataliză acidă (CH₃COOH: 0.01%).* Diminuarea accentuată a concentrației de acid acetic favorizează net formarea fazei cristaline α -Fe₂O₃, hematita, bine cristalizată, constatare în acord cu studiul prezentat la punctul 1.

3. *Sinteză sol-gel în cataliză acidă, aditiv hidrazină.* Utilizarea ca aditiv a hidrazinei, favorizează apariția în sistem a fazei cristaline ϵ -Fe₂O₃ alături de hematită.

Principala contribuție în cadrul acestei secțiuni :

❖ **Metoda originală de obținere, în condițiile descrise, a fazei ϵ -Fe₂O₃ (32%), ca unică fază (confirmat de spectrul Mössbauer la 4.2K) având o distribuție dimensională a particulelor îngustă, cu diametrul mediu ~ 7-9 nm, cu parametrii celulei elementare: a = 5.1028 Å, b = 8.7641 Å, c = 9.4379 Å. În condițiile de lucru, s-a dovedit ca creșterea concentrației acidului acetic favorizează dezvoltarea fazei ϵ -Fe₂O₃.**

❖ Faza epsilon a oxidului feric a fost caracterizată din punct de vedere magnetic estimându-se magnetizarea de saturație a fazei epsilon la ~19 emu/g, această estimare fiind raportată pentru prima dată.

○ Se poate afirma că proprietățile magnetice ale nanocompozitelor obținute reprezintă o sumă a contribuțiilor fracțiunilor ordonate magnetic aflate în stare superparamagnetică respectiv stare ferimagnetică.

Nanocompozite în sistemul Fe₂O₃-SiO₂ la concentrație fixă (29 % Fe₂O₃) și temperaturi de tratament termic la 300°C în vid și 400°C în azot.

Precursorii fierului au fost acetatul de fier(II), respectiv acetilacetonat de fier(II). Fazele cristaline rezultate sunt **spinelice**. Probele prezintă cristalinitate scăzută cu dimensiuni de particule sub 5 nm, motiv pentru care prezintă **la temperatura camerei comportament superparamagnetic** evidențiat atât prin spectroscopie Mössbauer cât și magnetometrie VSM.

Atribuirea cu exactitate a fazelor spinelice aflate în stare magnetic ordonată în cazul celor două probe s-a realizat prin spectroscopie Mössbauer la 78K astfel: maghemita (proba derivată din acetat) și magnetita (proba derivată din acetilacetonat).

❖ **Concluzia care se desprinde este aceea că în condițiile utilizării unor precursori de natură organică ai fierului s-au obținut în ambele cazuri nanocompozite, care prezintă comportament net superparamagnetic la temperatura camerei. Caracterul reducător indus de procesul de descompunere al liganzilor fierului (cu conținut ridicat de carbon) în atmosferă inertă (azot și vid) au favorizat obținerea fazelor spinelice respective, iar temperatura relativ scăzută de tratament termic în general a defavorizat procesul de cristalizare și creștere a nanoparticulelor de oxid de fier.**

Nanocompozite în sistemul $Fe_2O_3-SiO_2$ cu conținut de maghemită și/sau magnetită în intervalul de concentrații 5-100 % Fe_2O_3 . Probele de nanocompozite de oxid de fier (din azotat feric) în matrice de silice, au fost sintetizate prin metoda sol-gel în cataliză acidă, într-un domeniu extins de concentrații țintă, între 5% și 100% Fe_2O_3 , proces umed care a fost urmat de calcinări în medii diferite (aer, vid, azot).

Cantitatea semnificativă a componentei de natura organică (etanol, izopropanol) coroborată cu tratamentul termic în vid și curent de azot a condus la formarea unor particule foarte fine de magnetită. Valorile magnetizării scad în sistem odată cu creșterea cantității de dioxid de siliciu, simultan cu scăderea dimensiunii particulelor de oxid de fier magnetic, datorită probabil efectelor de suprafață și ale devierii de spin. S-au obținut particule în domeniu nanometric cu un diametru mediu cuprins între 10-16 nm și distribuție îngustă a dimensiunii particulelor. Toate probele tratate termic în atmosferă de azot având concentrație ridicată de oxid de fier (peste 50%) prezintă comportament ferimagnetic și magnetizarea crește corespunzător cu cantitatea de oxid de fier. Valoarea maximă a magnetizării de saturație s-a obținut în cazul probei ce conține doar oxid de fier 100% în care maghemita coexistă cu magnetita (momentul magnetic al particulelor estimat la 56 emu/g).

Principala contribuție în cadrul experimentului prezentat constă în obținerea unor date într-un domeniu de concentrații extins (5%-100% Fe_2O_3), prin tratarea termică a xerogelurilor în diferite medii (aer, vid, azot) studiu neraportat până la ora actuală. S-au obținut nanoparticule de magnetită dispersate în matrice de silice pe un domeniu larg de concentrații, cu comportament predominant ferimagnetic și diametre medii ale particulelor în intervalul 10-14 nm.

Nanocompozite în sistemul $Fe_2O_3-SiO_2$ via aerogel

Nanocompozite în sistemul $Fe_2O_3-SiO_2$ obținute prin metoda sol-gel in situ. Pornind de la un sistem reactant sol-gel și utilizând azotat feric și TEOS ca precursori, acid acetic și izopropanol ca aditivi s-au realizat 5 probe de nanocompozite cu concentrații variabile de fier în intervalul 5-56 % Fe_2O_3 .

Uscarea gelurilor umede s-a realizat în condițiile supercritice specifice etanolului (260°C, 131 bari). Faza cristalină prezentă în toate probele este hematita. Concentrația și cristalinitatea hematitei cresc cu concentrația fierului în matrice. La concentrații mai mari ale fierului în matrice de ~ 43% se observă apariția în paralel a unei faze spinelice. Spre deosebire de nanocompozitele obținute via xerogel, în aerogelurile nanocompozite se remarcă apariția unui silicat de fier (fayalit) semn că în condiții supercritice, la temperaturi relativ scăzute (260°C), dar la presiuni mari matricea interacționează cu specia oaspete.

Diametrele medii ale particulelor dispersate în matrice iau valori în intervalul 9-19 nm, crescând odată cu concentrația de oxid de fier. Suprafețele specifice BET sunt relativ scăzute (200-300 m²/g).

Comportamentul magnetic la temperatura camerei a probei cu concentrație maximă de oxid de fier este superparamagnetic.

❖ **Concluzia care se desprinde analizând rezultatele obținute este că prin uscarea gelurilor cu conținut de apă în condițiile supercritice ale etanolului nu s-a realizat principalul deziderat: porozități și suprafețe specifice mari. Explicația constă în faptul că apa prezentă în pori este responsabilă de**

colapsul parțial al acestora, prin aceea că punctul critic al apei corespunzător tranziției în stare supercritică se situează deasupra celui caracteristic etanolului. Prezența apei în sistem a condus probabil la generarea unor specii de oxihidroxid de fier, care mai apoi au evoluat în sensul nucleerii preponderente a hematitei, prezentă în toate probele obținute. Dimensiunile medii ale nanoparticulelor de oxid de fier sunt situate în intervalul 9-19 nm, în funcție de concentrație. S-a observat apariția unei faze cristaline mixte, silicat de fier, fapt ce dovedește că în condiții de presiune și temperatură ridicată apar interacțiuni chimice între oxidul de fier și dioxidul de siliciu.

Aerogeluri nanocompozite de oxid de fier-oxid de siliciu obținute prin metoda sol-gel în cataliză acidă și impregnare. Pornind de la ipoteza privind rolul apei remanente în porii gelurilor umede supuse uscării supercritice, s-a încercat evitarea inconvenientelor aduse de aceasta prin utilizarea metodei impregnării. Introducerea speciilor ionice ale fierului în gelul de silice presintetizat, a cărui lichid conținut în pori a fost în prealabil schimbat cu etanol, s-a realizat prin impregnarea cu soluții etanolice ale unor compuși feroși anhidri, acetat și acetilacetonat.

S-au obținut aerogeluri monolitice cilindrice fără fisuri sau defecte.

Principala fază cristalină identificată este cea **spinelică**. Prin compararea parametrului experimental al celulei cristaline cubice determinat din electronogramă 8.34 \AA (proba derivată din acetat), respectiv 8.33 \AA (proba derivată din acetilacetonat) cu valorile specifice magnetitei și maghemitei, rezultă o apropiere valorică clară de parametrul maghemitei.

Diametrele medii, estimate prin relația Scherrer, ale nanoparticulelor de oxid de fier sunt de **6 și 5 nm** pentru probele rezultate din acetat, respectiv acetilacetonat.

Nanoparticulele de **formă sferică** sunt dispersate omogen în matrice.

