

UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMISOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALA SI INGINERIA MEDIULUI

ing. NIMARA LUMINITA

CONTRIBUTII LA STUDIUL PROCESELOR DE
OBTINERE A OXIZILOR METALICI PRIN METODA
SOL - GEL

TEZA DE DOCTORAT

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

Conducător științific,
Prof.dr.ing.AUREL IOVI

TIMISOARA

1998

CUPRINS

Introducere	IV
Partea I - a	
CAPITOLUL I STUDII ASUPRA PROCESULUI SOL-GEL	1
1.1. Considerații generale	1
1.2. Hidroliza – condensarea alcoxizilor metalici	3
1.3. Hidroliza – condensarea sărurilor de aluminiu	7
1.4. Hidroliza – condensarea alcoxizilor de aluminiu	10
1.5. Aplicații ale procesului sol-gel	12
1.5.1. Obținerea oxizilor simpli și micști	12
1.5.2. Obținerea materialelor hibride organico-anorganice	14
1.5.3. Membrane ceramice pe bază de oxizi metalici	15
1.6. Concluzii	17
Partea II - a	
CAPITOLUL II REACTIVI. APARATURA. MOD DE LUCRU	19
2.1. Reactivi	19
2.1.1. Alcoxizii de aluminiu	19
2.1.2. Izopropoxidul de cupru	19
2.1.3. Acetatul de cupru	20
2.1.4. Oxalatul de cobalt	20
2.1.5. Oxaiatul de crom	20
2.2. Aparatura	21
2.3. Mod de lucru	21
CAPITOLUL III CONTRIBUTII LA STUDIUL OBTINERII OXIDULUI DE ALUMINIU PRIN PROCESUL SOL-GEL, AVAND CA PRECURSORI ALCOXIZII DE ALUMINIU	23
3.1. Obținerea și caracterizarea alcoxizilor de aluminiu	23
3.1.1. Studii asupra compoziției chimice	23
3.1.2. Studii termogravimetrice și termodiferențiale	24
3.1.3. Studii spectroscopice în IR	30
3.1.4. Studii roentgenografice	34
3.1.5. Concluzii	34
3.2. Studiul procesului de hidroliză-condensare al izopropoxidului de aluminiu simplu și modificat cu agenți complexanți	35
3.2.1. Considerații generale	35
3.2.2. Obținerea soluției de izopropoxid de aluminiu	36

3.2.3.	Obținerea gelului	38
3.2.3.1.	Determinări conductometrice	38
3.2.3.2.	Influența raportului apă/izopropoxid de aluminiu	40
3.2.3.3.	Influența concentrației de izopropoxid de aluminiu	41
3.2.3.4.	Influența naturii agentului complexant	42
3.2.3.5.	Timpul de gelifiere	47
3.2.3.6.	Concluzii	52
3.3.	Obținerea și caracterizarea xerogelului simplu și modificat	53
3.3.1.	Studii spectroscopice în IR	53
3.3.2.	Studii termogravimetrice și termodiferențiale	58
3.3.3.	Studii de microscopie electronică	61
3.3.4.	Studii asupra caracteristicilor texturale	63
3.3.5.	Concluzii	67
3.4.	Obținerea și caracterizarea diferitelor forme de oxid de aluminiu	67
3.4.1.	Studii roentgenografice	68
3.4.2.	Studii asupra caracteristicilor texturale	68
3.4.3.	Concluzii	70

CAPITOLUL IV CONTRIBUTII LA OBTINEREA OXIZILOR MICSTI

	BINARI PRIN PROCESUL SOL-GEL	71
4.1.	Generalități	71
4.2.	Sistemul $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	72
4.2.1.	Obținerea soluției de precursori	72
4.2.2.	Obținerea gelului	73
4.2.2.1.	Determinări conductometrice	73
4.2.3.	Obținerea și caracterizarea xerogelului	74
4.2.3.1.	Studii termogravimetrice și termodiferențiale	74
4.2.3.2.	Studii spectroscopice în IR	77
4.2.3.3.	Studii roentgenografice	79
4.2.4.	Obținerea și caracterizarea compusului spinelic CuAl_2O_4	79
4.2.4.1.	Studii roentgenografice	80
4.2.4.2.	Studii spectroscopice în IR	81
4.2.5.	Chimismul procesului de formare a compusului spinelic	83
4.2.6.	Concluzii	84
4.3.	Sistemul $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	85
4.3.1.	Obținerea soluției de precursori	85
4.3.2.	Obținerea gelului	85
4.3.3.	Obținerea și caracterizarea xerogelului	85
4.3.3.1.	Studii termogravimetrice și termodiferențiale	85
4.3.3.2.	Studii spectroscopice în IR	87
4.3.3.3.	Studii roentgenografice	88
4.3.4.	Obținerea și caracterizarea spinelului de CoAl_2O_4	88
4.3.4.1.	Studii roentgenografice	89
4.3.4.2.	Studii spectroscopice în IR	89

4.3.4.3.	Studii spectroscopice în VIS	90
4.3.4.4.	Chimismul procesului de formare a compusului spinelic	91
4.3.5.	Concluzii	91
4.4.	Sistemul $\text{CoO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	92
4.4.1.	Obținerea soluției de precursori	92
4.4.2.	Obținerea gelului	92
4.4.3.	Obținerea și caracterizarea xerogelului	93
4.4.3.1.	Studii termogravimetrice și termodiferențiale.....	93
4.4.4.	Obținerea și caracterizarea compusului spinelic CoCr_2O_4	94
4.4.4.1.	Studii roentgenografice	94
4.4.4.2.	Studii spectroscopice în IR.....	94
4.4.4.3.	Studii spectroscopice în VIS	95
4.4.5.	Chimismul procesului de formare a compusului spinelic	96
4.4.6.	Concluzii	96
CAPITOLUL V CONTRIBUTII LA OBTINEREA OXIZILOR MICSTI TERNARI PRIN PROCESUL SOL-GEL		97
5.1.	Sistemul $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$	97
5.1.1.	Obținerea soluției de precursori	97
5.1.1.1.	Studii pH-metrice și conductimetrice asupra formării oxalaților complecși de cobalt și crom	98
5.1.1.2.	Caracterizarea complecșilor de oxalat de cobalt și crom cu ajutorul spectrelor UV	99
5.1.2.	Obținerea gelului	99
5.1.3.	Obținerea și caracterizarea xerogelului	99
5.1.3.1.	Studii termogravimetrice și termodiferențiale.....	100
5.1.3.2.	Studii spectroscopice în IR.....	102
5.1.4.	Obținerea și caracterizarea compusului spinelic $\text{Co}[\text{AlCr}]\text{O}_4$	104
5.1.4.1.	Studii roentgenografice	103
5.1.4.2.	Studii spectroscopice în IR.....	103
5.1.5.	Concluzii	104
CAPITOLUL VI PROCESE TEHNOLOGICE		105
6.1.	Obținerea oxizilor metalici din soluții de alcoxiți	105
6.2.	Obținerea oxizilor metalici din solutii de alcoxiți și complecși metalici	106
CONCLUZII GENERALE.....		108
Bibliografie.....		111

INTRODUCERE

Obținerea unor compuși chimici cu structură complexă și proprietăți dirijate, constituie și în prezent un domeniu de cercetare fundamentală deosebit de interesant, ce a condus la obținerea unor materiale noi cu aplicații în domenii de vârf ca: microelectronica, optică, senzori, cataliză etc.

Progrese importante în aceste domenii, s-au obținut prin utilizarea unor metode noi de sinteză, ca de exemplu metoda sol-gel, ce are la bază reacția de hidroliză-condensare a unor precursori, care pot fi săruri metalice în soluție apoasă sau alcoxizi metalici în solvenți organici. Această metodă asigură un contact intim la nivel molecular între precursori, ce conduce în final la oxizi de puritate înaltă cu proprietăți bine definite funcție de modul de utilizare în diferite procese.

Reacțiile de hidroliză – condensare în solvenți organici sunt complexe și greu de controlat, datorită reactivității diferite a alcozilor ca precursori. Controlul acestor reacții se poate realiza prin alegerea judicioasă a unor agenți complexanți nucleofili și a tipului de alcoxid. Prin introducerea directă a agentului complexant în soluția de alcoxid, se pot obține compuși noi cu structură complexă, care prin tratament termic la temperaturi bine definite se transformă în compuși oxidici cu proprietăți texturale dirijate.

Tinând cont de aceste aspecte, cercetările efectuate s-au axat pe studiul proceselor de obținere prin metoda sol-gel, a oxizilor metalici simpli și multicompenți (binari și ternari), cu proprietăți microstructurale și texturale bine precizate, pentru domenii de utilizare determinate (catalizatori, pigmenți anorganici, membrane ceramice etc).

P A R T E A I

C A P I T O L U L I

STUDII ASUPRA PROCESULUI SOL–GEL

1.1. Considerații generale

Procesul sol–gel prezintă un deosebit interes datorită multiplelor aplicații ale compușilor oxidici obținuți, mai ales în domeniul tehnologiei catalizatorilor, ceramicii și sticlei [1].

Principala caracteristică a procesului sol–gel, care l-a impus în tehnică, este temperatura joasă prin care gelurile sau pulberile anorganice pot fi transformate în produse finite (oxizi) în formă dorită, comparativ cu procedeele clasice, ce necesită temperaturi ridicate. Interesul științific asupra procesului sol–gel a condus la numeroase lucrări de cercetare fundamentală în sistemele abordate, lucrări publicate și prezentate la un număr mare de simpozioane [2-7].

Expresia *sol–gel* este atribuită procesului de transformare a unui lichid, care poate fi o soluție limpede sau o soluție coloidală, într-un solid, denumit gel. Din punct de vedere chimic, procesul sol–gel înseamnă de fapt formarea unei rețele anorganice printr-o reacție în soluție la temperatură scăzută, având ca rezultat formarea unei structuri amorfe.

Abordarea acestui domeniu de cercetare începe cu alegerea precursorilor, adică a materialelor de la care se pornește și a mediului în care se lucrează [8].

Precursorii pot fi săruri anorganice (azotați, sulfați, oxalați metalici) a căror hidroliză are loc în soluție apoasă [9–10] sau compuși organici, alcoizii care hidrolizează în solvenți organici [11–12].

Procesul de gelifiere cuprinde trei etape:

– hidroliza grupărilor –OR, cu formare de grupări –OH;

- condensarea grupărilor –OR și –OH cu formare de oligomeri și polimeri;
- agregarea polimerilor cu formarea de gel.

Etapele de obținere a gelului uscat (xerogelul) sunt îmbătrânirea și tratamentul termic. În timpul procesului de îmbătrânire au loc schimbări în structura și proprietățile gelului. În această fază au loc în continuare procese de condensare prin dizolvarea și reprecipitarea monomerilor sau a oligomerilor, ce conduc la o serie de transformări de fază în stare solidă.

Procesul sol–gel odată inițiat nu mai poate fi oprit. Dar el poate fi încetinit prin adăugarea unor agenți complexanți. Faza de suspensie denumită sol, se poate folosi la acoperirea suprafețelor de sticlă sau metal prin depunere sub formă de filme subțiri, respectiv pentru obținerea fibrelor sau a straturilor ce alcătuiesc o membrană ceramică [13].

Avantajul procesului sol–gel constă în faptul că asigură un contact intim al precursorilor la nivel molecular, obținându-se în final la temperaturi mai scăzute, oxizi extrem de puri, foarte fini, de dimensiuni nanometrice, cu înalt grad de stabilitate [14–15].

Încă de la început s-a acordat o atenție mărită alcoxizilor de siliciu, folosiți în procesul de obținere a sticlei și a ceramicii pe bază de siliciu, respectiv la prepararea filmelor de oxizi. Studiile efectuate au arătat că apa din gelul de siliciu poate fi înlocuită cu solvenți organici ceea ce a confirmat ipoteza că gelul reprezintă o rețea solidă poroasă [16–30].

Concomitent s-au dezvoltat studii privind utilizarea procedurii sol–gel la obținerea oxizilor radioactivi, utilizați în industria combustibililor nucleari [31].

În ultimul timp, s-a acordat o atenție deosebită procesului sol–gel de obținere a oxizilor multicompenți, prin hidroliză controlată și condensarea alcoxizilor, cu utilizare în special în tehnologia sticlei și a ceramicii [32–38].

Solul reprezintă o suspensie coloidală de particule solide într-un mediu lichid, dimensiunea particulelor fiind foarte mică (~1 nm). Aceste particule reprezintă

producții inițiale ai procesului de polimerizare. Ei pot fi monomeri, dimeri sau oligomeri (molecule cu dimensiuni intermediare) din care se formează polimeri sau macromolecule. Legarea acestor macromolecule cu formarea unei rețele tridimensionale extinse, ce conține și o fază lichidă, reprezintă procesul de gelificare și substanța obținută este denumită gel. Transformarea solului în gel crează un material visco-elastic. Viscositatea stării de gel constituie o particularitate caracteristică în cazul folosirii acestuia la depuneri de filme oxidice sau la obținerea fibrelor ceramice [39–45].

Procesul final îl reprezintă înlăturarea solventului sau uscarea gelului. Uscarea prin evaporare în condiții normale produce xerogelul. Dacă uscarea se face în condiții supercritice se obține aerogelul.

1.2. Hidroliza – condensarea alcoxizilor metalici [46–50]

Cele mai numeroase studii asupra procesului sol–gel au folosit drept precursori, alcoxizii. Folosirea alcoxizilor prezintă avantajul că permite obținerea unor monomeri anorganici solubili în solvenți nepolari. Un alt avantaj al folosirii alcoxizilor îl constituie posibilitatea controlării vitezei procesului de hidroliză–condensare prin folosirea unor agenți complexanți ca: acizi carboxilici, acetilacetona etc.

Reacțiile corespunzătoare celor trei procese de formare a gelului se pot prezenta prin reacțiile globale de mai jos:

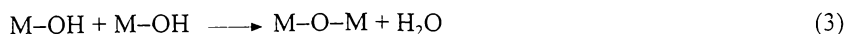
- Hidroliza



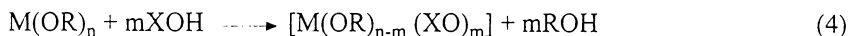
unde: M = metal, Al, Zr, Ti, Si

X = ligand reactiv, OR

- Condensarea



O asemenea descriere a chimismului procesului sol-gel nu explică rolul unor complecși în dirijarea și controlarea procesului de condensare. Reacția globală care redă aceste procese este următoarea:



unde: -X este : H – pentru etapa de hidroliză;

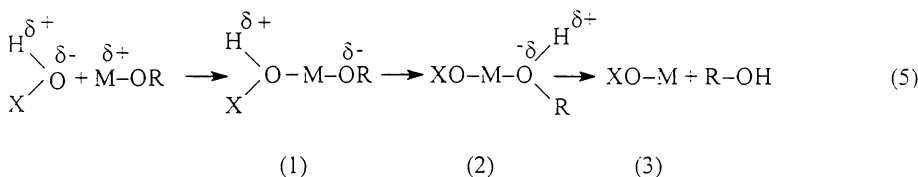
M – pentru etapa de condensare;

L – ligand organic sau anorganic pentru etapa de complexare;

-n – valența metalului;

-m – coeficient stoichiometric ($m \leq n-1$)

Mecanismul reacției de hidroliză-condensare este un mecanism de tip SN_2 , (substituție nucleofilă dimoleculară), cu următoarele etape în starea de tranziție [49]:



(1) – adiția nucleofilă a grupării de sarcină negativă HO^- la atomul metalic încărcat pozitiv M, ceea ce are ca rezultat creșterea numărului de coordinare a atomului metalic;

(2) – transferul protonului încărcat pozitiv spre gruparea OR încărcată negativ;

(3) – eliminarea ligandului R-OH;

Rezultatul reacției este înlocuirea grupării OR cu gruparea OX.

În concluzie, reactivitatea chimică a alcoxizilor metalici în reacția de hidroliză-condensare depinde de sarcina pozitivă a atomului metalic și de posibilitatea metalului de a-și mări numărul de coordinare.

Ca regulă generală în sistemul periodic, în grupă, pe măsură ce se mărește raza metalului electropozitivitatea și numărul de coordinare ale acestuia cresc. Creșterea numărului de coordinare la alcoxizii metalelor tranziționale este rezultatul existenței

orbitalilor vacanți, ce pot accepta electroni de la liganzii nucleofili. În tabelul 1 se prezintă influența acestor factori asupra numărului de coordinare, pentru izopropoxizii unor metale tetravalente.

Tabelul 1. Electronegativitatea E_N , sarcina parțială δ_M , raza ionică r și numărul de coordinare N.C.max. a unor izopropoxizi tetravalenți ($Z=4$)

Alcoxid	E_N	δ_M	r (Å)	N.C.
Si(OPr) ₄	1,74	+ 0,32	0,40	4
Ti(OPr) ₄	1,32	+0,60	0,64	6
Zr(OPr) ₄	1,29	+0,64	0,87	7
Ce(OPr) ₄	1,17	+0,75	1,02	8

Pentru același cation, procesul de condensare este influențat de anumiți factori (tipul de alcool, catalizatorul, natura solventului, raportul de hidroliză, aditivi etc).

- Influența tipului de alcool

La baza determinării greutateții moleculare a alcoxizilor s-a stabilit că lungimea lanțului ramificat al alcoolului reduce gradul de polimerizare. Acest lucru poate fi atribuit următorilor doi factori:

- capacitatea de a elibera electroni a grupării alchil este mai mare la alchilii cu lanț ramificat, scăzând în ordinea: terțiar > secundar > primar;
- efectul steric indus de grupările alchil împiedică crearea de legături intramoleculare Me-Me, rezultând un alcoxid monomer.

- Influența catalizatorului

Catalizatorii acizi și bazici influențează, atât gradul de hidroliză – condensare, cât și structura produșilor de condensare. Rolul catalizatorului acid este de a protona grupările alcoxid încărcate negativ intensificând cinetica reacției și formând grupări ce pot stimula reactivitatea sistemului (H₂O). Catalizatorii bazici produc grupări puternic nucleofile prin deprotonarea hidroxo-liganzilor. În acest caz hidroliza este completă, dacă se adaugă o cantitate suficientă de apă.

- Influența solventului [51–53]

Natura solventului în care are loc dizolvarea alcoxidului are un rol foarte important. Dizolvarea unui alcoxid într- un alcool părinte determină creșterea numărului de coordinare al metalului, obținându-se specii polimerice solvate. Acești alcoxizi solvați se caracterizează prin existența unor legături de hidrogen intramoleculare între alcool și ligandul alcoxid.

Dizolvarea unui alcoxid într-un alcool nepărinte duce la formarea de alcoxizi micști.

Dizolvarea în solvenți nepolari (benzen, xilen), ce se caracterizează prin constante dielectrice mici, nu solvatează ionii micșorând gradul de polimerizare al alcoxizilor.

- Influența raportului de hidroliză $H_2O/M(OR)_n(h)$ [54–59]

În prezența unui exces mare de apă $h \gg n$, toate grupările alcoxid sunt înlăturate și se formează polimeri tridimensionali, care duc în final la obținerea oxidului hidratat $MO_{n/2} \cdot xH_2O$, asemenea celui obținut în soluție apoasă.

Dacă $h \ll n$, nu se îndepărtează toate grupările alcoxid și se formează lanțuri de oxopolimeri. Ei pot fi folosiți la tragerea fibrelor sau pentru a face acoperiri.

Pentru un raport de hidroliză mic, $h < 1$, condensarea duce la formarea legăturilor μ -oxo alcoxid. Se obțin astfel oxoalcoxizi solubili ce pot fi separați ca monocristale.

- Influența aditivilor [60–68]

Agenții complexanți de tipul acid acetic, acid oxalic, etilenglicol, acetilacetona etc, au un efect special asupra alcoxizilor metalelor tranziționale, micșorând viteza de hidroliză și de precipitare și măbind timpul de gelificare.

Grupările acestor agenți complexanți acționează ca liganzi bi sau polidentanți și măresc numărul de coordinare al ionului metalic de regulă de la 4 la 6, cu formare de specii mono sau oligomere.

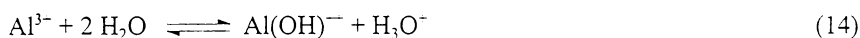
1.3. Hidroliza–condensarea sărurilor de aluminiu

Chimia hidrolizei aluminiului a prezentat un interes deosebit, datorită legăturii lui cu chimia solului și datorită faptului că sursa cea mai comună de aluminiu este bauxita, care conține, atât hidroxid de aluminiu, cât și oxohidroxizi.

Recent hidroxidul și oxo-hidroxidul de aluminiu au devenit precursori interesanți, folosiți la obținerea diferitelor forme de tranziție de oxid de aluminiu, utilizate ca suport pentru catalizatori sau ca adsorbanți, cu succese la fel de bune ca și $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, utilizat în mod obișnuit în acest scop.

În soluție apoasă, prin hidroliza sărurilor de aluminiu se formează simultan câteva specii monomere sau oligomere. Ele se află în echilibru și este greu să se stabilească care dintre ele participă la nucleere pentru formarea fazei solide. Literatura pune la dispoziție foarte multe date referitoare la hidroliza cationilor, dar se cunoaște destul de puțin despre condensarea lor [69]. Anionii joacă un rol important, cu toate că, probabil, nu sunt implicați în reacțiile de hidroliză și condensare [70].

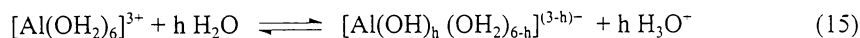
Cel mai simplu proces hidrolitic este cel al hidrolizei aluminiului, reprezentat prin reacția:



ceea ce explică aciditatea unei soluții apoase de sare de aluminiu [71].

Al^{3+} , având raza ionică 0,5 Å și numărul de coordinare $N = 6$, există ca și specie nehidrolizată $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ la un $\text{pH} < 3$.

Cu creșterea pH -lui, $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ hidrolizează conform ecuației generale:



unde: h reprezintă raportul molar de hidroliză.

Condensarea ulterioară prin olare sau oxolare, duce la formarea de specii polinucleare de hidroxizi sau oxohidroxizi, metastabili, terminând cu precipitarea bayeritului $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$.

Precipitatele metastabile se pot forma și redizolva în timp, distribuția speciilor fiind foarte sensibilă la condițiile de hidroliză: pH, temperatură, timp.

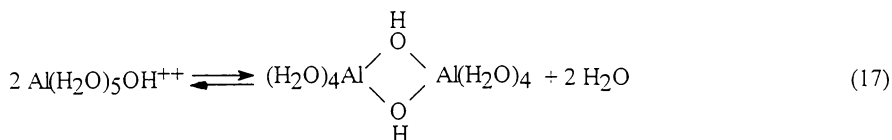
Pe baza unor studii potențiometrice și a titrărilor colorimetrice, s-a arătat că formarea speciilor mononucleare stabile în soluție, are loc la un raport $h = 0 - 2$. La adăugarea în continuare a unei cantități mici de apă, se formează două specii di și trinucleare: $[Al_2(OH)_2(OH_2)_4]^{4-}$ și $[Al_3(OH)_4(OH_2)_9]^{5-}$, în timp ce adaosul unei cantități mai mari de apă duce la formarea unei specii polinucleare de tipul $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(OH_2)_{12}]^{7+}$, ce conține policationul Al_{13} [72].

Peste valoarea $h = 2,46$ (valoare teoretică pentru Al_{13}) are loc precipitarea rapidă a speciilor condensate, formându-se faze amorfe sau cristaline. Cea mai obișnuită fază pseudo-cristalină este pseudo-boehmitul sau boehmitul gelatinos.

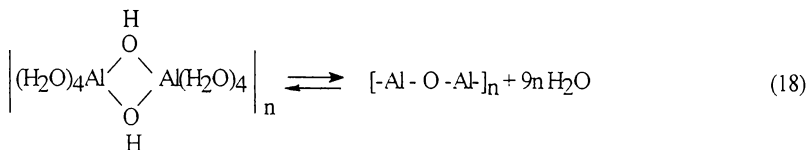
Gradul de cristalinitate, dimensiunea particulelor, compoziția chimică a aluminaților gelatinoși depind în special de temperatură, viteza de precipitare, pH-ul final, concentrația soluției inițiale și de timpul de îmbătrânire. Ambele faze amorfe sau pseudocristaline conduc la obținerea în final a $\alpha-Al(OH)_3$ prin îmbătrânire la un pH cuprins între 3-6 [73].

- Mecanismul condensării ionului de aluminiu

În cazul ionilor cu sarcină mare, pot să apară o serie de interacțiuni în soluții apoase. Speciile hidrolizate ca $Al(H_2O)_5OH^{++}$ se pot polimeriza printr-un proces de condensare cu formare de punți “ol”:



respectiv cu formare de punți “oxo”:



Procesele respective fiind cunoscute sub denumirea oxolațiune și olațiune.

Prima etapă de hidroliză începe la $h=1$, când se obține monomerul $[\text{Al}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2-}$ ca precursor. În continuare se obțin dimeri uniți prin muchii. Astfel de dimeri au fost identificați prin studii RX pe un monocristal de sulfat de aluminiu.

În continuarea hidrolizei se pot forma specii trimere ($h = 2$) prin reacția unui monomer cu un dimer rezultând policationul trimer $[\text{Al}_3(\text{tri-}\mu\text{-OH})(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_9]^{5-}$. Formarea ligandului $\text{tri-}\mu\text{-OH}$ presupune că un ligand OH leagă trei atomi de aluminiu, diferențiind această specie de specia liniară compusă din trei octaedre legate prin muchie.

Trimerul $\text{tri-}\mu\text{-OH}$ mai compact se formează preferențial, datorită creșterii interacțiunii legăturii puternice de hidrogen, dintre hidroxilii terminali sau în punte și apa legată în stare de tranziție. Deci reacția de formare a trimerului sau tetramerului presupune formarea unui complex activat, ce conține liganzi în punte H_3O_2^+ , care există atât în soluție, cât și în stare solidă [75].

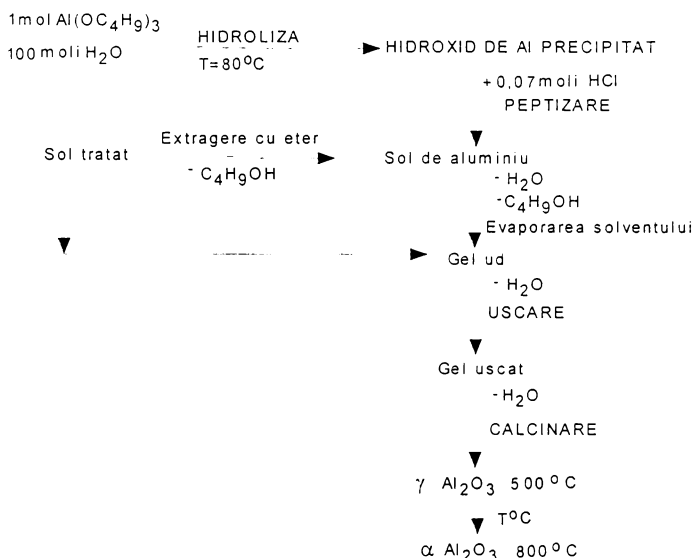
Odată ce o specie formată conține ligandul $\text{tri-}\mu\text{-OH}$, agregarea în continuare este determinată de caracterul nucleofil al acestui ligand, urmând deprotonarea. Deprotonarea produce cationul $[\text{Al}_3(\text{tri-}\mu\text{-O})(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$, ce conține în ligandul $\text{tri-}\mu\text{-OH}$, o pereche de electroni cu caracter puternic nucleofil. Atacul nucleofil al acestei specii asupra unei specii monomere de aluminiu inițiază procesul de condensare, ceea ce generează policationul Al_{13} în care un tetraedru $[\text{AlO}_4]$ este înconjurat de 12 octaedri $[\text{AlO}_6]$. Astfel de specii trimere cu o grupă $\mu\text{-OH}$ puternic acidă ar putea explica formarea boehmitei, $\gamma\text{-AlOOH}$ [76].

În concluzie, condițiile precise de hidroliză, determină natura și cantitatea speciilor polimerice în procesul de tranziție către formarea particulelor coloidale sau a

fazei solide amorphe. Gradul în care aceste specii din faza de tranziție sunt transformate în policaionul Al_{13} sau în $Al(OH)_3$ cristalin, depinde de temperatură, pH și de cantitatea de $Al(OH)_3$ deja prezent.

1.4. Hidroliza–condensarea alcoxizilor de aluminiu

Prin hidroliza și condensarea alcoxizilor de aluminiu se pot obține prin turnare în forme geluri monolitice de alumină, transparente, conform procedurii Yoldas, prezentat schematic mai jos [77]:



Procedeul constă în hidroliza unui alcoxid de aluminiu într-un mare exces de apă ($h=100-200$) la temperatura de $80-100^\circ C$ obținându-se un precipitat de boehmit fibrilar, urmat de peptizarea cu un acid mineral pentru a se forma un sol stabil.

Dacă hidroliza se face cu apă rece se formează un precipitat amorf, care se transformă în bayerit în timpul îmbătrânirii prin dizolvare–recristalizare.

Gelifierea este în general desăvârșită prin concentrarea solului prin fierbere sau evaporare.

Numeroase studii au arătat că variația cantității de apă (h), a conținutului în acid (x), a temperaturii de hidroliză, determină schimbări microstructurale în xerogelul obținut.

Cinetica hidrolizei alcoizilor de aluminiu nu este încă bine elucidată, alcoxidul de aluminiu fiind coordinativ nesaturat, poate adopta trei numere de coordinare stabile: 4, 5, 6.

Influența catalizatorului acid sau bazic, a temperaturii și a cantității de apă poate fi rezumată astfel:

- Gelifierea catalizată de acizi și baze are loc prin condensarea speciilor mai simetrice cu formarea de specii cu greutate moleculară mare, mai mult sau mai puțin simetrice (soluri lăptoase).
- O temperatură moderată de hidroliză ($t \leq 80^\circ\text{C}$) și/sau un adaos mare de acid ($\geq 0,28$ moli HNO_3/Al) determină formarea de soluri clare cu o concentrație mai mare în aluminiu tetraedric. Hidroliza $\text{Al}(\text{OBU})_3$ ($h = 100$), la 20°C , utilizând 0,3 și 1 mol HNO_3/Al duce la formarea de soluri clare, aluminiul fiind coordonat tetraedric. La un raport molar $\text{HNO}_3/\text{Al} < 0,3$ se obțin soluri lăptoase.

La o temperatură mai ridicată de hidroliză (90°C) solurile de aluminiu conțin numai specii de aluminiu coordonat octaedric, indiferent de concentrația acidului.