Din date de **microscopie electronică** de transmisie rezultă valori medii, ale dimensiunilor particulelor de **8, respectiv 7 nm** (în aceeași ordine).

Suprafețele specifice ale probelor de aerogeluri nanocompozite sunt de ordinul a **$900 \text{ cm}^2/\text{g}$** , valoare ce depășește de departe pe cea obișnuită obținută în cazul xerogelurilor și în speță pe cea a probelor de nanocompozite aerogel obținute prin metoda sol-gel *in situ*.

Aceasta realizare justifică în acest caz opțiunea **alegerii metodei impregnării**.

Aerogelurile nanocompozite obținute prezintă densități relativ mari (**$0.5\text{-}0,6 \text{ g/cm}^3$**), sunt **mezoporoase**, însă prezintă suprafețe specifice neobișnuit de mari. Explicația densităților ridicate constă în faptul că s-au utilizat rapoarte de hidroliză scăzute, care însă nu au ca efect diminuarea suprafeței specifice.

Comportamentul magnetic la temperatura camerei este de tip **superparamagnetic**, valoarea magnetizării de saturație fiind mai mare decât valorile raportate pentru sisteme de nanoparticule de maghemită de dimensiuni apropiate preparate prin alte tehnici, probabil ca urmare a unui grad de ordonare mai ridicat al spinilor magnetici.

❖ **Aplicarea metodei de impregnare la aerogeluri nanocompozite reprezintă o contribuție originală;**

Alte contribuții rezidă în cel puțin două aspecte inedite și originale ale acestor rezultate experimentale.

❖ **S-a obținut faza cristalină spinelică direct din uscare supercritică;**

❖ **S-a obținut exclusiv faza spinelică, ca fază unică cristalină de**

oxid de fier a aerogelului nanocompozit. Aceste rezultate se deosebesc de raportările găsite în literatură unde fazele cristaline sunt reprezentate prin amestecuri de faze oxidice, oxihidroxidice și amorfe ale fierului și obținerea unor faze cristaline a necesitat tratamente termice ulterioare.

De remarcat sunt suprafețele specifice mari ale nanocompozitelor obținute dar mai ales proprietățile magnetice neobișnuite (superparamagnetice); valoarea magnetizării de saturație fiind mai mare decât cele raportate în literatură.

Aerogeluri nanocompozite oxid de fier – dioxid de siliciu sintetizate în cataliză acido-bazică în două trepte prin metoda impregnării. Prin prepararea aerogelurilor nanocompozite cu oxid de fier în două etape sol-gel, sunt necesari timpi mai lungi de gelificare (7 zile) datorită cantității de solvent suplimentare introduse în a doua etapă. Aerogelurile magnetice cu conținut de fază spinelică slab cristalizată, și particule de dimensiuni foarte mici, prezintă o distribuție mai largă a porozității, cu un diametru mediu mai mare decât a gelurilor catalizate acid, și corespunzător o suprafață specifică mai scăzută. Aceste proprietăți se datorează structurii specifice create în cataliza bazică, ceea ce dovedește faptul că etapa de condensare decurge după mecanisme proprii acesteia.

❖ **Concluzia principală care se desprinde în urma acestui experiment este introducerea unor procesări complexe: utilizarea procesului sol-gel în două trepte de cataliză pentru generarea matricii, urmată de impregnarea cu soluții ale precursorilor fierului. Probele rezultate prezintă cristalinitate, densități și suprafețe specifice mai reduse față de procesarea sol-gel în cataliză acidă. Aerogelurile nanocompozite prezintă structura spinelică și comportament magnetic.**

Aerogeluri nanocompozite oxid de fier – dioxid de siliciu sintetizate în cataliză acido-bazică în două trepte la raport de hidroliză înalt și metoda impregnării.

Prin utilizarea metodei sol-gel la raport de hidroliză înalt și uscare supercritică, s-au preparat aerogeluri magnetice cu conținut de maghemită, având suprafețe specifice ridicate ($817 \text{ m}^2/\text{g}$), și dimensiuni mici ale particulelor în domeniul nanometric ($\sim 6-8 \text{ nm}$). Utilizarea metodei de impregnare s-a dovedit a fi de asemenea o abordare potrivită pentru obținerea nanocompozitelor magnetice cu conținut de faza spinelică.

Comportamentul magnetic al nanoparticulelor de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ este de tip superparamagnetic. Magnetizarea de saturație prezentată de acest sistem de nanoparticule are o valoare în acord cu dimensiunile particulelor. Valoarea magnetizării de saturație a particulelor de maghemită se încadrează în domeniul de valori raportat pentru sisteme de nanoparticule de dimensiuni similare.

❖ **Principala contribuție în cadrul acestei secțiuni constă în crearea de condiții favorabile de sinteză care au condus la obținerea aerogelurilor cu cea mai mică densitate și anume $\sim 0,05 \text{ g/cm}^3$ pentru matrice și $\sim 0,06 \text{ g/cm}^3$ pentru nanocompozit. Suprafața specifică remarcabilă, dimensiunile medii ale nanoparticulelor ($\sim 6-8 \text{ nm}$) precum și comportamentul superparamagnetic, la temperatura camerei, ale nanocompozitelor obținute confirmă opțiunea pentru metoda impregnării, în acest caz.**

Aerogeluri nanocompozite oxid de fier – dioxid de siliciu sintetizate cu diferiți catalizatori acizi. Aerogelurile nanocompozite cu proprietăți superparamagnetice au fost obținute prin metoda sol-gel în cataliză acidă și în absența catalizatorului.

Prezența unui acid în mediul de reacție accelerează gelifierea însă prezintă dezavantajul că rețeaua polimerică formată suferă o contracție mult mai accentuată comparativ cu gelul necatalizat.

Acizii HCl și HNO₃ au o influență asemănătoare, acidul azotic fiind de preferat datorită influenței favorabile în sensul obținerii unei distribuții înguste a dimensiunii particulelor de oxid de fier.

Acidul fluorhidric inhibă cristalizarea oxidului de fier, aerogelul obținut având caracteristicile fizice similare cu cele ale sticlei, probabil datorită efectului fondant al F⁻.

În prezența acidului acetic gelul prezintă o valoare a contracției mai scăzută, distribuția dimensiunii particulelor de oxid de fier este și mai îngustă, iar momentul magnetic al sistemului de nanoparticule prezintă valoare mai ridicată comparativ cu sistemele catalizate de acizi minerali.

Matricile de silice au fost obținute și în condiții neutre, măbind însă raportul de hidroliză, fapt care a condus la scăderea densității gelului și la o distribuție extinsă a porilor în domeniul nanometric. Aerogelul nanocompozit prezintă o valoare a magnetizării de saturație semnificativ mai ridicată față de celelalte probe.

❖ **Principala contribuție constă în obținerea de date edificatoare despre modul în care diferiți catalizatori utilizați (acizi) în procesul sol-gel influențează însușirile probelor nanocompozite, în cadrul unui experiment sistematic, probele fiind sintetizate și investigate în paralel, eliminând o seama de erori și incertitudini, inerente metodei aplicate;**

❖ **Nanocompozitele cu proprietăți superparamagnetice au fost obținute atât în cataliză acidă cât și în condiții neutre de procesare sol-gel.**

Nanocompozite nichel metalic - dioxid de siliciu obținute prin metoda aerogel. Utilizarea metodei de impregnare cu compuși metalici a gelurilor de silice obținute prin metoda sol-gel s-a dovedit a fi o cale adecvată pentru obținerea nanoparticulelor de nichel la temperaturi joase. Acetilacetonatul de Ni(II) s-a ales ca precursor al nichelului atât pentru faptul că este un compus anhidru cât și pentru că este mai reactiv.

Tratamentul termic în atmosferă de hidrogen, proces scump și periculos, a fost evitat. Prin metoda impregnării propusă s-au obținute materiale nanocompozite ultraporoase ce conțin particule de Ni feromagnetic având diametre în jur de 13-14 nm.

Mărimea magnetizării sistemului de nanoparticule de Ni obținut este în acord cu datele de literatură pentru sisteme similare de nanoparticule. După consultarea la zi a literaturii, este prima raportare a caracteristicilor magnetice ale nanocompozitelor aerogel Ni/SiO₂.

Spre deosebire de calea de sinteză prin impregnare, care duce la includerea precursorului metalic doar în porozitatea deschisă a gelurilor, în cazul metodei *in situ* cationii metalici sunt încapsulați în porii închiși ai rețelei siloxanice în formare.

Este probabil ca procesul de reducere a cationilor Ni²⁺ la nichel metalic să aibă loc cu ușurință în cazul gelurilor impregnate în timpul uscării supercritice prin contact direct cu gazele reducătoare, spre deosebire de cazul gelurilor preparate *in situ*.