Este important de menționat faptul că solurile, obținute la o temperatură joasă și ulterior supuse îmbătrânirii la o temperatură ridicată (90°C), nu determină conversia aluminiului coordonat tetraedric în aluminiu octaedric.

La temperaturi de 100°C s-a constatat prezența speciilor de aluminiu tetraedric și octaedric, prezente și în urma peptizării solului la 80°C (0,07 moli HNO_3/Al).

În concluzie, studiile asupra hidrolizei și condensării aluminiului, atât în mediu apos, cât și în solvenți organici, au arătat că procesul de condensare depinde foarte mult de cunoașterea precisă a condițiilor în care are loc hidroliza, îmbătrânirea și peptizarea. La o cantitate mare de apă există multe similitudini între calea anorganică și organică [78–80].

1.5. Aplicații ale procesului sol-gel

Alcoxizii metalici sunt în principal utilizați ca și catalizatori, datorită faptului că hidrolizează ușor, sunt solubili în solvenți organici și pot fi distilați. Astfel, unii alcoxizi catalizează condensarea aldehydelor, transesterificarea esterilor carboxilici, sunt utilizați ca și catalizatori Ziegler în reacții de polimerizare.

Alcoxizii de aluminiu sunt folosiți drept catalizatori în reacția Meerwein-Ponndorf. Izopropoxidul de aluminiu este mult utilizat în chimia organică ca agent reducător pentru aldehide și cetone, deci are o mare importanță practică [68].

În ultimul deceniu o serie de alcoxizi metalici și în special alcoxizii de aluminiu sunt tot mai utilizați ca precursori în procesul sol-gel, care stă la baza obținerii filmelor de oxizi, a oxizilor simpli sau multicomponenți cu structură complexă, a sticlelor speciale, precum și a ceramicii modificată cu compuși organici.

Aplicațiile procesului sol-gel sunt atât de numeroase încât este, practic, imposibil să fie exhaustiv prezentate. În continuare se prezintă succint câteva din aceste aplicații practice.

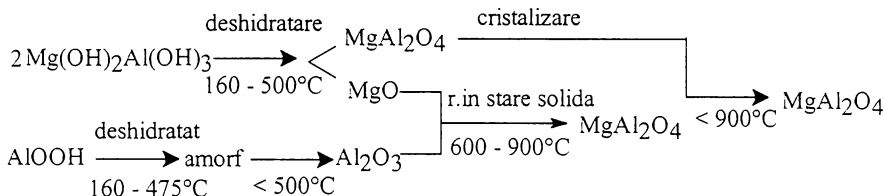
1.5.1. Obținerea oxizilor simpli și micști

- Oxid de magneziu [81]

Prin hidroliza în apă la 90°C a izoamiloxidului de magneziu, a rezultat hidroxidul de magneziu, care în urma calcinării (400–1200°C) s-a transformat în oxid de magneziu, pudră compactă cu densitate ridicată.

- Spinelul $MgAl_2O_4$ [82–83]

Sinteza spinelului de aluminat de magneziu prin procedeul sol-gel are drept precursori hidroxizii micști, obținuți în urma hidrolizei simultane a alcoxizilor de magneziu și aluminiu. Amestecul de hidroxizi ($Mg(OH)_2 : Al(OH)_3 = 2:1$) și gelul de boehmit ($AlOOH$) este transformat în spinelul de aluminat de magneziu la temperaturi mai joase de 1000°C, conform schemei:



Spinelul de MgAl_2O_4 se folosește la obținerea ceramicii transparente, iar dopat cu oxizii de Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 și CeO_2 se utilizează la obținerea senzorilor de temperatură ridicată [84].

- Ferita de bariu amorfă BaFe_2O_4 [85–86]

Prin hidroliza amestecului de alcoxi metalici ($\text{Fe}(\text{OCH}_2)_3$ și $2\text{Ba}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$) se obține ferita de bariu amorfă (dimensiunea particulelor sub 1 μm), fără a trece prin faza de topitură. Gelurile obținute în urma hidrolizei au fost supuse tratamentului termic la diferite temperaturi, urmărindu-se obținerea oxizilor amorfi BaOFe_2O_3 .

- Forsterita $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ [87]

Sintetizarea forsteritei $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ la temperatură scăzută, s-a realizat prin încălzirea pulberii mixte, obținute în urma hidrolizei simultane a etoxidului de siliciu și a izoamiloxidului de magneziu, în raport molar $\text{Mg}^{2+} / \text{Si}^{4+} = 2/1$, dimensiunea particulelor astfel obținute a fost de 100–200 Å.

- Silicatul de zinc activat cu mangan ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$) [88–89]

Metoda de preparare constă din hidroliza unui amestec de etoxizi de zinc, mangan și siliciu, urmată de uscarea gelurilor la 100°C , timp de 24 h și supuse tratamentului termic la temperaturi între 900 și 1150°C , timp de 2 h.

Comparativ cu metoda clasică de obținere pe cale uscată, metoda sol–gel prezintă avantajul obținerii $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ la o temperatură mult mai scăzută, iar intensitatea de emisie a compusului obținut este mult mai puternică.

Silicatul de zinc activat cu mangan este un interesant material luminiscent, utilizat în tehnica televiziunii și a computerelor.

- Titanatul de bariu și plumb $[(Ba_{0,2}Pb_{0,8})TiO_3]$ [90]

Precursorii utilizați în metoda sol-gel, au fost acrilatul de bariu, acetatul de plumb și izopropoxidul de titan de înaltă puritate. Hidroliza acestor soluții s-a făcut cu un amestec de apă-metanol-etanol, iar peptizarea cu acid acrilic.

Temperatura de obținere a acestor pudre ($600^\circ C$) este mult mai scăzută decât temperatura de calcinare ($900^\circ C$), în cazul folosirii amestecului de de oxizi micști.

- Oxizi micști ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$); $LaAlO_3$ [91-92]

Prin procedeul sol-gel se obțin pulberi de oxizi micști ce pot fi utilizați la obținerea sticlei și a ceramicii și în special la fabricarea supraconductorilor.

- Mulit $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ [93]

Un amestec de etoxid de siliciu $Si(OC_2H_5)_4$ și izopropoxid de aluminiu $Al(OC_3H_7)_3$ se hidrolizează într-o soluție apoasă, ce conține acid citric. Se obține o soluție perfect clară, care este gelificată prin adaosul de poliacrilamidă. Prin calcinarea gelului la $800^\circ C$ se obține o pudră fină de mulit.

- Silicatului de stronțiu [94]

Pentru obținerea silicatului de stronțiu $3SrO_2 \cdot SiO_2 \cdot 3H_2O$ s-au utilizat metoxidul de stronțiu și etoxidul de siliciu. Amestecul etoxidilor, în raport 3:2, s-a introdus într-o soluție de amoniac, încălzită la $80^\circ C$, când rezultă silicatul de stronțiu.

1.5.2. Obținerea materialelor hibride organico-anorganice [95-99]

Prin procedeul sol-gel se poate realiza introducerea la temperatura camerei, a grupărilor organice în matricea gelului anorganic, obținându-se astfel materiale hibride. Aceste materiale noi, denumite ORMOCER, CERAMER, au aplicații în diferite domenii: optică, senzori, cataliză [100].

Silicații modificatei organic ORMOSIL sau CERAMER reprezintă sisteme hibride în care sunt combinate câteva tipuri de precursori. Ei pot fi ușor sintetizați deoarece legătura Si-C este covalentă și deci stabilă în timpul hidrolizei [101].

Liganzii chelatici (L) reacționează ușor cu alcoxizii metalelor tranziționale [102-104]:



unde M = Ce, Ti, Zr

În timpul hidrolizei, majoritatea grupărilor alcoxid sunt rapid înlăturate, în timp ce liganzii, complecși puternici, nu pot fi complet înlăturați. Acești complecși, activează pozițiile terminale ale alcoxizilor, favorizând creșterea numărului de coordinare al metalului, determinând extinderea spațială a grupărilor metal-oxo.

Gelurile modificate organic de TiO₂, utilizate pentru obținerea straturilor fotocromice, s-au obținut din butoxid de titan complexat cu acetiactonă.

În concluzie, ceramica modificată organic, duce la obținerea unor materiale noi prin combinarea proprietăților materialelor ceramice cu ale polimerilor. Proprietățile acestor materiale hibride organico-anorganice pot fi variate în funcție de compoziție și de condițiile de obținere, rezultând o gamă variată de materiale, de la materiale termoplastice la acoperiri dure. Aceste materiale au permitivitate și conductivitate termică scăzută. Ele se pot folosi ca materiale dielectrice în electronică [105-113].

1.5.3. Membrane ceramice pe bază de oxizi metalici [114-116]

O membrană poate fi definită ca un strat compact ce separă două sau mai multe componente, ce poate funcționa fie ca o barieră activă semipermeabilă, fie ca o barieră pasivă, care în anumite condiții de trecere forțată, permite în mod preferențial trecerea uneia sau a mai multor specii (molecule, particule sau polimeri), a unui gaz sau a unui lichid dintr-o soluție.

În ultimii ani s-au abordat foarte multe aspecte de cercetare a membranelor anorganice, dezvoltându-se un domeniu nou al tehnologiei de separare chimică prin membrane, cu numeroase aplicații în practică [117-33].

Membranele ceramice sunt formate din mai multe structuri oxidice dispuse în straturi, putând fi unul sau mai multe straturi separatoare depuse pe un suport ceramic. Membranele ceramice se pot clasifica în funcție de domeniul de utilizare, astfel:

Domeniul	Structura	ϕ_m al porilor	Strat separator
Microfiltrare	1 strat	5 μm	macropori
	2 straturi	0,25 μm	>50 nm
	3 straturi	0,10 μm	
Ultrafiltrare	4 straturi	5 nm	mesopori 50–2 nm
Hiperfiltrare (separarea gazelor)	5 straturi	10 Å	micropori < 2nm

Acoperirea suportului ceramic cu straturi poroase se face prin introducerea suportului în dispersia de pulbere ceramică. Rolul diferitelor straturi poroase constă în obținerea unei membrane cu o anumită dimensiune a porilor funcție de domeniul de utilizare.

În literatură sunt descrise diferite aspecte legate de formarea straturilor prin procesul sol-gel pentru obținerea membranei. Formarea stratului se poate realiza prin două procedee: de imersie “dip-coating” sau de turnare prin “slip-casting”. Parametrul critic care determină formarea primului strat pe suportul membranei, este raportul între diametrul particulei din suspensia coloidală obținută prin procesul sol-gel și diametrul porilor suportului obținut prin metode convenționale. Acest raport depinde de concentrația suspensiei, de pH și de timpul de îmbătrânire [134–135].

Cele mai multe membrane sunt realizate din pulberi de oxizi. Oxidul de zirconiu ZrO_2 și oxidul de aluminiu Al_2O_3 , sunt oxizii cei mai folosiți la obținerea membranelor pentru microfiltrare. Membranele mesoporoase pentru ultrafiltrare se realizează cel mai frecvent din următorii oxizi: Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 etc [136–137].

Deoarece membranele de γ -alumină au fost mult studiate, un număr mare de cercetători s-au ocupat de prepararea și caracterizarea acestor membrane ceramice. Ei au ajuns la concluzia că există anumite limite în controlul și distribuția porilor, în funcție de modul de preparare a stratului, ce poate fi alcătuit fie dintr-o suspensie coloidală fie polimerică [138–141].

O tendință de cercetare recent abordată pentru obținerea straturilor poroase necesare fabricării membranelor anorganice, este folosirea efectului amprență (“efect template”), dat de unele grupări sau molecule organice, încorporate în geluri în timpul reacției sol–gel. Rolul părții organice este de a genera o porozitate reziduală după tratamentul termic. Volumul porilor și dimensiunea porilor (micro, meso sau macropori) poate fi influențată de natura și dimensiunea grupărilor amprență (“grupări template”). Prepararea membranelor folosind această tehnică este tot mai răspândită, întrucât se poate anticipa obținerea unor dimensiuni dorite ale porilor, în funcție de dimensiunea moleculei organice “template” încorporată în stratul de gel [142–146].

1.6. Concluzii

Datele din literatură referitoare la studiul procesului de hidroliză–condensare a ionului de aluminiu în mediu apos sau în solvenți organici se pot rezuma astfel:

- În intervalul $h = 0-2$, are loc hidroliza ionului aluminiu cu formarea speciei mononucleare AlOH^{2-} ;
- În intervalul $2 < h < 2,46$ are loc procesul de condensare cu formarea speciilor di- și trinucleare $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ și $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{2-}$;
- La valori $h = 2,46$ se formează polimerul $\text{Al}_{13}[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{OH}_2)_4]^{7-}$. Acest polimer este o macromoleculă formată dintr-un atom de aluminiu coordinat tetraedric, legat de 12 atomi de aluminiu coordinați octaedric.
- La valori $h > 2,46$, are loc precipitarea rapidă cu formarea, fie a unei faze amorfe, fie a unei faze cristaline (boehmit).

622 674 / 3660

Bazat pe aceste date, cercetările noastre au urmărit efectuarea unor studii sistematice comparative asupra procesului de hidroliză – condensare a izopropoxidului de aluminiu simplu și modificat cu unii agenți complexanți în vederea stabilirii rolului acestora în controlul morfologiei particulelor xerogelului și a diferitelor forme de oxid de aluminiu. În funcție de aceste proprietăți s-au stabilit domenii de aplicabilitate, de la suport pentru catalizatori, la membrane ceramice sau pentru obținerea oxizilor multicomponenți folosiți drept catalizatori sau pigmenți.

P A R T E A II

CAPITOLUL II

REACTIVI. APARATURA. MOD DE LUCRU

2.1. Reactivi

2.1.1. Alcoxizii de aluminiu

Alcoxizii de aluminiu folosiți în cercetările experimentale au fost: metoxidul, etoxidul, isopropoxidul, butoxidul și amiloxidul. Pentru obținerea lor am adoptat metoda descrisă în literatura de specialitate [147-149]. Procesul de obținere constă în următoarele: aluminiul metalic se dizolvă în alcool absolut 99,5 %. În acest scop s-a folosit un balon cu fund rotund cu 3 gâturi, prevăzut cu condensator cu reflux, agitator, termometru și în mediu inert de azot. Procesul a decurs la temperatura de 80°C, în prezența catalizatorului, format din clorură mercurică și iod. Produsul solid obținut se dizolvă în benzen. Soluția limpede se filtrează, iar din filtrat se separă prin distilare alcoxidul solid. Pentru fiecare alcoxid s-au stabilit condițiile optime de obținere: raport molar: aluminiu/alcool; timp de reacție și randamentul față de aluminiu. Analiza chimică s-a făcut prin determinarea conținutului în aluminiu prin metoda gravimetrică [150]. Puritatea compușilor a fost de 98 %.

2.1.2. Isopropoxidul de cupru

Izopropoxidul de cupru s-a obținut în felul următor: o cantitate de cupru metalic sub formă de pulbere s-a tratat cu un exces de alcool isopropilic absolut în raport molar Cu/alcool isopropilic =1/5, într-un balon prevăzut cu condensator cu reflux, la temperatura de 80°C, timp de 48 ore, în prezență de tetraclorură de carbon (raport volumic alcool/tetraclorură de carbon =1/0,5). Produsul solid obținut de culoare

verzuie, s-a analizat complexometric prin titrarea cuprului cu soluție de EDTA 0,01M în prezență de eriocrom negru T. Conținutul mediu al cuprului în produsele analizate a fost de 22,03%, față de conținutul teoretic de 22,5%.

2.1.3. Acetatul de cupru

Acetatul de cupru a fost obținut astfel: o cantitate de cupru metalic sub formă de pulbere s-a tratat cu acid acetic glacial 99,9% în raport molar Cu/acid acetic =1/5, soluția s-a încălzit pe un agitator la 90°C. După 24 ore, din soluție s-au separat cristale verzui, care s-au recristalizat prin dizolvare în acid acetic glacial. Purity s-a verificat prin compararea spectrului IR cu a unui produs etalon.

2.1.4. Oxalatul de cobalt

Oxalatul de cobalt s-a obținut prin tratarea unei soluții de azotat de cobalt (1M) cu o soluție de oxalat de amoniu (1M) în raport molar 1:1. Precipitatul format s-a separat prin filtrare și s-a spălat. Produsul solid a fost supus analizei chimice și termice. Analiza chimică, folosind metoda volumetrică de determinare a cobaltului prin titrare cu o soluție de EDTA 0,1M în prezența violetului de pirocatechină, a arătat că produsul conține în medie 29,62% Co (teoretic 32,2% Co). Analiza termică a arătat că produsul obținut corespunde oxalatului de cobalt dihidratat $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Prin urmare produsul obținut este oxalatul de cobalt dihidratat.

2.1.5. Oxalatul de crom

Oxalatul de crom s-a obținut prin amestecul unei soluții de clorură de crom 0,1M cu o soluție de oxalat de amoniu 0,1 M într-un raport bine stabilit pe baza unor studii pH-metrice și conductometrice prezentate în paragraful 5.1.2.1.

2.2. Aparatura

Determinările spectrofotometrice s-au făcut la un spectrofotometru SPECORD M 40. Pentru determinarea spectrelor de reflexie s-a folosit o matriță specială construită în acest scop.

Măsurătorile de pH și titrările pH-metrice s-au făcut cu un pH-metru electronic CG 841 Schott-Gerate și la un pH-metru Radiometer, tip pH M 25.

Determinările conductometrice s-au făcut la un conductoscop Metrohm-Herisan E 365 B, folosind o celulă cu electrozi de platină, constanta celulei $k=25 \text{ cm}^{-1}$.

Stabilitatea termică a produșilor, variațiile în greutate, s-au urmărit la un derivatograf MOM - Ungaria. Viteza de încălzire a fost de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Spectrele IR s-au înregistrat la un spectrofotometru Carl Zeiss Jena. Probele s-au preparat prin pastilare în KBr.

Spectrele RX s-au înregistrat la un difractometru Dron 2, cu catod de $\text{CoK}\alpha$.

Suprafața specifică s-a determinat la un Sorptomat SP 1900 Carlo-Erba. Volumul porilor, raza și distribuția porilor s-a determinat la Porozimetrul cu Hg tip 2000, Carlo-Erba.

Forma și dimensiunea particulelor s-a determinat la un Microscop electronic tip Tesla BS 613.

2.3. Modul de lucru

Procesul de gelifiere, caracterizat prin parametrul de gelifiere (h_g), s-a studiat cu ajutorul metodei conductometrice pe soluții de izopropoxid de aluminiu de diferite concentrații în xilen, prin titrare cu apă.

Soluțiile de izopropoxid de aluminiu s-au obținut prin dizolvarea produșilor solizi sintetizați în laborator în solvenți polari: alcoolul etilic absolut, respectiv alcool izopropilic absolut și în solvenți nepolari: benzen și xilen. Hidroliza soluțiilor de alcoxi și formarea gelului s-a urmărit conductometric prin adaos de apă. Gelurile

uscate la temperatura de 120°C s-au caracterizat fizico-chimic și au fost supuse unui tratament termic între 100-900 °C.

Pentru a încetini procesul de hidroliză și a evita precipitarea necontrolată, în soluțiile de alcoxizi s-au adăugat agenți complexanți, ca acidul acetic, acidul oxalic, respectiv etilenglicol. Raportul molar: agent complexant/alcoxid a variat în limitele: 0,15-1,5. Cu ajutorul metodei conductometrice s-a determinat cantitatea de apă necesară obținerii gelului. Gelul s-a uscat și s-a caracterizat fizico-chimic comparativ cu gelul simplu nemodificat.

Pentru obținerea oxizilor micști, soluțiile a doi alcoxizi respectiv a unui alcoxid în amestec cu o sare solubilă, acetat de cupru, respectiv oxalat de cobalt, s-au încălzit la 80°C timp de 1 h în prezența unui volum determinat de apă. Gelul rezultat s-a uscat în etuvă la 120°C, obținându-se xerogelul. Prin calcinarea xerogelului la diferite temperaturi s-au obținut amestecuri de oxizi care la 800°C s-au transformat în compuși de tip spinelic, asemănători spinelilor obținuți prin metoda clasică.

Caracteristicile morfologice ale xerogelurilor s-au determinat prin 2 metode:

- a) - metoda BET - ce folosește ca adsorbant azotul la $t = -185^{\circ}\text{C}$;
- b) - porozimetria cu mercur - în care se măsoară intrarea forțată a mercurului lichid în proba de material poros.

Forma și dimensiunea particulelor de xerogel s-a determinat la microscopul electronic de transmisie. Probele au fost dispersate în acetat de butil împreună cu o cantitate mică de colodiu și acid oleic și au fost ultrasonate la 35 KHz.

CAPITOLUL III

CONTRIBUTII LA STUDIUL OBTINERII OXIDULUI DE ALUMINIU PRIN PROCESUL SOL-GEL, AVAND CA PRECURSORI ALCOXIZII DE ALUMINIU

3.1. Obținerea și caracterizarea alcoxizilor de aluminiu

Datele experimentale obținute în laborator, privind procesul de obținere al alcoxizilor de aluminiu (cap. II, 2.1.1.) sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2. Condițiile de obținere ale alcoxizilor de aluminiu

Nr. Crt.	Denumirea compusului	Raport molar Al /alcool	Timpul de reacție (h)	Randament η (%)
1.	Metoxid	1/3,5	8	90
2.	Etoxid	1/5	24	90
3.	Izopropoxid	1/10	24	98
4.	Butoxid	1/10	40	85
5.	Amiloxid	1/10	72	75

Alcoxizii obținuți au fost supuși unor studii complexe (analiză chimică, analiză termogravimetrică și termodiferențială, analiză spectroscopică IR și roentgenografică).

3.1.1. Studii asupra compoziției chimice

Pentru caracterizarea alcoxizilor din punct de vedere al compoziției chimice s-a determinat conținutul acestora în aluminiu prin metoda gravimetrică [150].

Datele experimentale obținute sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3. Conținutul în aluminiu al alcoizilor

Nr. crt.	Formula chimică	Conținut în aluminiu (%)	
		Experimental	Teoretic
1.	$\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$	21,42	22,31
2.	$\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	16,35	16,65
3.	$\text{Al}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_3$	12,97	13,23
4.	$\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	10,64	10,97
5.	$\text{Al}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_3$	9,09	9,37

Aceste date sunt în concordanță cu cele teoretice, produsele obținute corespund alcoizilor de aluminiu.

3.1.2. Studii termogravimetrice și termodiferențiale

Analiza termogravimetrică a urmărit caracterizarea alcoizilor de aluminiu din punct de vedere al stabilității termice.

Curbele termogravimetrice ale alcoizilor de aluminiu sunt prezentate în figurile 1-5.

Caracteristicile descompunerii termice ale alcoizilor de aluminiu sunt redată în tabelul 4.

Tabelul 4. Caracteristicile descompunerii termice a alcoizilor de aluminiu

Nr. crt.	Alcoizidul de aluminiu	Temperatura (°C)		Pierdere de masă (%)
		Efect endoterm	Efect exoterm	
1.	Metoxid	100 ; 180	300 ; 340	56
2.	Etoxid	110 ; 190	315 ; 350	65
3.	Izopropoxid	110 ; 280	320 ; 380	74
4.	Butoxid	110 ; 280	340 ; 410	76
5.	Amiloxid	110 ; 210	320 ; 430	80

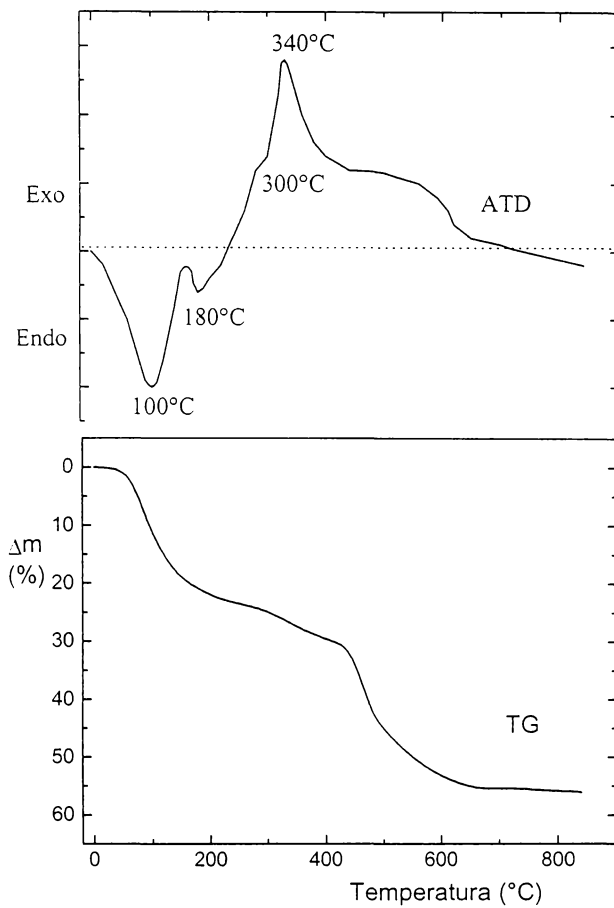


Figura 1- Curbele TG, ATD pentru metoxidul de aluminiu

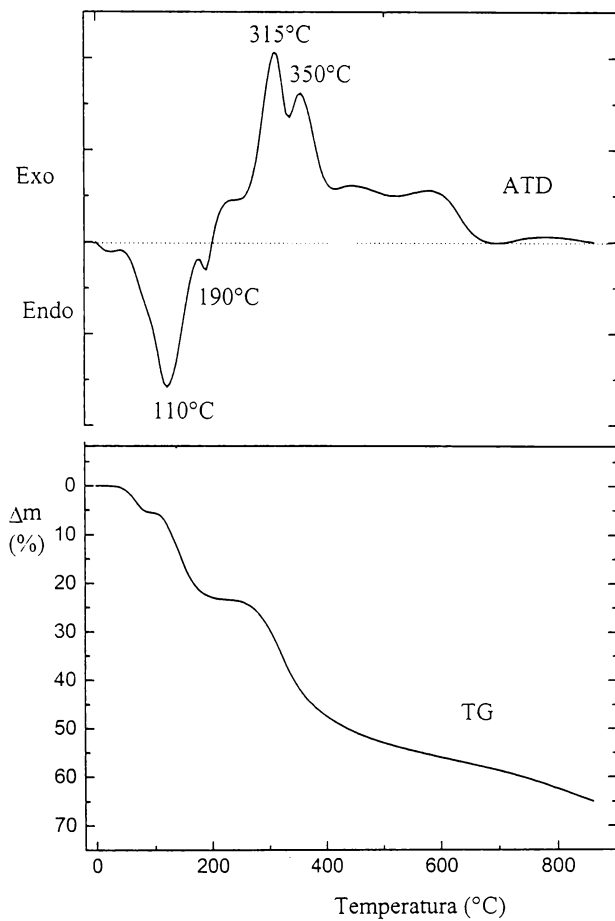


Figura 2- Curbele TG, ATD pentru etoxidul de aluminiu

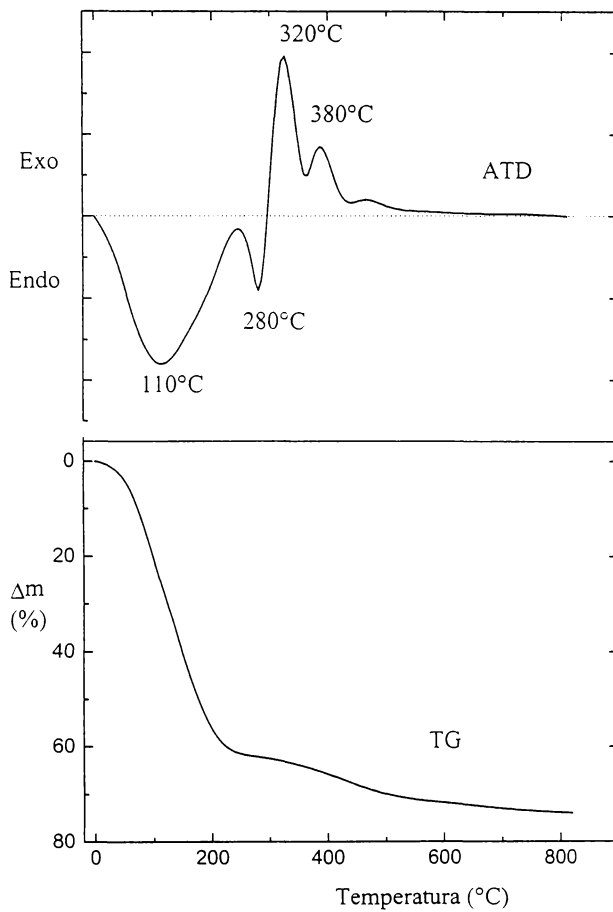


Figura 3- Curbele TG, ATD pentru izopropoxidul de aluminiu

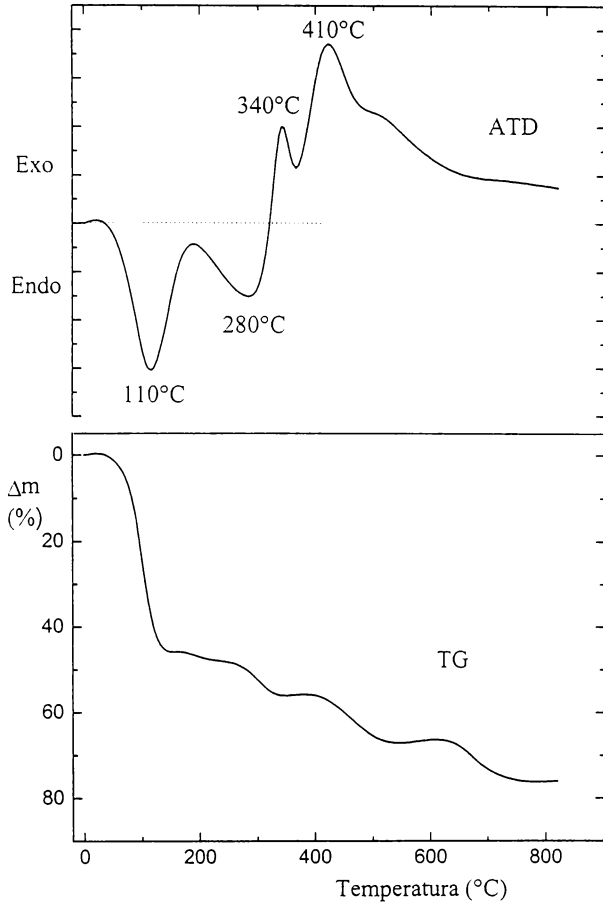


Figura 4- Curbele TG, ATD pentru butoxidul de aluminiu

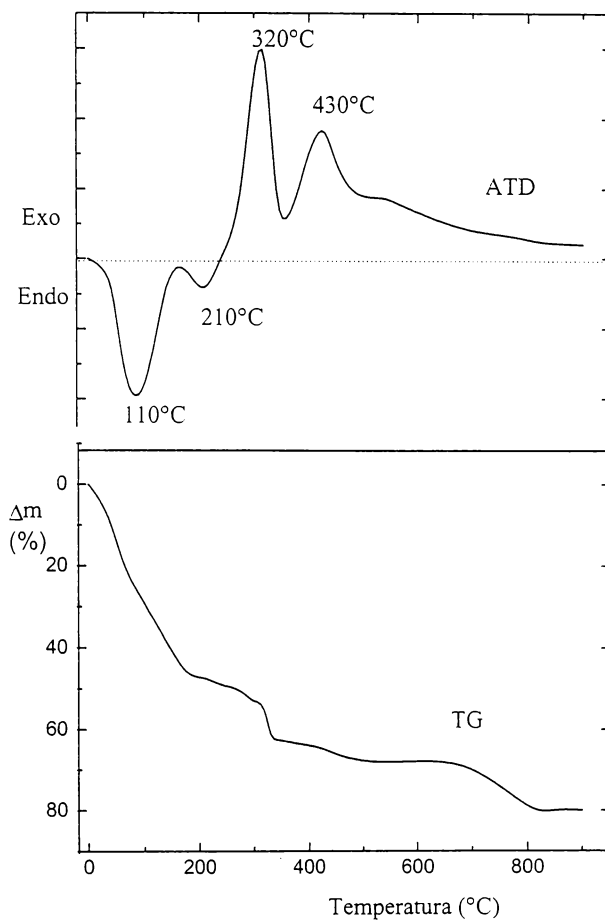


Figura 5– Curbele TG, ATD pentru amiloxidul de aluminiu

Pierderile de masă, caracterizate pe curbele ATD printr-un efect endoterm la 100–110°C, corespund procesului de desorbție a apei fizice și a alcoolului rezidual.