❖ **Contributii: Obținerea unor nanocompozite magnetice monolitice**

❖ **Contributii:** Obținerea unor nanocompozite magnetice monolitice ultraporoase, direct prin uscare supercritică cu conținut de Ni metalic, fără a fi necesare tratamente termice ulterioare, ceea ce constituie o noutate în domeniu prin procedeul de lucru folosit.

Nanocompozite ferită de nichel - dioxid de siliciu obținute prin metoda aerogel. Au fost sintetizate materiale nanocompozite ultraușoare conținând particule de ferită de nichel având diametrul mediu în jurul valorilor de 10-12 nm. Mici particule de nichel metalic sunt de asemenea prezente conform analizei de difracție cu raze X. Sistemul de nanoparticule de ferită de nichel manifestă comportament superparamagnetic.

Contribuții:

❖ Obținerea unor nanocompozite magnetice monolitice ultraporoase cu conținut de ferită de nichel prin dublă impregnare, direct prin uscare supercritică, fără a fi necesare tratamente termice ulterioare, ceea ce constituie o noutate în domeniu prin procedeul de lucru folosit;

❖ Aplicarea pentru prima dată a metodei impregnării pentru obținerea unor nanocompozite magnetice monolitice ultraporoase cu conținut de ferită de nichel.

Din studiile prezentate rezultă în plus că:

❖ Atât via xerogel, cât și via aerogel prin utilizarea acetatului sau a acetilacetonatului feros au fost obținute nanocompozite cu conținut de fază spinelică, prezentând un comportament în exclusivitate superparamagnetic.

❖ O contribuție originală este de asemenea aplicarea metodei impregnării în vederea obținerii aerogelurilor nanocompozite, prin utilizarea unor compuși metalici anhidri și a unor geluri de silice a căror lichid conținut în pori a fost în prealabil schimbat cu solvent pur (etanol).

Testări și aplicații potențiale

Contribuțiile aduse prin cercetările prezentate în cadrul tezei se concretizează și în testările realizate cu privire la aplicațiile potențiale ale unor probe nanocompozite obținute.

❖ Suprafețele specifice foarte mari, $\sim 900 \text{ m}^2/\text{g}$, constituie o caracteristică importantă care face din aceste materiale candidate adecvate utilizării în cataliză. Proprietățile catalitice ale unor probe selectate de nanocompozit aerogel cu conținut de maghemită au fost testate în reacții de adiție de tip Michael în colaborare cu un grup de cercetare al Universității Autonoma de Barcelona, obținându-se grade de conversie în domeniul 74- 86% [263].

❖ Nanocompozitele cu conținut de minim 96% hematită ar putea fi utilizate ca senzori de umiditate și de oxizi de azot în domeniul protecției mediului.

❖ Comportamentul superparamagnetic și transparența în

Diseminarea rezultatelor

❖ contribuție semnificativă a fost adusă de asemenea prin participări la simpozioane, workshop-uri și congrese pe plan național și internațional (16) sau prin publicații, (12), cu scopul diseminării datelor obținute pe parcursul cercetării.

Principalele reviste din țară și străinătate în care au fost publicate sunt: Ann. West Univ. Timisoara, Seria Chimie și Seria Fizică; Journal of Optoelectronics and Advanced Materials; Langmuir; Solid State Ionics; Acta Materialia; Materials Science and Engineering B și altele.

❖ Unele rezultate au constituit obiectul unor proiecte finanțate prin granturi naționale (3) MEC și CNCSIS: Grant ANSTI Nr. 4119/1998, Grant T ANSTI Nr. 6142/19.10.2000 și Grant CNCSIS nr.40223/04.11.2003 în țară, precum și a unor proiecte de cercetare (2) cu stagiu în străinătate, finanțate prin program NATO și program european Marie Curie: Grant NATO, Nr.6/2001 la Institutul de Chimie Anorganică al Academiei Cehe de Științe UACH-AVCR, Rež (Praga), Republica Cehă și Grant Marie Curie, Nr. HPMT-CT2000-00006, la Institutul de Știința Materialelor ICMAB, Barcelona, Spania.

Perspective

În prezent, studii structurale și magnetice sistematice la temperaturi joase au ca obiect probe selectate dintre nanocompozitele cu conținut de fază ϵ -Fe₂O₃ obținute, la Institutul de Știința Materialelor ICMAB Barcelona (Spania) și GHMFL Grenoble (Franța) pe baza rezultatelor promițătoare prezentate în lucrarea de față.

Rezultatele obținute în cadrul tezei pot fi optimizate prin:

- Reluarea unor sisteme de nanocompozite în condiții de procesare diferită și abordarea unor sisteme noi;
- Diversificarea studiilor asupra parametrilor de proces;
- Aprofundarea și extinderea investigațiilor;
- Colaborarea cu specialiști din domenii conexe;
- Testări ale nanocompozitelor obținute în domenii în care

se preconizează aplicații potențiale.

VI. BIBLIOGRAFIE

1. S.Onodera, H. Kondo, T. Kawana, *MRS Bull.*, 21, 1996, 35
2. R.F. Ziolo, E.P.Giannelis, B.A. Weinstein, M.P.O'Horo, B.N.Ganguly, V.Mehrotra, M.W. Russell, D.R. Huffman, *Science*, 257, 1992, 219
3. H.Guerrero, G. Rosa, M.P. Morales, F.del Monte, E.M. Moreno, D. Levy, R. Perez del Real, T. Belenguer, C.J. Serna, *Appl. Phys. Lett.*, 71, 1997, 2698
4. R.D. McMichael, R.D.Shull, L.J.Schwartzendruber, L.H.Benett, R.E.Watson, *J.Magn.Magn.Mater.* 111, 1992, 29
5. L.Nixon, C.A.Koval, R.D. Noble, G.S.Staff, *Chem. Mater.*, 4, 1992, 117
6. C.R.F.Lund, J.A.Dumesic, *J.Phys.Chem.*, 1982, 86, 130
7. F. Hong, B.L.Yang, L.H. Schwartz, H.H. Kung, *J. Phys. Chem.*, 88, 1984, 2525
8. T. Ida, H. Tsuiki, A. Ueno, K. Tohji, Y. Udagawa, K. Iwai, H. Sano, *J. Catalysis*, 106, 1987, 428
9. T.Atarashi, Y.S.Kim, T.Fujita, K.Nakatsuka, *J.Magn.Magn.Mater.*, 201, 1999, 7
10. P. Li, D. E. Miser, S. Rabiei, R. T. Yadav, M. R. Hajaligol, *Applied Catalysis B: Environmental* 43, 2003, 151
11. J. I. Taylor, C. D. Hurst, M. J. Davies , N. Sachsinger, I. J. Bruce, *Journal of Chromatography A*, 890, 2000, 159
12. T. Lutz, C. Estournes, J.L. Guille, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 13, 1998, 929
13. M.C.Hobson, Jr., H.M.Gager, *Journal of Catalysis*, 16, 1970, 254
14. C. R. F. Lund, J. A. Dumesic, *J. Phys. Chem.* 1981, 85, 3075
15. A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibisate, S. John, S. W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, H. M. V. Driel, *Nature*, 405, 2000, 437
16. A. Bourlinos, A. Simopoulos, D. Petridis, H. Okumura, G. Hadjipanayis, *Advanced Materials*, 13, 2001, 4, 289
17. R. Massart, *IEEE Trans. Magn.*, 17, 1982, 1247
18. C. Chaneac, E. Tronc, J.P. Jolivet, *Nanostruct. Mater.* 1995, 6, 715
19. C. Chaneac, E. Tronc, J.P.Jolivet, *J.Mater. Chem.*, 6 [12], 1996, 1905
20. S. Mornet, F. Grasset, E.Duguet, J. Portier, *Ferrites: Proceedings of The Eight International Conference on Ferrites*, ICF8, Kyoto and Tokyo, Japan, 2000, 766
21. M. Guglielmi, G. Principi, *J. Non-Cryst. Solids*, 48, 1982, 161
22. I. Peleanu, M. Zaharescu, I. Rau, M. Crisan, A. Jitianu, A. Meghea, *J.Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 246 (3), 2000, 557
23. M.Nogami, Asuha, *Journal of Materials Science Letters*, 12, 1993, 1705
24. D. Nižňansky, J.L.Rehspringer, M. Drillon, *IEEE Trans. Magn.*, 30, 1994, 821
25. F. Del Monte, M.P.Morales, D.Levy, A. Fernandez, M. Ocana, M., A. Roig, E. Molins, E., K.O'Grady, and C.J.Serna, *Langmuir*, 13, 1997, 3627
26. C. Cannas, D. Gatteschi, A.Musinu, G.Piccaluga, C. Sangregorio, *J. Phys. Chem.*, 102, 1998, 7721
27. G.Ennas, A.Musinu, G.Piccaluga, D. Zedda, D. Gatteschi, C.Sangregorio, J.L. Stanger, G. Concas, G. Spano, *Chem. Mater.*, 10, 1998, 495.
28. C.Cannas, G. Concas, A. Musinu, G. Piccaluga, G. Spano, *Z. Naturforsch.* 54a, 1999, 513

29. S. Solinas, G. Piccaluga, M.P.Morales, C.J.Serna, *Acta Materialia*, **49**, 2001, 2805
30. C. Cannas, G. Concas, A. Falqui, A. Musinu, G. Spano, G. Piccaluga, *Journal of Non-Crystalline Solids* **286** (1-2), 2001, 64
31. M. Zaharescu, M. Crisan, A. Jitianu, D. Crisan, A. Meghea, I. Rau, *J. Sol-Gel Science and Technology*, **19**, 2000, 631
32. S.A. P. Sanchez, S. Ponce-Castaneda, J.R. Martinez, F. Ruiz, Yu. Chumakov, O. Domínguez, *Journal of Non-Crystalline Solids* **325**, 2003, 251
33. C. Savii, M. Popovici, C. Enache, J. Subrt, D. Nižňansky, S. Bakardzieva, C. Caizer, I. Hrianca, *Solid State Ionics*, **151**, 2002, 219
34. N. Viart, *Thesis*, Univ. Strasbourg, 1996
35. J.L.Dormann, N.Viart, J.L.Rehspringer, A. Ezzir, D. Niznanski, *Hyperfine Interaction*, **112**, 1998, 89
36. E. Tronc, C. Chaneac, J.P.Jolivet, *Journal of Solid State Chemistry*, **139**, 1998, 93
37. C. Cannas, M. F. Casula, G. Concas, A. Corrias, D. Gatteschi, A. Falqui, A. Musinu, C. Sangregorio, G. Spano *J. Mater. Chem.*, **11**, 2001, 3180
38. L.I.Casas, A. Roig, E. Rodriguez, E. Molins, J. Tejada, J. Sort, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **285**, (1-3), 2001, 37
39. M.F.Casula, A.Corrias, G. Paschina, *J. Non-Cryst. Solids*, **293-295**, 2001, 25
40. Ll. Casas, A.Roig, E. Molins, J. M. Greneche, J. Asenjo, J. Tejada, *Appl. Phys. A*, **74**, 2002, 591
41. P. Fabrizioli, T. Burgi, and A. Baiker, *Journal of Catalysis*, **206**, 2002, 143
42. C. T. Wang, R. J. Willey, *J. Non-Cryst. Solids*, **225**, 1998, 173
43. C. T. Wang, R. J. Willey, *Catalysis Today*, **52**, 1999, 83
44. C.T. Wang, R. J. Willey, *Journal of Catalysis*, **202**, 2001, 211
45. S. Martinez, M.Meseguer, J. Garcia, E. Molins, M. Moreno-Morales, A. Roig, R. M. Sebastián, A. Vallribera, *Tetrahedron*, **59**, 2003, 1553.
46. A.E. Gash, T. M. Tillotson, J. H. Satcher, Jr., J. F. Poco, L. W. Hrubesh, R. L. Simpson, *Chem. Mater.* **13**, 2001, 999
47. P. Fabrizioli, T. Burgi, M. Burgener, S. van Doorslaer, A. Baiker *J. Mater. Chem.*, **12**, 2002, 619.
48. B. J. Clapsaddle, A.E. Gash, J. H. Satcher Jr., R. L. Simpson, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **331**, 2003, 190
49. R.J. Willey, S. A. Oliver, G. Oliveri, G. Busca, *J. Mater. Res.*, **8**, 1993, 1418
50. M.S. El-Shall, A.S. Edelstein, în *Nanomaterials: Synthesis, Properties and applications*, As. Edelstein and R.C. Cammarata Ed., 1996, Institute of Physics Publishing, Bristol, UK, p.13-54
51. F.E.Kruis, H.Fissan, A. Peled, *J.Aerosol.Sci.*, **29** (5-6) 1998, 511
52. S. Roth, M. Burghard, G. Leising, *Current Opinion Solid State Mater. Sci.* **3**, 1998, 209
53. D.L. Klein, P.L. McEuen, J.E.B. Katari, R. Roth, A.P.Alivisatos, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1996, 2576.
54. T. Sato, H. Ahmed, D. Brown, B.F.G. Johnson, *J. Appl.Phys.* **82**, 1997, 696.
55. G. Schmid, Y.-P. Liu, M. Schumann, T. Raschke, C.Radehaus, *Nanoletters* **1**, 2001 405
56. R. Birringer, H. Gleiter, H.P. Klein, P. Marquart, *Physics Letters*, **102A**, 1984, 365;
57. R.W.Siegel, S.Ramasamy, H. Hahn, Z. Li, T. Lu, R. Gronsky, *Journal of Materials Research*, **3**, 1988, 1367;
58. C.C.Koch, *Nanostructured Materials*, **2**, 1993, 109
59. G.L.Caer, E.B.Grosse, A. Pianelli, E. Bouzy, P. Matteazzi, *Journal of Material Science*, **25**, 1990, 4726

60. B.H.Kear, L.E. McCandlish, *Nanostructured Materials*, 3, 1993, 19
61. H.Chang, C.J.Alstetter, R.S.Averback, *Journal of Materials Research*, 7, 1992, 2962
62. G. Palumbo, S.J.Thorpe, K.T.Aust, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 24, 1990, 1347
63. C.H.Chou, J. Philips, *Journal of Materials Research*, 7, 1992, 2107
64. R.Riedel, H.J.Kleebe, H.Schonfelder, F.Aldinger, *Nature*, 374, 1995, 526
65. Y.T.Zhu, A. Manthiram, *Journal of the American Ceramic Society*, 77, 1994, 2777
66. M.L.Mandich, V.E. Bondybey, W.D. Reents, Jr., *Journal of Chemical Physics*, 86, 1987, 4245
67. R.Roy, R.A. Roy, D.M.Roy, *Mater.Lett.* 4, 1986, 323
68. S. Komarneni, *J. Mater. Chem.*, 2, 1992, 1219
69. M. Sternitzke, *Journal of the European Ceramic Society* 17, 1997, 1061
70. K. Niihara, A. Nakahira, M. Inoue, *Mater. Res. Symp. Proc.* 271, 1992, 589
71. M.L. Balmer, F.F. Lange, C.G. Levi, *J. Am. Ceram. Soc.* 77, 1994, 2069
72. V.M. Sglavo, R. Dal Maschio, G.D. Soraru, A. Bellosi, *J. Mater. Sci.* 28, 1993, 6437
73. K. Nihara, T. Hirai, *Ceramics* 26, 1986, 598.
74. R.J. Conder, C.B. Ponton, P.M. Marquis, în: F. Freer (Ed.), *Nanoceramics*, Institute of Materials, London, 1993, p. 105
75. S.H. Hyun, B.S. Kang, *J. Am. Ceram. Soc.* 77, 1994, 3093
76. Y. Zhu, Y. Qian, M. Zhang, Z. Chen, G. Zhou, *J. Mater. Chem.* 4, 1994, 1619
77. L.S. Sales, P.A. Robles-Dutenhefner, D.L. Nunes, N.D.S. Mohallem, E.V. Gusevskaya, E.M.B. Sousa, *Materials Characterization* 50 (2-3), 2003, 95
78. S.M. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* 116, 1994, 677
79. A. J. Ruys, Y.-W. Mai, *Materials Science and Engineering A*, 265, 1999, 202
80. C. Kittel, *Phys. Rev.* 70, 1946, 965
81. B. Martinez, A. Roig, X. Obradors, E. Molins, A. Rouanet, C. Monty, *J. Appl. Phys.* 79, 5, 1996, 2580-2586
82. E. M. Chudnovsky, L. Gunther, *Phys. Rev. B*, 37, 1988, 9455
83. J.K.Ruuge, A.N. Ruzetski, *J Magn Magn. Mater.* 122, 1-3, 1993, 335
84. N.M. Pope, R.C. Alsop, Y.A. Chang, A.K. Smith, *J. Biomed. Mat. Res.* 2, 1994, 449
85. M.R. Zachariah, M.I.Aquino, R.D. Shull, E.B.Steel, *Nanostruct. Materials*, 5, 1995, 383
86. A. Hutlova, D. Nižňansky, J.L.Rehspringer, C. Estournes, M. Kurmoo, *Adv. Mater.* 15(19), 2003, 1622
87. E. F. Kneller and F. E. Luborsky, *J. Appl. Phys.* 34, 1963, 656
88. B.H. Sohn, R.E. Cohen, G.C. Papaefthymiou, *J. Magn.Magn. Mater.* 182, 1998, 216.
89. R. D. Shull, J. J. Ritter and L. J. Swartzendruber, *J. Appl. Phys.*, 69, 1991, 5414
90. A. Basumallick, K. Biswas, S. Mukhejee, G.C.Das, *Materials Letters* 30, 1997, 363
91. A. Gavrin, C. L. Chien, *J. Appl. Phys.*, 67, 1990, 938
92. Y. H. Choa, J. K. Yang, W. J. Yang, K.H. Auh, *J. Magn.Magn. Mater.* 266 (1-2), 2003, 20-27.
93. H. Huwe, M. Froba, *Microporous and Mesoporous Materials* 60, 2003, 151-158
94. N. F. Borelli, D. L. Morse, J. W. H. Schreurs, *J. Appl. Phys.*, 54, 1983, 3344
95. X. Ding, Z. Sun, W. Zhang, Y. Peng, A.S.C. Chan, P. Li, *Colloid Polym Sci.* 278, 2000, 459
96. L. Wang, F.S. Li, *J. Magn.Magn. Mater.* 223, 2001, 233-237.
97. J. Lee, T. Isobe and M. Senna, *J. Colloid Interface Sci.*, 177, 1996, 490