Principala pierdere de masă, caracterizată printr-un efect endoterm pe curbele ATD la 180–280°C este atribuită procesului de eliminare a apei, rezultată dintr-un proces de condensare a alcoxizilor și carbonizării părții organice și un proces de oxidare a substanței organice, ce se caracterizează printr-un maxim puternic exoterm între 300–320°C. Valoarea efectului exoterm crește odată cu mărirea numărului de atomi de carbon din alcoxid. Un al 2-lea maxim exoterm de intensitate mai mică, la temperaturi cuprinse între 340–450°C corespunde eliminării reziduiului organic, după care încep transformările de fază ale diferitelor forme de oxid de aluminiu în tranziția spre α - Al_2O_3 .

Din aceste date (figura 1–5 și tabelul 3) rezultă deasemenea că temperaturile de începere și terminare a diferitelor procese de descompunere depind de natura alcoolului. Etapele procesului de descompunere a alcoxizilor sunt aceleași. Pierderea de masă corespunde compoziției chimice a alcoxizilor corespunzători.

3.1.3. Studii spectroscopice în IR

Produsele obținute au fost supuse studiului de spectroscopie în infraroșu. Spectrele IR pentru alcoxizii studiați sunt prezentate în figurile 6–10.

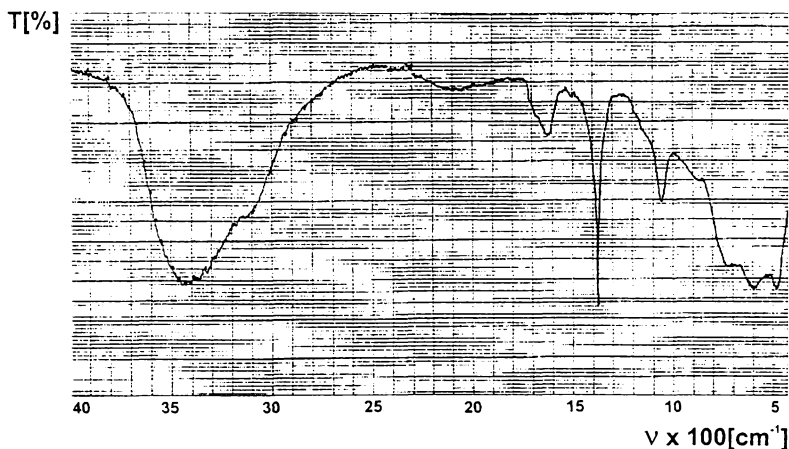


Figura 6–Spectrul IR pentru metoxidul de aluminiu

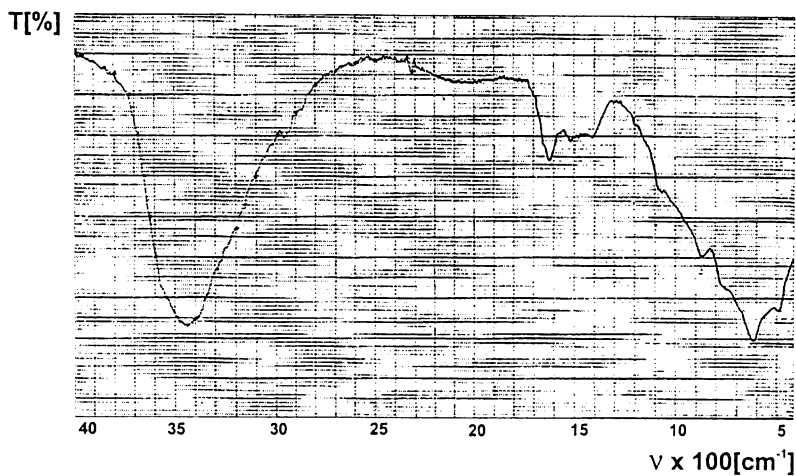


Figura 7–Spectrul IR pentru etoxidul de aluminiu

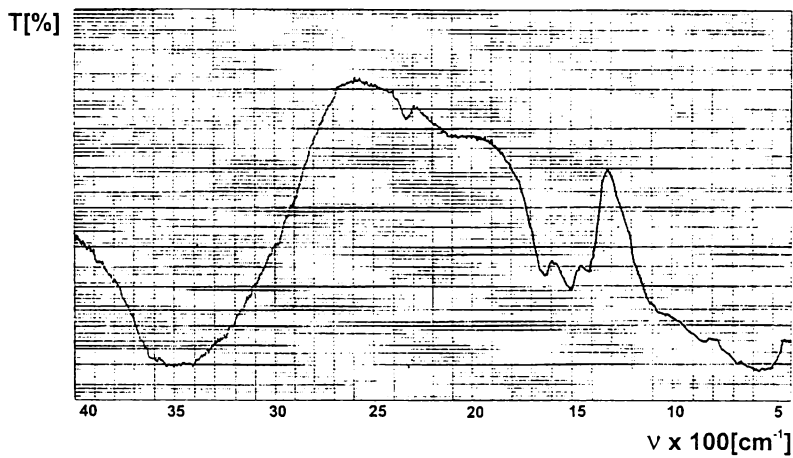


Figura 8–Spectrul IR pentru isopropoxidul de aluminiu

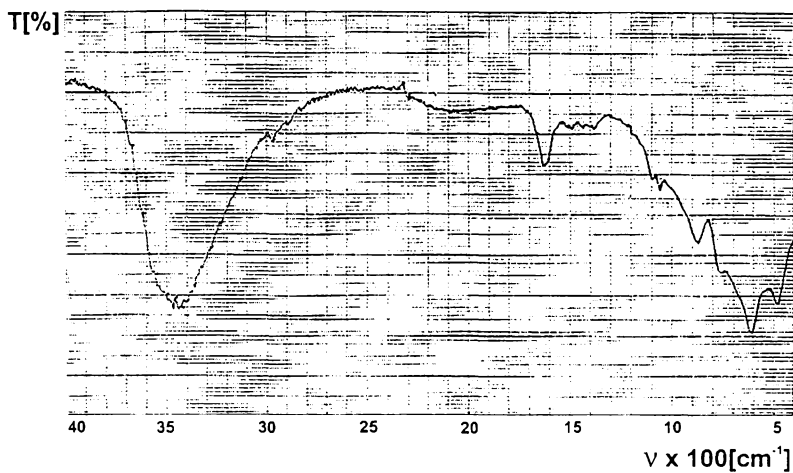


Figura 9–Spectrul IR pentru butoxidul de aluminiu

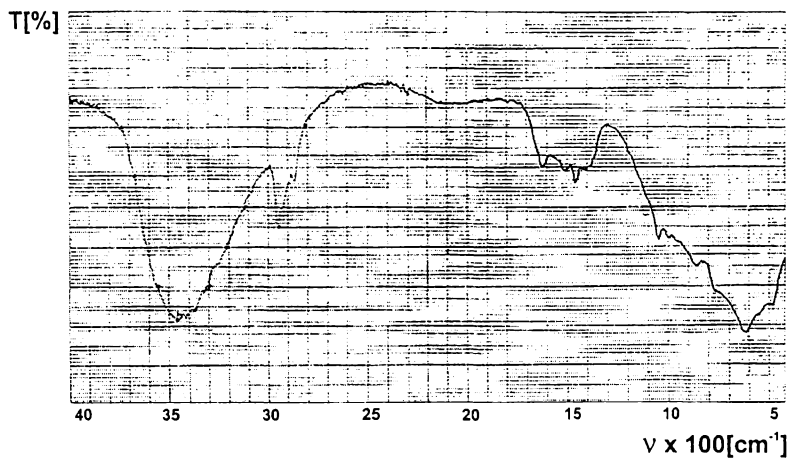


Figura 10–Spectrul IR pentru amiloxidul de aluminiu

Benzile caracteristice acestor alcoxizi sunt redat e în tabelul 5.

Tabelul 5. Benzi de absorbție în IR, cm^{-1}

Nr. crt.	Alcoxidul de aluminiu	Benzi caracteristice (cm^{-1})
1.	Metoxid	490 600 730 850 1030 1380 1620 3450
2.	Etoxid	490 610 780 850 1030 1380-1500 1620 3450
3.	Isopropoxid	490 610 780 850 1030 1410-1500 1620 3450
4.	Butoxid	490 610 780 880 1060 1400-1500 1620 3450
5.	Amiloxid	490 610 780 880 1070 1400-1500 1620 3450

Din aceste date , se constată că toți alcoxizii prezintă o bandă de absorbție la 3450 cm^{-1} , atribuită $\nu(\text{OH})$ din molecula de apă. Prezența benzii de la 1620 cm^{-1} corespunde vibrației de deformare $\delta(\text{OH})$ din molecula de apă.

Benzile de absorbție de la 1400 și 1500 cm^{-1} corespund vibrației de valență $\nu(\text{CH})$ din grupările alchil și sunt caracteristice alcoolilor din care s-au preparat alcoxizii [151]. Banda de absorbție de la $1030\text{--}1070 \text{ cm}^{-1}$ corespunde vibrației asimetrice $\nu(\text{Al-O-C})$ și arată prezența ligandului aloxid în sfera de coordinare a aluminiului. Deplasarea $\nu(\text{Al-O-C})$ de la $1030\text{--}1070 \text{ cm}^{-1}$ odată cu creșterea numărului de atomi de carbon ai alcoolului, poate fi atribuită efectului steric al grupării R din alcoolul respectiv și constituie o dovadă a creșterii tăriei legăturii covalente a aluminiului în alcoxizi. În cazul aluminiului banda $\nu(\text{Al-O-C})$ apare la 1070 cm^{-1} . Această bandă prezintă o importanță deosebită pentru studiul reacțiilor de hidroliză, complexare sau alcooliză [152].

Benzile de absorbție din domeniul $850\text{--}880 \text{ cm}^{-1}$ și 600 cm^{-1} , respectiv 430 cm^{-1} confirmă faptul ca alcoxizii conțin grupări condensate $[\text{AlO}_4]$, alături de $[\text{AlO}_6]$, rezultând clar caracterul polimeric al alcoxizilor de aluminiu [153–157].

3.1.4. Studii roentgenografice

Difractogramele obținute sunt identice pentru toți alcoizii. În figura 11 se prezintă spre exemplificare spectrul RX al izopropoxidului de aluminiu, din care rezultă caracterul său amorf. Din aceste date rezultă că alcoizii obținuți sunt amorf.

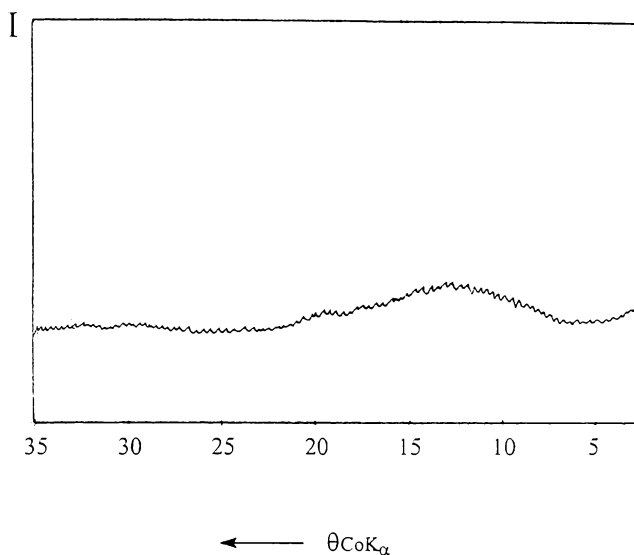


Figura 11. Difractograma RX pentru izopropoxidul de aluminiu

3.1.5. Concluzii

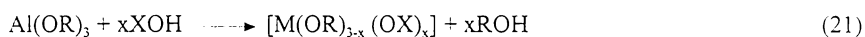
Produsele sintetizate corespund din punct de vedere al compoziției și structurii chimice, alcoizilor de aluminiu. Spectrele IR au confirmat natura polimerică a celor cinci alcoizi. Determinarea gradului de polimerizare al izopropoxidului de aluminiu din spectre RMN de către unii cercetători, indică existența unui tetramer legat prin grupări izopropil terminale și în punte [158-159].

3.2. Studiul procesului de hidroliză–condensare al izopropoxidului de aluminiu simplu și modificat cu agenți complexanți

3.2.1. Considerații generale

Alcoizii de aluminiu sunt foarte reactivi față de apă. Ei pot fi stabilizați prin încetinirea procesului de hidroliză. Controlul chimic al procesului de hidroliză se realizează prin adaosul unor agenți complexanți, ca β -dicetone, acizi carboxilici, alcoolii di și polihidroxicilici, care prin reacție cu alcoizii în soluție dau naștere la specii complexe noi mai stabile în timp cu structură și reactivitate diferită [160].

Reacția de complexare decurge printr-un mecanism de substituție nucleofilă, în care o moleculă de alcool este înlocuită de un ligand formându-se complecși cu grupări mixte alcool–agent complexant. Reacția chimică este următoarea:



Deci, printr-o reacție de complexare, se poate ajunge la modificarea structurii chimice la nivel molecular a alcoizilor metalici. În funcție de natura agentului complexant, de raportul molar: agent complexant/alcoxid (x) și de raportul molar de hidroliză: apă/alcoxid (h), se pot obține oxo–alcoizi mai mult sau mai puțin condensați. Ca regulă generală, se obțin specii mai condensate pe măsură ce x scade și h crește. Deci, prin complexare se pot stabiliza un timp mai îndelungat alcoizii, evitând astfel precipitarea necontrolată a produșilor de hidroliză, ce duce în final la obținerea oxizilor hidratați ai metalului.

În concluzie, prin hidroliza alcoizilor se formează ioni polimerici. Acești ioni cu sarcină pozitivă mare în soluție apoasă, se asociază cu apa (hidratare) sau cu alte grupări coordinative (OH^- , COO^-) formând complecși. Asocierea cu apa duce la creșterea gradului de polimerizare, obținându-se particule mari, care devin aglomerate neomogene. În prezența grupărilor coordonate OH^- , COO^- , hidroliza decurge mai încet, existând posibilitatea să se obțină particule mici, cu o microstructură omogenă, pori

mici și uniformi. Pe această cale se pot obține noi materiale cu aplicații în domenii de vârf ca: microelectronică, optică, senzori, cataliză [161–164].

Tinând seama de cele arătate mai sus și că izopropoxidul de aluminiu se obține cu randament ridicat, studiile experimentale s-au efectuat asupra procesului de hidroliză-condensare, pe o soluție de izopropoxid de aluminiu simplu și modificat cu acid acetic, etilenglicol și acid oxalic, folosind metoda conductometrică. Gelurile simple și modificate s-au uscat în etuvă la 120°C, iar pulberile s-au caracterizat prin analiză termică, spectroscopie IR și difracție RX.

3.2.2. Obținerea soluției de izopropoxid de aluminiu

Pentru a putea studia procesul de gelifiere a fost necesar să se obțină o soluție de izopropoxid de aluminiu de concentrație bine definită și stabilă în timp. În acest scop s-a studiat solubilitatea izopropoxidului de aluminiu în solvenți polari (alcool etilic și alcool izopropilic absolut) și în solvenți nepolari (benzen, toluen, xilen).

Pentru determinarea solubilității, probe de izopropoxid de aluminiu de masă constantă (1g) s-au introdus în solvenți în diferite rapoarte molare. Amestecul obținut s-a agitat, folosind în acest scop un agitator magnetic, la temperatura de 25°C, timp de 30 minute. Rezidiul nedizolvat s-a filtrat, s-a uscat și s-a cântărit. Pe baza datelor obținute s-a determinat gradul de solubilizare. Câteva date experimentale semnificative referitoare la gradul de solubilizare a izopropoxidului în solvenții studiați sunt prezentate în tabelul 6.

Tabelul 6. Gradul de solubilizare a izopropoxidului de aluminiu în diferiți solvenți, la raport molar izopropoxid de aluminiu/ solvent 1/4 și la 25°C.

Tipul de solvent	Alcool etilic	Alcool isopropilic	Benzen	Toluen	Xilen
Gradul de solubilizare (%)	40	50	99	99	99

Din aceste date rezultă că izopropoxidul de aluminiu este practic complet solubil în solvenți aromatici și mai puțin solubil în solvenți polari.

Prin urmare, este indicat să se lucreze în solvenți aromatici. Dintre aceștia s-a utilizat xilenul, întrucât acesta are temperatura de fierbere mai ridicată (139°C), respectiv presiunea de vapori, deasupra sistemului mai mică (la temperatura de lucru) și deci se pot evita pierderile de solvent.

Studiile efectuate asupra solubilității izopropoxidului de aluminiu în xilen au arătat că acesta este practic total solubil, 99 %.

Pentru determinarea stabilității soluției de izopropoxid de aluminiu în solvenți s-a măsurat conductibilitatea specifică. Datele experimentale obținute sunt prezentate în tabelul 7.

Tabelul 7. Conductibilitatea specifică a soluției de izopropoxid de aluminiu în diferiți solvenți, la raport molar izopropoxid de aluminiu/ solvent 1/4 și la 25°C

Tipul de solvent	Alcool etilic	Alcool isopropilic	Benzen	Xilen
Conductibilitate specifică $\chi \cdot 10^{-6} (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$	92,5	40,0	0,75	0,14

Din aceste date rezultă că conductibilitatea specifică este mult mai mică, în cazul solvenților aromatici, decât în cazul alcoolilor. Prin urmare, soluțiile de izopropoxid de aluminiu în solvenți nepolari sunt cele mai stabile, respectiv gradul de polimerizare este mai mic, ceea ce este în concordanță cu unele date din literatură [165-166]. Ca atare, din acest punct de vedere xilenul este cel mai indicat solvent.

3.2.3. Obținerea gelului

3.2.3.1. Determinări conductometrice

Procesul de obținere a gelului are loc prin adăugarea apei în soluția de izopropoxid de aluminiu sub continuă agitare, folosind un agitator magnetic. Stabilirea cantității de apă se poate face cu ajutorul metodei conductometrice. Efectuând o titrare conductometrică, apa adăugându-se treptat cu ajutorul unei biurete, se poate determina momentul apariției gelului. Punctul de echivalență corespunzător transformării soluției în gel este numit de unii cercetători din școala franceză - parametru de gelifiere (h_g) [167]. Parametrul de gelifiere (h_g) depinde de parametrii procesului de hidroliza-condensare (raportul apă/izopropoxid de aluminiu - h, concentrația izopropoxidului de aluminiu, natura agentului complexant, raportul agent complexant/izopropoxid de aluminiu - x, timpul de gelifiere etc).

Datele experimentale sunt prezentate în tabelul 8 și figura 12.

Tabelul 8. Variația conductibilității specifice $\chi \cdot 10^{-6} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ a soluției de izopropoxid de aluminiu în funcție de h, la diferite concentrații

Concentrația soluției, moli/l	0,1		0,15		0,2	
	h	$\chi \cdot 10^{-6}$	h	$\chi \cdot 10^{-6}$	h	$\chi \cdot 10^{-6}$
Nr. probei						
1	0	0,18	0	0,14	0	0,14
2	0,5	0,18	0,37	0,14	1	0,16
3	0,8	0,48	0,8	0,7	1,25	0,56
4	1,0	0,7	1,0	1,0	1,35	0,75
5	1,4	0,61	1,33	1,4	1,5	1,02
6	1,75	0,52	1,95	0,98	1,9	1,7
7	2,25	0,42	2,2	0,8	2,2	1,34
8	2,5	0,35	2,6	0,55	2,8	0,7

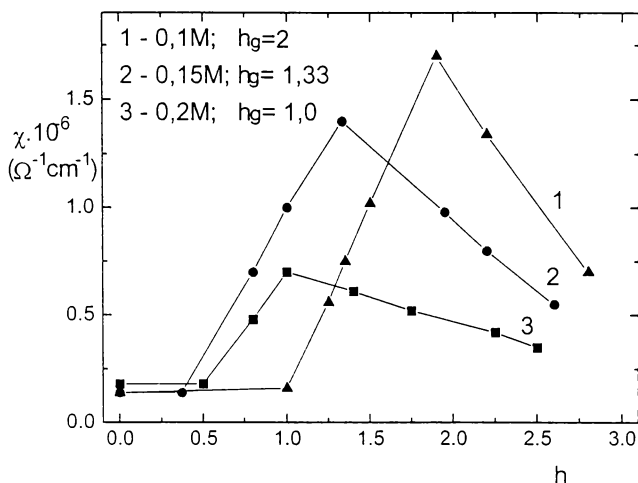
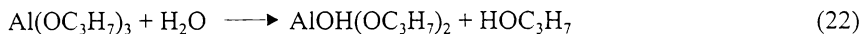


Figura 12. Dependența conductibilității specifice $\chi \cdot 10^{-6} (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$ a soluției de isopropoxid de aluminiu în funcție de h , $t = 25^\circ\text{C}$

Din aceste date rezultă că, conductibilitatea specifică a soluției, indiferent de concentrație, crește cu mărirea lui h până la o valoare maximă, după care scade. Alura curbei, conform datelor de literatură, este caracteristică formării de complecși, ligandul fiind în acest caz OH-1 din molecula de apă [168].

Creșterea conductibilității până la valoarea maximă este determinată, pe de-o parte, de adaosul apei (care ionizează parțial) și, pe de altă parte, de formarea alcoolului izopropilic (tabelul 8), conform reacției:



Punctul de inflexiune al curbei, denumit parametru de gelifiere (h_g), corespunde transformării instantanee a soluției în gel și permite studiul procesului de hidroliză-condensare doar în intervalul $h = 0-2$. Micșorarea în continuare a conductibilității după gelifiere reflectă prezența doar a xilenului aflat în exces în sistem.

3.2.3.2. Influența raportului apă/izopropoxid de aluminiu

Datele experimentale privind dependența conductibilității specifice a soluției de izopropoxid de aluminiu în xilen, în funcție de raportul apă/izopropoxid de aluminiu, la concentrație constantă sunt prezentate în tabelul 9 și figura 13.

Tabelul 9. Variația conductibilității specifice $\chi \cdot 10^{-6} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ a soluției de izopropoxid de aluminiu în funcție de h , $C_{\text{izoprop}} = 0,2\text{M}$

Nr. probei	h	$\chi \cdot 10^{-6}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
1	0	0,12
2	2/1	0,107
3	5/1	0,038
4	10/1	0,002
5	20/1	0,005
6	40/1	0,012
7	60/1	0,019
8	80/1	0,028
9	100/1	0,057

Din aceste date, rezultă o micșorare a conductibilității soluției de izopropoxid de aluminiu la $h > 2$, indicând faptul că procesul de hidroliză-condensare are loc în timp. La rapoarte ale lui $h > 2$, gelul de izopropoxid se redizolvă parțial și pentru gelifiere este nevoie de timp, deci de o perioadă de îmbătrânire.

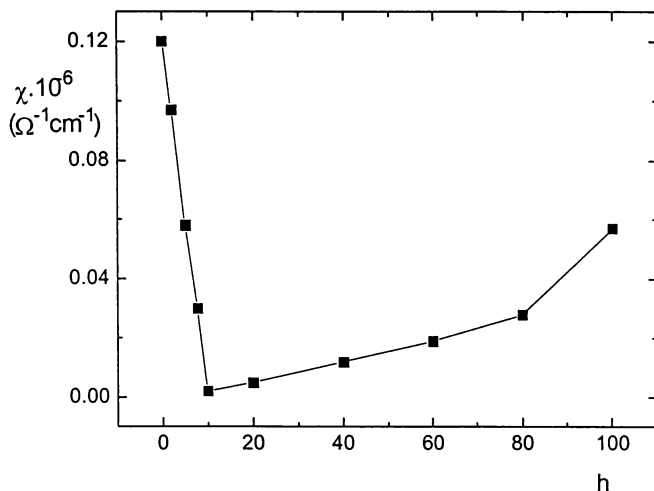


Figura 13. Dependența conductibilității specifice $\chi \cdot 10^{-6}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) a soluției de izopropoxid de aluminiu în funcție de h , $C_{\text{izoprop.}} = 0,2\text{M}$, $t = 25^\circ\text{C}$

În intervalul $h = 10-100$, conductibilitatea rămâne aproximativ constantă, indicând prezența unor specii stabile în sistem.

Prin urmare, folosirea unui exces de apă în procesul de formare a gelului, determină obținerea speciilor cu același grad de condensare.

3.2.3.3. Influența concentrației de izopropoxid de aluminiu

Parametrul de gelificare (h_g) depinde de asemenea de concentrația soluției de izopropoxid de aluminiu (tabelul 10, figura 14) și anume se micșorează odată cu mărirea concentrației.

Tabelul 10. Dependența parametrului de gelifiere de concentrația soluției,

t = 25°C

Concentrația soluției, moli/l	0,1	0,15	0,2
Raport molar izopropoxid de aluminiu/xilen	1:4	1:2	1:1
h_g	1,9	1,33	1

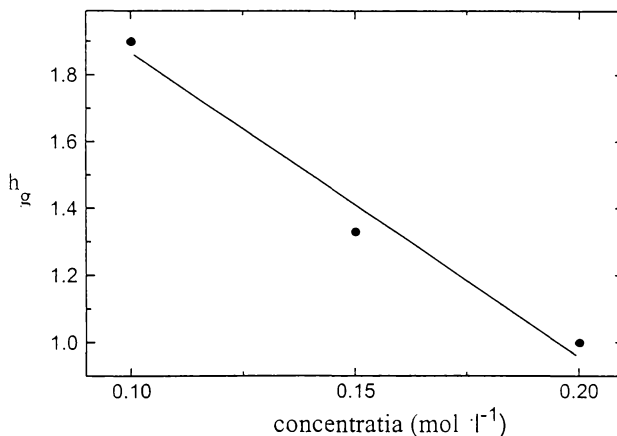


Figura 14. Dependența parametrului de gelifiere de concentrația izopropoxidului de aluminiu, t = 25°C

3.2.3.4. Influența naturii agentului complexant

În cercetările experimentale ca agenți complexanți s-au utilizat acidul acetic, etilenglicolul și acidul oxalic, într-un raport molar agent complexant/izopropoxid de aluminiu (x), bine definit.

- Influența acidului acetic

Datele experimentale obținute privind influența acidului acetic asupra procesului de hidroliză - condensare sunt prezentate în tabelul 11 și figura 15.

Tabelul 11. Variația conductibilității specifice $\chi \cdot 10^{-6}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) a soluției de izopropoxid de aluminiu în funcție de h, la diferite concentrații și la raport molar $x_{\text{acid acetic/izopr.de Al}} = 0,15$.

Concentrația soluției, moli/l	0,1		0,2	
	h	$\chi \cdot 10^{-6}$	h	$\chi \cdot 10^{-6}$
Nr. probei				
1	0	0,08	0	0,14
2	0,25	0,12	0,5	0,2
3	0,5	0,14	1	0,26
4	0,8	0,18	1,5	0,33
5	1,0	0,22	2,0	0,4
6	1,4	0,28	2,5	0,45
7	1,5	0,3	2,8	0,49
8	1,9	0,32	3,0	0,5
9	2,2	0,34	3,4	0,51
10	2,5	0,36	3,8	0,53
11	2,8	0,38	-	-
12	3,8	0,44	-	-

Din aceste date rezultă că alura curbelor (figura 15) în cazul utilizării acidului acetic este diferită de alura curbelor fără acid acetic (figura 12). Conductibilitatea soluției crește până la o anumită valoare a raportului h după care tinde către o valoare constantă.

Valoarea parametrului de gelifiere (h_g), pentru $x = \text{constant}$, depinde de concentrația soluției, micșorându-se odată cu mărirea concentrației (tabelul 12).

Tabelul 12. Dependența parametrului de gelifiere (h_g) de concentrația soluției de izopropoxid de aluminiu pentru $x_{\text{acid acetic}} = 0,15$

Concentrația soluției, moli/l	0,1	0,2
h_g	2,8	1,5

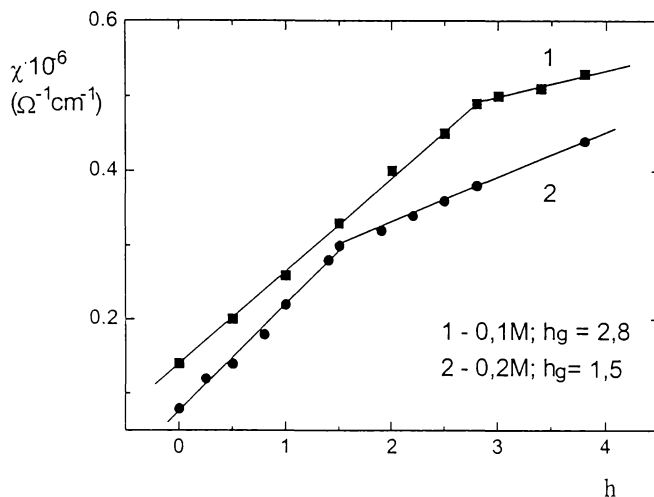


Figura 15. Dependența conductibilității specifice $\chi \cdot 10^{-6}$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) a soluției de izopropoxid de aluminiu în funcție de h , $C_{\text{izoprop.}} = 0,1\text{M}$ și $0,2\text{M}$, la raport molar $x_{\text{acid acetic/izopr.de Al}} = 0,15$, $t = 25^\circ\text{C}$

De asemenea parametrul de gelifiere are o valoare mai mare în cazul utilizării acidului acetic, decât în absența lui (tabelul 10). Aceasta se explică prin formarea unui complex izopropoxid - acid acetic care hidrolizează mai încet. Utilizarea acidului acetic ca agent complexant determină obținerea unui gel transparent cu calități mai bune.