98. R. V. Kumar, Y. Koltypin, Y. S. Cohen, Y. Cohen, D. Aurbach, O. Palchik, I. Felner A. Gedanken, *J. Mater. Chem.* 10, 2000, 1125-1129
99. J. Ramos, A. Millan, F. Palacio, *Polymer*, 41, 2000, 8461
100. C. Castro, A. Millan, F. Palacio, *J. Mater. Chem.* 10, 2000, 1945
101. W. Haas, M. Zrinyi, H. Kilian, B. Heise, *Colloid. Polym. Sci.* 271, 1993, 1024
102. M. Cajlakovic, A. Lobnik, T. Werner, *Analytica Chimica Acta*, 455, 2002, 207
103. T.D.Z. Atvars, C.A. Bortolato, D. Dibbern-Brunelli, *J.Photochem. Photobiol. A*, 68, 1992, 41
104. C.J. Brinker, G.W. Scherrer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York, 1990
105. A.C. Pierre, G. M. Pajonk, *Chem. Rev.* 102, 2002, 4243
106. B. M. Moskowitz, *Hitchhiker's Guide to Magnetism*, <http://www.geo.umn.edu/orgs/irm/hg2m/hg2m.pdf>
107. S.V. Vonsovski, *Magnetismul* (traducere din limba rusă), Ed. Stiintifică și Enciclopedică, Bucuresti, 1981
108. R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, 1996, VCH Weinheim, p.7-31
109. M. Kryszewski, J. K. Jeszka, *Synthetic Metals*, 94, 1998, 99
110. A.E. Berkowitz, W.J. Schuele, P.J. Flanders, *J. Appl. Phys.* 39, 1968, 1261
111. A.H. Morrish, K. Haneda, P.J. Schurer, *J. Phys. Colloq.* 37, 1976, C6-301
112. J.M.D. Coey, *Phys. Rev. Lett.*, 27, 1972, 1140
113. Q.A. Pankhurst, R.J. Pollard, *Phys. Rev. Lett.* 67, 1991, 248
114. JCPDS 19-629. din Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volum 5, 1967, 31
115. C.G. Macarovici, D. Macarovici, *Chimia Oxizilor Dubli și Utilizarile lor*. Ed. Academiei RSR, Bucuresti, 1977
116. H. Forestier, G. Guiot-Guillain, *Comptes Rendus*, 199, 1934, 720
117. R. Schrader, G. Buttner, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 320, 1963, 220; Powder diffraction file No.16-653, JCPDS-International Center for Diffraction Data Swarthmore, PA, 1993
118. J.-M. Trautmann, H. Forestier, *C. R. Acad. Sc. Paris*, 261, 1965, 4423
119. I. Dezsi, J.M.D. Coey, *Phys. Stat. Solid. (a)*, 15, 1973, 681
120. F. Waltz, *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 2002, 285-340
121. K. Meyer, *Physikalisch-chemische Kristallographie*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1977
122. N. Nakanishi, *Bulletin CI de l'Academy Serbe des Sciences et des Artes, Classe des Sciences Techniques*, 25, 1989, 25
123. H.G. Drickamer, *Angewandte Chem. Internat. Ed.*, 13(1), 1974, 23-27
124. G. Gonzalez, A. Sagarzazu, R. Villalba, *Materials Research Bulletin*, 35, 2000, 2295-2308
125. P. Pascal, *Nouveau traite de chimie minerale*, Masson et C^{ie} Editeurs, Paris, 1967
126. G. Ennas, G. Marongiu, A. Musinu, A. Falqui, P. Ballirano, R. Caminiti, *J. Mater. Res.* 14(4), 1999, 1570
127. C. Cannas, G. Concas, D. Gatteschi, A. Falqui, A. Musinu, G. Piccaluga, C. Sangregorio, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 2001, 832
128. I. Hrianca, C. Caizer, C. Savii, M. Popovici, *J. Optoelectronics Adv. Mater.*, 2 (5), 2000, 634
129. M. P. Morales, T. Gonzalez-Carreno, M. Ocana, M. Alonso-Sanudo, C. J. Serna, *Journal of Solid State Chemistry* 155, 2000, 458
130. N. Randrianantoandro, A.M. Mercier, M. Hervieu, J.M. Greneche, *Materials*

- Letters*, 47, 2001, 150
131. S. J. Campbell, W. A. Kaczmarek, G. -M. Wang, *Nanostructured Materials*, 6(5-8), 1995, 735
 132. M. Hofmann, S.J. Campbell, W.A. Kaczmarek, S. Welzel, *Journal of Alloys and Compounds* 348, 2003, 278–284
 133. R. Zboril, M.Mashlan, K.Barcova, M.Vujtek, *Hyperf. Interactions*, 139/140, 2002, 597-606
 134. S. Ponce-Castañeda, J.R.Martinez, F.Ruiz, S. Palomares-Sanchez, O. Dominguez, *J. Sol-Gel Sci. and Technol.*, 25, 2002, 29
 135. M. Popovici, D. Nižňansky, C. Savii, J. Subrt, J. Bohacek, C. Caizer, J.Plocek, C. Enache, C. Ionescu,, *Third International Conference on Inorganic Materials*, Konstanz, Germany, 7-10 September, 2002
 136. W. Schneider and B. Schwyn, în *Aquatic Surface Chemistry*, ed. W. Stumm, Wiley-Interscience, New York, 1987, p. 172
 137. W. Schneider, *Comments Inorg. Chem.*, 3, 1984, 205
 138. J. Bottero, A. Manceau, F. Villieras and D. Tchoubar, *Langmuir*, 10, 1994, 316
 139. E. Matijevic, *Chem. Mater.* 5, 1993, 412-426G
 140. M.Schultz, W. Burckhardt, St. Barth, *J. Mater. Sci.*, 34, 1999, 2217
 141. E. Tronc, J.P. Jolivet, *Nanophase Materials*, G.C. Hadjipanayis, R.W. Siegel Ed., Kluwer Academic Publishers, 1994, 21-28.
 142. E. I. Mayo, D. D. Poore, A. E. Stiegman, *Inorg. Chem.* 39, 2000, 899
 143. R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979
 144. T. A. Witten, L. M. Sander, *Phys.Rev. Letter.*, 47, 1981, 1400
 145. P. Meakin, *Phys. Rev. Lett*, 51, 1983, 1119
 146. P. Meakin, *Phys. Rev. Lett.* 59, 1987, 1087
 147. <http://www.psrc.usm.edu/mauritz/solgel.html>
 148. J. Y. Ying, J. B. Benziger, A. Navrotsky, *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 1993, 2571
 149. B. Handy, K. L. Walther, A. Wokaun, A. Baiker, în P. A. Jacobs, P. Grange, B. Delmon, eds., *Preparation of Catalysts V*, Elsevier, Netherlands, 1991, 239
 150. D. A. Donatti, A. I.Ruiz, D. R. Vollet *Mater. Res.*, 2 (1) 1999, 81
 151. G.M. Pajonk, M. Repellin-Lacroix, S. Abouamadasse, J. Chaouki, D. Klvana, *J. Non-Cryst. Solids*, 121, 1990, 66
 152. C. Alie, R. Pirard, A. J. Lecloux, J.-P. Pirard, *J. Non-Cryst. Solids* 246, 1999, 216
 153. G. W. Scherer, J. Gross, L. W. Hrubesh, Paul R. Coronado, *J. Non-Cryst. Solids*, 311, 2002, 259
 154. Edmond I. Ko, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc. 1998
 155. C.J. Brinker, R.Sehgal, S.L. Hietala, R. Deshpande, D.M.Smith, D. Loy, C.S. Ashley, *J. Membr.Sci.* 94, 1994, 85
 156. G.W.Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, 147/148, 1992, 363
 157. G.W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, 100, 1988, 77-92
 158. R. K. Bordia, R. Raj, *J.Am.Ceram. Soc.*, 71(4), 1988, 302
 159. A.B Ellis, M.J. Geselbracht, B.J.Johnson, G.C. Lisensky, W.R.T. Robinson Eds., *Teaching Chemistry; A Materials Science Companion*”, American Chemical Society, 1993
 160. M. L. Anderson, C. A. Morris, R. M. Stroud, C. I. Merzbacher, D. R. Rolison, *Langmuir* 15,1999, 674
 161. I.C. Tilgner, P. Fischer, F.M. Bohnen, H. Rehage, W.F. Maier, *Microporous Materials* 5, 1995, 94