- Influența acidului oxalic

Datele experimentale, privind influența acidului oxalic asupra procesului de hidroliză-condensare sunt prezentate în tabelul 13 și figura 16.

Tabelul 13. Variația conductibilității specifice $\chi \cdot 10^{-4} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ a soluției de izopropoxid de aluminiu în funcție de h , $C_{\text{izoprop.}} = 0,2 \text{ M}$, la raport molar $x_{\text{acid oxalic/izoprop.de Al}} = 0,15$

Nr. probei	h	$\chi \cdot 10^{-4} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
1	0	3,25
2	0,49	4,75
3	1,0	6,50
4	1,5	8,0
5	2,03	9,75
6	2,5	11,25
7	2,86	11,39
8	3,25	11,6
9	3,44	11,7

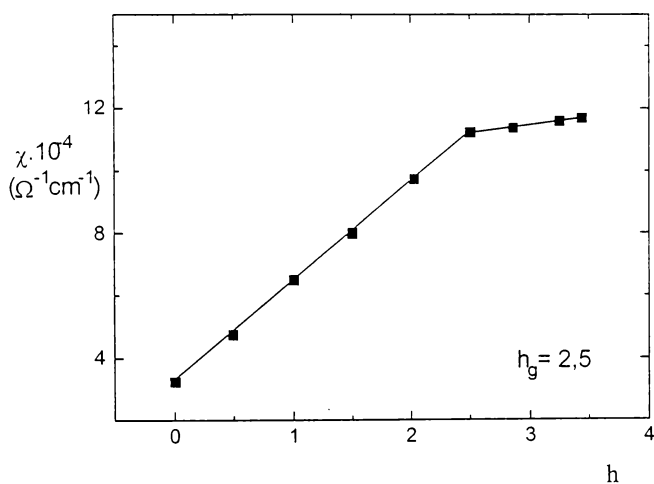


Figura 16. Dependența conductibilității specifice $\chi \cdot 10^{-4} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ a soluției de izopropoxid de aluminiu în funcție de h , $C_{\text{izoprop.}} = 0,2 \text{ M}$,

$x_{\text{acid oxalic/izoprop.de Al}} = 0,15$, $t = 25^\circ \text{C}$

Din aceste date, rezultă o comportare asemănătoare ca și în cazul adaosului de acid acetic, și anume, conductibilitatea specifică crește până la o anumită valoare a lui h și apoi rămâne aproximativ constantă. Valoarea parametrului de gelifiere $h_g = 2,5$.

- Influența etilenglicolului

Introducerea etilenglicolului în soluția de izopropoxid duce de asemenea la modificarea parametrului de gelifiere. Datele experimentale obținute sunt prezentate în tabelul 14 și figura 17.

Tabelul 14. Variația conductibilității specifice $\chi \cdot 10^{-4} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ a soluției de izopropoxid de aluminiu în funcție de h , $C_{\text{izoprop.}} = 0,2\text{M}$, $X_{\text{etilenglico/izoprop.de Al}} = 0,15$.

Nr. probei	h	$\chi \cdot 10^{-4}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
1	0	0,62
2	1	1,25
3	2	1,87
4	3	2,50
5	4	2,70
6	5	2,95
7	6	3,25
8	8	3,75
9	10	4,22

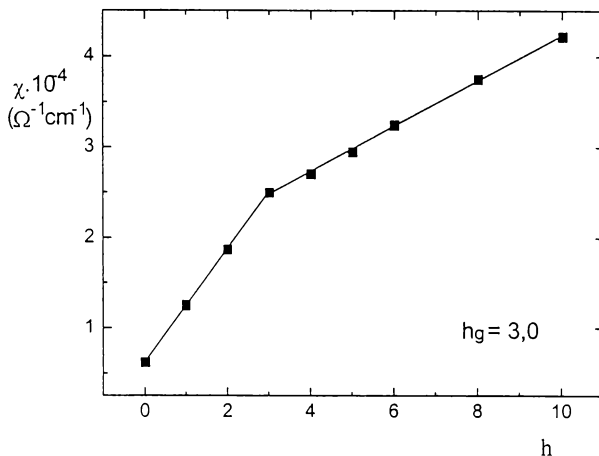


Figura 17. Dependența conductibilității specifice $\chi \cdot 10^4$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) a soluției de izopropoxid de aluminiu în funcție de h , $C_{\text{izoprop.}} = 0,2 \text{ M}$,

$$x_{\text{etilenglicol}} = 0,15, t = 25^\circ\text{C}$$

Din aceste date, rezultă o comportare asemănătoare ca și în cazul adaosului de acid acetic, și anume, conductibilitatea specifică crește până la o anumită valoare a lui h și apoi rămâne aproximativ constantă. Valoarea parametrului de gelifiere este $h_g = 3$.

3.2.3.5. Timpul de gelifiere

Timpul de gelifiere se definește ca timpul necesar pentru atingerea consistenței maxime a gelului, astfel încât acesta să nu mai curgă [169].

Timpul de gelifiere este un parametru foarte important pentru obținerea unui gel omogen și transparent. Stabilirea timpului de gelifiere s-a făcut pe baza măsurării pH-ului soluțiilor de izopropoxid de aluminiu în xilen de concentrație constantă (0,2 M) la diferite rapoarte ale lui h , în absența și în prezența agenților complexanți (rapoarte x bine definite).

Datele experimentale sunt prezentate în tabelul 15 și figura 18 .

Tabelul 15 . Variația pH-lui soluției de izopropoxid de aluminiu în funcție de timp pentru diferite rapoarte h, $C_{\text{izoprop.}}=0,2 \text{ M}$

Nr. probei	h = 2/1		h = 20/1		h = 100/1	
	timp (min)	pH	timp (min)	pH	timp (min)	pH
1	0	6,69	0	7,39	0	7,31
2	1	6,4	4	6,8	5	7,2
3	2	6,2	5	6,6	10	7,0
4	3	6,1	6	6,4	15	6,7
5	4	6,2	10	6,3	20	6,58
6	5	6,4	12	6,4	30	6,72
7	6	6,6	15	6,7	40	7,0
8	10	6,8	16	7	45	7,2
9	15	7,05	17	7,2	50	7,4
10	20	7,2	20	7,5	55	7,52
11	25	7,25	30	7,68	60	7,7
12	30	7,3	40	7,82	70	7,8
13	35	7,31	50	7,9	80	7,9
14	40	7,32	60	7,99	90	8,0
15	-	-	70	8,0	100	8,0
16	-	-	80	8,01	-	-
17	-	-	90	8,02	-	-
18	-	-	100	8,02	-	-

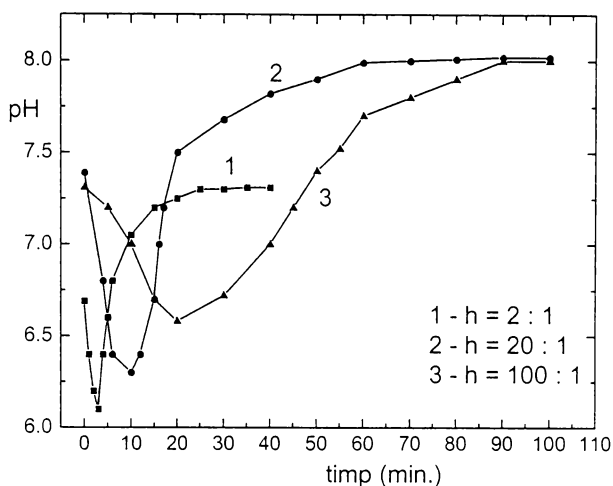
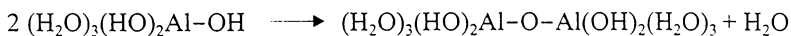


Figura 18. Dependența pH-ului soluției de izopropoxid de aluminiu în xilen, 0,2M, de timpul procesului, la diferite rapoarte h, $t = 25^{\circ}\text{C}$

Indiferent de raportul h, alura curbelor dependentei pH-ului de timp, este aceeași. La început se constată o micșorare a pH-ului până la un timp bine definit și se datorează procesului de hidroliză, ce are loc la adăugarea apei în soluția de izopropoxid de aluminiu. Acest timp de hidroliză este, cu atât mai mare, cu cât h este mai mare (tabelul 16). După acest timp bine definit, începe procesul de condensare ce decurge după unul din mecanismele:

a. Condensarea între o grupă hidroxil:



b. Deplasarea unei molecule de apă:



Ambele reacții necesită îndepărtarea unui proton din OH sau H₂O, astfel că reacția este inițiată prin creșterea pH-ului. Datele experimentale confirmă mecanismele de mai sus [1].

Tabelul 16. Timpul de gelifiere funcție de raportul h, pentru o soluție 0,2M izopropoxid de aluminiu în xilen, la 25°C

h	2/1	20/1	100/1
timp(min)	40	60	100

Timpul de gelifiere al soluției de izopropoxid de aluminiu în funcție de raportul de hidroliză, s-a determinat și în prezența unor agenți complexanți.

Pe baza datelor experimentale s-a stabilit că, între timpul de gelifiere, raportul apă/isopropoxid de aluminiu și raportul agent complexant/izopropoxid de aluminiu, există relații bine definite (figurile 19-20).

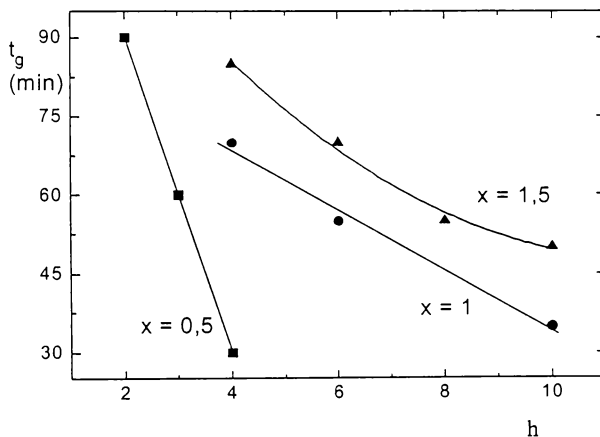


Figura 19. Dependența timpului de gelifiere de raportul apă /izopropoxid de aluminiu (h), la diferite rapoarte acid acetic/izopropoxid de aluminiu (x), pentru o soluție de concentrație 0,2M izopropoxid de aluminiu în xilen, la 25°C

Si anume, pentru același raport agent complexant /izopropoxid de aluminiu în sistem, timpul de gelifiere se micșorează odată cu creșterea raportului h . Pentru același raport h , timpul de gelifiere se mărește odată cu creșterea raportului agent complexant/isopropoxid de aluminiu. Si din aceste date rezultă că parametrul de gelifiere depinde de raportul agent complexant/isopropoxid de aluminiu din sistem (după cum s-a arătat și anterior). Gelurile obținute sunt omogene și transparente.

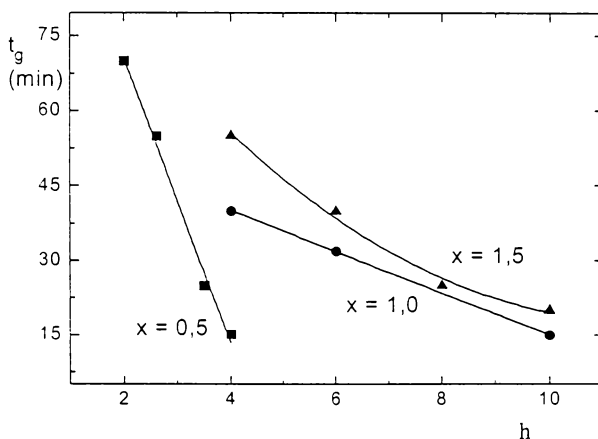


Figura 20. Dependența timpului de gelifiere de raportul apă/izopropoxid de aluminiu (h), la diferite rapoarte etilenglicol/izopropoxid de aluminiu (x), pentru o soluție de concentrație 0,2M izopropoxid de aluminiu în xilen, la 25°C

Din aceste date rezultă că alura curbelor dependenței timpului de gelifiere de raportul apă/isopropoxid de aluminiu pentru diferite rapoarte etilenglicol/isopropoxid de aluminiu, este similară ca în cazul utilizării acidului acetic. Timpul de gelifiere scade la jumătate, pentru același h , în cazul etilenglicolului față de acidul acetic. În cazul utilizării etilenglicolului se obțin geluri albe lăptoase foarte stabile, pe când în cazul utilizării acidului acetic se obțin geluri omogene, transparente.

3.2.3.6. Concluzii

Cercetările experimentale efectuate au scos în evidență următoarele:

În solvenți nepolari (xilen) și în prezența acidului acetic a cărui constantă dielectrică este 6,13, izopropoxidul de aluminiu este slab disociat și pentru a avea loc hidroliza, este necesară o cantitate mai mare de apă, deci h_g crește de la 1/1 la 1,5/1 pentru $x=0,15$. În prezența etilenglicolului și a acidului oxalic h_g crește de asemenea de la 1/1 la 2,5/1, respectiv 3/1, pentru aceeași valoare a lui $x=0,15$. Pe baza acestor constatări se poate presupune, că acidul acetic, etilenglicolul și acidul oxalic formează complecși cu izopropoxidul de aluminiu, care sunt mai greu hidrolizați la adăugarea apei. Acest lucru se va verifica în continuare.

În privința rolului acestor aditivi organici, conform datelor din literatură [170], aceștia penetrează în porii gelului micșorează tensiunea superficială, ușurând eliminarea componentelor volatili (apa și alcoolul) și evitând astfel crăparea gelului la uscare. În felul acesta prin turnare în forme se pot obține piese monolitice de alumina.

În figura 21 se prezintă o fotografie a gelului obținut din izopropoxid de aluminiu modificat cu acid acetic



Figura 21. Aspectul unui gel monolit de izopropoxid de aluminiu modificat cu acid acetic

Datele experimentale au permis să se stabilească condițiile optime ale procesului de obținere a gelurilor de o anumită calitate (parametrul de gelifiere $-h_g$ și

timpul de gelificare), folosind ca precursori izopropoxidul de aluminiu simplu și modificat cu agenți complexanți (acidul oxalic, acidul acetic, etilenglicol) în soluții de solvenți organici.

3.3. Obținerea și caracterizarea xerogelului simplu și modificat

[171-174]

Xerogelurile s-au obținut prin uscare în etuvă la 120°C a gelurilor simple și modificate. Ele au fost supuse unor studii complexe (spectroscopie în IR, studii termogravimetrice și termodiferențiale, microscopie electronică etc.).

3.3.1. Studii spectroscopice în IR

Spectrele IR ale xerogelului modificat cu acid acetic comparativ cu xerogelul simplu sunt redată în figura 22.

În spectrul IR al izopropoxidului de aluminiu modificat cu acid acetic, înaintea hidrolizei (b) apar două benzi puternice localizate în jurul valorii de 1500 cm^{-1} , atribuite vibrației de valență simetrice și asimetrice a grupărilor carboxilice, $\nu_s(\text{CO}_2^-) = 1450 \text{ cm}^{-1}$ și $\nu_a(\text{CO}_2^-) = 1580 \text{ cm}^{-1}$. Diferența de frecvență $\Delta\nu = 130 \text{ cm}^{-1}$ este tipică pentru ionul acetat CH_3COO^- , care funcționând ca un ligand bidentat, se va lega în punte de ionul de aluminiu, determinând creșterea numărului de coordinare al acestuia de la 4 la 6, în acord cu datele din literatură [156]. Creșterea numărului de coordinare al aluminiului de la 4 la 6 este confirmată și de intensificarea benzii de la 650 - 550 cm^{-1} [170]. Benzile de la 1034 cm^{-1} și respectiv 1084 cm^{-1} confirmă formarea unui dimer, în care liganzii O^iPr se leagă în punte și terminal de aluminiu, în timp ce ligandul CH_3COO^- se leagă în punte de doi atomi de aluminiu [175-176].

În timpul hidrolizei, spectroscopia IR indică faptul că grupările în punte și terminale O^iPr (1034 și 1080 cm^{-1}) sunt preferențial hidrolizate, în timp ce ligandul bidentat acetat rămâne în continuare legat de aluminiu, dubletul (1580 cm^{-1} și 1450 cm^{-1}) este încă evident. Prezența grupărilor condensate $[\text{AlO}_6]$ este confirmată prin benzile din domeniul 650-550 cm^{-1} , care rămân în xerogel [177-178].

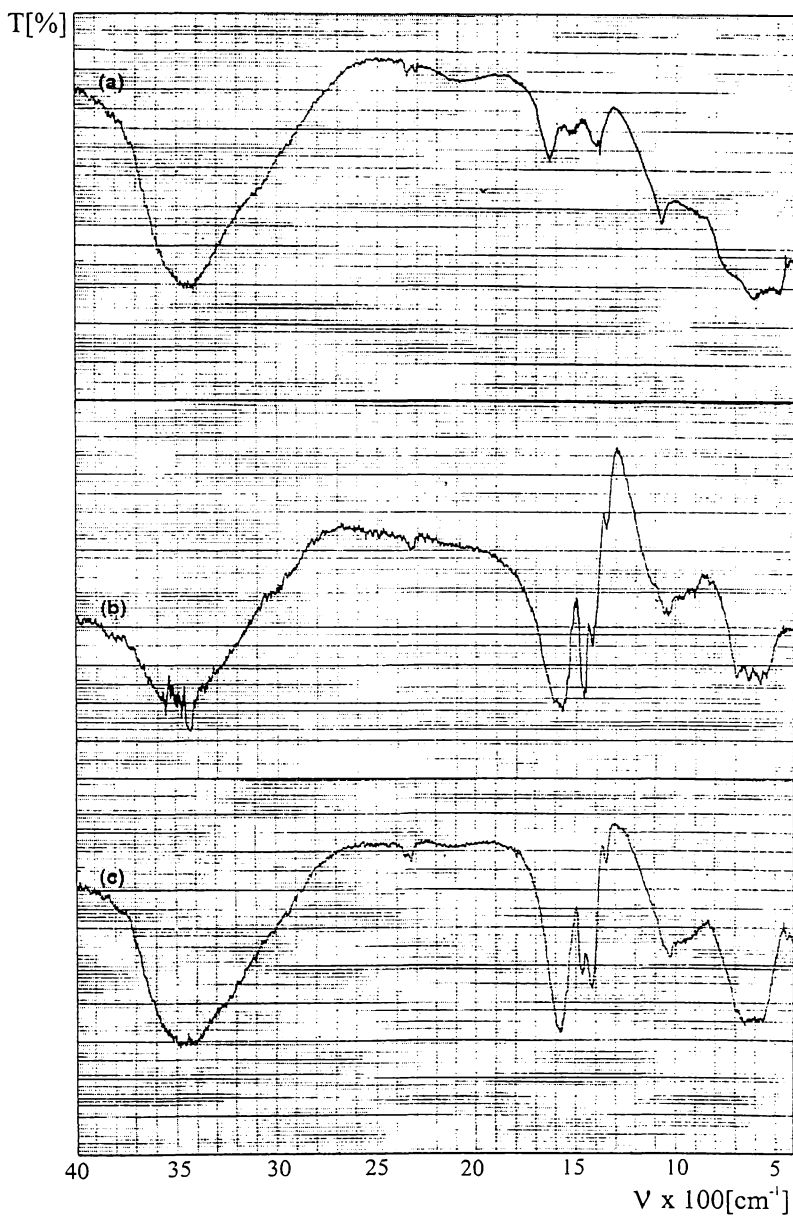


Figura 22. Spectrele IR pentru produsele obținute din soluție de isopropoxid de aluminiu de concentrație 0,2M simplu și modificat la 25°C
 a -xerogel simplu; b - xerogel modificat cu acid acetic $h=0$, $x=0,5$
 c - xerogel modificat cu acid acetic $h=2$, $x=0,5$

Datele experimentale obținute în cazul utilizării ca agent complexant a etilenglicolului sunt redată în figura 23.

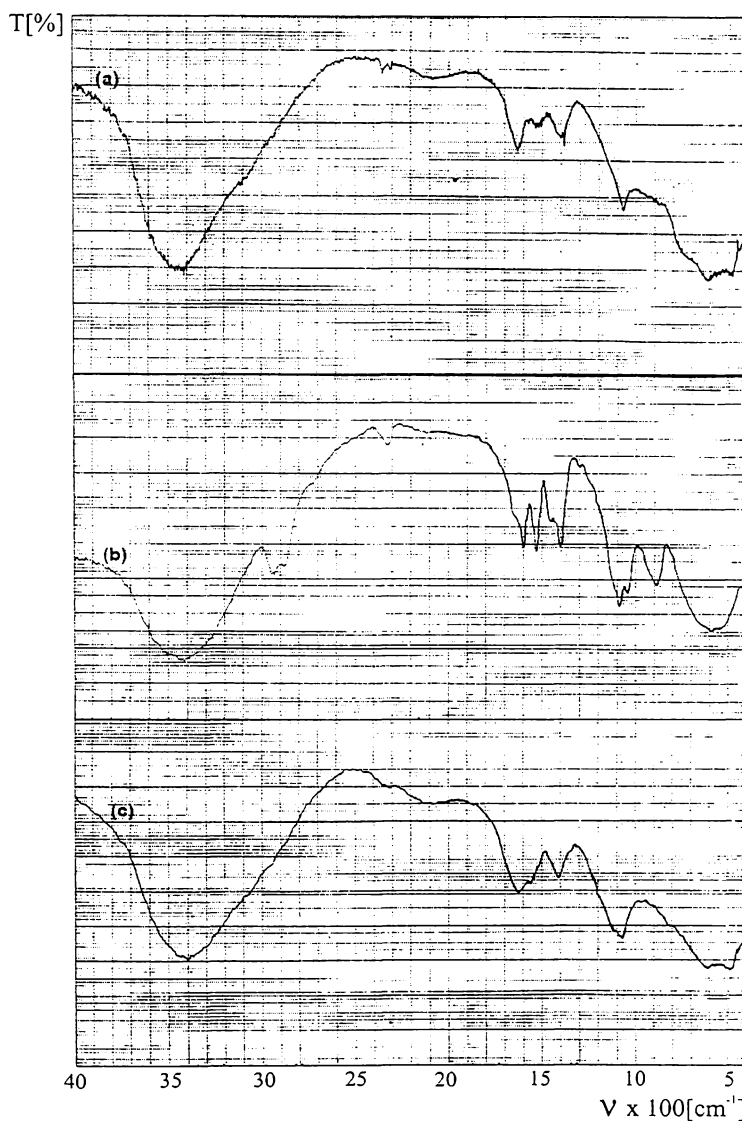


Figura 23. Spectrele IR pentru produsele obținute din soluție de izopropoxid de aluminiu de concentrație 0,2M, simplu și modificat, la 25°C
 a - xerogel simplu; b - xerogel modificat cu etilenglicol $h=0$, $x=0,5$
 c - xerogel modificat cu etilenglicol $h=2$, $x=0,5$

În spectrul IR al isopropoxidului de aluminiu modificat cu etilenglicol (b), înaintea hidrolizei apare o bandă la 880 cm^{-1} atribuită prezenței grupării condensate $[\text{AlO}_4]$ și alta la 600 cm^{-1} , corespunzând grupării condensate $[\text{AlO}_6]$. Benzile de la 1034 cm^{-1} și 1080 cm^{-1} corespund (punții organice $\text{Al-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-Al}$, respectiv) grupărilor Al-OPr^i , care se leagă în punte și terminal de aluminiu [170,175-176].

Adăugarea apei la precursorul de $\text{Al(OPr}^i)_3$ modificat cu etilenglicol (c), determină hidroliza preferențială a ligandului OPr^i . Aceasta se explică prin dispariția benzii de la 1034 cm^{-1} . Etilenglicolul rămâne legat sub forma unui complex de tipul $[\text{Al(OPr}^i)_3\text{O}_2(\text{CH}_2)_2]$ mai solubil și mai puțin reactiv, în care aluminiul ar putea fi un monomer. Acest fapt este în concordanță cu datele din literatură [179].

Datele experimentale obținute în cazul utilizării ca agent complexant, acidul oxalic sunt redată în figura 24.

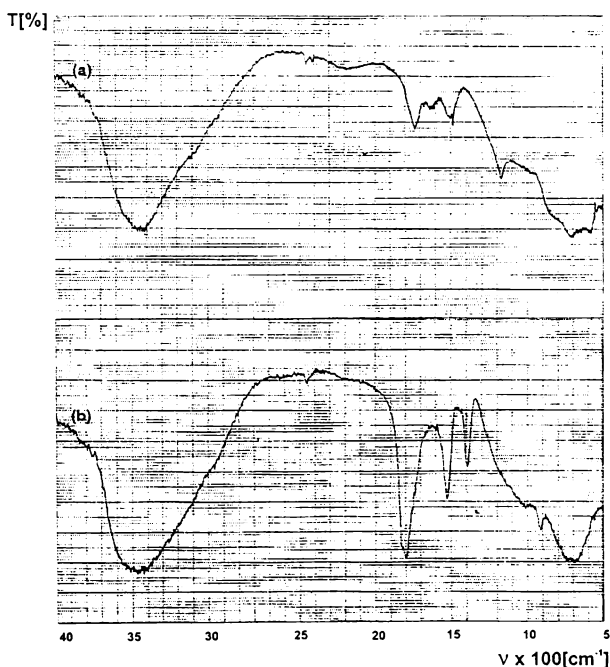


Figura 24. Spectrele IR pentru produsele obținute din soluție de isopropoxid de aluminiu de concentrație 0,2 M simplu și modificat cu acid oxalic a-xerogel simplu; b-xerogel modificat cu acid oxalic: $h=0$, $x=0,5$

În spectrul IR al xerogelului modificat cu acid oxalic, apar benzile caracteristice grupărilor carboxil la 1700 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} și 1300 cm^{-1} . De asemenea apar benzile de la 600 cm^{-1} și 820 cm^{-1} , caracteristice prezenței grupărilor condensate $[\text{AlO}_4]$ și $[\text{AlO}_6]$, prezente și în xerogelul simplu [170].

Adăugarea apei la precursorul de isopropoxid de aluminiu modificat cu acid oxalic nu modifică spectrul IR al xerogelului inițial, fapt ce explică stabilitatea mare a complexului de isopropoxid de aluminiu-acid oxalic.

Pe baza datelor experimentale și a datelor existente în literatură [180-183] se pot presupune structurile isopropoxidului de aluminiu modificat cu acid acetic (figura 25), etilenglicol (figura 26) și acid oxalic (figura 27).

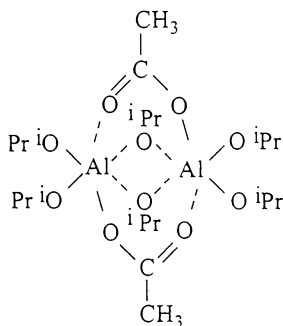


Figura 25. Structura moleculară a isopropoxidului de aluminiu modificat cu acid acetic

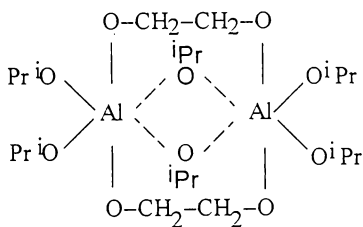


Figura 26. Structura moleculară a isopropoxidului de aluminiu modificat cu etilenglicol

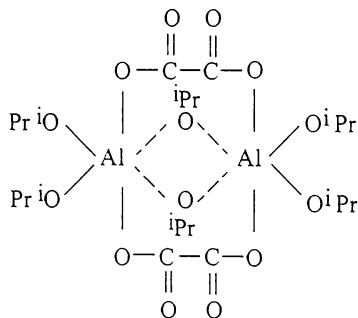


Figura 27. Structura moleculară a isopropoxidului de aluminiu modificat cu acid oxalic

În concluzie, studiile IR au confirmat datele conductometrice și anume că, acidul oxalic, etilenglicolul și acidul acetic formează cu isopropoxidul de aluminiu complecși, care sunt mai greu hidrolizați la atacul apei în timpul procesului sol-gel, grupările organice ale acestora rămânând încorporate în gel.

3.3.2. Studii termogravimetrice și termodiferențiale

Xerogelurile obținute au fost supuse unei analize termogravimetrice și termodiferențiale. Datele experimentale obținute asupra xerogelului simplu și modificat cu acid acetic sunt redată în figura 28 și figura 29.

Din aceste date rezultă că procesul de descompunere termică a xerogelului, obținut din isopropoxid de aluminiu modificat cu acid acetic, este mai complex, decât a xerogelului obținut din isopropoxid de aluminiu simplu.

Curba ATD (figura 28) pentru xerogelul obținut din isopropoxid de aluminiu simplu prezintă un efect endoterm la 170°C și două efecte exoterme la 380°C și 820°C.

Curba ATD (figura 29) pentru xerogelul, obținut din isopropoxid de aluminiu modificat cu acid acetic, prezintă două efecte endoterme la 120°C și 340°C și trei efecte exoterme la 280°C, 460°C și 820°C.

În cazul xerogelului simplu, rezultă că până la temperatura de 300°C a avut loc înlăturarea apei libere și a compușilor organici, iar la temperaturi mai mari de 300°C începe procesul de transformare a compușilor de aluminiu $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, proces ce se încheie la 500°C. La temperaturi de cca 800°C începe procesul de transformare a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ în $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

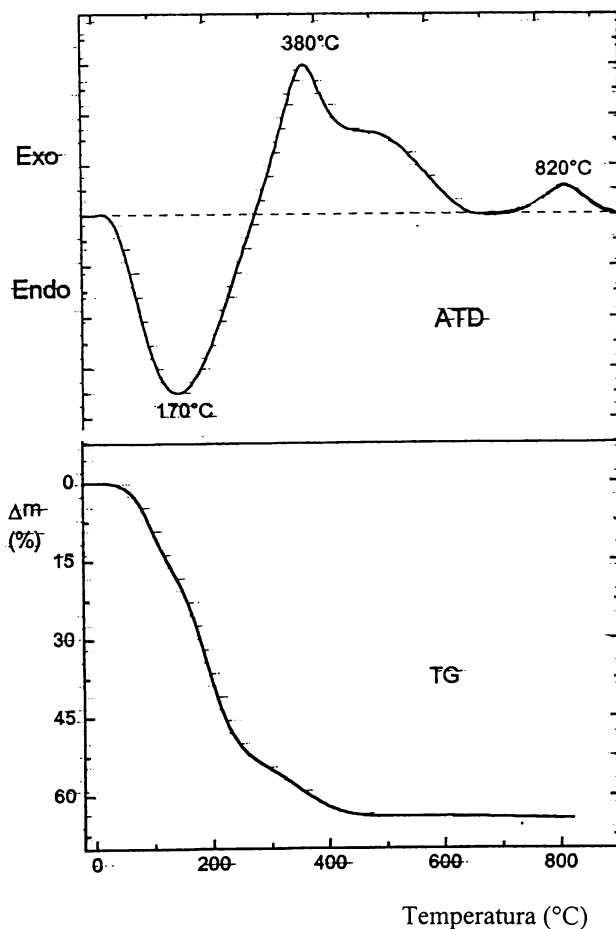


Figura 28. Curbele termice TG, ATD pentru xerogelul simplu

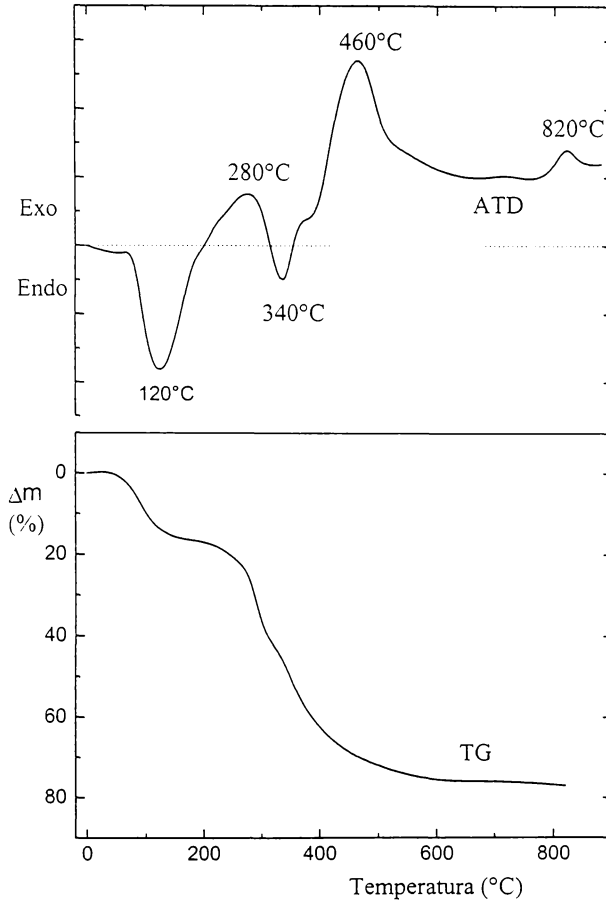


Figura 29. Curbele termice TG, ATD pentru xerogelul modificat

În cazul xerogelului modificat, procesul de eliminare a apei fizice și a combinațiilor organice (isopropoxid și acid acetic) se încheie la 380°C, iar la temperaturi mai mari de 380°C începe procesul de transformare a compușilor de

aluminiiu $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, proces ce se încheie la 500°C . La temperaturi mai mari de 800°C are loc, în mod similar ca în primul caz, transformarea $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ în $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Aceste date sunt în concordanță cu datele din literatură [184-187].

În cazul xerogelului provenit din isopropoxid de aluminiu simplu, pierderile de masă sunt de cca 64%, iar în cazul xerogelului provenit din isopropoxid de aluminiu modificat cu acid acetic pierderile de masă sunt de 77%.

3.3.3 Studii de microscopie electronică

Xerogelul de oxid de aluminiu hidratat rezultat prin condensarea alcoxizilor este rezultatul unui proces de agregare a particulelor coloidale inițial formate care pot fi amorfă sau parțial cristalină, a căror dimensiune depinde de componenții din sistem, putând fi micșorată în prezența unor agenți complexanți.

Pentru caracterizarea formei și dimensiunii particulelor de xerogel, s-au făcut determinări la microscopul electronic prin transmisie. Fotografiile obținute pentru produsele analizate sunt prezentate în figurile 30- 32.

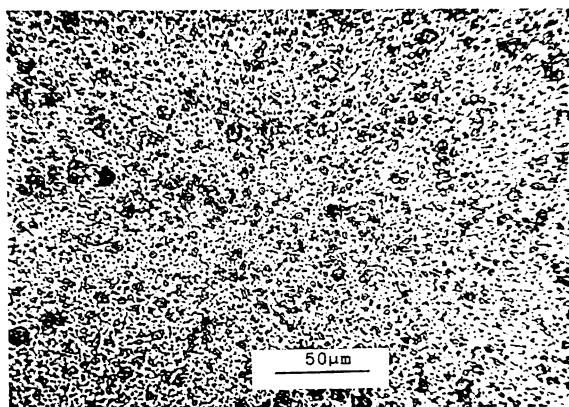


Figura 30. Aspectul xerogelului de isopropoxid de aluminiu modificat cu acid acetic

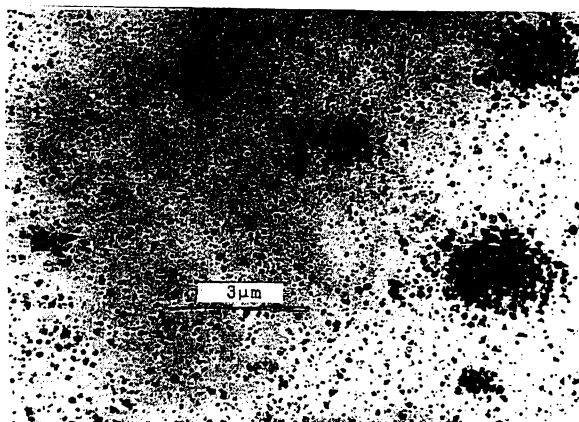


Figura 31. Aspectul xerogelului de isopropoxid de aluminiu modificat cu etilenglicol

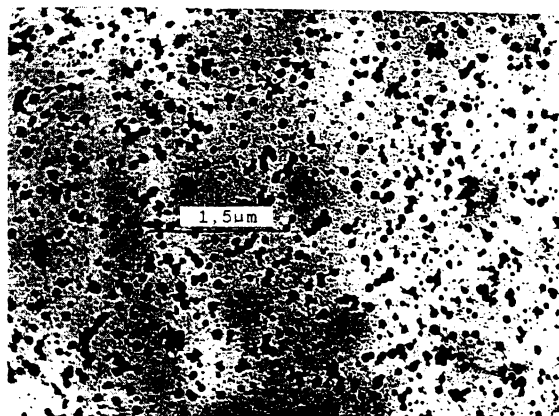


Figura 32. Aspectul xerogelului de isopropoxid de aluminiu modificat cu acid oxalic

Din aceste date rezultă că particulele sunt de formă sferică. Diametrul particulelor se micșorează adată cu mărirea capacității de complexare a agentului utilizat (acid oxalic>etilenglicol>acid acetic).

În concluzie, alcozii de aluminiu modificați cu acizi carboxilici pot fi folosiți la obținerea nanoparticulelor. Prin reacția acidului oxalic cu izopropoxidul de aluminiu

se obțin compusi micști alcoxidici-carboxilați. În continuare prin hidroliza și condensarea acestor complecși se obțin particule de aluminiu acoperite cu ligandul oxalic împiedicând creșterea particulelor respectiv aglomerarea acestora, fapt ce duce în final la obținerea unor particule de dimensiuni mici [188].

3.3.4. Studii asupra caracteristicilor texturale

Studiile asupra caracteristicilor morfologice ale xerogelurilor simple și modificate cu acid acetic, etilenglicol și acid oxalic, efectuate la un Sorptomat SP 1900, au urmărit stabilirea proprietăților texturale ale acestor xerogeluri: suprafață specifică, volumul, raza medie a porilor, distribuția dimensiunii porilor. Aceste date sunt prezentate în tabelele 17 și 18.

Tabelul 17. Dependența caracteristicilor texturale ale produselor obținute la 300°C funcție de natura agentului de complexare

Natura xerogelului	$S_{sp}(m^2/g)$	$V_p(cm^3/g)$	$R_p(A)$
isopropoxid de aluminiu simplu	470	0,182	7,74
isopropoxid de aluminiu +etilenglicol	109	0,038	6,96
isopropoxid de aluminiu+acid acetic	83	0,044	10,5
isopropoxid de aluminiu +acid oxalic	39	0,036	8,3

Tabelul 18. Distribuția dimensiunii porilor pentru produsele obținute la 300°C, în funcție de natura agentului de complexare

Natura xerogelului	Distribuția dimensiunii porilor, %									
	0-5 (Å)	5-10 (Å)	10-15 (Å)	15-19 (Å)	19-25 (Å)	25-30 (Å)	30-40 (Å)	40-50 (Å)	50-70 (Å)	200-300 (Å)
isopropoxid de aluminiu simplu	-	73,3	11,1	7,38	5,37	2,85	-	-	-	-
isopropoxid de aluminiu +etilenglicol	-	63,7	4,7	8,4	3,4	5,03	10,2	-	1,8	2,7
isopropoxid de aluminiu+ acid acetic	1,6	35,8	11,1	6,9	9,4	0,5	1,4	3,4	12,5	17,4
isopropoxid de aluminiu +acid oxalic	-	6,39	40,61	10,3	15	6,4	7,1	1,9	4,4	7,9

Din aceste date se constată că suprafața specifică a produselor obținute din xerogeluri modificate cu agenți complexanți, se micșorează cu creșterea capacității de complexare a agentului, respectiv depinde de natura acestuia. Această micșorare este rezultatul înlocuirii grupărilor OH din apă cu grupări amprentă, caracteristice liganzilor. Volumul porilor este mai mic în cazul produselor obținute din xerogeluri modificate, fiind de asemenea rezultatul formării unui film pe suprafața xerogelului.. Volumul porilor nu depinde de natura agentului de complexare în cazul produselor modificate. Valorile razei medii ale porilor sunt apropiate de cele găsite în literatură pentru $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparat prin metoda Yoldas [37] și depind de natura agentului de complexare. În cercetările noastre raza medie a porilor crește la xerogelul modificat. Această creștere se poate datora transformării la încălzire a acizilor carboxilici în carboxilați, care reduc presiunea capilară în gel, formând canale prin care difuzează componenți mai volatili (apa și alcoolul), determinând mărunțirea microstructurii xerogelului [1].

Determinarea distribuției dimensiunii porilor s-a efectuat cu ajutorul unui porozimetru cu mercur. Datele experimentale sunt prezentate în figurile 33-36.

Analizând curbele de distribuție ale dimensiunii porilor, se constată că distribuția dimensiunii porilor este puternic afectată de agentul complexant. O distribuție uniformă cu pori mici obținându-se în cazul xerogelului modificat cu acid oxalic.

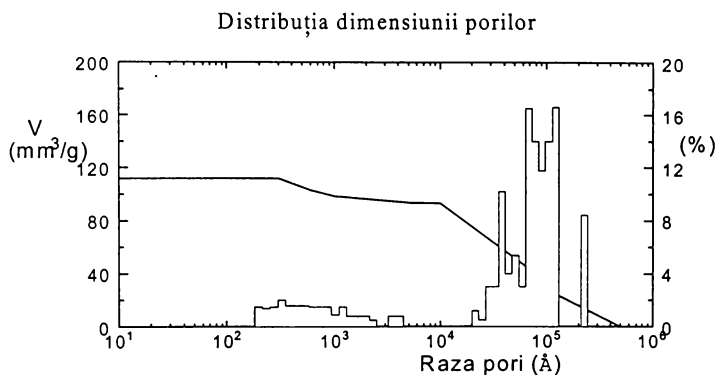


Figura 33. Distribuția dimensiunii porilor în funcție de volumul specific V pentru produsul obținut la 300°C din xerogelul de isopropoxid de aluminiu simplu

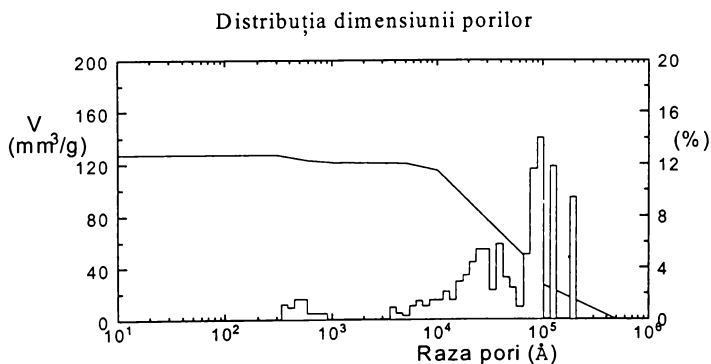


Figura 34. Distribuția dimensiunii porilor în funcție de volumul specific V , pentru produsul obținut la 300°C din xerogelul de isopropoxid de aluminiu modificat cu acid acetic

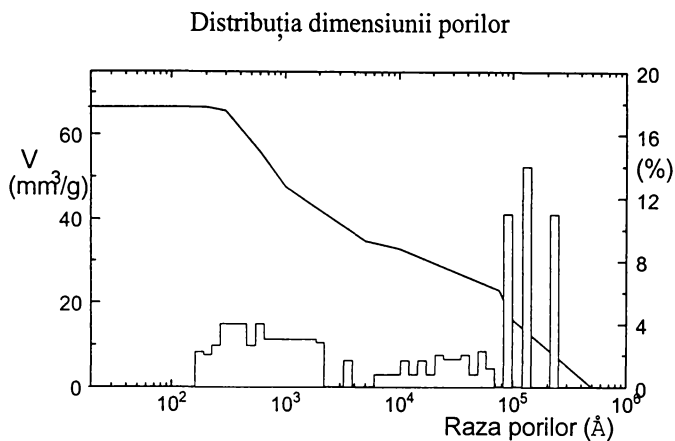


Figura 35. Distribuția dimensiunii porilor în funcție de volumul specific V, pentru produsul obținut la 300°C din xerogelul de isopropoxid de aluminiu modificat cu etilenglicol

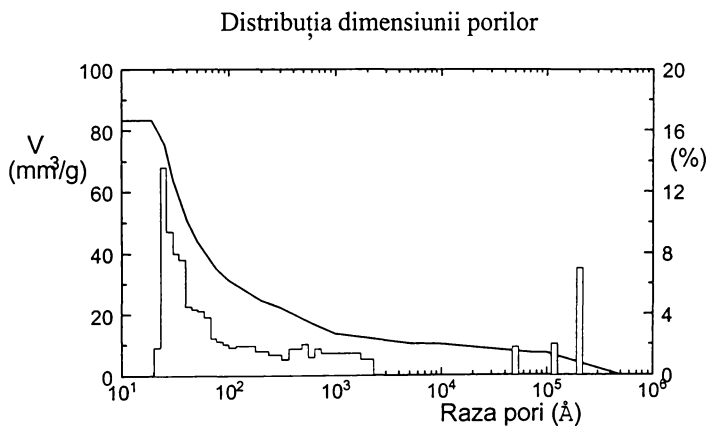


Figura 36. Distribuția dimensiunii porilor în funcție de volumul specific V, pentru produsul obținut la 300°C din xerogelul de isopropoxid de aluminiu modificat cu acid oxalic

3.3.5. Concluzii

Din cele prezentate rezultă, că încorporarea acidului oxalic în xerogelul de isopropoxid de aluminiu în faza de tranziție de la sol la gel, duce la obținerea unor materiale cu dimensiuni mici ale porilor, 10-100 Å în acord cu datele din literatură [188]. Din studiile efectuate rezultă că distribuția dimensiunii porilor depinde de natura agentului complexant și se deplasează în sensul reducerii dimensiunii acestora odată cu mărirea capacității de complexare a ligandului, de la acid acetic la acid oxalic.

În concluzie o anumită valoare a suprafeței specifice și a dimensiunii porilor caracteristice xerogelurilor modificate, sunt proprietăți ce nu se pot obține prin metodele clasice. În funcție de aceste proprietăți, xerogelurile pot fi folosite în diferite procese de filtrare, separare și în special ca suport pentru catalizatori [189-192].

3.4. Obținerea și caracterizarea diferitelor forme de oxid de aluminiu

O caracteristică importantă a gelului din care se obține α - Al_2O_3 , o constituie forma și dimensiunea particulei, din această cauză se impune un control riguros al procesului de gelifiere, evitându-se creșterea necontrolată și aglomerarea particulelor sub formă de ciorchine. Interacțiunea necontrolată particulă - particulă este una din problemele majore ale procesului sol-gel. Pentru evitarea acestui fenomen s-a dezvoltat un nou concept de “modificare a suprafeței particulei”, care s-o protejeze de procesul de condensare, controlând astfel reacția de creștere. Acest lucru se poate realiza prin adăugarea agenților complexanți, care micșorând viteza de hidroliză opresc reacția de creștere, dând astfel posibilitatea să se obțină compuși cu structură și proprietăți dirijate.

Xerogelurile obținute anterior au fost supuse procesului de calcinare la diferite temperaturi în vederea obținerii oxidului de aluminiu cu caracteristici bine definite ce s-au stabilit pe baza determinărilor fizico-chimice.

Datele experimentale privind influența temperaturii asupra caracteristicilor structurale ale produselor obținute din xerogelul de izopropoxid de aluminiu, sunt redată în tabelul 19.

Tabelul 19. Influența temperaturii asupra caracteristicilor structurale ale produselor obținute din xerogelul de isopropoxid de aluminiu

Temperatura (°C)	$S_{sp}(m^2/g)$	$V_p(cm^3/g)$	$R_p(A)$
120	258	0,114	8,81
300	470	0,182	7,74
400	300	0,144	9,6
600	230	0,126	10,95
800	105	0,118	22,47

Din aceste date se constată că formele cristalografice ale oxidului de aluminiu obținut la diferite temperaturi, se caracterizează printr-o micșorare a suprafeței specifice odată cu creșterea temperaturii, cu o excepție în intervalul 120-300°C. Conform datelor din literatură, creșterea suprafeței specifice în intervalul 120-300°C este rezultatul transformărilor gelului amorf în pseudoboehmită, când are loc modificarea densității fazelor, ce se evidențiază prin crăparea gelului. În continuare pseudo-boehmita se transformă în bayerită printr-un proces de dizolvare- reprecipitare în timpul căruia suprafața specifică scade. Raza medie a porilor crește odată cu mărirea temperaturii, ceea ce se explică prin rearanjarea structurală a Al_2O_3 , care trece din forma $\gamma-Al_2O_3 \rightarrow \delta-Al_2O_3$. Aceste date sunt în concordanță cu datele de literatură [193].

Din datele prezentate în tabel, rezultă că diferitele forme de oxid de aluminiu obținute prin procesul sol-gel se caracterizează prin valori foarte mari ale suprafeței specifice. Valoarea mare a suprafeței specifice este rezultatul structurii moleculare coloidale alcătuită din produși de hidroliză-condensare, ce apar în timpul formării și uscării gelului. În timpul procesului de calcinare, are loc o condensare internă a

protonilor și hidroxililor între stratul de boehmit (γ -AlOOH) constituentul principal al xerogelului de alumina. Această condensare determină schimbări structurale și anume aluminiul coordinat octaedric adoptă o coordinare tetraedrică, având o structură spinelică distorsionată. În timpul acestor transformări structurale $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$ -Al₂O₃, dimensiunea razei porilor crește. Transformarea $\theta \rightarrow \alpha$ -Al₂O₃ apare la temperaturi de peste 1100°C și implică rearanjarea oxigenilor într-o configurație hexagonală, această transformare este însoțită de o contracție liniară, ce implică pierderea porozității. În consecință, la sistemele cristaline, evoluția microstructurală este dominată de transformările de fază ce însoțesc deshidratarea gelului.

Oxidul de aluminiu obținut la 800°C prin calcinarea xerogelului de izopropoxid de aluminiu, se caracterizează printr-o suprafață specifică relativ bună 105 m²/g și raza porilor de 2 nm, valori apropiate de cele găsite în literatură [116].

3.4.3. Concluzii

Oxizii de aluminiu obținuți din xerogeluri de izopropoxid de aluminiu se caracterizează prin proprietăți texturale bine precizate în funcție de temperatura de calcinare. În funcție de scopul urmărit, suprafața specifică sau raza porilor, acești oxizi de tranziție spre α -Al₂O₃, în special γ -Al₂O₃, au aplicații practice la prepararea membranelor pentru microfiltrare [136-137].

CAPITOLUL IV

CONTRIBUTII LA OBTINEREA OXIZILOR MICȘTI BINARI PRIN PROCESUL SOL-GEL [194-199]

4.1. Generalități

Alături de metoda clasică de preparare a oxizilor micști prin calcinarea amestecului mecanic de pulberi de oxizi, în prezent se utilizează tot mai mult, procedeul sol-gel ce are la bază reacția de hidroliză-condensare a diferiților precursori anorganici (sulfati, acetați, oxalați) sau organici (alcoxizii metalici). Avantajul folosirii acestui procedeu este acela că duce la obținerea unor oxizi micști prin calcinare la temperaturi mai scăzute, de înaltă puritate și cu o finețe avansată [200-207].

Problema care se pune în cazul sistemelor multicomponente este necesitatea obținerii unor sisteme chimice omogene în care să aibe loc co-hidroliza precursorilor solubili. De multe ori pentru obținerea unor precursori solubili se utilizează agenți complexanți. Pentru sistemele multicomponente de oxizi, utilizarea numai a precursorilor alcoxidici prezintă și dezavantaje : costul ridicat, posibilitatea mică de a avea la dispoziție un aloxid pur, reactivitatea mare față de apă a aloxidului, ce necesită condiții speciale de păstrare și transport.

Din această cauză în literatură există numeroase studii privind posibilitatea utilizării sărurilor solubile sau a unor complecși în amestec cu alcoxizii, pentru obținerea oxizilor micști [208-209].

Variatatea proprietăților fizice și chimice extrem de interesante și cu o importanță practică deosebită ale oxizilor micști, îndeosebi ale spinelilor, a determinat creșterea interesului pentru această clasă de compuși. Studiul formării fazelor spinelice și stabilirea condițiilor de obținere industrială a acestora se datorează multiplelor utilizări practice. Astfel, utilizarea feritelor în electronică a permis dezvoltarea a

numeroase ramuri tehnice, cum sunt: televiziunea, telecomunicațiile, automatizarea, calculatoarele etc. Se întâlnesc compuși spinelici în compoziția unor catalizatori oxidici cu aplicații în tehnologia chimică etc.

Incadrându-se în acest domeniu de preocupări, cercetările efectuate au urmărit formarea și proprietățile unor compuși spinelici în sisteme binare și ternare prin procesul sol-gel și compararea cu metodele clasice de calcinare a pulberilor de oxizi.

4.2. Sistemul $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Studiul sistemului $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ prin metode convenționale arată că formarea compusului spinelic CuAl_2O_4 are loc la temperaturi mai mari de 800°C . Alături de această fază spinelică în sistem se mai formează CuAlO_2 , Cu_2O și Al_2O_3 . Pe baza studiilor roentgenografice s-a stabilit că temperatura optimă de formare a spinelului este 900°C . Prezența fazei CuAlO_2 s-a pus în evidență prin culoarea roșu închis ce se formează în sistem chiar la rapoarte molare $\text{CuO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 2:1$ [210].

Cercetările noastre au urmărit obținerea fazei spinelice pure CuAl_2O_4 prin procesul sol-gel, având ca precursori un amestec de alcoxizi, respectiv alcoxid de aluminiu - acetat de cupru.

4.2.1. Obținerea soluției precursorilor

Isopropoxizii obținuți s-au dizolvat parțial în benzen, raport molar 1:10 și s-au filtrat la vid pe creuzet filtrant. Soluțiile limpezi s-au analizat în vederea cunoașterii conținutului de cupru. Cantități cunoscute de soluții de isopropoxid de aluminiu și isopropoxid de cupru, respectiv acetat de cupru, s-au amestecat prin agitare într-un vas închis, la 25°C , timp de 1h.

4.2.2. Obținerea gelului

4.2.2.1. Determinări conductometrice

Soluțiile omogene de izopropoxid de aluminiu și izopropoxid de cupru, respectiv izopropoxid de aluminiu și acetat de cupru, au fost tratate cu o cantitate bine definită de apă la temperatura de 80°C , timp de 1 h. S-a determinat variația conductibilității sistemului în funcție de raportul apă/izopropoxid de aluminiu (h). Datele experimentale sunt redată în figura 38.

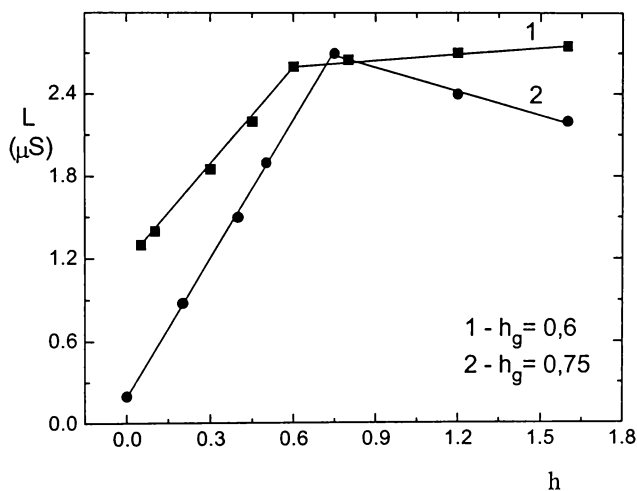


Figura 38. Dependența conductibilității sistemelor de raportul molar h , pentru rapoarte stoichiometrice izopropoxid de aluminiu/izopropoxid de cupru (1), respectiv izopropoxid de aluminiu/acetatul de cupru (2);
 1 - $C_{\text{izoprop.}} = 1,3 \cdot 10^{-1} \text{ M}$; 2 - $C_{\text{izoprop.}} = 1,6 \cdot 10^{-1} \text{ M}$

Din aceste date rezultă că, conductibilitatea sistemului crește odată cu raportul apă/izopropoxid de aluminiu (h) până la o anumită valoare, după care practic rămâne

constant. Punctul de inflexiune corespunde transformării soluției în gel, respectiv parametrului de gelifiere - h_g .

Se constată că valoarea parametrului de gelifiere este mai mare în cazul folosirii soluțiilor de izopropoxid de aluminiu:acetat de cupru ($h_g=0,75$), decât în cazul folosirii izopropoxidului de aluminiu:izopropoxid de cupru ($h_g=0,6$). Prin urmare utilizarea acetatului de cupru determină creșterea timpului de gelifiere, datorită stabilității mai mari a sistemului. Gelurile obținute sunt transparente, omogene și colorate în verde-albăstrui.

4.2.3. Obținerea și caracterizarea xerogelului

Gelurile obținute s-au uscat în etuvă la 120°C , timp de 2 h, transformându-se în xerogeluri. Acestea au fost supuse unor studii termogravimetrice și termodiferențiale, roentgenografice și spectroscopice în IR.

4.2.3.1. Studii termogravimetrice și termodiferențiale

Xerogelurile obținute au fost supuse analizei termogravimetrice și termodiferențiale. Datele experimentale obținute sunt prezentate în figurile 39 și 40.

Se observă că procesul de descompunere termică a celor două xerogeluri decurge similar, diferă doar pierderea totală de masă datorată compoziției gelurilor, fiind de 46% (figura 39) și de 78% (figura 40).

Din figura 39 se observă un prim efect endoterm la 140°C , însoțit de o pierdere mică de masă, corespunzător eliminării apei adsorbite și a alcoolului liber. Urmează o pierdere bruscă de masă, însoțită de un efect puternic exoterm, în jurul a 360°C , care s-a atribuit descompunerii și arderii grupărilor alchil legate de aluminiu și cupru în xerogel. În continuare nu mai au loc schimbări apreciabile de masă pe curba TG. Apare doar un pic endoterm la 520°C , care poate fi atribuit unei rearanjări structurale ale compușilor și un mic efect exoterm la 820°C , atribuit formării spinelului de aluminat de cupru.

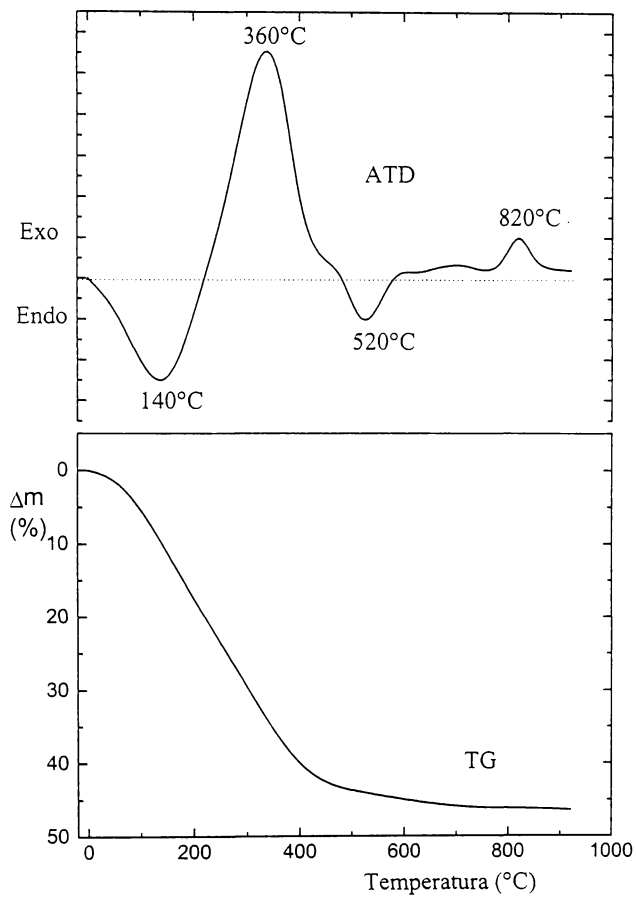


Figura 39. Curbele ATD și TG pentru xerogelul obținut din izopropoxid de aluminiu și izopropoxid de cupru

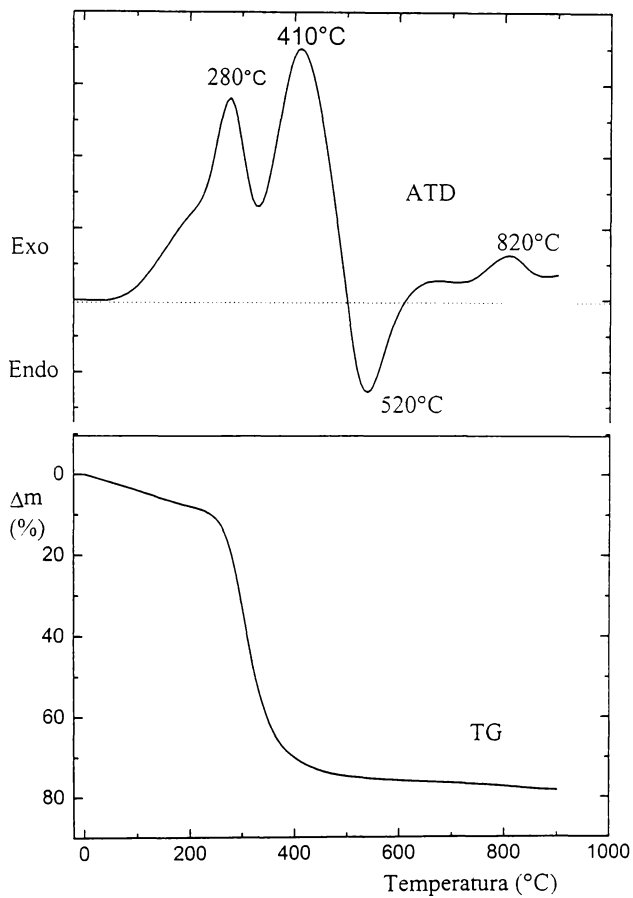


Figura 40. Curbele ATD și TG pentru xerogelul obținut din izopropoxid de aluminiu și acetat de cupru

Din figura 40 se constată un proces exoterm caracterizat printr-un umăr la 200°C și un pic la 280°C, cu o pierdere de masă corespunzătoare eliminării apei de constituție, respectiv a descompunerii acetatului de cupru. Urmează un efect puternic exoterm la 400°C, cu o pierdere importantă de masă pe curba TG, după care procesul descompunerii este aproape terminat. Pe curba ATD se observă un pic endoterm la 520°C, atribuit unor schimbări structurale complexe ce au loc și unul exoterm la 820°C corespunzător procesului de formare a spinelului de aluminat de cupru. Datele obținute sunt în concordanță cu datele din literatură [210].