162. H.P.Klug, L.E.Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, John Wiley & Sons Ed, New York, 1970, p.514
163. F. Boulch, M.C. Schouler, P.Donnadieu, J.M.Chaix, E.Djurado, *Image Anal. Stereol.*, 20, 2001, 157
164. P.J.Goodhew, F.J. Humphreys, *Electron Microscopy and Analysis*, Second Edition, Taylor & Francis, London, 1988, p.39-47
165. S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic, London, 1982
166. IUPAC guidelines, *Pure and Applied Chemistry*, 57, 1985, 603
167. F.Rouquerol, J. Rouquerol, K., Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, London, 1999
168. K.S.W. Sing, *Advances in Colloid and Interface Science*, 76-77, 1998, 3
169. E.Barret, L. Joyner, P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 1951, 373
170. R.S. Drago, C.E. Webster, J.M. McGilvray, *J.Am.Chem.Soc.*, 120, 1998, 538
171. <http://www.abbes.com>
172. Ll. Casas, *Thesis: Aerogel nanocomposites, a new material; MicroMossbauer, a new approach*, Institute de Ciencia de Materials de Barcelona, 2003, 30-33
173. S. Morup, *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, ed. G.J.Long, Plenum Press, New York, 1987, p.89
174. S. Morup, *Nanomagnetism*, A. Hernando Ed., Kluwer Academic Publisher, 1993, 93-99
175. E.Murad, J.H. Johnston, *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, ed. G.J.Long. Plenum Press, New York, 1987, p.507
176. T.E. Cranshaw, G. Longworth, *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Plenum Press, New York, 1984.
177. G.M.da Costa, E. De Grave, P.M.A. de Bakker, R.E. Vanderberghe, *J. Solid State Chemistry*, 113, 1994, 405
178. C. M. Flynn, Jr., *Chem. Rev.* 84, 1984, 31
179. M. Popovici, C. Savii, A. Gluhoi, R. Turcin, C. Enache, M. Turcu, C. Caizer, I.Hrianca, *Proceedings of The IVth International Symposium "Regional Multidisciplinary Research"*, Romania-Yugoslavia-Hungary, 16-17 November 2000, S.C. Infotim S.A. – Editura Sudură, Timișoara 2001, I S B N: 99425 - 8 - X, p.632-639
180. C. Caizer, M. Popovici, C. Savii, *Ann. West Univ. Timisoara, Ser.Fiz.*, 43, 2002, 124
181. C. Caizer, C. Savii, M. Popovici, *Mater. Sci. Eng. B*, 97 (2), 2003, 129
182. R.A. Brand, *Normos Program*, Angewandte Physik, Univ. Duisburg, 1989, 58
183. M. Darby Dyar, *Amer. Mineral.*, 70, 1985, 304
184. J. Rose, A. Manceau, A. Masion, J. Y. Bottero, *Langmuir* 13, 1997, 3240
185. L.Walter-Levy, M.E. Quemeneur, *Compt. Rend.* 257, 1963, 3410
186. A.Kato, S. Matsuya, *Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, 45(5), 1977, 285
187. S. Martelli, A.Mancini, R.Giorgi, R. Alexandrescu, S. Cojocaru, A. Crunteanu, I. Voicu, M.Balu, I. Morjan, *Applied Surface Science*, 154-155, 2000, 353
188. V. N. Doroshenko, V. N. Kaurkovskaya, E. P. Yakubenko, D. I. Pobokin, I. R. Entinzon, V. M. Ogenko, *High Energy Chemistry (Translation of Khimiya Vysokikh Energii)*, 36(3), 2002, 157
189. K. Barcova, Mashlan, M., Martinec. P, *Hyperf. Interactions*, 139/140, 2002, 463

190. M. Mashlan, R. Zboril, K. Barcova, NATO Science Series, II: Mathematics, Physics and Chemistry, **2003**, 94 (Material Research in Atomic Scale by Moessbauer Spectroscopy), 271-284
191. R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis, *Chem. Mater.*, **14**, **2002**, 969
192. S. Taketomi, Z.R. Dai, F. S. Ohuchi, *J. Magn. Magn. Mater.* **217**, **2000**, 5
193. S. Taketomi, Z.R. Dai, F. S. Ohuchi, *J. Magn. Magn. Mater.* **222**, **2000**, 54
194. D. Nižňansky, A. Lancok, A. Hutlova, J. Bursýk, J.L. Rehspringer, *Internat. J. Inorg. Mater.* **3**, **2001**, 479
195. S. Ponce-Castañeda, J.R. Martinez, S. Palomares-Sanchez, F. Ruiz, O. Ayala-Valenzuela, J.A. Matutes-Aquino, *J. Sol-Gel Sci. and Technol.*, **27**, **2003**, 247
196. M. Popovici, D. Nižňansky, M. Simon, C. Savii, *Proceedings of the 3rd Regional Symposium Romania-Yugoslavia-Hungary*, Young People and the multidisciplinary research, Timisoara, 8-9 nov. 2001, Sudura Ed., Timisoara **2001**, ISBN 973-99425-9-8, p.318
197. M. Popovici, C. Savii, D. Nižňansky, J. Subrt, J. Bohacek, D. Becherescu, C. Caizer, C. Enache, C. Ionescu, *J. Optoelectronics Adv. Mater.*, **5** (1), **2003**, 251
198. C. Caizer, M. Popovici, C. Savii, *Acta Materialia*, **51** (12), **2003**, 3607
199. L.B. McCusker, R.B. von Dreele, D.E. Cox, D. Louer, P. Scardi, *J. Appl. Cryst.* **32**, **1999**, 36
200. R. A. Nyquist, R. O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds: 3800-45 cm⁻¹*, Academic Press, New York, **1971**, p.99
201. S. Lakamp, A. Malats i Riera, G. Pourroy, P. Poix, J. Dormann, J.M. Greneche, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **32**, **1995**, 159
202. K. Khatib, J. Rose, O. Barres, W. Stone, J.Y. Bottreo, C. Anselme, *J. Membr. Sci.*, **130**, **1997**, 53
203. A. Manceau, P. Ildefonse, J. L. Hazemann, A. M. Flank, D. Gallup, *Clays Clay Miner.*, **43**, **1995**, 304
204. U. Schwertmann, H. Thalmann, *Clay Miner.*, **11**, **1976**, 189
205. E. Doelsch, J. Rose, A. Masion, J.Y. Bottero, D. Nahon, P.M. Bertsch, *Langmuir*, **16**, **2000**, 4726
206. Scherer GW. *Adv. Colloid Interface Sci* **76-77**, **1998**, 321
207. M. Moner, *Silica Aerogels: Synthesis and Characterization*, Teză de doctorat, Universitat de Barcelona, **2002**, 295pp
208. S. K. Poznyak, D. V. Talapin, A. I. Kulak, *Thin Solid Films*, **35**, **2002**, 405
209. M. Gich, Ll. Casas, A. Roig, E. Molins, J. Sort, S. Suriñach, M. D. Baró, J. S. Muñoz, L. Morellon, M. R. Ibarra, J. Nogués, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, **2003**, 4307
210. N. Leventis, I. A. Elder, G. J. Long, D. R. Rolison, *Nano Lett.*, **2**, **2002**, 63
211. H. H. Hamdeh, J. C. Ho, S. A. Oliver, R. J. Willey, G. Oliveri, G. Busca, *J. Appl. Phys.*, **81**, **1997**, 1851.
212. C. Nakanishi, S. Ikeda, T. Isobe, M. Senna, *Mater. Res. Bull.*, **37**, **2002**, 4647.
213. B. Kutsch, O. Lyon, M. Schmitt, M. Mennig, H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **217**, **1997**, 143.
214. S.-H. Lee, D. J. Suh, T.-J. Park, K.-L. Kim, *Catalysis Communications*, **3**, **2002**, 441
215. R. H. Kodama, *J. Magn. Magn. Mater.*, **200**, **1999**, 359.
216. J. L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, *Adv. Chem. Phys.*, **XCVIII**, **1997**, 283
217. A. Hernando, J. M. González, *Hyperfine Interact.*, **130**, **2000**, 221
218. J. I. Martín, J. Nogués, K. Liu, J. L. Vicent, I. K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater.*, **256**, **2003**, 449
219. M. R. Ayers, X. Y. Song, A. J. Hunt, *J. Mater. Sci.*, **31**, **1996**, 6251