4.2.3.2. Determinări spectroscopice în IR

Datele experimentale obținute sunt redată în figurile 41 și 42, respectiv tabelul 20.

Tabelul 20. Benzi de absorbție caracteristice în IR (cm^{-1})

xerogel (1)	xerogel (2)	Atribuire
500	500	$\nu[\text{AlO}_6]$
610	-	$\nu(\text{Cu-O})$
	680	$\nu(\text{Cu-O})$
780	-	$\nu[\text{AlO}_4]$
900	980	$\nu(\text{Al-O-Cu})$
1084	1034 ; 1084	$\nu(\text{Al-O}^i\text{Pr})$
1420	1420	$\nu(\text{C-H})$
-	1450	$\nu(\text{CO}_2)$
1520	-	$\nu(\text{C-H})$
-	1580	$\nu(\text{CO}_2)$
1620	-	$\delta(\text{OH})$
3450	3450	$\nu(\text{OH})$

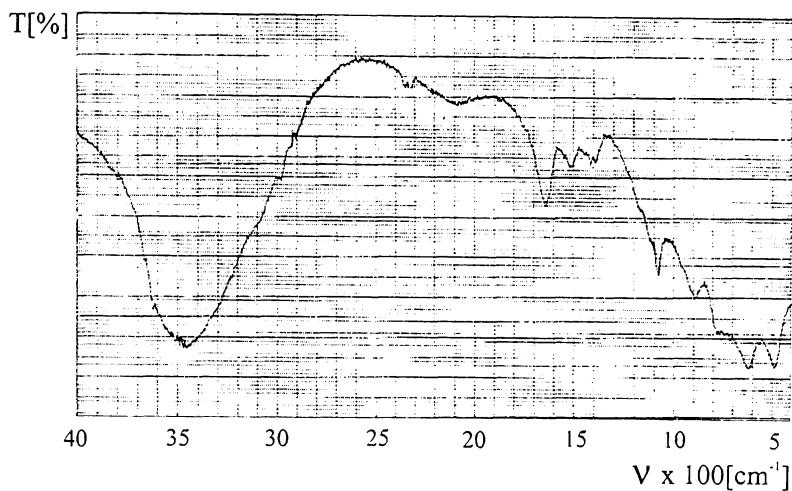


Figura 41. Spectrul IR pentru xerogelul (1), obținut din izopropoxid de aluminiu și izopropoxid de cupru

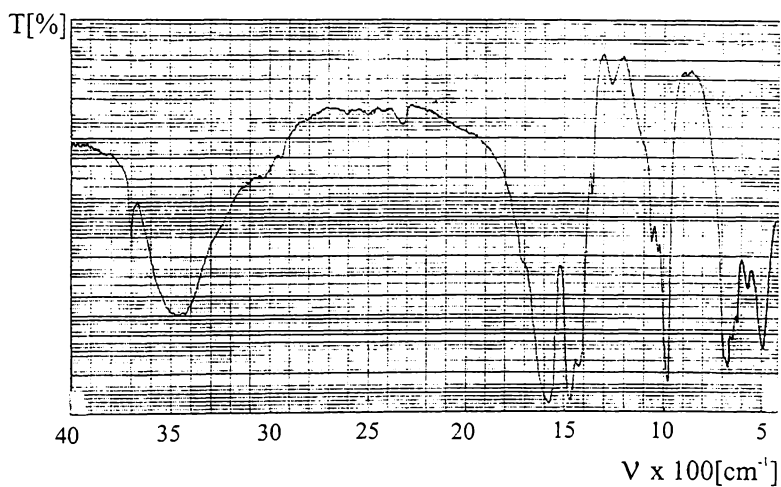


Figura 42. Spectrul IR pentru xerogelul (2) obținut din izopropoxid de aluminiu acetat de cupru

Analizând comparativ spectrele IR a celor două xerogeluri (figurile 41 și 42) provenite din precursori diferiți, se constată apariția unor benzi noi la 900 cm^{-1} respectiv 980 cm^{-1} atribuite legăturii heterometalice Al-O-Cu care se formează prin procesul sol-gel deja în faza de xerogel [209].

În spectrul IR al xerogelului provenit din amestec de alcoxi (1), se observă benzile caracteristice grupărilor $\nu(\text{C-H})$ din izopropoxid la 1420 cm^{-1} și 1520 cm^{-1} . Ligandii OⁱPr se leagă în compusul nou format în poziție terminală de aluminiu, fapt confirmat de apariția benzii de la 1084 cm^{-1} . Prezența grupărilor condensate $[\text{AlO}_4]$, respectiv $[\text{AlO}_6]$, este observată în ambele xerogeluri la 780 cm^{-1} , respectiv 500 cm^{-1} . Benzile de la 610 cm^{-1} și 680 cm^{-1} se datorează vibrațiilor legăturii $\nu(\text{Cu-O})$ din xerogel.

În spectrul IR al xerogelului provenit din amestec de alcoxid și acetat (2), se observă la 1450 cm^{-1} și 1580 cm^{-1} benzile, atribuite grupărilor carboxil din acetat. Formarea unui dimer este confirmată prin apariția benzilor de la 1034 cm^{-1} și 1084 cm^{-1} , atribuite grupărilor OⁱPr, care se leagă de aluminiu în punte respectiv terminal. Gruparea acetat ce funcționează ca un ligand bidentat se va lega în punte de cei doi atomi de aluminiu.

4.2.3.3. Studii roentgenografice

Studiile roentgenografice au aratat că xerogelurile obținute la 120°C sunt produse amorfe.

4.2.4. Obținerea și caracterizarea spinelului CuAl_2O_4

Xerogelurile obținute au fost supuse procesului de calcinare la diferite temperaturi. Temperatura de calcinare s-a ales ținând seama de începutul și sfârșitul procesului de cristalizare a oxizilor, date obținute din studiul termic al xerogelului.

Produsele obținute au fost supuse analizei IR și RX.

4.2.4.1. Studii roengenografice

Produsele obținute în procesul de calcinare au fost supuse analizei roengenografice. Difractogramele obținute la diferite temperaturi sunt redată în figura 43.

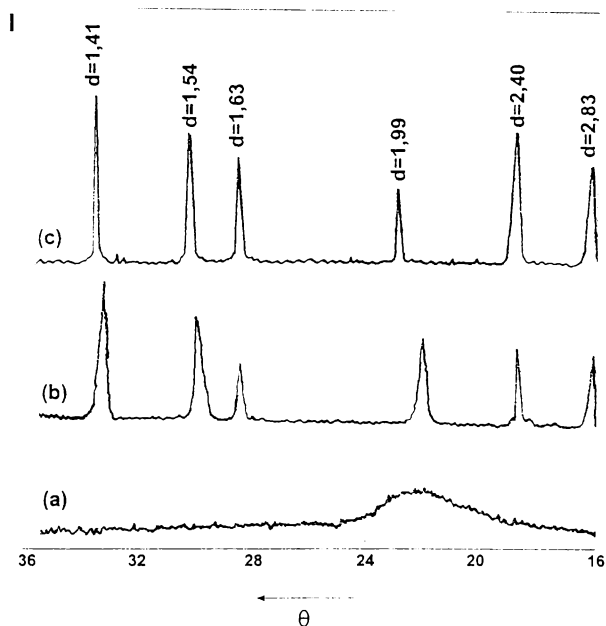


Figura 43. Spectrele RX pentru produsele, obținute din izopropoxid de aluminiu și izopropoxid de cupru - (1) și izopropoxid de aluminiu și acetat de cupru - (2), la diferite temperaturi
 a - 500°C [produselele (1) și (2)]; b - 800°C [produsul (1)];
 c - 800°C [produsul (2)]

Din aceste date rezultă că produsele obținute prin calcinare la 500°C au o structură amorfă în ambele cazuri. Produsele calcinate la 800°C sunt cristalizate, gradul de cristalizare fiind mai pronunțat în cazul produsului provenit din izopropoxid de aluminiu și acetat de cupru. La 800°C s-a terminat procesul de formare a spinelului

de CuAl_2O_4 , de culoare verzuie, fapt ilustrat prin distanțele interplanare "d". Aceste date sunt identice cu alte date găsite în literatură [210].

Prin urmare prin procedeul sol - gel se realizează același tip de oxizi de tip spinelic la temperaturi mai joase (800°C), față de procesul clasic (1250°C).

4.2.4.2. Studii spectroscopice în IR

Produsele obținute la 500°C și 800°C au fost supuse analizei IR. Spectrele IR sunt prezentate în figurile 44 și 45.

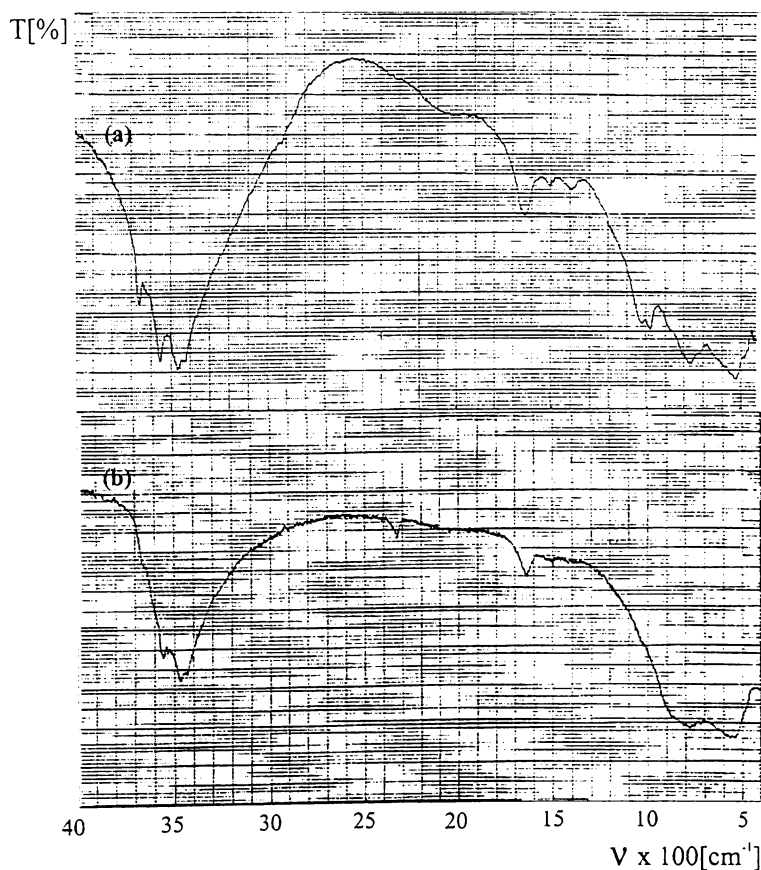


Figura 44. Spectre IR pentru compusul (1); a - 500°C ; b - 800°C

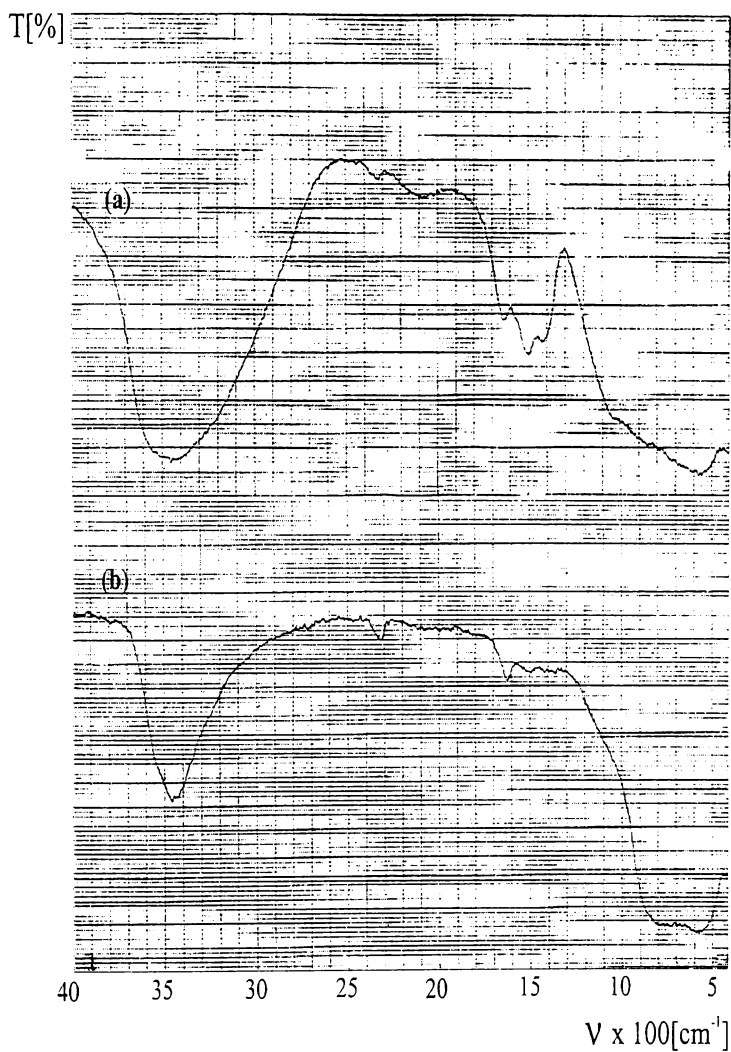


Figura 45. Spectre IR pentru compusul (2):

a - 500°C; b - 800°C

Benzile caracteristice ale produselor obținute la diferite temperaturi sunt redată în tabelul 21:

Tabelul 21. Benzi caracteristice în IR, cm^{-1}

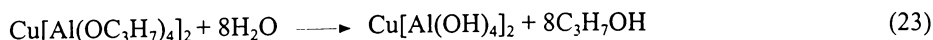
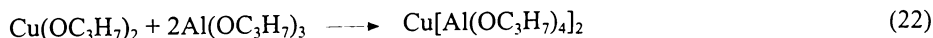
Compusul (1) $t = 500^\circ\text{C}$	Compusul (1) $t = 800^\circ\text{C}$	Compusul (2) $t = 500^\circ\text{C}$	Compusul (2) $t = 800^\circ\text{C}$	Atribuire
550	560	550	580	$\nu(\text{Cu-O})$
780	780	750	780	$\nu[\text{AlO}_4]$
1070	-	1070	-	$\nu(\text{C-H})$
1400	-	1400	-	$\nu(\text{C-H})$
1500	-	1500	-	$\nu(\text{C-H})$

Analizând spectrele IR prezentate se constată că pe măsură ce crește temperatura de calcinare, benzile corespunzătoare grupărilor alchil de la 1070 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} devin mai slabe, sugerând o evaporare treptată a componentilor organici reținuți în gel. La 800°C aceste benzi dispar, apărând benzile largi de absorbție la 550 cm^{-1} și 780 cm^{-1} , care indică formarea structurii spinelice CuAl_2O_4 [211-212].

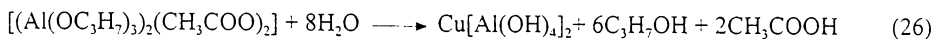
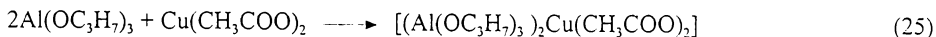
4.2.5. Chimismul procesului de formare a compusului spinelic

Pe baza datelor obținute și a datelor din literatură [211] se poate presupune următorul chimism al procesului sol-gel de formare a spinelului:

(1) -izopropoxid de aluminiu + izopropoxid de cupru



(2) - izopropoxid de aluminiu + acetat de cupru



Analizând mecanismul posibil de formare a spinelului de CuAl_2O_4 se constată, că în prima etapă indiferent de la ce precursori se pleacă, are loc formarea unui complex heterometalic mixt: $\text{Cu}[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]_2$, $[(\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3)_2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, fapt pus în evidență în xerogel, prin apariția legăturii Al-O-Cu la $900\text{-}980\text{ cm}^{-1}$. În prezența unui exces de apă, grupările alcoxid și acetat sunt înlăturate și se obține un oxid mixt hidratat, care prin calcinare la 800°C se va transforma în spinelul de aluminat de cupru pus în evidență prin spectrele RX.

4.2.6. Concluzii

S-a stabilit că prin procesul sol-gel, pornind de la soluții de izopropoxid de aluminiu și izopropoxid de cupru, respectiv izopropoxid de aluminiu și acetat de cupru, se obțin complecși heterometalici încă în faza de xerogel, în care s-au format legături de tipul Al-O-Cu.

Prin calcinarea acestor xerogeluri la temperaturi de 800°C se formează compuși spinelici de tipul CuAl_2O_4 .

Procesul sol-gel prezintă avantajul obținerii pulberilor de oxizi micști la temperaturi mai joase (800°C), decât în procesele clasice (1250°C), oxizi ce pot fi folosiți în tehnologia catalizatorilor de activitate ridicată.

4.3. Sistemul $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Un alt sistem în care se pot forma faze spinelice ce conțin cationi bivalenți și trivalenți cu rază mică este sistemul $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Acest sistem caracterizat printr-o frumoasă culoare albastră este cunoscut încă din antichitate, fiind folosit ca pigment pentru colorarea ceramicii și a emailului [214]

Studiul sistemului binar de oxizi s-a făcut, având drept precursori izopropoxidul de aluminiu și oxalatul de cobalt.

4.3.1. Obținerea soluției precursorilor

Pentru obținerea oxalatului de cobalt în soluție produsul solid s-a dizolvat într-o soluție de oxalat de amoniu.

Isopropoxidul de aluminiu s-a dizolvat în benzen în raport molar 1/10.

4.3.2. Obținerea gelului

Pentru obținerea gelului în soluția de oxalat de cobalt sub continuă agitare, la temperatura de 80°C s-a introdus treptat soluția de isopropoxid de aluminiu, timp de 30 minute.

4.3.3. Obținerea și caracterizarea xerogelului

Gelul obținut s-a uscat în etuvă la 120°C , când se obține xerogelul.

4.3.3.1. Studii termogravimetrice și termodiferențiale

Xerogelul obținut a fost supus analizei termodiferențiale și termogravimetrice. Datele experimentale obținute sunt prezentate în figura 46.

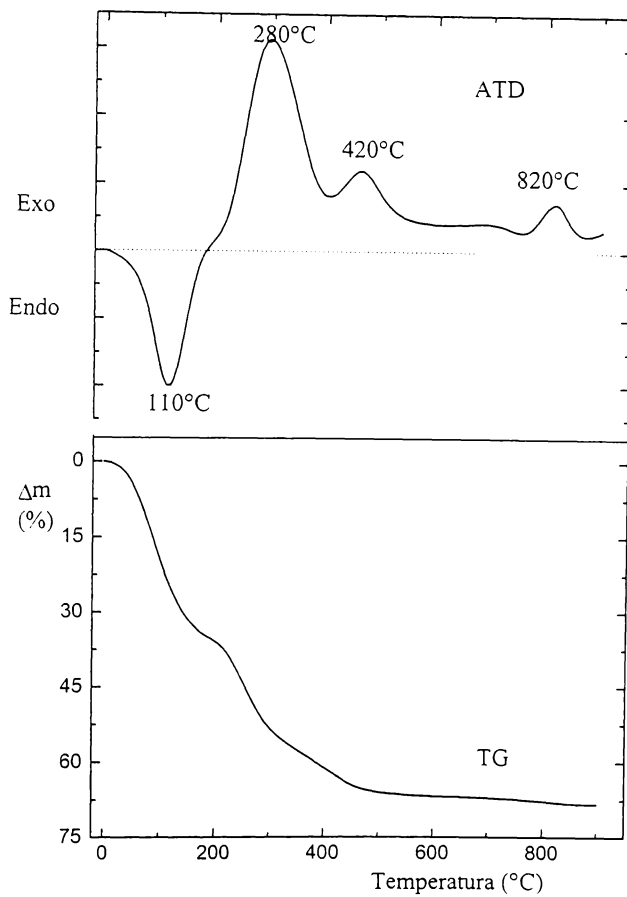


Figura 46. Curbele ATD și TG pentru xerogelul obținut din izopropoxid de aluminiu și oxalat de cobalt

În figura 46 se prezintă derivatograma unei mase oxidice binare CoOAl_2O_3 în raport molar 1/1 obținută prin metoda sol-gel. Din curba DTG se observă că procesul de descompunere este practic terminat la 600°C . Curba DTA se caracterizează printr-un efect endoterm la 110°C , ce corespunde eliminării apei fizice. Efectul puternic exoterm la 280°C corespunde descompunerii complexului format între isopropoxidul de aluminiu și oxalatul de cobalt. Efectul endoterm de la 460°C caracterizează începutul unor rearanjări structurale în compusul nou format. Definitivarea formării spinelului având loc la 820°C . Pierderea totală în masă este de 68%.

4.3.3.2. Studii spectroscopice în IR

Xerogelul obținut a fost supus studiului IR. Spectrele IR obținute sunt redate în figura 47, iar benzile caracteristice sunt prezentate în tabelul 22.

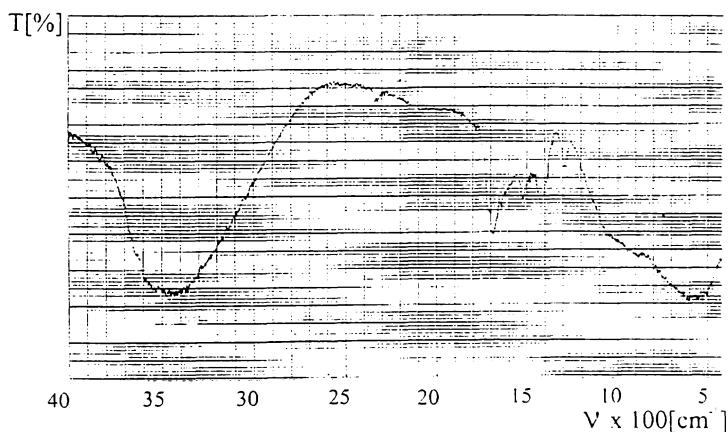


Figura 47. Spectrul IR pentru xerogelul obținut din izopropoxidul de aluminiu și oxalatul de cobalt

Tabelul 22. Benzi de absorbție caracteristice în IR (cm^{-1})

xerogel	Atribuire
600	$\nu(\text{Co-O})$
890	$\nu(\text{Al-O-Co})$
1084	$\nu(\text{Al-O}^i\text{Pr})$
1300	$\nu(\text{C=O})$
1420	$\nu(\text{C-H})$
1520	$\nu(\text{C-H})$
1690	$\nu(\text{C=O})$

Analizând spectrul IR al xerogelului se observă clar apariția benzilor caracteristice oxalatului prin $\nu(\text{C=O})$ la 1300 cm^{-1} și 1690 cm^{-1} dar și vibrațiile de valență caracteristice grupărilor alchil din izopropoxid de la 1420 cm^{-1} și 1520 cm^{-1} .

Banda de la 1084 cm^{-1} este atribuită liganzilor O^iPr care se leagă terminal de aluminiu în compusul nou format. O importanță deosebită o prezintă banda de la 890 cm^{-1} atribuită legăturii heterometalice Al-O-Co încă în faza de xerogel.

4.3.3.3. Studii roentgenografice

Din spectrul RX al xerogelului obținut la 120°C rezultă clar caracterul său amorf.

4.3.4. Obținerea și caracterizarea spinelului de CoAl_2O_4

Xerogelul obținut a fost calcinat la 800°C . Produsul obținut a fost supus unui studiu complex (analiză RX, spectroscopie IR, spectroscopie de reflexie în VIS).

4.3.4.1. Studii roentgenografice

Produsul obținut prin calcinare a fost supus analizei roentgenografice. Difractograma produsului obținut la 800°C, este prezentată în figura 48.

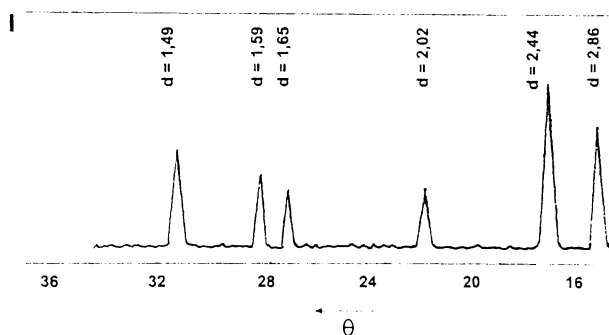


Figura 48. Difractograma produsului obținut la 800°C

Spectrele RX prezentate, confirmă prin poziția maximelor structura spinelică a oxidului format, CoAl_2O_4 . Aceste date sunt în acord cu literatura [213].

4.3.4.2. Studii spectroscopice în IR

Produsul obținut la 800°C a fost supus analizei IR. Spectrul IR al spinelului de aluminat de cobalt CoAl_2O_4 se prezintă în figura 49.

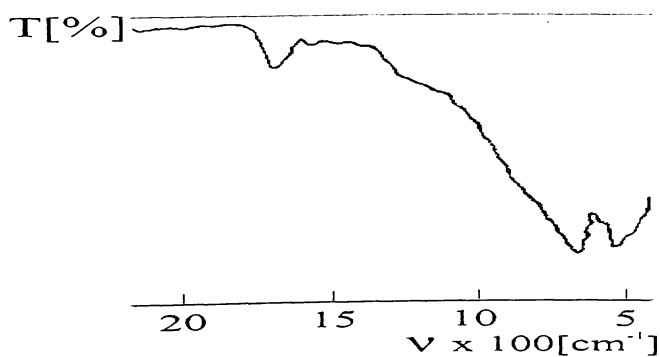


Figura 49. Spectrul IR pentru produsul obținut la 800°C

Din spectrul IR se observă apariția a două maxime la 550 și 675 cm^{-1} , ce se datorează ionului de Co^{2+} , ce apare coordonat tetraedric în spinel. Acest fapt este în concordanță cu datele din literatură [214].

4.3.4.3. Studii spectroscopice în VIS

Produsul solid obținut prin calcinare la 800°C a fost analizat prin spectroscopie în vizibil. În figura 50 se prezintă spectrul de reflexie în vizibil pentru produsul obținut.

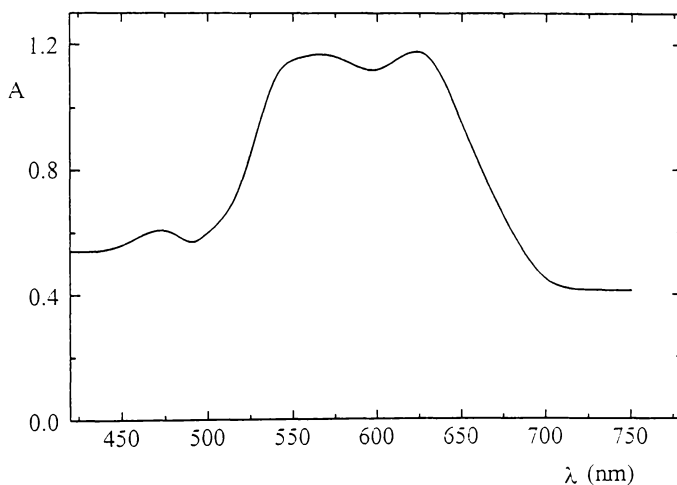
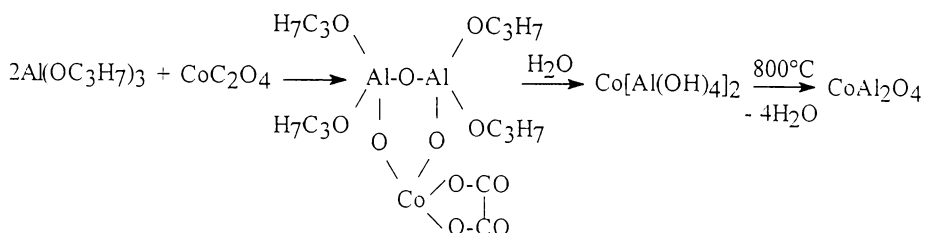


Figura 50. Spectrul de reflexie în vizibil al produsului obținut la 800°C

Din spectrul de reflexie în vizibil se constată apariția unui maxim de absorbție la $\lambda = 575\text{ nm}$, caracteristic Co^{2+} . Se confirmă astfel formarea spinelului de aluminat de cobalt la 800°C , în acord cu datele din literatură [215].

4.3.4.4. Chimismul procesului de formare a compusului spinelic

Pe baza determinărilor prezentate se poate presupune că reacția de formare a spinelului, având ca precursori izopropoxidul de aluminiu și oxalatul solubil de cobalt, este rezultatul formării în soluție a unui complex și decurge astfel [216]:



Analizând mecanismul posibil de formare a spinelului de aluminat de cobalt CoAl_2O_4 , se constată că în prima etapă ar fi posibilă formarea unui complex heterometalic în soluție, între cei doi precursori de alcoxid și oxalat, complex pus în evidență prin apariția legăturii Al-O-Co la 890 cm^{-1} în xerogel. Adăugarea de apă la complexul format conduce la un oxid de cobalt - aluminiu hidratat care la 800°C se va transforma în compusul spinelic, fapt dovedit de liniile caracteristicele spinelului: $d=2,44 \text{ \AA}$, $d=2,86 \text{ \AA}$, $d = 1,49 \text{ \AA}$ din spectrul RX.

4.3.5. Concluzii

Prin metoda sol-gel pornind de la soluții de izopropoxid de aluminiu și oxalat de cobalt se poate obține un complex heterometalic mixt în care legătura Al-O-Co se formează în faza de xerogel, fapt pus în evidență prin spectroscopie IR.

Prin calcinare la 800°C xerogelul se transformă în compusul spinelic CoAl_2O_4 la o temperatură mai scăzută decât prin metoda clasică, fapt dovedit prin spectre RX. Deci, prin acest procedeu sol-gel se obțin pulberi foarte fine cu nuanțe clare, la temperaturi joase ce pot fi utilizate ca pigmenți și la obținerea catalizatorilor.

4.4. Sistemul $\text{CoO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$

Formarea spinelului în sistemul $\text{CoO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ a fost studiat de numeroși cercetători datorită utilizării lui drept catalizator [222]. Cromul formează combinații stabile rezistente la temperaturi înalte, de tipul spinelilor, care cristalizează în sistem cubic.

Formarea compusului spinelic CoCr_2O_4 s-a studiat pornind de la un amestec de hidroxizi, obținuți prin hidroliza simultană a soluțiilor metanolice de clorură de cobalt și clorură de crom în mediu apos amoniacal. Multe precipitate de hidroxizi metalici se pot obține sub formă de geluri prin precipitarea unor săruri cu soluții apoase de amoniac. În general, sulfații sunt mai puțin folosiți datorită imposibilității de îndepărtare a anionului SO_4^{2-} prin spălare, fapt ce duce la obținerea unor geluri stabile. În cazul Cr^{3+} și Co^{2+} se preferă clorurile care, în funcție de condițiile experimentale, permit obținerea unor geluri de oxizi hidratați [217-221].

4.4.1. Obținerea soluției de precursori

Cantități cunoscute de CrCl_3 , respectiv $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, s-au dizolvat în alcool metilic absolut, obținând o soluție 0,1 M.

4.4.2. Obținerea gelului

Cele două soluții metanolice s-au introdus cu ajutorul a două pâlnii de separare într-un vas de reacție, într-un volum de soluție amoniacală 0,1 M în picături, timp de adăugare 30 minute, pH-l inițial =10, pH-l final = 8, temperatura de 60°C. Culoarea inițială gri închis se transformă în final în verde deschis, obținând un amestec de precipitate sub formă de soluție coloidală. Precipitatul coloidal se separă prin decantare, se spală de 2-3 ori cu alcool metilic.

4.4.3. Obținerea și caracterizarea xerogelului

Gelul se usucă în etuvă la 120°C, timp de 2h când se obține xerogelul.

4.4.4.1. Studii termogravimetrice și termodiferențiale

Xerogelul obținut a fost supus analizei termodiferențiale și termogravimetrice.

Datele experimentale obținute sunt prezentate în figura 51.

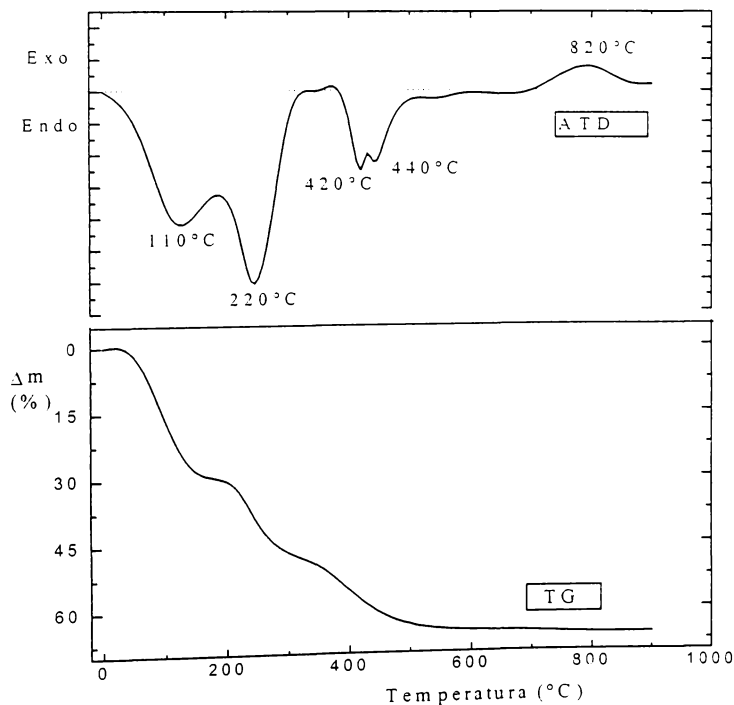


Figura 51. Curbele ATD și TG pentru xerogelul obținut din hidroxid de cobalt și hidroxid de crom

Efectele endoterme de la 110°C și 220°C sunt atribuite eliminării umidității, pierderea fiind de 38%. Efectul endoterm de la 420 - 440°C caracterizează începutul unor rearanjări structurale în compusul format, procesul definitivării culorii și formării compusului spinelic având loc la 820°C. Pierderea totală de masă este de 62 %.

4.4.4. Obținerea și caracterizarea compusului spinelic CoCr_2O_4

Xerogelul obținut a fost supus calcinării la 800°C . Produsul obținut a fost supus analizei RX, IR, și în VIS.

4.4.4.1. Studii roentgenografice

Produsul obținut prin calcinare la 800°C a fost supus analizei roentgenografice. Difractograma obținută se prezintă în figura 52.

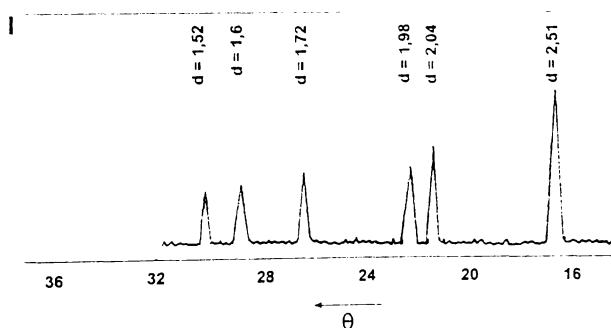


Figura 52. Spectrul RX al produsului obținut la 800°C

Din spectrul RX al produsului calcinat la 800°C rezultă că are loc formarea spinelului de CoCr_2O_4 , în acord cu datele din literatură [222].

4.4.4.2. Studii spectroscopice în IR

Produsul obținut la 800°C a fost supus analizei IR. Spectrul IR este prezentat în figura 53.

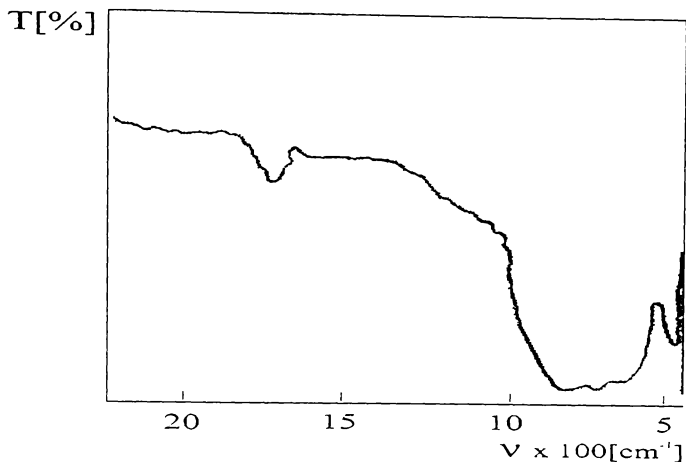


Figura 53. Spectrul IR pentru produsul obținut la 800°C

Din analiza spectrului în IR a masei oxidice binare calcinate la 800°C se constată prezența unui maxim pronunțat la 440 cm^{-1} , atribuit Cr^{3+} și a unui maxim extins în domeniul lungimilor de undă 680-570 cm^{-1} , atribuit formării spinelului de CoCr_2O_4 [225].

4.4.4.3. Studii spectroscopice în VIS

Produsul obținut prin calcinare la 800°C s-a supus analizei spectrofotometrice în vizibil. Spectrele de reflexie în vizibil sunt prezentate în figura 54.

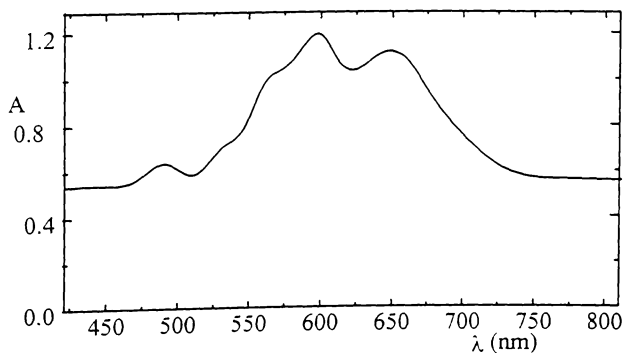
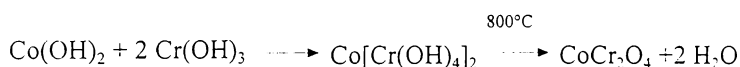


Figura 54. Spectrul de reflexie în vizibil pentru produsul obținut la 800°C folosind drept precursori hidroxizii

Din figura 54 se observă clar apariția a două benzi caracteristice Co^{2+} la $\lambda = 575$ nm și respectiv pentru Cr^{3+} la $\lambda = 675$ nm. Se confirmă astfel formarea spinelului de CoCr_2O_4 în acord cu datele din literatură [223].

4.4.5. Chimismul procesului de formare a compusului spinelic

Pe baza determinărilor prezentate se poate presupune următorul mecanism de formare a spinelului pornind de la hidroxid de cobalt și crom.



4.4.6. Concluzii

În concluzie, din datele prezentate rezultă că prin hidroliza simultană a soluțiilor metanolice de clorură de cobalt și crom în mediu apos amoniacal, se formează un gel coloidal de hidroxizi micști, în raport molar $\text{Co}^{2+}/\text{Cr}^{3+}=1:2$, care se transformă în compusul spinelic CoCr_2O_4 , prin calcinare la 800°C .

CAPITOLUL V

CONTRIBUTII LA OBTINEREA OXIZILOR MICSTI TERNARI PRIN PROCESUL SOL-GEL

5.1. Sistemul $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$

Studiul sistemului ternar $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ și formarea fazelor spinelice a fost urmărită într-un interval larg de compoziție și temperatură, prin metoda difractometrică [224]. Compușii oxidici obținuți prin metoda amestecului mecanic de oxizi nu sunt unitari, ei conțin în amestec și soluții solide.

Procedeul cel mai modern care asigură omogenitatea chimică, la nivel molecular, între componenți și obținerea unor compuși unitari, este procedeul sol-gel, ce constă în amestecul soluțiilor de alcoxizi metalici, urmată de hidroliza-condensarea acestora prin adaos de apă. În matricea unui alcoxid, înainte de gelifiere, se pot introduce și alți compuși anorganici solubili, cum sunt complecșii metalici, care reacționează cu alcoxidul în faza de soluție, formând un hibrid organic-anorganic, care prin calcinare la temperaturi mult mai scăzute se transformă în oxizi micști.

Studiul în sistemul ternar $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ s-a făcut pornind de la precursorii: izopropoxidul de aluminiu, oxalatul de cobalt și oxalatul de crom.

5.1.1. Obținerea soluției de precursori

Soluția de izopropoxid de aluminiu s-a obținut prin dizolvarea izopropoxidului solid în benzen în raport molar 1:10. Oxalatul de crom și oxalatul de cobalt s-au obținut prin amestecul unor soluții 0,1M de clorură de crom, respectiv azotat de cobalt cu o soluție de oxalat de amoniu 0,1M într-un raport molar stabilit pe baza unor studii pH-metrice și conductometrice .

5.1.1.1. Studii pH-metrice și conductometrice asupra formării oxalaților compleci de cobalt și crom

În scopul stabilirii raportului de combinare $Me/C_2O_4^{2-}$ -s-au efectuat titrări pH-metrice și conductometrice a soluțiilor 0,1M de azotat de cobalt, respectiv clorură de crom, cu soluții 0,1M oxalat de amoniu. Rezultatele obținute sunt prezentate în figurile 55 și 56.

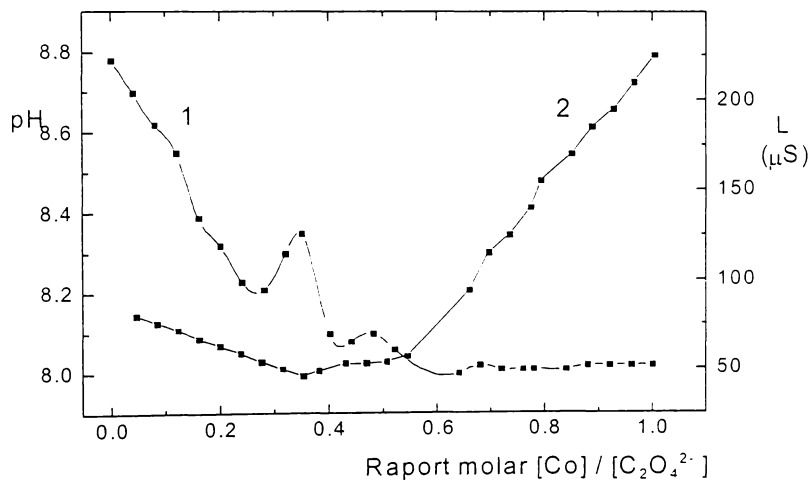


Figura 55. Curbe de titrare pentru soluții conținând 0,1M $Co(NO_3)_2$ și 0,1M $(NH_4)_2C_2O_4$
1 - titrare pH-metrică; 2 - titrare conductometrică

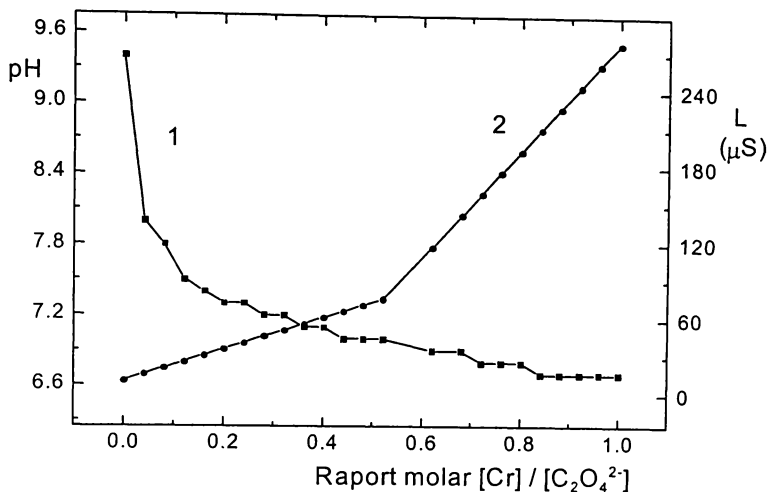


Figura 56. Curbe de titrare pentru soluții conținând $1 \cdot 10^{-1} \text{M CrCl}_3$ și $1 \cdot 10^{-1} \text{M (NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

1 - titrare pH-metrică; 2 - titrare conductometrică;

Din aceste date rezultă că prin adaosul unei soluții de sare de cobalt, respectiv de sare de crom, în soluția de oxalat de amoniu, se formează complecși în raport $\text{Me/C}_2\text{O}_4=1/3$, respectiv $1/2$. Această constatare este în acord cu alte studii din literatură [225-219].

5.1.1.2. Caracterizarea complecșilor de oxalat de cobalt și crom cu ajutorul spectrelor UV

Oxalații complecși de cobalt și crom, individual și în amestec au fost caracterizați prin spectre electronice în UV.

Pozițiile maximelor și coeficienții molari de extincție pentru soluțiile apoase ale complecșilor de oxalat de cobalt și oxalat de crom singuri, respectiv în amestec sunt prezentate în tabelul 23.

Tabelul 23. Spectrele electronice ale complexilor individuali și în amestec

Compusul	λ_{\max}	ϵ_{\max} ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$	233	2660
$[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$	190	3475
$[\text{Co}+\text{Cr}]_{\text{ox}}$	210	4880

Rezultă că prin amestecarea celor două soluții de oxalat se obține un compus ce se caracterizează printr-un nou $\lambda_{\max} = 210 \text{ nm}$ intermediar ca valoare între compuşii inițiali, cu un coeficient molar de extincție mai mic decât suma celor doi coeficienți a oxalatului de cobalt și a oxalatului de crom.

5.1.2. Obținerea gelului

Isopropoxidul de aluminiu s-a dizolvat în benzen, iar în soluția limpede s-au adăugat concomitent cele două soluții de oxalați complecși sub continuă agitare, în raport $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{CoO} = 0,5 : 0,5 : 1$. Întreaga masă de reacție s-a încălzit la 70°C , timp de 30 minute, când s-a obținut gelul.

5.1.3. Obținerea și caracterizarea xerogelului

Gelul s-a uscat în etuvă la 120°C , timp de 3 h obținându-se un xerogel, alb-verzui uniform, foarte fin.

5.1.3.1. Studii termogravimetrice și termodiferențiale

Xerogelul obținut a fost supus analizei termogravimetrice și termodiferențiale. Datele experimentale sunt prezentate în figura 57.

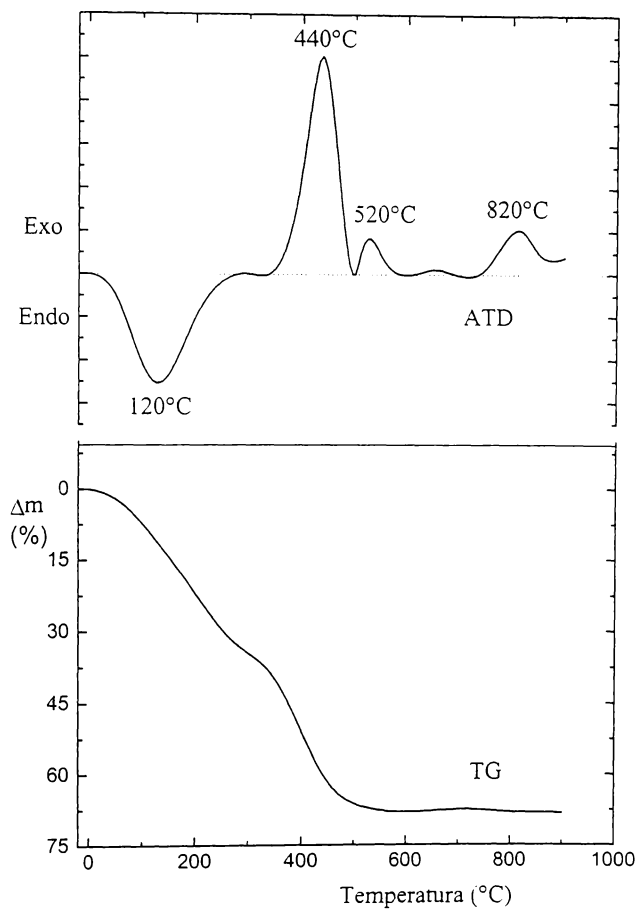


Figura 57. Curbele ATD și TG pentru xerogelul obținut din isopropoxid de aluminiu, oxalat de cobalt și oxalat de crom

Pierderea de masă de 68%, ce are loc până la temperatura de 800°C, se datorează eliminării apei adsorbite, a CO₂ a NH₃ și a apei rezultate din descompunerea compușilor organici. Pe curba ATD se observă un pic endoterm la 120°C, caracteristic procesului de deshidratare, urmat de un efect puternic exoterm, cu maxim la 440°C, corespunzător descompunerii complexilor organici formați. Se mai observă două picuri mici exoterme la 520°C și 820°C, atribuite începutului, respectiv finalizării formării compusului spinelic Co[AlCr]O₄.

5.1.3.2. Studii spectroscopice în IR

Xerogelul obținut a fost supus analizei IR. Spectrul IR este prezentat în figura 58.

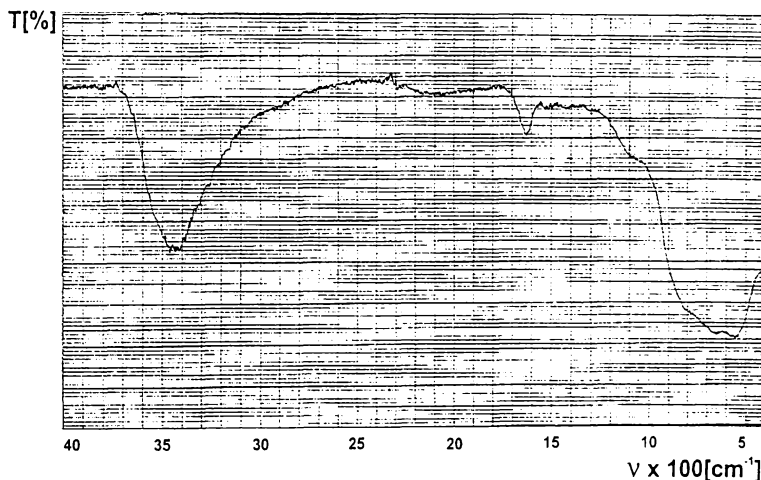


Figura 58. Spectrul IR al xerogelului

În xerogel se observă benzile caracteristice legăturilor Co-O respectiv Cr-O de la 530 cm⁻¹ și 620 cm⁻¹. Pe lângă acestea apare și un maxim la 850°C, caracteristic legăturii Co - O - Cr. În acord cu datele din literatură [224] legătura heterometalică se formează deci încă în faza de xerogel.

5.1.4. Obținerea și caracterizarea compusului spinelic $\text{Co}[\text{AlCr}]\text{O}_4$

Xerogelul obținut a fost calcinat la 800°C . Produsul obținut a fost supus analizei RX, IR .

5.1.4.1. Studii roentgenografice

Produsul obținut la 800°C a fost supus analizei roentgenografice. Difractograma obținută este prezentată în figura 59.

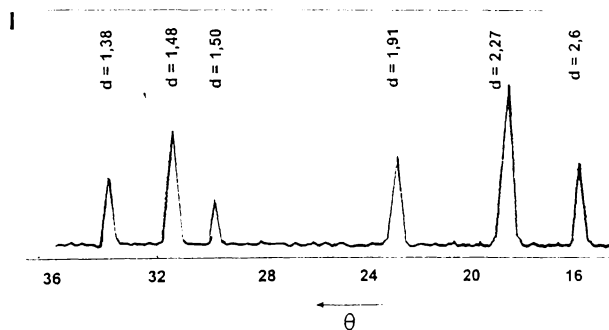


Figura 59. Spectre RX pentru produsul obținut la 800°C

Din spectrul RX al produsului calcinat la 800°C se constată apariția liniilor caracteristice formării spinelului $\text{Co}[\text{Al Cr}]\text{O}_4$, în sistemul ternar, în acord cu datele din literatură [213].

5.1.4.2. Studii spectroscopice în IR

Produsul obținut calcinat la 800°C a fost supus analizei IR. Spectrul IR obținut este prezentat în figura 60.

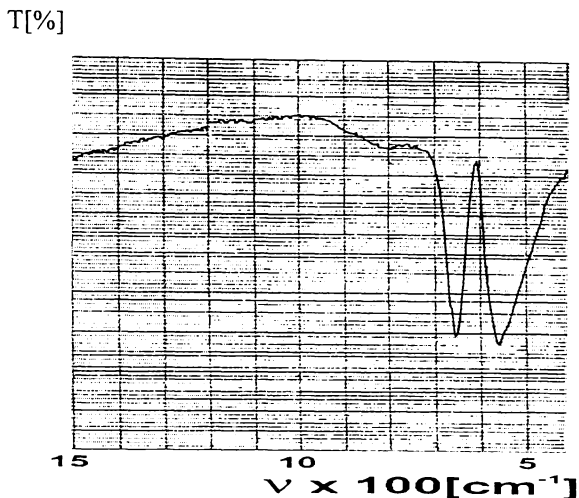


Figura 60. Spectrul IR al produsului calcinat la 800°C

În produsul calcinat la 800°C, apar distincte doar două maxime la 550 cm^{-1} , respectiv 650 cm^{-1} , caracteristice oxizilor miști de tip spinelic $\text{Co}[\text{AlCr}]_2\text{O}_4$, ceea ce este în concordanță cu datele din literatură [230].

5.1.5. Concluzii

Cercetările efectuate au arătat ca prin procedeul sol-gel, pornind de la un amestec de soluții de izopropoxid de aluminiu, oxalat de cobalt și oxalat de crom, se obține un complex heterometalic mixt, în care legătura Co-O-Cr se formează în faza de xerogel. Formarea complexului în soluție s-a pus în evidență și prin spectre electronice în UV.

Prin calcinare la 800°C se formează un compus ternar cu structură spinelică $\text{Co}[\text{AlCr}]_2\text{O}_4$. Pe baza acestor studii s-a tras concluzia că prin procedeul sol-gel se pot obține produși de puritate înaltă (fără Cl^- sau SO_4^{2-}), ce pot fi folosiți în tehnologia catalizatorilor de activitate ridicată.

CAPITOLUL VI

PROCESE TEHNOLOGICE

Pe baza datelor experimentale s-au elaborat două procese tehnologice de obținere a oxizilor metalici prin procesul sol - gel.

6.1. Obținerea oxizilor metalici din soluții de alcoxi

Procesul de obținere a oxizilor metalici din soluții de alcoxi de aluminiu și soluții de alcoxi de metale (figura 61) presupune următoarele faze:

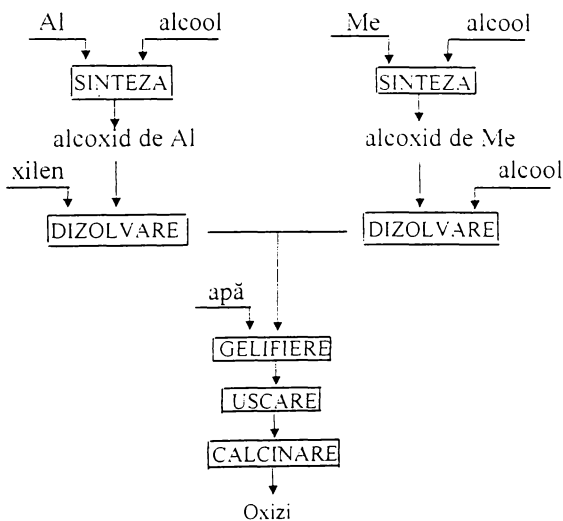


Figura 61. Schema procesului de obținere a oxizilor metalici din soluții de alcoxid de aluminiu și alcoxi metalici

- Sinteza aloxidului de aluminiu prin tratarea la 80°C a aluminiului metalic cu alcool (alcool izopropilic):
- Dizolvarea aloxidului de aluminiu în xilen 80°C:

- Gelifierea prin amestecarea soluțiilor de alcoxid de aluminiu și alcoxizi de metale, respectiv adaos de apă, la 80°C, când rezultă gelul corespunzător;
- Uscarea gelului la 120°C cu formare de xerogel;
- Calcinarea xerogelului la temperaturi bine definite, când se formează oxizi metalici sub formă de pulbere sau de tip spinelic ($t \geq 800^\circ\text{C}$) cu proprietăți specifice, necesare aplicării în diferite domenii;

6.2. Obținerea oxizilor metalici din soluții de alcoxizi și complecși metalici

Procesul de obținere a oxizilor metalici din soluții de alcoxid de aluminiu și soluții de complecși metalici (figura 62) este format din fazele:

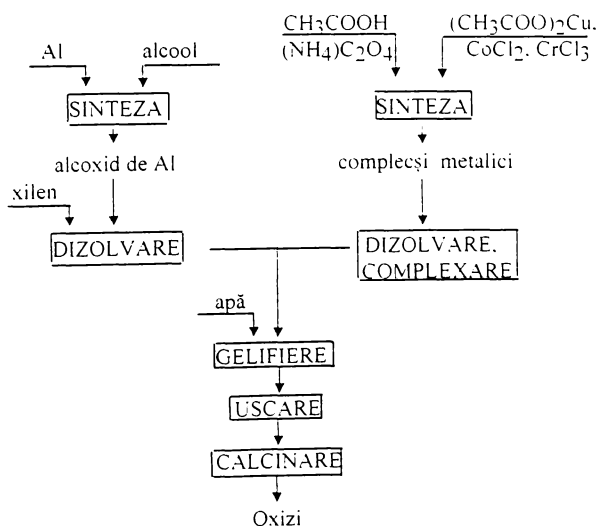


Figura 62. Schema procesului tehnologic de obținere a oxizilor metalici din soluții de alcoxid de aluminiu și soluții de complecși metalici

- Sinteza alcoxidului de aluminiu;
- Dizolvarea alcoxidului de aluminiu;
- Dizolvarea la 80°C a sărurilor metalice în soluții de acid acetic (CuCl_2) sau soluții de oxalat de amoniu (CoCl_2 , CrCl_3) cu formarea complecșilor corespunzători, în soluție;
- Gelifierea prin amestecarea soluțiilor de alcoxid de aluminiu și soluțiile de complecși metalici, când se formează gelul;
- Uscarea gelului la 120°C, cu formare de xerogel;
- Calcinarea xerogelului și obținerea oxizilor;

CONCLUZII GENERALE

Cercetările efectuate, prezentate în această teză s-au axat pe studiul proceselor de obținere, prin metoda sol-gel, a oxizilor metalici simpli (Al_2O_3) și multicompenți (binari: $\text{CuO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ și ternari $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$), utilizând ca precursori alcoxizii metalici în solvenți organici (izopropoxidul de aluminiu) simplu sau modificat cu agenți complexanți (acid acetic, acid oxalic, etilenglicol) respectiv alcoxizii metalici și săruri solubile.

1. S-a efectuat un studiu de literatură (230 referințe bibliografice) asupra procesului *sol-gel*, insistând în special asupra mecanismului de hidroliză-condensare care stă la baza acestui proces.

2. S-a efectuat o prezentare și o sistematizare a datelor din literatură, referitor la hidroliza-condensarea ionului de aluminiu din săruri anorganice, în mediu apos și din alcoxizi de aluminiu, în solvenți organici.

3. S-a efectuat un studiu privind obținerea și caracterizarea fizico-chimică a cinci alcoxizi de aluminiu: metoxid, etoxid, izopropoxid, butoxid și amiloxid în scopul alegerii precursorului ce s-a folosit ulterior pentru studiul procesului sol-gel. Pe baza acestor determinări s-a ales ca precursor izopropoxidul de aluminiu. În literatură nu s-au găsit studii, privind influența agenților complexanți asupra procesului de hidroliză-condensare al izopropoxidului de aluminiu și nici influența acestora, asupra proprietăților morfologice ale xerogelului obținut.