220. G. Schemer, G. Markovich, *J. Phys. Chem. B*, 106, **2002**, 9195
221. Y. Lu, Y. Yin, B. T. Mayers, Y. Xia, *Nano Lett.*, 2, **2002**, 183
222. M. Popovici, M. Gich, A. Roig, L. Casas, E. Molins, C. Savii, D. Becherescu, J. Sort, S. Surinach, J. S. Munoz, M. D. Baro, J. Nogues, *Langmuir*, 20(4), **2004**, 1425
223. H. S. Nalwa, În *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials, Surface and Interface Analysis and Properties*, Academic Press, San Diego, **2001**, vol. 2
224. S. Mørup, H. Topsøe, J. Lipka, *J. Phys. C Solid State*, 6, **1976**, 287
225. K. V. P. M. Shafi, A. Ulman, A. Dyal, X. Yan, N. L. Yang, C. Estournes, L. Fournes, A. Wattiaux, H. White, M. Rafailovich, *Chem. Mater.*, 14, **2002**, 1778
226. R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff Jr., S. Foner, *Phys. Rev. Lett.*, 77, **1996**, 394
227. B. Martínez, X. Obradors, Ll. Balcells, A. Rouanet, C. Monty, *Phys. Rev. Lett.*, 80, **1998**, 181
228. B. Martínez, A. Roig, X. Obradors, E. Molins, A. Rouanet, C. Monty, *J. Appl. Phys.*, 79, **1996**, 2580
229. E. M. Moreno, M. Zayat, M. P. Morales, C. J. Serna, A. Roig, D. Levy, *Langmuir*, 18, **2002**, 4972
230. M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, M. I. Montero, C. J. Serna, A. Roig, Ll. Casas, B. Martínez, F. Sandiumenge, *Chem. Mater.*, 11, **1999**, 141
231. S. H. Park, D. G. Park, H.-J. Kweon, S. S. Nam, S.-B. Kim, Y.-B. Lee, K.-H. Choe, *Bull. Korean Chem. Soc.* 20(6), **1999**, 639
232. A. Jitianu, M. Crisan, A. Meghea, I. Rau, M. Zaharescu, *J. Mater. Chem.* 12, **2002**, 1401
233. N. T. McDevitt, W. L. Baun, *Spectrochimica Acta*, 20, **1964**, 799
234. Z. Y. Zhong, Z. T. Xiong, L. F. Sun, J. Z. Luo, P. Chen, X. Wu, J. Lin, K. L. Tan, *J. Phys. Chem. B*, 106, **2002**, 9507.
235. G. H. Lee, S. H. Huh, J. W. Jeong, H.-C. Ri, *J. of Magn. Magn. Mater.* 246, **2002**, 404
236. J. S. Jung, K.-H. Choi, W.-S. Chae, Y.-R. Kim, J.-H. Jun, L. Malkinski, T. Kodenkandath, W. Zhou, J. B. Wiley, C. J. O'Connor, *J. Phys. Chem. Solids*, 64, **2003**, 385
237. D. J. Suh, T.-J. Park, J.-H. Kim, *J. Non-Crystalline Solids*, 225, **1998**, 168
238. S. Krompiec, J. Mrowiec-Białon, K. Skutil, A. Dukowicz, L. Pajak, A. B. Jarzebski, *J. Non-Cryst. Solids*, 315, **2003**, 297
239. A. Ueno, H. Suzuki, Y. Kotera, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 179, **1983**, 127
240. S. Roy, A. Chatterjee, D. Chakravorty, *J. Mat. Res.* 8, **1993**, 689
241. G. Ennas, A. Mei, A. Musinu, G. Piccaluga, G. Pinna, S. Solinas, *J. Non-Cryst. Solids*, 232-234, **1998**, 587
242. F. C. Fonseca, G. F. Goya, R. F. Jardim, R. Muchillo, N. L. V. Carreno, E. Longo, E. R. Leite, *Physical Review* 66, B **2002**, 1
243. R. Seshadri, R. Sen, G. N. Subbanna, K. R. Kannan, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* 231, **1994**, 308
244. Y. Koltypin, A. Fernandez, T. C. Rojas, J. Campora, P. Palma, R. Prozorov, A. Gedanken, *Chem. Mater.*, 11, **1999**, 1331
245. E. M. Gonzalez, M. I. Montero, F. Cebollada, C. de Julian, J. L. Vicent, J. M. Gonzalez, *Europhys. Lett.*, 42, **1998**, 91
246. J. S. Jung, W. S. Chae, R. A. McIntyre, C. T. Seip, J. B. Wiley, C. J. O'Connor, *Mater. Res. Bull.*, 34, **1999**, 1353

247. S. Tomiyama, R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, S. Yoshida, *Applied Catalysis A: General*, 241, **2003**, 349
248. T. Ueckert, R. Lamber, N.I. Jaeger, U.Schubert, *Applied catalysis A: General*, 155, **1997**, 75
249. C. Estournes, T. Lutz, J. Happich, T. Quaranta, P.Wissler, J.L.Guille, *J. Magn. Mater.*, 173, **1997**, 83
250. O. Cýntora-Gonzalez, C. Estournes, M. Richard-Plouet, J.L. Guille, *Materials Science and Engineering C*, 15, **2001**, 179.
251. L. Narváez, O. Dominguéz, J. R. Martínez, F.Ruiz, *J. of Non-Cryst. Solids*, 318, **2003**, 37
252. M.A. Ermakova., D.Y. Ermakov, *Catalysis Today*, 77, **2002**, 225
253. M. Popovici, A.Roig, C. Savii, M. Gich, M. Benito, E. Molins, D. Becherescu, J. Nogues, , *Ann. West Univ. Timisoara, Ser.chim*, 12(3), **2003**,1023
254. D. G. Choi, S. M. Yang, *J. Colloid Interf. Science*, 261, **2003**, 127
255. JCPDS 4-850, *Natl. Bur. Stand. (US)*, Circ.539, Vol.0, 1953, 13
256. M. Z. Rong, M. Q. Zhang, H. B. Wang, H. M. Zeng, *Applied Surface Science*, 200, **2002**, 76
257. X. Sun, A. Gutierrez, M. J. Yacaman, X. Dong, S. Jin, *Materials Science and Engineering A*, 286, **2000**, 157
258. H.P.J.Wijin, Ed. *Magnetic Properties of Metals: d-elements, alloys and Compounds*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, **1991**, p.7
259. K.Haneda, H.Kojima, A. H. Morrish, *J. Magn. Mater.* 31-34, **1983**, 951
260. T.Komatsu, N. Soga, *J. Appl. Phys.* 51,**1980**, 601
261. M. Popovici, C. Savii, C. Caizer, C. Enache, I. Hrianca, *Ann. West Univ. Timisoara, Ser. Chem.*, 9 (2), **2000**, 209
262. JCPDS 10-325, *Natl. Bur. Stand. (US)*, Circ.539, Vol.10, 1960, 44
263. S. Martínez, *Estudi de la capacitat catalítica d'aerogels de sílice nanocomposats amb metalls. Preparació d'aerogels fluorats*, Universitat Autònoma de Barcelona, **2004**

VII. ANEXE

Anexa I . Proprietățile magnetice ale oxizilor de fier [105], [36].

Oxidul	Temperatura ^{a)} [K]	Structura magnetică	Magnetizarea de saturație M_s la 300K [Am ² kg ⁻¹]	Constanta de anizotropie K [Jm ⁻³]	Constanta de magnetostricțiune λ_s	Câmp magnetic hiperfin B_{hf} [T] 295K 4K
Hematită	956 T _C 260 T _M	Slab feromagnetic Antiferomagnetic	0.3	1-6·10 ⁴	8·10 ⁻⁶	51.8 54.2
Magnetită	850 T _C 120 tranziție Vervey	Ferimagnetic	92-100	10 ⁴ -10 ⁵	35·10 ⁶	49 46
Maghemită	820-986 T _C	Ferimagnetic	60-80	10 ⁵	35·10 ⁻⁶	50 52.6
ϵ -Fe ₂ O ₃	1026 T _N	Ferimagnetic	-	-	-	45 - 44 40 26

Anexa II. Date de difracție cu raze X.Familiiile de echidistanțe pentru oxizii de fier (Joint Committee on Powder Diffraction Standard).

Hematita			Magnetita			Maghemita			$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$		
d	I	hkl	d	I	hkl	d	I	hkl	d	I	hkl
3.6840	30	0 1 2	4.8520	8	1 1 1	5.9180	5	1 1 0	6.4700	4	2 0 0
2.7000	100	1 0 4	2.9670	30	2 2 0	4.8220	4	1 1 1	4.7600	2	-2 1 1
2.5190	70	1 1 0	2.5320	100	3 1 1	3.7400	5	2 1 0	4.0100	2	2 2 0
2.2920	3	0 0 6	2.4243	8	2 2 2	3.4110	5	2 1 1	3.3400	6	2 0 2
2.2070	20	1 1 3	2.0993	20	4 0 0	2.9530	35	2 2 0	3.2400	20	0 2 2
2.0779	3	2 0 2	1.7146	10	4 2 2	2.7840	2	2 2 1	3.1500	4	0 3 1
1.8406	40	0 2 4	1.6158	30	5 1 1	2.6435	2	3 1 0	2.9810	35	-4 1 1
1.6941	45	1 1 6	1.4845	40	4 4 0	2.5177	100	3 1 1	2.8040	1	0 0 3
1.6367	1	2 1 1	1.4192	2	5 3 1	2.4119	3	2 2 2	2.7280	100	-4 2 0
1.6033	5	1 2 2	1.3277	4	6 2 0	2.3163	1	3 2 0	2.5730	8	-2 1 3
1.5992	10	0 1 8	1.2807	10	5 3 3	2.2320	1	3 2 1	2.5480	20	0 4 0
1.4859	30	2 1 4	1.2659	4	6 2 2	2.0886	16	4 0 0	2.4580	30	0 2 3
1.4538	30	3 0 0	1.2119	2	4 4 4	2.0255	1	4 1 0	2.3720	4	2 4 0
1.4138	1	1 2 5	1.1221	4	6 4 2	1.9685	1	3 3 0	2.2950	6	-4 3 1
1.3497	3	2 0 8	1.0930	12	7 3 1	1.8224	2	4 2 1	2.2430	20	-5 1 2
1.3115	10	1 0 10	1.0496	6	8 0 0	1.7045	10	4 2 2	2.1760	14	5 2 1
1.3064	6	1 1 9	0.9896	2	6 6 0	1.6703	1	4 3 0	2.0180	4	1 5 0
1.2592	8	2 2 0	0.9695	6	7 5 1	1.6379	1	5 1 0	1.9970	20	6 1 1
1.2276	4	3 0 6	0.9632	4	6 6 2	1.6073	24	5 1 1	1.9830	20	6 2 0
1.2141	2	2 2 3	0.9388	4	8 4 0	1.5507	1	5 2 0	1.9730	12	-4 4 1
1.1896	5	1 2 8	0.8952	2	6 6 4	1.5248	2	5 2 1	1.8550	12	-6 2 2
1.1632	5	0 2 10	0.8802	6	9 3 1	1.4758	34	4 4 0	1.8070	2	-6 3 1
1.1411	7	1 3 4	0.8569	8	8 4 4	1.4537	1	4 4 1	1.7350	25	7 2 0
1.1035	7	2 2 6	0.8233	4	10 2 0	1.4322	1	5 3 0	1.6660	25	3 5 2

Anexa II. Date de difracție cu raze X.Familiiile de echidistanțe pentru oxizii de fier (Joint Committee on Powder Diffraction Standard).

Hematita			Magnetita			Maghemita			$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$		
d	I	hkl	d	I	hkl	d	I	hkl	d	I	hkl
3.6840	30	0 1 2	4.8520	8	1 1 1	5.9180	5	1 1 0	6.4700	4	2 0 0
2.7000	100	1 0 4	2.9670	30	2 2 0	4.8220	4	1 1 1	4.7600	2	-2 1 1
2.5190	70	1 1 0	2.5320	100	3 1 1	3.7400	5	2 1 0	4.0100	2	2 2 0
2.2920	3	0 0 6	2.4243	8	2 2 2	3.4110	5	2 1 1	3.3400	6	2 0 2
2.2070	20	1 1 3	2.0993	20	4 0 0	2.9530	35	2 2 0	3.2400	20	0 2 2
2.0779	3	2 0 2	1.7146	10	4 2 2	2.7840	2	2 2 1	3.1500	4	0 3 1
1.8406	40	0 2 4	1.6158	30	5 1 1	2.6435	2	3 1 0	2.9810	35	-4 1 1
1.6941	45	1 1 6	1.4845	40	4 4 0	2.5177	100	3 1 1	2.8040	1	0 0 3
1.6367	1	2 1 1	1.4192	2	5 3 1	2.4119	3	2 2 2	2.7280	100	-4 2 0
1.6033	5	1 2 2	1.3277	4	6 2 0	2.3163	1	3 2 0	2.5730	8	-2 1 3
1.5992	10	0 1 8	1.2807	10	5 3 3	2.2320	1	3 2 1	2.5480	20	0 4 0
1.4859	30	2 1 4	1.2659	4	6 2 2	2.0886	16	4 0 0	2.4580	30	0 2 3
1.4538	30	3 0 0	1.2119	2	4 4 4	2.0255	1	4 1 0	2.3720	4	2 4 0
1.4138	1	1 2 5	1.1221	4	6 4 2	1.9685	1	3 3 0	2.2950	6	-4 3 1
1.3497	3	2 0 8	1.0930	12	7 3 1	1.8224	2	4 2 1	2.2430	20	-5 1 2
1.3115	10	1 0 10	1.0496	6	8 0 0	1.7045	10	4 2 2	2.1760	14	5 2 1
1.3064	6	1 1 9	0.9896	2	6 6 0	1.6703	1	4 3 0	2.0180	4	1 5 0
1.2592	8	2 2 0	0.9695	6	7 5 1	1.6379	1	5 1 0	1.9970	20	6 1 1
1.2276	4	3 0 6	0.9632	4	6 6 2	1.6073	24	5 1 1	1.9830	20	6 2 0
1.2141	2	2 2 3	0.9388	4	8 4 0	1.5507	1	5 2 0	1.9730	12	-4 4 1
1.1896	5	1 2 8	0.8952	2	6 6 4	1.5248	2	5 2 1	1.8550	12	-6 2 2
1.1632	5	0 2 10	0.8802	6	9 3 1	1.4758	34	4 4 0	1.8070	2	-6 3 1
1.1411	7	1 3 4	0.8569	8	8 4 4	1.4537	1	4 4 1	1.7350	25	7 2 0
1.1035	7	2 2 6	0.8233	4	10 2 0	1.4322	1	5 3 0	1.6660	25	3 5 2

Hematita			Magnetita			Maghemita			$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$		
d	I	hkl	d	I	hkl	d	I	hkl	d	I	hkl
1.0557	7	2 1 10	0.8080	4	10 2 2	1.3730	1	6 1 0	1.5730	10	-1 6 2
1.0428	1	1 1 12				1.3547	1	6 1 1	1.5620	10	5 0 4
1.0393	3	4 0 4				1.3204	3	6 2 0	1.5370	12	-7 2 3
0.9892	4	3 1 8				1.3042	1	5 4 0	1.5200	35	2 6 2
0.9715	1	2 2 9				1.2730	5	5 3 3	1.5010	5	3 1 5
0.9606	5	3 2 4				1.2590	2	6 2 2	1.4690	30	5 5 2
0.9581	4	0 1 14				1.2450	1	6 3 0	1.4160	10	-8 3 2
0.9516	5	4 1 0				1.2314	1	6 3 1	1.4080	2	-2 7 1
0.9318	2	4 1 3				1.2053	1	4 4 4	1.3830	80	-9 2 1
0.9206	2	0 4 8				1.1931	1	6 3 2	1.3390	4	2 7 2
0.9081	5	1 3 10				1.1810	1	7 1 0	1.3290	2	-7 5 2
0.8998	1	3 0 12				1.1365	1	7 2 1	1.3150	6	7 1 4
0.8954	3	2 0 14				1.1159	2	6 4 2	1.2950	4	0 3 6
0.8789	6	4 1 6				1.0966	1	7 3 0	1.2680	2	-10 0 2
0.8648	1	2 3 8				1.0872	7	7 3 1			
0.8543	3	4 0 10				1.0439	3	8 0 0			
0.8436	5	1 2 14									
0.8392	3	3 3 0									
0.8089	4	3 2 10									
0.8014	4	2 4 4									