4. S-a determinat cu ajutorul metodei conductometrice parametrul de gelifiere (h_g), o caracteristică importantă a procesului de hidroliză-condensare. Prin cercetările efectuate, s-a stabilit că în prezența acidului acetic, etilenglicolului și a acidului oxalic, domeniul de hidroliză-condensare se mărește de la $h_g=2$ în absența agenților complexanți, la $h_g= 2,5-3$ în prezența acestora, ca urmare a formării unor compuși micști cu structuri noi.

5. S-a determinat influența principalilor factori ca: raport de hidroliză (h); raport de complexare (x); temperatură; timp, asupra formării gelului de izopropoxid de aluminiu simplu și modificat cu agenți complexanți cu anumite proprietăți.

6. Pe baza datelor obținute din analiza termogravimetrică, spectre RX și IR s-a ajuns la concluzia, că xerogelurile de alumina simple, sunt compuse în principal din boehmită ce conține 1,7 moli H_2O/Al . Incălzirea acestora la temperaturi $>300^\circ C$, determină deshidratarea și rearanjarea structurală, obținându-se o serie de aluminați de tranziție spre $\alpha-Al_2O_3$. În prezența acidului acetic, a etilenglicolului și a acidului oxalic xerogelurile conțin alături de alcoxid și grupările coordonate COO^- , OH^- și respectiv $(COO^-)_2$ care prin calcinare la $t > 300^\circ C$ modifică caracteristicile morfologice ale oxidului de aluminiu.

7. Datele experimentale obținute au arătat, că proprietățile xerogelului sunt controlate de reacțiile ce au loc pe suprafața gelului și anume, înlăturarea grupărilor hidroxil. Acest proces se realizează fie prin deshidratarea termică, fie cu ajutorul unor agenți complexanți.

a. Deshidratarea termică determină o serie de schimbări structurale însoțite de scăderea suprafeței specifice și creșterea dimensiunii razei medii a porilor.

b. Adăugarea agenților complexanți în soluția de alcoxid, duce la obținerea unor xerogeluri cu suprafețe specifice dependente de natura agentului complexant. Distribuția dimensiunii porilor este puternic afectată, o distribuție uniformă cu pori mici, obținându-se la adăugarea acidului oxalic. Spectrele IR au pus în evidență coordinarea grupărilor COO^- , respectiv OH^- la izopropoxidul de aluminiu, ceea ce înseamnă o creștere a numărului de coordonare a aluminiului de la 4 la 6, fapt evidențiat prin maximul larg ce apare în spectrul IR la 600 cm^{-1} . Această schimbare a numărului de coordonare influențează microstructura xerogelului.

8. Suprafața specifică mare și dimensiunea porilor mică, caracteristici importante ale xerogelului de alumina, sunt proprietăți ce nu se pot obține prin metodele clasice. Datorită acestor proprietăți xerogelurile de alumina pot fi folosite în diferite procese de filtrare, separare, cataliză și în cromatografie.

9. Procesul sol-gel s-a utilizat și pentru obținerea unor oxizi multicompenți, prezentând avantajul că se obțin produși unitari, la temperaturi mai joase (800°C) comparativ cu procedeele clasice ce necesită $t > 1000^{\circ}\text{C}$.

10. S-au sintetizat prin procesul sol-gel oxizi multicompenți binari în sistemele: $\text{CuO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, respectiv ternari: $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$. Xerogelurile oxizilor binari, pot fi folosite ca atare, drept catalizatori sau dacă se calcinează la 800°C se obțin structuri spinelice, stabile și se pot folosi ca pigmenți.

11. S-au elaborat două procese tehnologice de obținere a oxizilor micști prin procesul sol-gel.

12. Cercetările teoretice legate de studiul procesului sol-gel, au fost folosite pentru realizarea unor cercetări aplicative legate de obținerea unor membrane ceramice, în cadrul unui contract de cercetare finanțat de Ministerul Cercetării și Tehnologiei. O parte din rezultatele prezentate în teză au fost comunicate la manifestări științifice naționale și internaționale, respectiv au constituit obiectul a 10 lucrări științifice publicate în reviste de specialitate și volume ale unor manifestări științifice.

BIBLIOGRAFIE

1. C.J.Brinker și G.W.Scherer "Sol-Gel Science", Academic Press, N.Y. (1990)
2. V.Gottardi, J.Non-Cryst.Solids, 48, 19 (1982)
3. H.Schmidt, H.Scholze și A.Kaiser, J.Non-Cryst.Solids, 63, 11 (1984)
4. Z.Zarzycki, J.Non-Cryst.Solids, 82, 21 (1986)
5. S.Sakka, J.Non-Cryst.Solids, 100,142 (1988)
6. D. Avnir, Mater.Res.Soc.Symp.Proc.73, 321(1986)
7. H.Schmidt, J.Non-Cryst.Solids, 100, 51 (1988)
8. J.Livage, Chem.Scripta, 28, 9 (1988)
9. J.Livage, M.Henry și P.J.Jolivet "Chem.Process of Adv. Materials." J.Wiley&Sons, (1992) p. 223-226
10. E.Matijevic, Ann.Rev.Mater.Sci., 15, 483 (1985)
11. A.Vioux și D.Leclercq, Heterog.Chem.Rev. 3, 65 (1996)
12. D.C. Bradley, Chem.Rev., 88, 1317 (1989)
13. Maria E.Pozo de Fernandez, C.Kang și P.L.Manganon, Chem.Eng.Progr.,49. (1993)
14. S.Rezgui, B.C.Gates, S.L.Burkett și M.E.Davis, Chem.Mater. 6, 2390 (1994)
15. S.Acosta, R.J.P Corrin, D.Le Clercq, P.H.Mutin și A.Vioux, J.Non.Cryst.Solids, 170, 234 (1994)
16. H.Bloom și J.O'M Bokris, J.Phys.Chem., 61, 515 (1957)
17. J. Zarzycki și F.Naudin, J. Chim-Phys., 58, (7-8), 830 (1961)
18. A.Atkinson, J.A.Hearne și C.F.Knights, J.Chem.Soc., 2371, (1989)
19. A.D.Irwin, J.S.Holmgren și J.Jonas, J.Mater.Sci., 23, 2908 (1988)
20. H.Dislich, J.Non.Cryst.Solids., 57, 371 (1983)
21. H.Dislich, P.Hinz zR.Kaufmann, U.S.Patent 3847583 (1974)
22. N.J.Arfsen, J.Non.Cryst.Solids., 63, 243 (1984)
23. R.Brace și E.Matijevic, Adv.Ceram.Mater., 35, 3691 (1978)
24. S.Kratochvil și E.Matijevic, Adv.Ceram.Mater., 2(4), 798 (1987)
25. H.H.Willard și N.K.Tang, J.Am.Chem.Soc.,59, 1190 (1937)
26. J.E.Blendell, H.K.Boven zR.L.Coble, Am.Ceram.Soc.Bull., 63 (6), 797 (1984)

27. E.Matijevic, *Adv.Ceramics* 21, 423 (1987)
28. C.B.Hurd, *Chem.Rev.*, 22, 403 (1978)
29. S.S.Kistler, *J.Phys.Chem.*, 36, 52 (1932)
30. R.Roy, *J.Am.Ceram.Soc.*, 39, 344 (1969)
31. R.M.Dell, "Reactivity of Solids", 553-566 (1972)
32. H.Dislich, *Angew.Chem.*, 10 (6), 363 (1971)
33. J.L.Woolfrey și J.R.Bartlett, *J.Australas Ceram.Soc.*, 31 (112), 53 (1995)
34. C.Favotto, A.Margaillan și A.Rubin, *Ann.Chim.(Paris)*, 21(1), 13 (1996)
35. J.Guilment, O.Pocelet, J.Rigola și S.Truchet, *Vib.Spectrosc.*, 11 (1), 37 (1996)
36. A.V. Galakhov și V.Shevchenko, *J.Europ.Ceram.Soc.*, 8, 177 (1991)
37. B.E.Yoldas, *J.Mater.Sci*, 10, 1856 (1975); 12, 1203 (1977)
38. B.E.Yoldas, *J.Non.Cryst.Solids.*, 100, 375 (1986)
39. H.Nakabayashi et.al., *Mater.Res.Bull.*, 23, 555 (1988)
40. K.E.Gonzalves, T.D.Xiao, G.M.Chow, X.Chen și P.R.Strutt., *Am.Chem.Soc.*, 34 (1), 362 (1993)
41. I.D.Watkins, *J.Australas Ceram.Soc.*, 31 (112), 65 (1995)
42. B.Ben Nissan, M.E.Anast, J.M.Bell et. al., *J.Australas Ceram. Soc.*, 31 (112), 75 (1995)
43. S.C.Farmer și A.Sayer, *Ceram.Eng.Sci.Proc.*, 16 (5), 1101 (1995)
44. J.Smid, C.G.Avci, V.Guenay, R.A. Terpstra, J.O.Van Eijk, *J.Membr.Sci.*, 12(1), 85 (1996)
45. M.Ruehle, *J.Eur.Ceram.Soc.*, 16 (3), 353 (1996)
46. J.Livage, M.Henry și C.Sanchez, *Progr. Solid State Chem.*, 18, 259 (1988)
47. C.Sanchez, J.Livage, M.Henry și F.Babonneau, *J. Non.Cryst.Solids*, 100, 65 (1988)
48. C.J.Brinker, *J.Non.Cryst.Solids*, 100, 31 (1988)
49. J.Livage și C.Sanchez, *J.Non.Cryst.Solids*, 145, 11 (1992)
50. D.C. Bradley, R.C. Mehrotra și D.P.Gaur, 'Metal Alkoxides', Academic Press, Londra, (1978)
51. J.C.Pouxviel, J.P.Boilot și J.Livage, *J.Non.Cryst. Solids*, 121, 153 (1986)
52. L.Hubert-Pfalzgraf și J.Riess, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, 11, 4348 (1968)

53. K.G.Caulton și L.G.Hubert- Pfalzgraf, *Chem.Rev.*, 90, 969 (1990)
54. S.Doeujj, M.Henry, C.Sanchez și J.Livage, *J.Non.Cryst.Solids*, 89, 206 (1987)
55. E.J.A.Pope și J.D.Mackenzie, *J.Non.Cryst.Solids*, 87, 185 (1986)
56. F.Babonneau, L.Coury și J.Livage, *J.Non.Cryst.Solids*, 121, 153 (1990)
57. K.D.Budd și S.K.Dey, *Mater.Res.symp.Proc.*, 73, 711 (1986)
58. P.Toledano, M.In și C.Sanchez, *Chem.Rev.Acad.Sci.Fr.*, 313, 1247 (1991)
59. A.Leaustic, F.Babonneau și J.Livage, *Chem.Mater.*, 1, 248 (1989)
60. C.Sanchez și M.In, *J.Non.Cryst.Solids*, 147&148, 1 (1992)
61. H.Unumana și T.Toloka, *J. Mater.Sci.Lett*, 5 (1986)
62. R.Nass și H.Schmidt, *J.Non.Cryst.Solids*, 121, 329 (1990)
63. T.Yogo și I.Iwahara, *J.Mater.Sci*, 27, 1499 (1992)
64. K.Tadanaga, T.Iwami, N.Tohge și T.Minami, *J.Sol-Gel Sci.Tech.*, 3, 5 (1994)
65. Kirk-Othomer "Enciclopedia of Chemical Technology" vol.2 ed.III, J.Wiley & Sons. N.Y., (1987), p.1-17
66. F.G.R.Gimblett "Inorganic Polymer Chemistry", Butterwoorths, Londra1963.p.124-361
67. D.C. Bradley, *Coord.Chem.Rev.*, 2 (3), 299 (1967)
68. F.A.Cotton și G.Wilkinson "Advanced Inorganic Chemistry" ed.II, Interscience, N.Y., (1996), p. 445
69. C.F.Baes și R.E.Mesmer "The Hydrolysis of Cations", J.Wiley&Sons, N.Y., (1976)
70. V.Baran, *Coord.Chem.Rev.*, 6, 65 (1971)
71. J.P.Hunt, "Metal Ions in Aqueous Solution", Benjamin Inc., N.Y., (1963)
72. R.E.Mesmer și C.E.Baes, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 10, 2290 (1971)
73. H.Matsui, *Bull.Chem.Soc.Japan*, 47, 2603 (1974)
74. W.L.Olson și L.J.Bauer, *Mater.Res.Soc.Symp. Proc.*, 187 (1987)
75. M.Ardon și B.Magyar, *J.Am.Chem.Soc.*, 106, 3359 (1984)
76. M.Ardon, A.Bino și K.Michelson, *J.Am.Chem.Soc.*, 109, 1986 (1987)
77. B.E.Yoldas, *Am.Ceram.Soc.Bull*, 54, 286 (1975)
78. G.Philipp și H.Schmidt, *J.Non.Cryst.Solids*, 63, 283 (1984)
79. L.F.Nazar și L.C.Klein, *J.Am.Ceram.Soc.*, 71, 685 (1988)

80. T.Assih, A.Ayral, M.Abenozo și J.Phalippou, *J.Mater.Sci.*, 23, 3326 (1988)
81. F.R.Wemuch și W.J.Knapp, *J.Am.Ceram.Soc.*, 56, 401 (1973)
82. O.Yamaguchi și H.Omaki, *J.Jpn Powder and Powder Metalurgy*, 22, 202 (1975)
83. O.Yamaguchi și H.Tonami, *Chem.Lett.*, 799, (1976)
84. E.Kostic, S.J.Kiss, S.Koskovic și D.Cerovic, *J.Serb.Chem.Soc.*, 58,(3-4), 221 (1993)
85. T.Takahashi, T.Yoshio, *J.Non.Cryst.Solids*, 42, 157 (1980)
86. S.Bach, M.Henry, N.Baffier și J.Livage, *J.Solid State Chem.*, 88, 325 (1990)
87. O.Yamaguchi și Y.Ito și Y.Nakajima, *Chem.Lett.*, 401 (1976)
88. R.Morimo, *Mat.Res.Bull.*, 24, 175 (1989)
89. H.K.Perkins, *J.Chem. Phys.*, 46, 2398 (1967)
90. K.H.Yo, K.H.Yoon, *Mater.Res.Bull.*, 24, 1 (1989)
91. A.Pebler și R.G.Charles, *Mat.Res.Bull...*, 24, 1069 (1989)
92. H.Schmidt, H.Scholze și A.Kaiser, *J.Non.Cryst.Solids*. 63, 1 (1984)
93. A.Dony și P.Odier, *Mater.Res.Bull.*, 24, 1119 (1989)
94. O.Yamaguchi, Y.Ito și K.Shimizu, *Bull.Chem.Soc.Jpn*. 53, 275 (1980)
95. H.Schmidt și H.Walter, in *Proc. 4th Int.Conf. on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, N. Y., (1990)
96. G.Philipp și H.Schmidt, *J.Non.Cryst Solids*, 63, 283 (1984)
97. P.Papet și N.LeBans, *J.Mater.Sci.*, 24, 3850 (1989)
98. J.C.Dehsikar, *J.Non.Cryst.Solids*, 87, 343 (1986)
99. D.Kundu și D.Ganguli, *J.Mater.Sci.Lett.*, 5, 293 (1986)
100. F. Ribot, p.Toledano și C.Sanchez, *Chem.Mater.*, 3, 759 (1991)
101. P.Toledano, M.In și C.Sanchez, *C.R.Acad.Sci.France*, 311, 1161 (1990)
102. A.M.Klonkowski și C.W.Schlaepfer, *J.Non.Cryst.Solids*, 149, 189 (1992)
103. A.M.Klonkowski, K.Koehler și C.W.Schlaepfer, *J.Mater.Chem.* 3, 105 (1993)
104. A.M.Klonkowski, K.Koehler, T.Widernik și B.Gobelna, *J.Mater.Chem.* 6(4),579(1996)
105. M.W.Ellsworth și B.M.Novak, *Am.Chem.Soc.*, 33 (1), 1089 (1992)
106. F.Babonneau, J.Megnet și S.Dire, *Am.Chem.Soc.*, 34 (1), 243 (1993)
107. J.Wen, K.Jordens și G.L.Wilkes, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, 435, 1207 (1996)

108. S.Shigekazu, *Int.J.Soc.Mater.Eng. Resours*, 4(1), 103 (1996)
109. W.Jianyo,G.L.Wilkes, *Chem.Mater.* 8 (8), 1667 (1996)
110. H.K.Schmidt, *NATO ASI Ser.E*, 297, 47 (1995)
111. N.Tohge și T.Minami, *Sol-Gel Optics II*, 587 (1992)
112. H.Schmidt, *Mater.Res.Soc.Symp.Proc.*, 171, 3 (1990)
113. H.Schmidt, *J.Sol-Gel Sci.&Technol.*, 1, 217 (1994)
114. R.D.Noble și S.A.Stern,“*Membrane Separations Technology. Principles and Applications*, Elsevier, Amsterdam, (1995), p.1-30
115. H.P.Hsieh, “*Inorganic Membranes for Separation and Reaction*”,Elsevier,1996, p.1-142
116. A.J.Burggraaf și L.Cot,“*Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*”,Elsevier, (1996), p.21-324
117. H.P.Hsieh, R.R.Bhave și H.L.Fleming, *J.Membr.Sci.*, 39, 221 (1988)
118. A.F.M.Leeaars, K.Keizer și A.J.Burggraaf, *J.Mater.Sci.*, 19, 1077 (1984)
119. A.F.M.Leeaars și A.J.Burggraaf, *J.Colloid Interface Sci.* 105, 27 (1985)
120. F.T.Tiller și C.D.Tsai, *J.Am.Ceram.,Soc.*,69, 882 (1986)
121. C.L.Glaves, P.J.Davis, K.A.Moore, D.M.Smith și H.Ph.Hsieh, *J.Colloid Interface Sci.*, 133, 337 (1989)
122. H.P.Hsieh, *A.I.Ch.E. Symp.Ser.*, 84(261), 1 (1998); 85 (268), 53 (1989)
123. H.P.Hsieh, “*Inorganic Membranes, Synthesis, Characteristics and Applications*”, Van. Nostrand Reinhold N.Y. (1990) p.64-94
124. H.P.Hsieh, *Catal.Rev.Sci.Eng.*, 33 (1&2), 1-70 (1991)
125. H.P.Hsieh, P.H.Liee și T.R. Dillman, *Polymer J.*,23, (5), 407, (1991)
126. L.C.Klein și D.Gallagher, *J.Membr.Sci.*, 39, 213 (1988)
127. A.P.Philippe, B.C.Bonckamp și H.J.Veringa, *J.Am.Ceram.Soc.*, 73, 2720 (1990)
128. J.Michalov, *Chem.Papers* 43(1), 121 (1989)
129. R.R.Mc Caffrey și D.G.Cummings, *Separation Sci. and Technol.*, 23(12), 1627(1988)
130. J.Cesarona III și I.A.Aksay, *J.Am.Ceram.Soc.*,71, 1062 (1988)
131. J.Douglas Way și R.D.Noble, *J.Membr.Sci.*, 46, 309 (1989)
132. F.M.Tiller și N.B.Hsyung, *J.Am.Ceram. Soc.*, 74, 210 (1991)

133. M.E.Brewster, K.Y.Chung și G.Belfort, *J.Membr.Sci.*, 81, 127 (1993)
134. A.Larbot, J.P.Fabre, C.Guizard și L.Cot, *J.Membr.Sci.*, 39, 203 (1988)
135. M.A.Anderson, M.J.Gieselmann și Q.Xu, *J.Membr.Sci.*, 39, 243 (1988)
136. T.Okubo, M.Watanabe, K.Kusukabe și S.Morooka, *J.Mater.Sci.*, 25, 4822 (1990)
137. M.Zaharescu, C.Pârlog, A.Vasilescu, D.Crișan și A.Brăileanu, *Rev.Roum.Chim.*, 35(7-9), 909 (1990)
138. Y.S.Lin, K.J.de Vries și A.Burggraaf, *J.Mater.Sci.*, 26, 715 (1991)
139. Y.S.Lin și A.J.Burggraaf, *J.Am.Ceram.Soc.*, 74, 219 (1991)
140. Q.Xu și M.A.Anderson, *J.Mater.Res.* 6-5, 1073 (1991)
141. M.N.P.Kumar, K.Keizer și A.J.Burggraaf, *J.Mater.Chem.*, 3, 917 (1993)
142. C.Roger și M.J.Hampden-Smith, *J.Matre.Chem.*, 2, 1111 (1992)
143. C.Roger, D.W.Schaefer, G.B.Beaucage și M.J.Hampden-Smith, *J.Sol-Gel Sci. Technol.*, 2, 67 (1994)
144. A.Ayral, C.Balzer, T.Dabadie, G.Guizars și A.Julbe, *Catal.Today*, 25, 219 (1995)
145. N.K.Raman și C.J.Brinker, *J.Membr.Sci.*, 105, 273 (1995)
146. C.D.Chandler, C.Roger și M.J.Hampden-Smith, *Chem.Rev.*, 93, 1205 (1993)
147. D.C.Bradley, in "Progress in Inorganic Chemistry", vol.II., Interscience Publishers Inc., N.Y., (1960), pg. 303
148. G.Brauer, "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry", vol.I.,ed.II-a, Academic Press, N.Y., (1963), pg. 833
149. "Organic Syntheses", vol.II, J.Willey & Sons, N.Y. (1943), pg. 599
150. I.M.Kothoff și P.J.Elving "Treatise on Analytical Chemistry", vol 8, p. III. Interscience, N.Y. (1963)
151. K.Nakamoto,"Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds",ed.II^a, J.Willey & Sons., Interscience,., N.Y., (1970)
152. R.C.Wilhoit, *J.Phys.Chem.*, 61, 114 (1957)
153. P.Tarte, *Silicate Ind.*, 28, 345 (1963)
154. L.A.Zhukova, *Zh.Prikl.Khim.*, 61 (4), 916 (1998)
155. R.C.Mehrotra, *J.Am.Chem.Soc.*, 76, 2266 (1954); *J.Indian Chem.Soc.*, 30, 585 (1953); 31, 904 (1954)

156. A.D.Irwin, J.S.Holmgren și J.Jonas, *J.Mater.Sci.*, 23, 2908 (1988)
157. T.Heinrich, F.Raether, W.Tappert și J.Fricke, *J.Non.Cryst.Solids*, 145, 55 (1992)
158. O.Kriz, B.Casensky, A.Lycha, J.Fusek și S.Hermanek, *J.Magn.Reson.*, 60, 375(1984)
159. R.C.Mehrotra și A.K.Ray, *Polyhedron*, 10, 1967 (1991)
160. K.Tadanaga, T.Iwami, T.Minami și N.Tonge, *J.Ceram.Soc.Jpn.*, 103 (6) 582 (1995)
161. H.Schmidt și B.Seiferling, *Mater.Res.Soc.Symp.Proc.*, 73, 739 (1986)
162. R.Nass și H.Schmidt, *J.Non.Cryst.Solids*, 121, 329 (1990)
163. T.Yogo și I.Iwahara, *J.Mater.Sci.*, 27, 1499 (1992)
164. Y.Mizushima și M.Hori, *Appl.Catal.*, A88, 137 (1992)
165. T.Chivers și I.Drummond, *Inorg.Chem.*, 11 (10), 2525 (1972)
166. N.Ueyama, T.Araki și H.Tani, *Inoorg.Chem.*, 12 (10), 2218 (1973)
167. J.Rehrspringer, "Sol-Gel Science in France, (1991), p.29
168. J.M.Kolthoff, "Al XV-lea Congres de Chimie Pură și Aplicată", Lisabona,1956. p.33
169. I.M.Miranda Salvado și J.M.Fernandez Navarro, *J.Mater.Sci.Lett.*, 9, 1973 (1990)
170. J.Zarzycki, M.Prassas și J.Phalippou, *J.Mater.Sci.*, 17, 3371 (1982)
171. Luminița Nimară, Cecilia Savii, Zilele Academice Timișene, ed.IV-a, vol.I.39 (1995)
172. Luminița Nimară, A.Iovi și Ana Nimară, Zilele Academice Timișene, ed.IV-a, vol.I, 81(1995)
173. Luminița Nimară, A.Iovi, I.Menessy și Ana Nimară, Ses. de Comunic. Stiinț."Aurel Vlaicu", ed.III-a, vol.10, Arad, 165-170 (1996)
174. Luminița Nimară, A.Iovi, Ana Nimară, Zilele Academice Timișene, ed.V-a, vol.I, 301(1997)
175. J.Livage, C.Sanchez, M.Henry și S.Doeuff, *Solid State Ionics*, 32/33, 633 (1989)
176. W.J.Shriner, D.Whitacker și V.P.Fernandez, *J.Am.Chem.Soc.*, 85, 2318 (1963)
177. J.W.Akittel și A.Farthing, *J.Chem.Soc.*, 1617 (1981)
178. F.Babonneau, S.Doeuff, A.Leaustic și C.Sanchez, *Inorg.Chem.*, 27, 3166 (1988)
179. J.Pawlaczyk, Z.Kokot și A.Borkowski, *Pol.J.Pharmacol.*, 32, 409 (1980)
180. R.K.Dwivedi și G.Gowda, *J.Mater.Sci.Lett.*, 4, 331 (1985)
181. V.Saraswati, G.V.N.Rao și G.V.R.Rao, *J.Mater.Sci.*, 22, 2529 (1987)

182. I.M.M.Salvado, F.M.A.Margaca și J.Teixeira, *J.Non.Cryst.Solids*, 163, 115 (1993)
183. I.M.M.Salvado și J.M.F.Navarro, *J.Non.Cryst.Solids*, 147&148, 256-161, (1992)
184. Y.C.Song, Y.Hasegawa, S.Y.Yang și M.Sato, *J.Mater.Sci.*, 23, 1911 (1988)
185. P.P.Bihuniak și R.A.Condrate, *J.Non.Cryst.Solids*, 44, 331 (1981)
186. J.Cheng și D.Wang, *J.Non.Cryst.Solids*, 100, 288 (1988)
187. G.C.Bye și J.G.Robinson, *Koll.Z și Z.Polym.*, 198 (1-2), 53(1964)
188. H.C.Pierre și D.R.Uhlmann, *J.Non.Cryst.Solids*, 82, 271 (1986)
189. J.R.Kiovsky și J.W.Meacham, U.S.Patent 3850849 (1974)
190. M.Inoue, K.Kitamura, H.Tanino, H.Nakayama și T.Inui, *J.Mater.Sci.Lett.*, 7, 587 (1988)
191. M.Inoue, Kitamura și T.Inui, *J.Chem.Tech.Biotechnol.*, 46, 233 (1989)
192. A.Iovi, "Tehnologia Ingrășămintelor Minerale", ed. Didactică și Pedagogică București, (1977)
193. X.Yang, A.C.Pierre și D.R.Uhlmann, *J.Non.Cryst.Solids*, 100, 371 (1988)
194. I.Menessy, Luminița Nimară și S.Simon, *Rev.de Chimie*, (1993)
195. Luminița Nimară, I.Menessy, A.Iovi și Ana Nimară, *Chem.Bull.Univ.Tehn. Timișoara*, 40, 54 (1995)
196. Luminița Nimară, A.Iovi, I.Menessy și Ana Nimară, "A VII-a Conf. de Stiința și Ing.Mater.Consilox, seria chimie, Constanța (1996)
197. Luminița Nimară, A.Iovi, Ana Nimară, *Zilele Academice Timișene*, ed.V-a, vol.I, 306 (1997)
198. Luminița Nimară, A.Iovi, I.Menessy și Ana Nimară, *Ses. de Comunic. Stiinț.*"Aurel Vlaicu"ed.III-a, vol.10, Arad, 171-174 (1996)
199. Luminița Nimară, Cecilia Savii, A.Iovi și Ana Nimară, Ist Intern.Conf. on Chem. Sciences Industry, Grecia, (1998)
200. H.Schmidt și H.Scholze, D.P.2758415, (1979)
201. H.Schmidt și O.V.Steten, D.P.2758507 (1977)
202. H.Schmidt, *J.Sol-Gel Sci.&Techn.*, 1, 217 (1994)
203. R.R.Irani și C.F.Callis, *J.Phys.Chem.*, 65, 934 (1961)
204. L.Znaidi, N.Baffier și M.Huber, *Mat.Res.Bull.* 24, 1501 (1989)

205. B.J.J.Zelinski și D.R.Uhlmann, *J.Phys.Chem.Solids*, 45, 1069 (1984)
206. S.Sakka, *Am.Ceram.Soc.Bull.*, 64, 1463 (1985)
207. D.W.Johnson, *Am.Ceram. Soc.Bull.*, 64, 1597 (1985)
208. K.Pommier, J.F.Chhor, F.Bocquet și M.Bary, *Mater.Res.Bull.*, 25, 213 (1990)
209. A.D.Irwin și J.S.Holmgren, *J.Non.Cryst.Solids*, 101, 249 (1988)
210. I.Menessy, Veronica Chiriac și S.Simon, *Analele Univ.Timișoara, seria chimie* 6 1991
211. H.Nakabayashi, *Mat.Res.Bull.*, 23, 555 (1988)
212. H.Kolaczowski, *Inorg.Chem.*, 3, 322 (1964)
213. Cecilia Savii, "Teză de doctorat, I.P.T., (1989)
214. X.M.Luo, *Mat.Res.Bull.*, 23 (12), 1719 (1988)
215. R.A.Niquist și R.O.Kafel, "Infrared Spectra of Inorganic Compunds". Acad.Press. N.Y., (1971), p.99
216. H.Dislich, *J.Non.Cryst.Solids*, 49, 11 (1982)
217. P.Henry, *Am.Ceram.Bull.*, 43, 140 (1964)
218. M.H.Chisholm, *Chem.Soc.Rev.*, 24 (2), 79 (1995)
219. P.Royen, *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 282, 222 (1995)
220. G.M.Schwab, *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 274, 234 (1953)
221. T.Tsuda și T.Saegusa, *Inorg.Chem.*, 11 (10), 2561 (1972)
222. M.Stefănescu, Teză de doctorat, Univ.de Vest Timișoara, (1994)
223. M.J.Schmeltz, *Spectrochim.Acta*, 9, 51 (1957)
224. K.W.Hanek și H.A.Laitinen, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 33, 63 (1971)
225. I.G.Murgulescu "Progress in Coordination Compounds", 105 (1968)
226. P.C.H.Mitchell, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 26, 1967 (1964)
227. D.M.Duggan și D.N.Nendrickson, *Inorg.Chem.*, 12 (10), 2422 (1973)
228. J.W.Vaughn și B.J.Kraime, *Inorg.Chem.*, 4, 1077 (1965)
229. J.W.Vaughn și J.Marzowski, *Inorg.Chem.*, 12 (10), 2346 (1973)
230. R.Dagani, *Chem.& Eng.*, 27, 24 (1991)